

Kristall- und Molekülstruktur von Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanen und Tetra- und Pentaaryl-1,3-diazaadamantanen. Sessel/Boot-Konformation der Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane

Helmut Quast^{a*}, Bodo Müller^{a1)}, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^{b*}

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

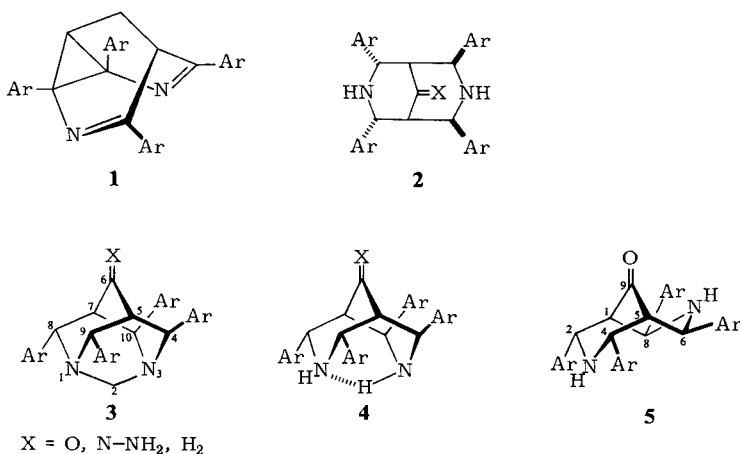
Eingegangen am 22. Februar 1982

Für Struktur- und NMR-Untersuchungen wurden die 2,4,6,8-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane **8c** und **10c**, die davon abgeleiteten 1,3-Diazaadamantane **11c** und **13c** sowie an einem (**14b**, **16b**) oder an beiden Stickstoffatomen methylierte Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane (**15b**, **c**, **17b**, **c**, **19**) synthetisiert. Die *N*-Methylierung erfolgte regioselektiv am Boot-Piperidinring und erst unter verschärften Bedingungen am Sessel-Piperidinring. **8b** bildete mit 4-Methylbenzaldehyd unter Änderung der Konfiguration eines Benzylkohlenstoffatoms des Sessel-Piperidinrings langsam das Pentakis(4-methylphenyl)-1,3-diazaadamantanon **12b**. Durch Röntgenstrukturbestimmung der 3,7-Diazabicyclononane **8c**, **15b** und **16b** sowie der 1,3-Diazaadamantanone **12b** und **20** wurden die Strukturen und die im Kristall bevorzugten Konformationen, insbesondere der Arylgruppen, aufgeklärt. Alle Tetraaryl-3,7-diazabicyclononane liegen danach in der Sessel-Boot-Konformation mit äquatorialen Arylgruppen vor. Zwei der fünf Arylsubstituenten von **12b** besetzen eine 1,3-diaxiale Stellung, während die drei benachbarten Arylgruppen eine unerwartete propellerähnliche Anordnung aufweisen.

Crystal and Molecular Structure of Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes and Tetra- and Pentaaryl-1,3-diazaadamantanes. Chair-Boat Conformation of the Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes

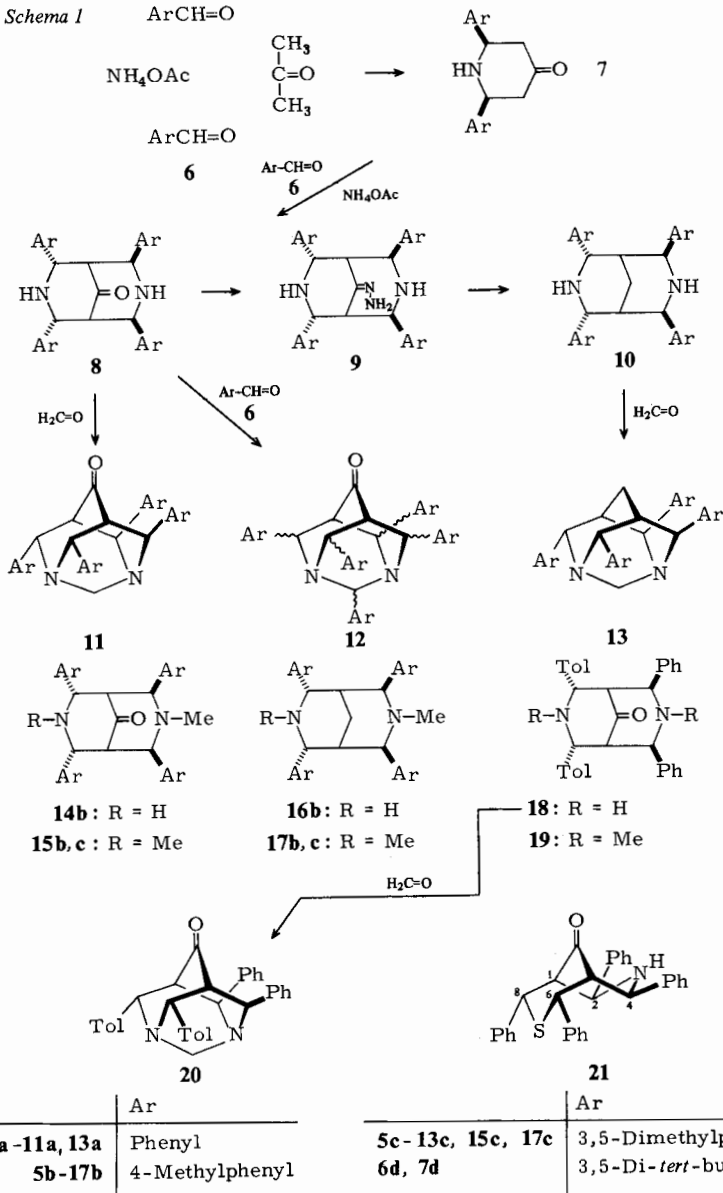
The 2,4,6,8-tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes **8c** and **10c**, the 1,3-diazaadamantanes **11c** and **13c** derived therefrom, and some tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes methylated at one (**14b**, **16b**) or both nitrogen atoms (**15b**, **c**, **17b**, **c**, **19**) have been synthesized for structure and NMR studies. *N*-Methylation occurred regioselectively at the piperidine ring existing in the boat conformation. The nitrogen atom of the piperidine ring in the chair conformation was methylated only under forced conditions. With 4-methylbenzaldehyde, **8b** formed slowly the pentakis(4-methylphenyl)-1,3-diazaadamantanone **12b**, in which the configuration of one of the benzylic carbon atoms of the piperidine ring in the chair conformation had changed. By means of X-ray analysis of the 3,7-diazabicyclononanes **8c**, **15b**, and **16b** as well as of the 1,3-diazaadamantanones **12b** and **20** the structures were determined and the preferred conformations, especially those of the aryl groups, in the crystalline state were established. Accordingly, all tetraaryl-3,7-diazabicyclononanes exist in the chair-boat conformation with equatorial aryl groups. Two of the five aryl substituents in **12b** occupy a 1,3-diaxial position while the three neighbouring aryl groups exhibit an unexpected propeller-like arrangement.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese von 2,4,6,8-Tetraaryl-3,7-diazabarbaralanen **1** haben wir vor kurzem die Stereochemie der Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane **2** und der davon abgeleiteten Tetraaryl-1,3-diazaadamantane **3** IR- und NMR-spektroskopisch untersucht²⁾. Dabei wurden die in den Formeln **2** und **3** wiedergegebenen Konfigurationen sichergestellt. Bis dahin war den 4,8,9,10-Tetraaryl-1,3-diazaadamantanen eine Konfiguration mit vier bezüglich der Piperidininge äquatorialen Arylgruppen zugeschrieben worden^{3,4)}. Anstelle der früher postulierten Sessel/Boot-Konformation **5**⁵⁾ wurde den 3,7-Diazabicyclononanen **2** die Sessel/Sessel-Konformation **4** zugeordnet, weil ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren denen der 1,3-Diazaadamantane **3** sehr ähnlich waren²⁾. Um diese Konformation zu überprüfen, haben wir nun Röntgenstrukturbestimmungen an einigen 3,7-Diazabicyclononanen durchgeführt. Das 1,3-Diazaadamantanon **20** mit zwei verschiedenen Paaren von Arylresten wurde in die Untersuchung einbezogen, um seine aufgrund NMR-spektroskopischer Argumente geforderte Struktur²⁾ zu verifizieren und gleichzeitig die strukturellen Konsequenzen der Abstoßung der Arylgruppen in der seltenen 1,3-diaxialen Anordnung am Sessel-Sechsring kennenzulernen. Schließlich stießen wir bei der Darstellung der 3,7-Diazabicyclononane **2** auf das 1,3-Diazaadamantanon **12b** mit fünf (!) nicht-äquivalenten Arylresten, dessen überraschende Konfiguration nur durch eine Röntgenstrukturbestimmung zu ermitteln war.



Präparative Ergebnisse

Die vorangegangene Untersuchung²⁾ wurde mit den Phenyl- und 4-Methylphenyl-substituierten Diazabicyclononanen **8a**, **b**, **10a**, **b** und **18** sowie den Diazaadamantanen **11a**, **b**, **13a**, **b** und **20** durchgeführt, die aus den aromatischen Aldehyden **6a** bzw. **6b** über die Diarylpiperidon-Zwischenstufen **7a** bzw. **7b** leicht zugänglich sind (Schema 1). Die Verwendung von Phenyl- und 4-Methylphenylgruppen als Substituenten hatte den seinerzeit scheinbar unerheblichen Nachteil, daß die NMR-Signale der Arylprotonen nicht vollständig zugeordnet werden konnten. Ferner sprachen die 90-MHz-¹H-NMR-



Spektren der 1,3-Diazaadamantane **11a, b** und **20** sowie **13a** und **b** für eine selbst noch bei -60°C schnelle Rotation der 1,3-diaxialen Arylreste. Es war daher wünschenswert, so sperrige Arylreste zu verwenden, daß die entsprechende Rotationsbarriere durch dynamische Kernresonanz⁶⁾ meßbar würde. Außerdem sollten die Arylreste eine sichere Zuordnung ihrer NMR-Signale erlauben. Die Gruppen 3,5-Dimethylphenyl und 3,5-Di-*tert*-butylphenyl versprachen, diesen Anforderungen zu genügen. Die Umsetzung

von substituierten Benzylbromiden mit dem Anion des 2-Nitropropanes zu den entsprechenden Benzaldehyden⁷⁾ ließ sich problemlos auf 3,5-Dimethylbenzylbromid übertragen und ergab die Vorstufe 3,5-Dimethylbenzaldehyd (**6c**) mit 87% Ausbeute.

Die vierfache Mannich-Reaktion des Acetons mit Ammoniumacetat und dem Aldehyd **6c** lieferte glatt das Diazabicyclononanon **8c**. Die entsprechende Umsetzung des 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyds (**6d**) blieb dagegen auf der Stufe des schwerlöslichen Piperidons **7d** stehen und ließ sich nicht zum Diazabicyclononanon **8d** weiterführen. Aus der Mutterlauge von **8c** konnte durch präparative Schichtchromatographie eine hochschmelzende Verbindung isoliert werden, deren analytische und spektroskopische Daten für die Konstitution eines Pentaaryl-1,3-diazaadamantanons **12c** mit fünf nicht-äquivalenten 3,5-Dimethylphenylgruppen sprachen. Auf die gleiche Weise ließ sich eine analoge hochschmelzende Verbindung **12b** bei der Synthese von **8b** in geringer Menge aus Mutterlaugen isolieren. Sie entstand bei der Umsetzung von **8b** mit überschüssigem 4-Methylbenzaldehyd (**6b**) unter Säurekatalyse in einer sehr langsamen Reaktion mit einer Ausbeute von 10%. Diese Bildungsweise sprach für ein Pentaaryl-1,3-diazaadamantanon **12b** als Folgeprodukt von **8b** und damit scheinbar für eine Konfiguration wie die der Tetraaryl-1,3-diazaadamantane **11**. Da die NMR-spektroskopische Konfigurationszuordnung aber nicht eindeutig war und **12** mit einer **11** entsprechenden Konfiguration zwei Paare 1,3-diaxialer Arylgruppen aufweisen würde, war eine Röntgenstrukturbestimmung angezeigt, die schließlich eine überraschende Konfiguration von **12b** ans Licht brachte (siehe unten).

Die Reduktion der Carbonylgruppe von **8c** nach Wolff-Kishner *via* Hydrazone **9c** verlief ebenso glatt wie bei **8a** und **b**²⁾. Das gleiche galt für den Ringschluß mit Formaldehyd zu den 1,3-Diazaadamantanen **11c** und **13c** (Tab. 1).

Um in dem Diazabicyclononan **10b** zwei C=N-Doppelbindungen einzuführen, wurde daraus mit *tert*-Butylhypochlorit das 3,7-Dichlordiazabicyclononan hergestellt⁸⁾. Dessen ¹H-NMR-Spektrum zeigte bereits bei Raumtemperatur eine starke Verbreiterung des bei tiefem Feld erscheinenden AA'BB'-Teils, was auf eine behinderte Rotation der entsprechenden 4-Methylphenylreste hinwies⁹⁾. Um dieses Phänomen an stabileren Verbindungen studieren zu können¹⁰⁾, wurden die Diazabicyclonane **8b**, **c**, **10b**, **c** und **18** mit überschüssigem Methyljodid in siedendem Aceton/Benzol (1:1) in Gegenwart von Kaliumcarbonat am Stickstoff methyliert¹¹⁾. Dabei reagierten die Ketone **8b** und **c** viel langsamer als die daraus durch Wolff-Kishner-Reduktion gewonnenen Verbindungen **10b** und **c**. Außerdem wurde in beiden Fällen zunächst regioselektiv nur eines der beiden Stickstoffatome methyliert, wie die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion und die Isolierung der einheitlichen *N*-Methyldiazabicyclonane **14b** und **16b** bewies. Erst nach erheblich längerer Reaktionsdauer erhielt man die 3,7-Dimethyldiazabicyclonane **15b**, **c**, **17b**, **c** und **19** (Tab. 1 und 11).

Um die Bohlmann-Banden²⁾ und die symmetrische NCH₃-Streckschwingung in den IR-Spektren der *N*-Methyl-Verbindungen zu unterscheiden, wurden die *N*-[D₃]Methyl-3,7-diazabicyclonane [D₃]-**14b**, [D₃]-**16b** und die 3,7-Di[D₃]methyl-3,7-diazabicyclonane [D₃]₂-**15b** und [D₃]₂-**17c** durch Methylierung mit [D₃]Methyljodid hergestellt. Die Unterscheidung der beiden Banden gelang im Falle der *N*-Methyl-, nicht aber bei den 3,7-Dimethyl-3,7-diazabicyclonanen (Tab. 1).

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-Daten einiger 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane und 1,3-Diazaadamantane (E/C = Ethanol/Chloroform)

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]		Bohlmann-banden ^{a)}	IR [cm ⁻¹] sym. NCH ₃ - Streck- schwingung ^{a)} [NCD ₃ ^{b)}	N-H ^{a)}	C=O (KBr)
3,7-Diazabicyclononane							
8c	33	254–255	(E/C 15:1)	2800	–	3300	1710
9c	70	207–209	(Zers.)	2800	–	3400, 3320	–
10c	75	230–231	(E/C 20:1)	2790	–	3320	–
<i>N</i> -Methyl-3,7-diazabicyclononane							
14b	63	277–278	(E/C 20:1)	2805	2785 [2045]	3325	1710
16b	86	264	(E/C 5:1)	2800, 2770	2785 [2040]	3310 ^{c)}	–
3,7-Dimethyl-3,7-diazabicyclononane							
15b	45	235–239 ^{d)}	(E/C 20:1)	2790, 2765	2790 ^{e)} [2055]	–	1720
15c	63	243–245 ^{d)}	(Ethanol)	2785	–	–	1730
17b	65	235–236	(E/C 40:1)	2780	–	–	–
17c	73	247–249	(E/C 50:1)	2780	2780 ^{e)} [2040]	–	–
19	47	219–222 ^{d)}	(Ethanol)	2790	–	–	1718
Tetraaryl-1,3-diazaadamantane							
11c	86	345–347	(E/C 25:1)	–	–	–	1708
13c	70	302–304	(E/C 12:1)	–	–	–	–
Pentaaryl-1,3-diazaadamantanone							
12b	0.3 ^{f)} 10 ^{g)}	>350	(E/C 1:1)	–	–	–	1698
12c	2.6 ^{h)}	328–329	(Ethanol)	–	–	–	1700

^{a)} In Tetrachlormethanolösung in 1-cm-Quarz-Infrasil-Küvetten gemessen. – ^{b)} Von den mit [D₃]Methyliodid erhaltenen *N*-[D₃]Methyl- bzw. 3,7-Di[D₃]methyl-diazabicyclononanen in KBr.

– ^{c)} In [D]Chloroform. – ^{d)} Die Kristalle sintern 5–10°C unterhalb ihres Schmelzpunkts. –

^{e)} Die Bande der symmetrischen NCH₃-Streckschwingung und die Bohlmann-Bande fallen zusammen: Die Intensität der Bande bei 2790 bzw. 2780 cm⁻¹ ist bei den deuterierten Verbindungen [D₃]₂-**15b** bzw. [D₃]₂-**17c** deutlich geringer. – ^{f)} Bei der Mannich-Reaktion von **6b** aus der Mutterlauge von **8b**; bezogen auf **6b**. – ^{g)} Aus **8b**. – ^{h)} Bei der Mannich Reaktion von **6c** aus der Mutterlauge von **8c**; bezogen auf **6c**.

Die ¹³C-NMR-Spektren der *N*-Methyl- und 3,7-Dimethylverbindungen¹⁰⁾ zeigten die von der *N*-Methylierung von Piperidinen¹²⁾ her bekannten Effekte, insbesondere die zu erwartende Tieffeldverschiebung der Signale der Benzylkohlenstoffatome neben dem methylierten Stickstoffatom¹³⁾. Die in den Formeln **14b** und **16b** wiedergegebene Konstitution und die im Kristall vorliegende Konformation der *N*-Methyldiazabicyclononane wurde aber erst durch eine Röntgenstrukturbestimmung von **16b** gesichert. Das

gleiche galt für die im Kristall bevorzugte Konformation der 3,7-Dimethyldiazabicyclononane **15b**, **c**, **17b**, **c** und **19**, von denen **15b** wegen seiner guten Kristallisationseigenschaften für eine Röntgenstrukturbestimmung ausgewählt wurde.

Röntgenstrukturbestimmung der 2,4,6,8-Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane **8c**, **15b** und **16b**

Röntgenstrukturbestimmungen von 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanen¹⁴⁾ sind bisher dünn gesät und hauptsächlich an Alkaloiden der Spartein-Reihe durchgeführt worden⁴⁾. Kürzlich wurde die Röntgenstruktur des 2,4,6,8-Tetraaryl-3-aza-7-thiabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons (**21**) mitgeteilt, dessen Piperidinring in der Boot- und dessen Thiapyranring in der Sesselkonformation vorliegt¹⁵⁾. Die Bestimmung der Struktur von je einem Vertreter der hier untersuchten Verbindungstypen sollte die anstehenden stereochemischen Probleme, insbesondere die Konformation im Kristall, klären und zugleich Strukturparameter liefern, die den Ergebnissen einer NMR-spektroskopischen Studie¹⁰⁾ gegenübergestellt werden können.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen der Diazabicyclononane **8c**, **15b** und **16b** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Ortsparameter sind in den Tab. 3 – 5 angegeben. Die Benennung der Atome kann den Abb. 1 – 3 entnommen werden.

Tab. 2. Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen der 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane **8c**, **15b** und **16b** sowie der Diazaadamantane **12b** und **20**

Verbindung	3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane			1,3-Diazaadamantane	
	<u>8c</u>	<u>15b</u>	<u>16b</u>	<u>20</u>	<u>12b</u>
Summenformel	C ₃₉ H ₄₄ N ₂ O	C ₃₇ H ₄₀ N ₂ O	C ₃₅ H ₄₀ N ₂ O	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O	C ₄₃ H ₄₂ N ₂ O
Kristallklasse	triklin	monoklin	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	P $\bar{1}$ (2)	P2 ₁ /m (11)	Pnma (62)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)
Gitterkonstanten	1473.1(6)	1987.6(8)	671.9(2)	1319.1(5)	1319.4(5)
a, b, c [pm]	1516.9(6)	1619.8(5)	2961.6(7)	1863.3(6)	1361.3(5)
	825.8(3)	965.8(4)	1465.0(3)	1230.5(3)	1099.2(4)
α , β , γ [°]	104.59(3)			92.46(2)	96.64(3)
(Standardabweichungen)	105.88(3)	100.55(3)		114.37(2)	114.78(3)
	102.35(3)			96.96(2)	104.95(3)
Moleküle/Elementarzelle	2	4	4	4	2
$d_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.130	1.149	1.141	1.183	1.194
Atomparameter	Tab. 3	Tab. 4	Tab. 5	Tab. 6	Tab. 7
Atombezeichnungen	Abb. 1	Abb. 2	Abb. 3	Abb. 4	Abb. 5

Die Röntgenstrukturbestimmungen von **8c**, **15b** und **16b** bestätigen die aufgrund spektroskopischer Argumente abgeleitete Konfiguration der 2,4,6,8-Tetraaryl-3,7-diazabicyclononane, nicht jedoch die für die Struktur in Lösung postulierte Sessel-Sessel-Konformation²⁾. Im Kristall liegt vielmehr die Sessel-Boot-Konformation vor.

Tab. 3. Ortsparameter; U der isotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) des 2,4,6,8-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons **8c**. Die H-Positionen wurden mit konstantem $U = 0.08$ verfeinert

Atom	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$
O	-0.0416(2)	0.1689(2)	0.4523(3)	0.063(1)	C(61)	-0.0955(2)	0.3998(2)	0.7880(3)	0.041(1)
C(9)	-0.0294(2)	0.1931(2)	0.6096(4)	0.043(1)	C(62)	-0.1910(2)	0.3917(2)	0.7912(4)	0.050(1)
C(1)	0.0553(2)	0.1857(2)	0.7508(4)	0.040(1)	C(63)	-0.2414(2)	0.4530(2)	0.7392(4)	0.054(2)
C(2)	0.0112(2)	0.1062(2)	0.8205(4)	0.042(1)	C(64)	-0.1943(2)	0.5244(2)	0.6884(4)	0.055(2)
N(3)	-0.0617(2)	0.1338(2)	0.8950(3)	0.044(1)	C(65)	-0.0987(2)	0.5362(2)	0.6870(4)	0.051(2)
C(4)	-0.1433(2)	0.1447(2)	0.7597(4)	0.044(1)	C(66)	-0.0503(2)	0.4721(2)	0.7370(4)	0.045(2)
C(5)	-0.1020(2)	0.2254(2)	0.6895(4)	0.042(1)	C(81)	0.2159(2)	0.3172(2)	0.9251(4)	0.040(1)
C(6)	-0.0472(2)	0.3261(2)	0.8359(3)	0.040(1)	C(82)	0.2480(2)	0.3582(2)	0.8108(4)	0.048(1)
N(7)	0.0576(2)	0.3534(2)	0.8505(3)	0.041(1)	C(83)	0.3470(2)	0.3805(2)	0.8239(4)	0.053(2)
C(8)	0.1069(2)	0.2845(2)	0.9013(3)	0.038(1)	C(84)	0.4137(2)	0.3626(2)	0.9559(4)	0.054(1)
C(21)	0.0947(2)	0.0903(2)	0.9538(4)	0.041(1)	C(85)	0.3841(2)	0.3232(2)	0.0751(4)	0.050(1)
C(22)	0.1120(2)	0.1182(2)	0.1347(4)	0.044(1)	C(86)	0.2846(2)	0.3002(2)	0.0568(4)	0.044(1)
C(23)	0.1958(2)	0.105(2)	0.2523(4)	0.048(2)	C(230)	0.2145(3)	0.1414(3)	0.4501(5)	0.070(2)
C(24)	0.2621(2)	0.0754(2)	0.1853(4)	0.053(2)	C(250)	0.3206(3)	0.0115(3)	0.9326(6)	0.083(3)
C(25)	0.2460(2)	0.0460(2)	0.0037(5)	0.055(2)	C(430)	-0.4951(3)	0.1454(4)	0.6247(7)	0.099(2)
C(26)	0.1611(2)	0.0522(2)	0.8899(4)	0.049(2)	C(450)	-0.2616(4)	0.2804(4)	0.2585(6)	0.112(3)
C(41)	-0.2246(2)	0.1642(2)	0.8289(4)	0.047(1)	C(630)	-0.3457(2)	0.4406(3)	0.7392(6)	0.080(2)
C(42)	-0.3184(2)	0.1434(2)	0.7052(4)	0.056(1)	C(650)	-0.0482(3)	0.6155(3)	0.6336(5)	0.071(3)
C(43)	-0.3939(2)	0.1672(3)	0.7595(5)	0.066(2)	C(830)	0.3799(3)	0.4233(3)	0.6960(5)	0.084(2)
C(44)	-0.3741(3)	0.2121(3)	0.9382(6)	0.072(2)	C(850)	0.4573(2)	0.3065(3)	0.2242(5)	0.075(2)
C(45)	-0.2821(3)	0.2323(3)	0.0647(5)	0.069(2)	H(3)	-0.085 (1)	0.096 (1)	0.956 (1)	
C(46)	-0.2073(2)	0.2069(2)	0.0078(4)	0.057(2)	H(7)	0.093 (1)	0.416 (1)	0.948 (1)	

 Tab. 4. Ortsparameter; U der isotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) von je einer Molekülhälfte zweier unabhängiger Moleküle A und B des 3,7-Dimethyl-2,4,6,8-tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons **15b**

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$
Molekül A						Molekül B			
O	2(e)	0.5461(4)	1/4	0.123 (1)	0.059(5)	-0.0640(5)	1/4	0.525 (1)	0.067(6)
C(1)	4(f)	0.4496(3)	0.1753(5)	0.0048(8)	0.036(3)	0.0107(3)	0.1749(4)	0.4063(7)	0.032(3)
C(2)	4(f)	0.4395(3)	0.1741(5)	0.8363(8)	0.035(4)	0.0893(3)	0.1747(5)	0.4816(8)	0.036(3)
N(3)	2(e)	0.4066(4)	1/4	0.7749(9)	0.039(5)	0.1249(4)	1/4	0.451 (1)	0.038(4)
N(7)	2(e)	0.3727(4)	1/4	0.1394(9)	0.034(5)	-0.0331(4)	1/4	0.1812(9)	0.035(4)
C(8)	4(f)	0.3798(4)	0.1741(5)	0.0605(8)	0.038(4)	0.0012(3)	0.1745(4)	0.2414(7)	0.030(3)
C(9)	2(e)	0.4887(5)	1/4	0.054 (1)	0.035(5)	-0.0206(5)	1/4	0.454 (1)	0.033(4)
C(21)	4(f)	0.4021(3)	0.0966(4)	0.7832(7)	0.034(3)	0.1225(3)	0.0970(5)	0.4363(7)	0.033(3)
C(22)	4(f)	0.4349(4)	0.0218(5)	0.7963(9)	0.042(4)	0.1086(4)	0.0222(5)	0.4907(8)	0.038(4)
C(23)	4(f)	0.4002(4)	-0.0506(5)	0.7631(9)	0.048(7)	0.1320(4)	-0.0509(5)	0.4445(9)	0.044(4)
C(24)	4(f)	0.3306(4)	-0.0517(5)	0.7114(9)	0.049(4)	0.1702(4)	-0.0505(5)	0.3363(9)	0.044(4)
C(25)	4(f)	0.2973(4)	0.0240(5)	0.6912(9)	0.045(4)	0.1864(4)	0.0247(5)	0.2849(9)	0.049(4)
C(26)	4(f)	0.3324(4)	0.0968(5)	0.7261(8)	0.044(4)	0.1632(4)	0.0967(5)	0.3316(9)	0.042(4)
C(30)	2(e)	0.4082(7)	1/4	0.622 (1)	0.052(9)	0.1937(6)	1/4	0.545 (1)	0.061(6)
C(70)	2(e)	0.3037(6)	1/4	0.182 (1)	0.050(6)	-0.0353(7)	1/4	0.023 (1)	0.051(8)
C(81)	4(f)	0.3809(4)	0.0985(5)	0.1533(7)	0.035(4)	-0.0430(3)	0.0987(4)	0.1879(7)	0.031(4)
C(82)	4(f)	0.4091(4)	0.0988(5)	0.2960(8)	0.047(5)	-0.1145(4)	0.1015(5)	0.1657(9)	0.048(4)
C(83)	4(f)	0.4149(4)	0.0263(6)	0.3719(9)	0.054(5)	-0.1528(4)	0.0314(5)	0.1270(9)	0.054(5)
C(84)	4(f)	0.3922(4)	-0.0476(5)	0.3116(9)	0.047(5)	-0.1218(4)	-0.0440(5)	0.1144(9)	0.053(5)
C(85)	4(f)	0.3627(4)	-0.0480(5)	0.172 (1)	0.053(5)	-0.0512(5)	-0.0467(5)	0.1374(9)	0.046(6)
C(86)	4(f)	0.3557(4)	0.0238(5)	0.0930(8)	0.044(5)	-0.0117(4)	0.0233(5)	0.1738(8)	0.042(4)
C(240)	4(f)	0.2924(5)	-0.1317(6)	0.682 (1)	0.069(7)	0.1930(5)	-0.1311(7)	0.281 (1)	0.080(7)
C(840)	4(f)	0.4005(6)	-0.1260(6)	0.396 (1)	0.069(7)	-0.1635(5)	-0.1205(6)	0.077 (1)	0.072(7)

Tab. 5. Ortsparameter; U der isotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) des 7-Methyl-2,4,6,8-tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonans **16b**. Die H-Positionen wurden mit konstantem $U = 0.08$ verfeinert

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$	Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$
C(1)	8(d)	0.1204(7)	0.2090(1)	0.4275(3)	0.024(2)	C(26)	8(d)	0.3299(8)	0.1263(2)	0.3263(4)	0.036(3)
C(2)	8(d)	0.2940(7)	0.2096(1)	0.3571(3)	0.025(2)	C(81)	8(d)	0.0945(8)	0.1681(2)	0.5768(3)	0.032(3)
N(3)	4(c)	0.4139(8)	1/4	0.3712(4)	0.026(3)	C(82)	8(d)	-0.0858(9)	0.1726(2)	0.6208(4)	0.043(3)
C(8)	8(d)	0.1989(7)	0.2078(2)	0.5289(3)	0.026(2)	C(83)	8(d)	-0.1849(9)	0.1348(2)	0.6539(4)	0.055(4)
N(7)	4(c)	0.1548(9)	1/4	0.5785(4)	0.032(4)	C(84)	8(d)	-0.1085(9)	0.0912(2)	0.6420(4)	0.052(4)
C(9)	4(c)	-0.0128(9)	1/4	0.4131(5)	0.027(3)	C(85)	8(d)	0.0698(9)	0.0874(2)	0.6010(4)	0.054(5)
C(21)	8(d)	0.4128(7)	0.1659(1)	0.3628(3)	0.026(2)	C(86)	8(d)	0.1763(9)	0.1248(2)	0.5680(4)	0.042(3)
C(22)	8(d)	0.5933(7)	0.1625(2)	0.4065(3)	0.030(2)	C(70)	4(c)	0.2676(9)	1/4	0.6647(5)	0.053(7)
C(23)	8(d)	0.6875(8)	0.1210(2)	0.4173(4)	0.036(3)	C(240)	8(d)	0.7045(9)	0.0367(2)	0.3946(5)	0.064(5)
C(24)	8(d)	0.6053(8)	0.0818(2)	0.3826(4)	0.036(3)	C(840)	8(d)	-0.2247(9)	0.0507(2)	0.6712(5)	0.086(8)
C(25)	8(d)	0.4249(9)	0.0851(2)	0.3375(4)	0.042(4)	H(3)	4(c)	0.540	1/4	0.329	

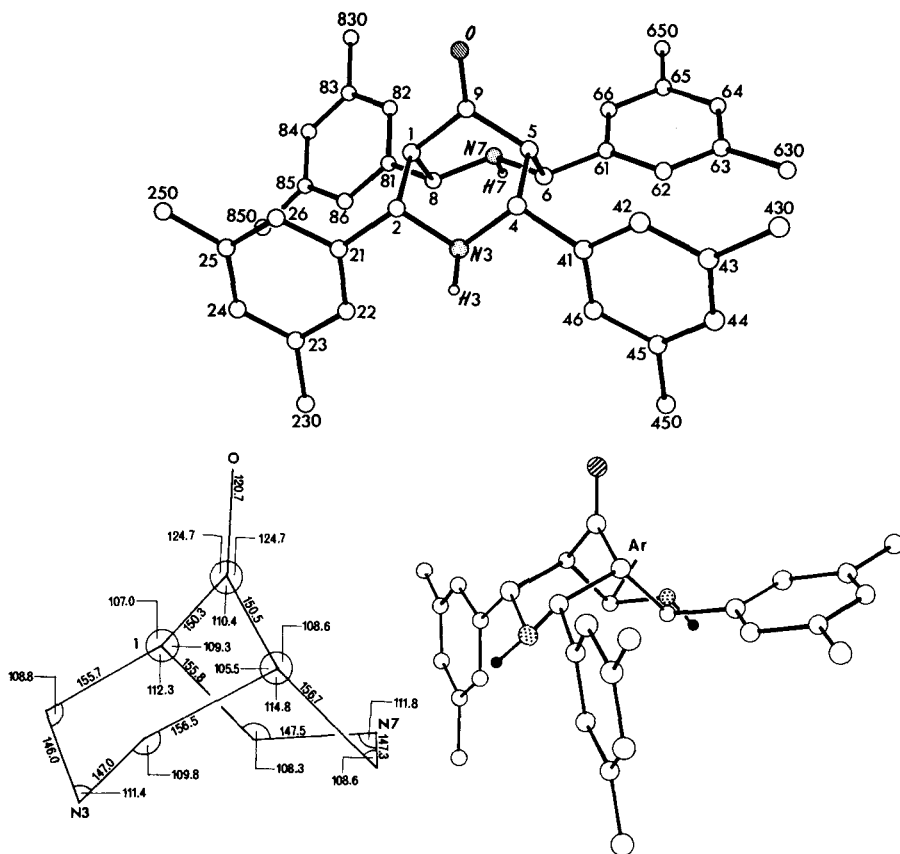


Abb. 1. Diazabicyclononanon **8c** mit der Benennung der Atome (oben, vgl. Tab. 3), den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln des bicyclischen Gerüsts (unten links) sowie Seitenansicht (unten rechts), in der der 3,5-Dimethylphenylrest an C8 durch Ar ersetzt wurde

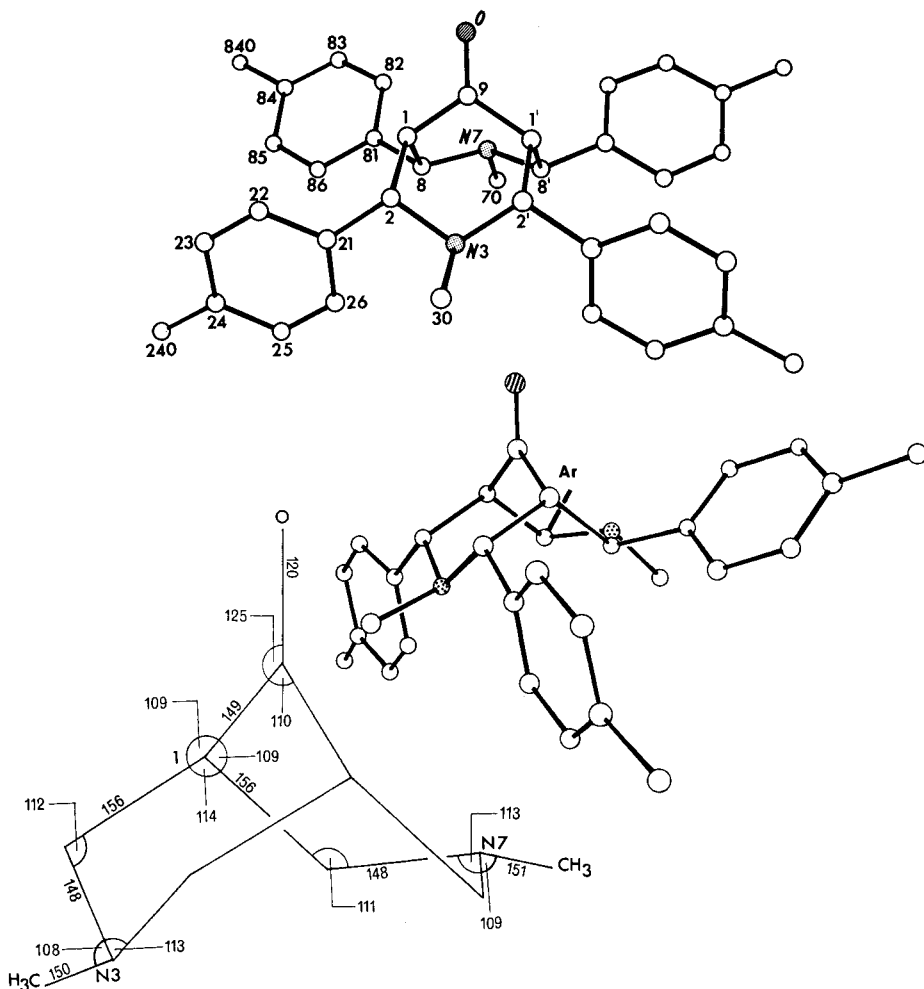


Abb. 2. 3,7-Dimethyldiazabicyclononanon **15b** mit der Benennung der Atome (oben, vgl. Tab. 4), den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln des bicyclischen Gerüsts (unten) sowie Seitenansicht (Mitte), in der der 4-Methylphenylrest an C8 durch Ar ersetzt wurde. Da die Gerüste der Moleküle A und B geometrisch keine signifikanten Unterschiede aufweisen, wurden Mittelwerte angegeben

Wie eine NMR-Studie¹⁰⁾ zeigt, gilt dies auch in Lösung. Die Aussagen über die Diastereoselektivität der zu den Tetraaryl-3,7-diazabicyclononanen **8** führenden Mannich-Reaktion der *cis*-2,6-Diarylpiperidone **7**²⁾ bleiben davon natürlich unberührt.

Die Röntgenstrukturbestimmung von **16b** beweist ferner, daß die Methylgruppe am Stickstoff des Boot-Piperidinrings steht, was auch aus den NMR-Spektren folgt¹⁰⁾. Der Stickstoff des Boot-Piperidinrings der hier untersuchten Tetraaryl-3,7-diazabicyclononanone wird also sehr viel rascher methyliert als der des Sessel-Piperidinrings. Ursache

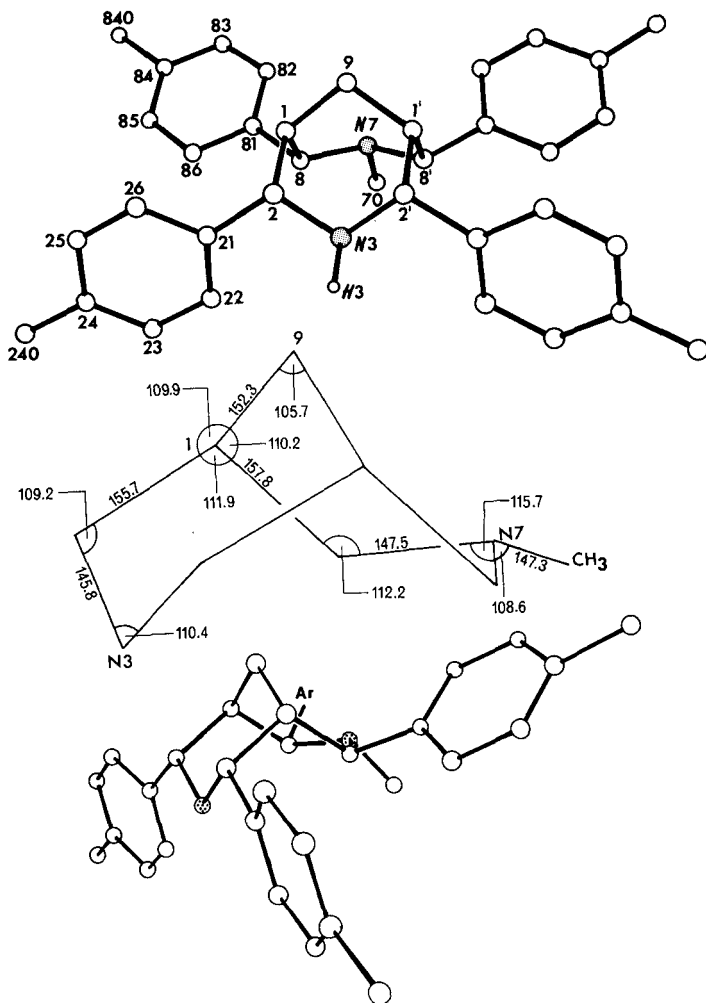


Abb. 3. 7-Methyldiazabicyclononan **16b** mit der Benennung der Atome (oben, vgl. Tab. 5), den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln des bicyclischen Gerüsts (Mitte) sowie Seitenansicht (unten), in der der 4-Methylphenylrest an C8 durch Ar ersetzt wurde

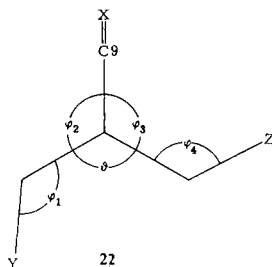
der hohen Regioselektivität der *N*-Methylierung dürften sterische Faktoren sein. Wie der Struktur **8c** zu entnehmen ist, stehen im Kristall die *N*-Protonen äquatorial. Die Bohlmann-Banden im IR-Spektrum²⁾ zeigen, daß auch in Lösung wenigstens eines der beiden freien Elektronenpaare der Stickstoffatome axial steht, vermutlich stehen aber beide axial. Die axialen *N*-Elektronenpaare sind am Boot-Piperidinring sehr viel besser zugänglich als am Sessel-Piperidinring.

Es liegt nahe, die geometrischen Parameter der 3,7-Diazabicyclonane **8c**, **15b** und **16b** mit denen von **21**¹⁵⁾ und der (instabileren) Sessel-Boot-Konformation des Bicyclo-[3.3.1]nonans zu vergleichen, die kürzlich durch Elektronenbeugung und Kraftfeldrechnungen untersucht wurde¹⁶⁾. Die Länge der C-N-Bindungen liegt nahe dem

Durchschnittswert der C–N-Einfachbindungen von 147.2 pm¹⁷⁾. Dagegen sind die sp³C–sp³C-Abstände bis auf den Abstand C1–C9 in **16b** deutlich gedehnt gegenüber dem C–C-Abstand von 154.0 (4) pm in der Sessel-Boot-Konformation des Bicyclo[3.3.1]nonans¹⁶⁾ und 154 (3) pm anderer Sessel-Boot-Bicyclo[3.3.1]nonane¹⁸⁾. Die gleiche Dehnung der sp³C–sp³C-Bindungen wurde bei dem Tetraaryl-3-aza-7-thiabicyclo-nonanon **21** beobachtet¹⁵⁾, was zeigt, daß die Ursache dafür in der Abstoßung der Arylgruppen zu suchen ist.

Der Bindungswinkel der Carbonylgruppe von **8c** und **15b**, C1–C9–C5 bzw. C1–C9–C1', ist mit 110° noch stärker verkleinert als bei **21** (113.5°¹⁵⁾ und Bicyclo[3.3.1]nonan-9-onen¹⁹⁾. Besonders aufschlußreich für die Geometrie des bicyclischen Gerüsts sind die Winkel zwischen den Dreiatom- und Vieratom-Ebenen der Piperidinringe (Tab. 6) im Vergleich mit den entsprechenden Winkeln des Sessel-Boot-Bicyclo[3.3.1]nonans¹⁶⁾ und einer idealen Diamant-Struktur²⁰⁾.

Tab. 6. In der Projektionsformel **22** angegebene Winkel φ = Interplanarwinkel der Dreiatom- und Vieratom-Ebenen und $\vartheta = 360^\circ - \varphi_2 - \varphi_3$ sowie Abstand zwischen Z und C9. Die maximale Auslenkung aus der ausgleichenden Ebene betrug 0.16 pm bei dem Sessel-, 1.60 pm bei dem Boot-Piperidinring von **8c**, **15b** und **16b**



	Ideales Diamant- Gitter ²⁰⁾	Sessel- Boot- Bicyclo- [3.3.1]nonan ^{b)}	16b	8c	15b^{c)}	21¹⁵⁾
X		H ₂	H ₂	O	O	O
Y		H ₂	NH	NH	NMe	S
Z		H ₂	NMe	NH	NMe	NH
φ_1	125.25	129.8	124.2	124.3	134.6	133.0
φ_2	125.25	115.6	125.3	120.8	121.7	115.3
φ_3	125.25	120.1	122.8	125.6	124.5	132.1
φ_4	125.25	132.1	138.3	123.6	132.0	123.8
ϑ	109.5	124.3	111.9	113.6	113.8	112.6 ^{e)}
Abstand	256.7 ^{a)}		267	252	259	252
C9...N7						
Winkel	–	–	–	130.6°	128.9° ^{d)}	131.5
O–C9...N7					130.7°	

^{a)} Abstand in einer idealisierten Boot-Konformation des Cyclohexans mit einer C–C-Bindungs-länge von 154 pm. – ^{b)} Durch Kraftfeldrechnungen mit dem Programm MM2 berechnete geo-metrische Parameter¹⁶⁾. – ^{c)} Durchschnittswerte der Moleküle A und B. Abweichungen der Ein-zelwerte $\leq 0.4^\circ$. – ^{d)} Winkel für die Moleküle A und B. – ^{e)} $112.6^\circ = 360^\circ - \varphi_2 - \varphi_3$. In Lit.¹⁵⁾ ist $\vartheta = 114.5^\circ$ angegeben.

In allen Tetraaryl-3,7-diazabicyclononanen und **21** ist der Winkel ϑ = Interplanarwinkel der Vieratom-Ebenen gegenüber einem idealen Diamant-Gitter aufgeweitet, jedoch bei weitem nicht so stark wie beim Sessel-Boot-Bicyclo[3.3.1]nonan. Methylierung des Stickstoffs bewirkt eine deutliche Abflachung des betreffenden Piperidinring-Teils unabhängig von dessen Konformation, d. h. φ_1 bzw. φ_4 beträgt dann $132 - 138^\circ$. Das gleiche trifft für den Ersatz von NH durch Schwefel zu.

Für die Frage einer Wechselwirkung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem Stickstoffatom des Boot-Piperidinrings von **8c** und **15b** ist der Abstand C9 ... N7, der Winkel O - C9 ... N7 und die Auslenkung des Carbonylkohlenstoffatoms C9 aus der Carbonylebene C1 ... C5 ... O wichtig (Tab. 6). Nach Dunitz²¹⁾ besteht ein Zusammenhang zwischen diesen Größen, wenn ein nucleophiles Stickstoffatom sich einem Carbonylkohlenstoffatom unter einem Winkel OCN von etwa dem Tetraederwinkel genügend nähert. Die gefundenen Abstände C9 ... N7 sind zwar hinreichend klein für eine Wechselwirkung²¹⁾, doch ist der dafür notwendige Winkel OCN von ca. 109° nicht gegeben, so daß das geometrische Indiz für die Wechselwirkung, die Auslenkung von C9 aus der Carbonylebene, wie bei **21** praktisch fehlt.

Die Stellung der Arylgruppen zum polycyclischen Gerüst ist für die Interpretation der NMR-Spektren und der NMR-spektroskopisch beobachteten gehinderten Rotation von Arylgruppen-Paaren¹⁰⁾ der Tetraaryl-3,7-diazabicyclononane und 1,3-Diazaadamantane interessant, bei allen Vorbehalten gegenüber dem Schluß vom Kristall auf die Verhältnisse in Lösung. Die Beziehung zwischen den Arylgruppen und den Piperidinringen der bicyclischen und tricyclischen Systeme läßt sich durch den Torsionswinkel zwischen der im Uhrzeigersinne zu drehenden Arylebene und der fixiert gedachten Bindung zwischen Benzyl- und Brückenkopf-Kohlenstoffatom charakterisieren (Tab. 7). Im Falle der 3,7-Diazabicyclononane bestehen starke sterische Wechselwirkungen zwischen einer ‚Sessel‘- und einer ‚Boot‘-Arylgruppe an einer Seite des Moleküls, die die Stellung der Arylgruppen relativ zueinander und zum bicyclischen Gerüst beeinflussen. Den Abb. 1 - 5 und Tab. 7 zufolge stehen die Arylebenen der 3,7-Diazabicyclononane

Tab. 7. Torsionswinkel [Grad] zwischen der ausgleichenden Ebene der Arylringe und der Bindung zwischen Benzyl- und Brückenkopf-Kohlenstoffatom. Vergleichbare Werte stehen untereinander

3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan				
	C2	C4	C6	C8
	Aryl an Sessel		Aryl an Boot	
8c	66.5	101.2	112.2	96.3
15b (A)		74.3		88.5
15b (B)		73.7		88.1
16b		101.8		89.0
1,3-Diazaadamantan				
	Aryl äquatorial ^{a)}		Aryl axial ^{b)}	
12b	156.6 ^{b)}	146.3	163.4	153.1
20 (A)	14.9	155.9	7.6	165.5
20 (B)	31.0	141.8	7.4	164.0

^{a)} Aryl äquatorial am Piperidinring. - ^{b)} Aryl axial am Piperidinring.

Tab. 8. Ortsparameter; U der isotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) zweier unabhängiger Moleküle A und B des 8,9-Bis(4-methylphenyl)-4,10-diphenyl-1,3-diazaadamantan-6-ons **20**

Atom	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$
Molekül A					Molekül B			
O	0.1035(5)	0.2862(3)	0.6630(5)	0.066(3)	0.3206(5)	0.2233(4)	0.9157(6)	0.084(4)
C(1)	0.9100(7)	0.2731(4)	0.6328(7)	0.051(4)	0.3637(7)	0.1934(4)	0.7476(8)	0.055(4)
C(2)	0.8317(7)	0.3137(5)	0.5278(7)	0.055(4)	0.3748(8)	0.1105(5)	0.7322(9)	0.068(5)
N(3)	0.8396(5)	0.3898(4)	0.5703(5)	0.049(3)	0.4898(6)	0.0973(4)	0.8080(7)	0.062(4)
C(4)	0.9540(7)	0.4276(4)	0.6056(7)	0.049(4)	0.5109(8)	0.1138(5)	0.9364(8)	0.067(5)
C(5)	0.0380(6)	0.3921(4)	0.7139(7)	0.047(4)	0.5083(7)	0.1955(4)	0.9614(7)	0.055(4)
C(6)	0.9984(6)	0.3991(4)	0.8174(6)	0.045(3)	0.5952(7)	0.2417(4)	0.9291(8)	0.053(4)
N(7)	0.8836(5)	0.3587(3)	0.7776(5)	0.046(3)	0.5684(6)	0.2233(3)	0.7982(6)	0.051(3)
C(8)	0.8735(6)	0.2809(4)	0.7385(7)	0.049(4)	0.4542(7)	0.2356(4)	0.7157(7)	0.051(4)
C(9)	0.0282(7)	0.3134(5)	0.6710(6)	0.048(4)	0.3909(8)	0.2085(4)	0.8828(8)	0.064(5)
C(10)	0.8094(6)	0.3929(4)	0.6730(7)	0.050(4)	0.5721(7)	0.1457(5)	0.7820(8)	0.058(4)
C(21)	0.7112(7)	0.2770(5)	0.4607(7)	0.056(4)	0.3333(8)	0.0809(5)	0.6015(9)	0.066(5)
C(22)	0.6711(8)	0.2058(5)	0.4658(9)	0.080(5)	0.2475(9)	0.1062(6)	0.5087(9)	0.088(6)
C(23)	0.5639(9)	0.1752(5)	0.3960(9)	0.092(6)	0.2059(9)	0.0744(6)	0.3948(9)	0.090(6)
C(24)	0.4876(8)	0.2138(6)	0.3184(9)	0.082(5)	0.2471(9)	0.0165(6)	0.3649(9)	0.082(6)
C(25)	0.5259(8)	0.2843(6)	0.3125(9)	0.086(5)	0.334 (1)	-0.0096(6)	0.457 (1)	0.097(7)
C(26)	0.6363(8)	0.3144(5)	0.3817(9)	0.074(5)	0.376 (1)	0.0224(6)	0.572 (1)	0.090(6)
C(41)	0.9626(6)	0.5087(4)	0.6239(6)	0.048(3)	0.6161(8)	0.0870(5)	0.0242(9)	0.066(5)
C(42)	0.8743(7)	0.5417(5)	0.5543(7)	0.055(4)	0.6617(9)	0.0338(6)	0.990 (1)	0.087(6)
C(43)	0.8818(8)	0.6175(5)	0.5635(8)	0.065(5)	0.751 (1)	0.0059(7)	0.070 (1)	0.107(8)
C(44)	0.9777(8)	0.6624(5)	0.6431(8)	0.063(4)	0.8008(9)	0.0310(8)	0.190 (1)	0.100(7)
C(45)	0.0666(8)	0.6293(5)	0.7133(8)	0.072(5)	0.756 (1)	0.0825(8)	0.222 (1)	0.102(7)
C(46)	0.0585(7)	0.5542(5)	0.7034(7)	0.061(4)	0.666 (1)	0.1102(6)	0.143 (1)	0.097(7)
C(61)	0.0816(7)	0.3848(4)	0.9411(7)	0.046(4)	0.6130(7)	0.3221(4)	0.9650(7)	0.054(4)
C(62)	0.0590(7)	0.4038(5)	0.0381(7)	0.059(4)	0.6833(8)	0.3685(5)	0.9303(8)	0.065(5)
C(63)	0.1358(8)	0.3966(5)	0.1524(7)	0.071(5)	0.7028(8)	0.4431(5)	0.9645(9)	0.079(5)
C(64)	0.2349(8)	0.3722(6)	0.1740(8)	0.076(5)	0.6506(9)	0.4724(5)	0.0354(9)	0.083(6)
C(65)	0.2561(8)	0.3526(6)	0.0786(9)	0.077(5)	0.5861(9)	0.4255(5)	0.0702(9)	0.083(6)
C(66)	0.1800(7)	0.3589(5)	0.9614(7)	0.056(4)	0.5662(8)	0.3529(5)	0.0340(8)	0.067(5)
C(81)	0.9252(7)	0.2346(4)	0.8418(7)	0.050(4)	0.4453(7)	0.3139(4)	0.6949(7)	0.052(4)
C(82)	0.8766(8)	0.2260(5)	0.9196(8)	0.065(5)	0.5007(8)	0.3484(5)	0.6316(9)	0.076(5)
C(83)	0.920 (1)	0.1820(6)	0.0120(9)	0.083(6)	0.4976(9)	0.4192(6)	0.610 (1)	0.086(6)
C(84)	0.009 (1)	0.1489(6)	0.0295(9)	0.078(6)	0.4358(9)	0.4586(5)	0.646 (1)	0.083(6)
C(85)	0.0585(9)	0.1578(6)	0.954 (1)	0.085(6)	0.3756(8)	0.4280(5)	0.7064(9)	0.071(5)
C(86)	0.0168(8)	0.2008(5)	0.8573(8)	0.070(5)	0.3800(8)	0.3555(5)	0.7294(8)	0.063(4)
C(240)	0.369 (1)	0.1796(8)	0.240 (1)	0.134(8)	0.202 (1)	-0.0189(7)	0.237 (1)	0.120(8)
C(440)	0.985 (1)	0.7434(6)	0.6539(9)	0.100(6)	0.898 (1)	-0.0001(9)	0.280 (1)	0.16 (1)

8c, **15b** und **16b** ungefähr senkrecht zu den Bindungen zwischen den Benzyl- und den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen, bei den 1,3-Diazaadamantanen **12b** und **20** etwa parallel dazu. Diese Konformation der Arylgruppen der 3,7-Diazabicyclononane, die auch in Lösung vorliegt¹⁰, erklärt die starke Hochfeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale der Arylgruppen am Boot-Piperidinring, die seinerzeit zur Annahme der Sessel-Sessel-Konformation **4** mit 1,3-diaxialen Arylgruppen geführt hatte²).

Die bemerkenswerte Variabilität der Torsionswinkel bei **8c**, aber auch bei dem 1,3-Diazaadamantan **20** (Tab. 7), zeigt eine gewisse Flexibilität an. *N*-Methylierung wie bei **15b** und **16b** schränkt diese ein und verändert gleichzeitig den Torsionswinkel. Im Einklang damit findet man NMR-spektroskopisch Behinderung der Rotation der Arylgruppen am Sessel-Piperidinring¹⁰, wenn dieser am Stickstoff methyliert oder chloriert⁸) wird.

Röntgenstrukturbestimmung der 1,3-Diazaadamantanone **12b** und **20**

Röntgenstrukturbestimmungen von 1,3-Diazaadamantanen wurden bisher noch nicht durchgeführt. Neben der Verifizierung der Struktur des Tetraaryl-1,3-diazaadamantanons **20** und der Aufklärung der Konfiguration des Pentaaryldiazaadamantanons **12b** sollte geprüft werden, wie sich die Abstoßung der 1,3-diaxialen Arylgruppen auf die Geometrie des Molekülgerüsts auswirkt. Die überraschend niedrige Energiebarriere der gehinderten Rotation der 1,3-diaxialen Arylgruppen¹⁰ schien nämlich auf eine beachtliche Flexibilität des 1,3-Diazaadamantan-Gerüsts hinzuweisen. Schließlich

Tab. 9. Ortsparameter; *U* der isotropen Temperaturfaktoren in Å² (Standardabweichungen) des 2,4,8,9,10-Pentakis(4-methylphenyl)-1,3-diazaadamantan-6-ons **12b**

Atom	x	y	z	<i>U</i> _(equiv)	Atom	x	y	z	<i>U</i> _(equiv)
O	0.0353(4)	0.1357(3)	-0.5910(4)	0.061(2)	C(41)	0.1610(5)	0.1973(4)	-0.1104(6)	0.045(3)
C(1)	0.0456(5)	0.3066(5)	-0.4883(6)	0.045(3)	C(42)	0.1219(6)	0.0933(5)	-0.1089(7)	0.063(4)
C(2)	0.1587(5)	0.3741(5)	-0.3513(6)	0.048(3)	C(43)	0.1452(7)	0.0652(5)	0.0155(8)	0.071(4)
N(3)	0.1493(4)	0.3406(3)	-0.2314(5)	0.044(2)	C(44)	0.2081(6)	0.1376(6)	0.1416(7)	0.063(4)
C(4)	0.1431(5)	0.2293(4)	-0.2436(6)	0.047(3)	C(45)	0.2476(6)	0.2424(6)	0.1399(7)	0.064(4)
C(5)	0.0250(5)	0.1578(4)	-0.3760(6)	0.043(3)	C(46)	0.2243(6)	0.2712(5)	0.0162(7)	0.055(3)
C(6)	-0.0815(5)	0.1782(4)	-0.3640(6)	0.041(3)	C(61)	-0.2047(5)	0.1042(4)	-0.4701(6)	0.044(3)
N(7)	-0.0676(4)	0.2916(3)	-0.3527(5)	0.041(3)	C(62)	-0.3027(6)	0.1296(5)	-0.4838(7)	0.059(4)
C(8)	-0.0594(5)	0.3283(4)	-0.4733(6)	0.046(3)	C(63)	-0.4158(6)	0.0621(6)	-0.5755(8)	0.070(4)
C(9)	0.0336(5)	0.1919(5)	-0.4979(6)	0.046(3)	C(64)	-0.4358(6)	-0.0338(6)	-0.6561(7)	0.070(4)
C(10)	0.0425(5)	0.3511(4)	-0.2234(6)	0.043(3)	C(65)	-0.3371(6)	-0.0605(6)	-0.6406(7)	0.071(4)
C(11)	0.0546(5)	0.4656(4)	-0.1802(6)	0.046(3)	C(66)	-0.2229(5)	0.0079(5)	-0.5498(6)	0.053(3)
C(12)	-0.0448(5)	0.4933(5)	-0.2038(7)	0.057(3)	C(81)	-0.1782(5)	0.2908(5)	-0.6055(6)	0.051(3)
C(13)	-0.0362(6)	0.5933(5)	-0.1568(7)	0.062(4)	C(82)	-0.2117(6)	0.2074(6)	-0.7160(7)	0.062(4)
C(14)	0.0742(6)	0.6712(5)	-0.0771(7)	0.062(4)	C(83)	-0.3245(6)	0.1745(6)	-0.8277(7)	0.072(4)
C(15)	0.1738(6)	0.6439(5)	-0.0511(7)	0.064(4)	C(84)	-0.4063(6)	0.2238(7)	-0.8352(7)	0.080(4)
C(16)	0.1647(5)	0.5430(5)	-0.1017(6)	0.052(3)	C(85)	-0.3704(6)	0.3104(6)	-0.7266(8)	0.079(4)
C(21)	0.2785(5)	0.3809(5)	-0.3433(6)	0.049(3)	C(86)	-0.2597(6)	0.3426(6)	-0.6148(7)	0.067(4)
C(22)	0.2923(6)	0.3636(7)	-0.4605(7)	0.080(4)	C(140)	0.0864(7)	0.7834(5)	-0.0252(9)	0.083(5)
C(23)	0.4053(6)	0.3771(8)	-0.4483(7)	0.094(5)	C(240)	0.6265(7)	0.4185(7)	-0.3106(9)	0.092(5)
C(24)	0.5046(6)	0.4058(6)	-0.3218(8)	0.067(4)	C(440)	0.2321(8)	0.1045(7)	0.2749(8)	0.089(5)
C(25)	0.4907(6)	0.4223(7)	-0.2063(7)	0.083(4)	C(640)	-0.5603(7)	-0.1065(8)	-0.7575(9)	0.110(5)
C(26)	0.3811(6)	0.4103(6)	-0.2154(7)	0.077(4)	C(840)	-0.5280(8)	0.1861(9)	-0.9560(9)	0.134(7)

könnte die Kopplung der Carbonylgruppe mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome über die dazwischenliegenden σ -Bindungen außer UV-²²⁾ und PE-spektroskopischen²³⁾ auch geometrische Konsequenzen haben.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen der 1,3-Diazaadamantanone **12b** und **20** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Ortsparameter sind in den Tab. 8 und 9 angegeben. Die Benennung der Atome kann den Abb. 4 und 5 entnommen werden.

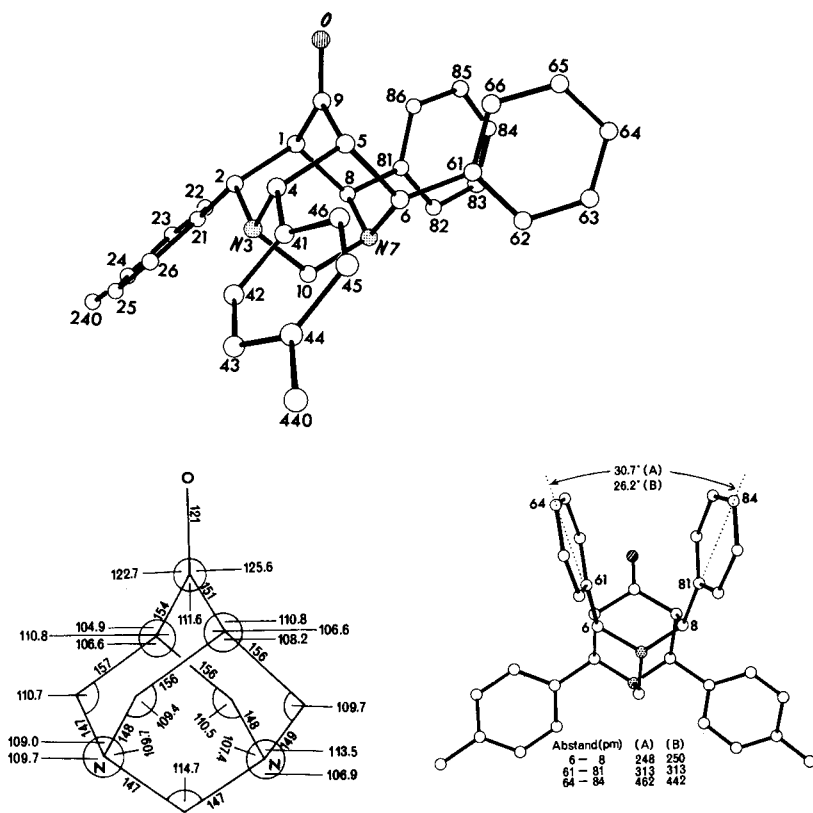


Abb. 4. Tetraaryl-1,3-diazaadamantanon **20** mit der Benennung der Atome (oben, vgl. Tab. 8), den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln des tricyclischen Gerüsts (unten links) sowie Blick auf die axialen Phenylgruppen an C6 und C8 (unten rechts). Da die Gerüste der Moleküle A und B sich nicht signifikant unterscheiden, sind Mittelwerte angegeben

Die Röntgenstrukturbestimmung von **20** bestätigte die NMR-spektroskopisch bestimmte Struktur²⁾, insbesondere die 1,3-diaxiale Stellung der Phenylringe und die 1,3-diäquatoriale Stellung der beiden 4-Methylphenylgruppen. Dagegen überraschte die Konfiguration des Pentaaryl-1,3-diazaadamantanons **12b**, da man aufgrund seiner Bildung aus dem 3,7-Diazaabicyclononanon **8b** (siehe oben) eine Stellung der Arylgruppen wie bei **20** erwarten konnte. Diese hypothetische Struktur besäße allerdings noch

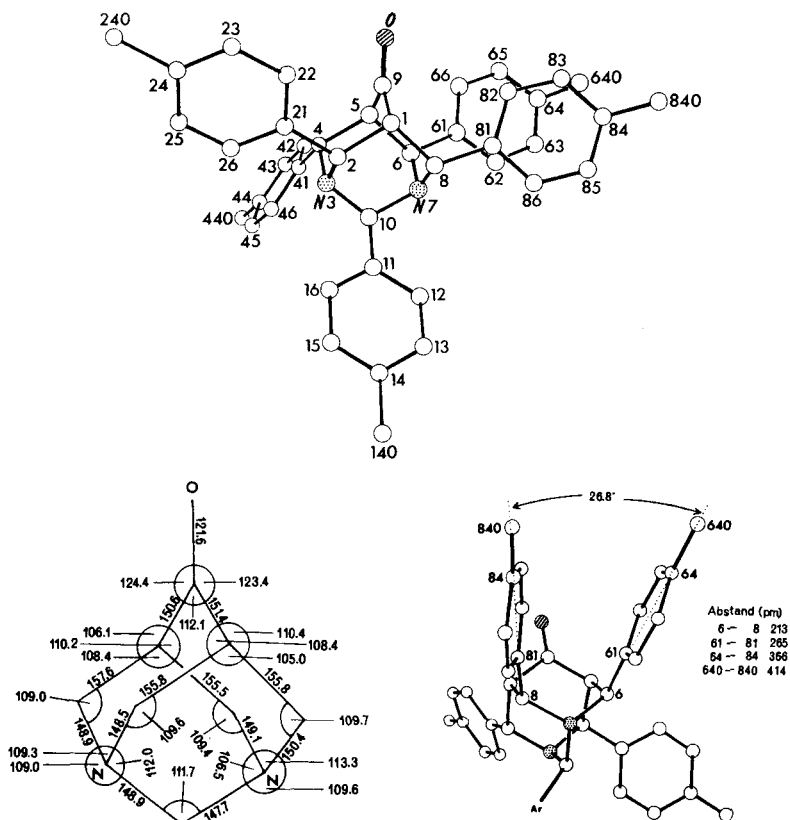
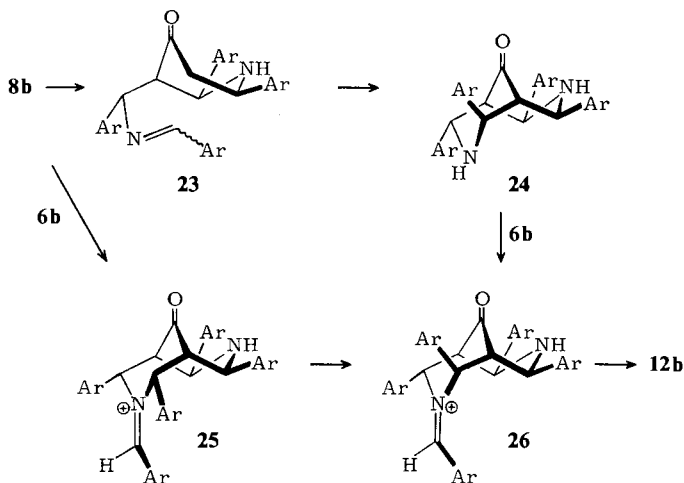


Abb. 5. Pentaaryl-1,3-diazaadamantanon **12b** mit der Benennung der Atome (oben, vgl. Tab. 9), den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln des tricyclischen Gerüsts (unten links) sowie Blick auf die axialen 4-Methylphenylgruppen an C6 und C8 (unten rechts), wobei der 4-Methylphenylrest an C10 durch Ar ersetzt wurde

zwei weitere Arylgruppen in der ungünstigen 1,3-diaxialen Anordnung (an C10 und C2, s. Abb. 5). Bei der Bildung von **12b** aus **8b** muß also eine Konfigurationsänderung eines Benzylkohlenstoffatoms des Sessel-Piperidinrings eingetreten sein. Diese bringt eine der beiden 4-Methylphenylgruppen in die axiale Stellung und verläuft wegen der Reversibilität der Mannich-Reaktion vielleicht über ringoffene Zwischenstufen [(*E*)-**23** → (*Z*)-**23** → **24**]. Eine Konfigurationsänderung durch Deprotonierung – Protonierung eines Benzylkohlenstoffatoms des Iminium-Ions **25** läßt sich jedoch nicht ausschließen. In jedem Fall entsteht letzten Endes das sterisch günstigere Iminium-Ion **26**, das den Ring schließt zum schwerlöslichen 1,3-Diazaadamantanon **12b** mit einer propellerartigen Anordnung der drei benachbarten Arylgruppen.

Wie im Falle der 3,7-Diazaabicyclononane **8c**, **15b** und **16b** sind die sp^3C-sp^3C -Abstände in den 1,3-Diazaadamantanonen **12b** und **20** etwas gedehnt. Das gleiche trifft



für einige C–N-Abstände zu. Die Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und den Stickstoffatomen^{20,23)} hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Bindungsabstände.

Die stärksten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel zeigen die Bindungswinkel am Stickstoffatom des Piperidinrings mit den 1,3-diaxialen Arylgruppen und an den beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatomen. Darin macht sich die starke Abstoßung der 1,3-diaxialen Arylgruppen bemerkbar, deren Achsen Winkel von 26–31° einschließen. Die 1,3-diaxialen Arylgruppen von **12b** und **20** lassen sich am besten mit den Phenylringen in 1,4,5,8-Tetraphenylnaphthalin vergleichen, die beträchtlich in und aus der Naphthalinring-Ebene sowie gegeneinander gedreht sind²⁴⁾. Die in Abb. 4 angegebenen nichtbindenden Abstände zwischen Benzyl- und Phenylkohlenstoffatomen ähneln tatsächlich weitgehend den entsprechenden Abständen in 1,4,5,8-Tetraphenylnaphthalin, die 251, 295 und 482 pm betragen²⁴⁾. Angesichts dieser Ähnlichkeit überrascht der Befund, daß die Rotationsbarrieren der 1,3-diaxialen Arylgruppen (**11c**: $\Delta G_{298}^\ddagger = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **13b**: bei -87°C keine Anzeichen von Rotationsbehinderung im 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum¹⁰⁾) deutlich niedriger sind als die Rotationsbarrieren der Arylgruppen von 1,8-Diarylnaphthalinen²⁵⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.²⁾. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Lit.¹⁰⁾. – Mesitylen wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert. – Die IR-Spektren von verdünnten Tetrachlormethan-Lösungen wurden in 1-cm-Quarz-Infrasil-Küvetten gemessen.

Folgende *Vorstufen* wurden nach Literaturangaben dargestellt: 3,5-Dimethylbenzylbromid²⁶⁾ aus Mesitylen und Brom. In Abänderung der Literaturvorschrift²⁶⁾ wurden 7.0 mmol Phosphortribromid zugesetzt und 0.75 mol Brom gasförmig im Stickstoffstrom eingeleitet. Ausb. 53%,

Sdp. 112–113 °C/15 Torr, Schmp. 37–39 °C (aus *n*-Pentan) (Schmp.²⁶) 37.5–38 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (CH₃), 4.37 (CH₂), 6.88 (*p*-H), 6.98 (*o*-H). – 3,5-Dimethylbenzaldehyd in Anlehnung an Lit.⁷⁾ aus 3,5-Dimethylbenzylbromid, 2-Nitropropan und Natriumbenzonolat, Ausb. 87%, Sdp. 105–106 °C/15 Torr. – IR (Film): 2715 cm⁻¹ (H–CO), 1695 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.33 (CH₃), 7.18 (*p*-H), 7.43 (*o*-H), 9.92 (CHO). – 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)toluol²⁷⁾ aus Toluol, *tert*-Butylchlorid und Aluminiumchlorid, Ausb. 76%, Sdp. 93–121 °C/14 Torr (Ausb.²⁷) 72%, Sdp.²⁷⁾ 110–135 °C/25 Torr, Sdp.²⁸⁾ 93–140 °C/17 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.27 (*t*Bu), 2.25 (CH₃), 6.87 (*o*-H), 7.08 (*p*-H). – 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)benzaldehyd²⁹⁾ aus 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)toluol, *N*-Bromsuccinimid und Hexamethylentetramin, Ausb. 25%, Schmp. 84–85 °C (Ausb.²⁹) 63%, Schmp.²⁹⁾ 84–85 °C, Schmp.³⁰⁾ 82–83 °C). – IR (KBr): 2720 cm⁻¹ (H–CO), 1682 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (*t*Bu), 7.67 (aromat. H), 10.1 (CHO).

cis-2,6-Bis(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)-4-piperidinon (**7d**): 2.0 g (9.7 mmol) **6d**, 0.35 g (4.5 mmol) Ammoniumacetat und 0.13 g (2.24 mmol) Aceton wurden in 10 ml 95proz. Ethanol 26 h bei 37 °C im verschlossenen Kolben gerührt. Man erhielt 0.40 g (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 144–148 °C, aus Ethanol Schmp. 159 °C. – IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (C=O). – IR (CCl₄): 3325 cm⁻¹ (N–H), 2800 (Bohlmann-Bande). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.33 (*t*Bu), 1.53 (NH), 2.52 (mc, COCH₂), 3.80 (mc, ArCH), 7.37 (d, *J* = 1.9 Hz, *o*-H), 7.47 (t, *J* = 1.9 Hz, *p*-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 31.7 (CH₃), 35.0 (quart. C), 50.9 (CO–CH₂), 62.0 (ArCH), 121.2 (*o*-C), 121.7 (*p*-C), 143.3 (*ipso*-C), 151.2 (*m*-C), 206.1 (C=O).

C₃₃H₄₉NO (475.8) Ber. C 83.31 H 10.38 N 2.94 Gef. C 83.57 H 10.71 N 2.61

Pikrat: Schmp. 210–211 °C (aus 2-Propanol).

C₃₉H₅₂N₄O₈ (704.9) Ber. C 66.46 H 7.44 N 7.95 Gef. C 66.49 H 7.73 N 7.72

rel-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-2,4,6,8-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**8c** ≡ **5c**): 99.5 g (0.74 mol) 3,5-Dimethylbenzaldehyd, 38.6 g (0.37 mol) Ammoniumacetat und 10.8 g (0.18 mol) Aceton wurden in 135 ml 95proz. Ethanol 10 d bei 20–25 °C gerührt. Ausb. 33.8 g, Schmp. 245–247 °C. Nach extrahierender Kristallisation aus Ethanol/Chloroform (15:1) erhielt man 26.0 g (25%) farblose Kristalle mit Schmp. 254–255 °C.

C₃₉H₄₄N₂O (556.8) Ber. C 84.13 H 7.97 N 5.03 Gef. C 84.23 H 7.83 N 4.89

rel-(2*S*,4*R*,8*R*,9*R*,10*S*)-2,4,8,9,10-Pentakis(3,5-dimethylphenyl)-1,3-diazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-decan-6-on (**12c**): Die Mutterlauge der Kristallisation von **8c** wurde i. Vak. eingedampft. Den Rückstand digerierte man mit wenig heißem Ethanol und erhielt 6.86 g farblose Kristalle mit Schmp. 245–300 °C. 500 mg davon ergaben nach präparativer Schichtchromatographie (Aluminiumoxid/Tetrachlormethan, 1 Platte 100 × 20 cm) 159 mg **8c** (*R*_F = 0.21) mit Schmp. 239–241 °C und 272 mg **12c** (*R*_F = 0.62) mit Schmp. 323–326 °C, aus Ethanol 328–329 °C.

C₄₈H₅₂N₂O (673.0) Ber. C 85.67 H 7.79 N 4.16 Gef. C 85.26 H 7.93 N 4.13

rel-(2*S*,4*R*,8*R*,9*R*,10*S*)-2,4,8,9,10-Pentakis(4-methylphenyl)-1,3-diazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-decan-6-on (**12b**)

a) Nach der Vorschrift für **12c** erhielt man **12b** als farblose Kristalle mit Schmp. >350 °C.

b) 2.30 g (4.6 mmol) **8b** ≡ **5b**, 8.90 g (74 mmol) 4-Methylbenzaldehyd, 1.0 ml (18 mmol) Essigsäure und 0.30 ml (5.6 mmol) konz. Schwefelsäure wurden in 50 ml Dichlormethan und 10 ml Ethanol 45 d im verschlossenen Kolben bei 20–25 °C stehengelassen. Danach wurde die Lösung mit 75 ml Ethanol versetzt und langsam eingedampft, wobei 350 mg farblose Kristalle mit Schmp. 270–347 °C ausfielen. Nach Kristallisation aus Ethanol/Chloroform (1:1) erhielt man 290 mg (10%) **12b** mit Schmp. über 350 °C. Die bei 90 °C/10⁻² Torr getrocknete Substanz enthielt laut

Analyse und 70-eV-Massenspektrum noch Chloroform, nach Kristallisation aus Ethanol/[D]Chloroform noch [D]Chloroform.

$C_{43}H_{42}N_2O \cdot 1/3 CHCl_3$ (642.6) Ber. C 80.99 H 6.64 N 4.36
Gef. C 80.96, 81.52 H 6.69, 6.93 N 4.33, 4.37

Kristallisation aus Toluol/Essigester (1:1) ergab farblose Kristalle mit Schmp. $>350^\circ C$.

$C_{43}H_{42}N_2O$ (602.8) Ber. C 85.68 H 7.02 N 4.65 Gef. C 84.97 H 7.36 N 4.55

rel-(4*R*,8*S*,9*R*,10*S*)-4,8,9,10-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-1,3-diazabicyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-6-on (**11c**): Nach Methode A²) wurden 1.39 g (2.50 mmol) **8c**≡**5c** und 2.1 g (70 mmol) Paraformaldehyd in 50 ml Tetrachlormethan und 10 ml 1,2-Dichlorethan umgesetzt. Nach extrahierender Kristallisation aus Ethanol/Chloroform (10:1) erhielt man 1.22 g (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 345–347°C.

$C_{40}H_{44}N_2O$ (568.8) Ber. C 84.47 H 7.80 N 4.83 Gef. C 84.49 H 7.95 N 4.77

rel-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-2,4,6,8-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-hydraxon (**9c**): In einem Heißdampfextraktor wurden 1.03 g (1.85 mmol) **8c**≡**5c** 24 h mit 60 ml Ethanol und 10 ml (0.21 mol) Hydrazinhydrat extrahiert. Nach Einengen der Lösung i. Vak. auf die Hälfte und Abkühlen auf 0°C erhielt man 0.74 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 207–209°C (Zers.). – ¹H-NMR: Tab. 10.

$C_{39}H_{46}N_4$ (570.8) Ber. C 82.06 H 8.12 N 9.82 Gef. C 81.95 H 8.33 N 9.44

Tab. 10. Chemische Verschiebungen [ppm] in den ¹H-NMR-Spektren einiger Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-hydraxone in [D]Chloroform. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um Singulets. Die Multiplizität wird in runden Klammern, die Kopplungskonstanten [Hz] werden in eckigen Klammern angegeben

Verb.	Brückenkopf-H		3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan				NH (verbr.)
	(m)		N-CH-R		(d)		
9a ²⁾	2.82	3.33	4.15	4.27	4.37 [3.3]	4.45 [2.85]	1.17 1.88
9b ^{c)}	2.78	3.30	4.15	4.27	4.37 [3.15]	4.45 [2.85]	1.42 1.88
9c	2.75	3.25	4.11	4.22	4.33 [3.6]	4.40 [3.6]	1.32 ^{d)} 1.85

Verb.	NH ₂ (verbr.)	Arylreste			
		Me	R ^{a)}	R ^{b)}	
			Aryl-H	Aryl-H	Me
9a ²⁾	5.08			6.5–8.1	
9b ^{c)}	5.07	2.20	6.73 6.75	7.33 7.38	2.37 2.40
9c	5.00 ^{d)}	2.09	6.25 (<i>o</i> -H) 6.70 (<i>p</i> -H)	6.96 (<i>o</i> -H) 7.16 (<i>p</i> -H)	7.00 2.34 2.38

a) Äquatoriale Arylgruppen am Boot-Piperidinring. – b) Äquatoriale Arylgruppen am Sessel-Piperidinring. – c) Bei den 4-Methylphenylgruppen sind die Zentren der AA' BB'-Spektren angegeben. Kristall-Ethanol: $\delta = 1.22$ (t) [7.5], 3.70 (q) [7.5]. – d) Sehr stark verbreitertes Signal.

rel-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-2,4,6,8-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan (**10c**): Eine Lösung von 0.83 g (1.45 mmol) **9c**, 4.0 g (63 mmol) gepulvertem, 88proz. Kaliumhydroxid und 1.0 ml (21 mmol) Hydrazinhydrat in 40 ml Diethylenglycol-monomethylether wurde 1 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Mischung abgekühlt und in 150 ml Eiswasser gegossen. Das getrocknete Rohprodukt wurde extrahierend aus Ethanol/Chloroform (20: 1) kristallisiert. Man erhielt 0.59 g (75%) farblose Kristalle mit Schmp. 230–231 °C.

$C_{39}H_{46}N_2$ (542.8) Ber. C 86.30 H 8.54 N 5.16 Gef. C 86.24 H 8.68 N 5.15

rel-(4*R*,8*S*,9*R*,10*S*)-4,8,9,10-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)-1,3-diazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (**13c**): Nach Methode A²⁾ wurden 0.73 g (1.34 mmol) **10c** mit 2.0 g (67 mmol) Paraformaldehyd in 40 ml Tetrachlormethan umgesetzt. Nach extrahierender Kristallisation aus Ethanol/Chloroform (12: 1) erhielt man 525 mg (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 302–304 °C.

$C_{40}H_{46}N_2$ (554.8) Ber. C 86.59 H 8.36 N 5.05 Gef. C 86.32 H 8.43 N 4.79

rel-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-2,4,6,8-Tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-hydraton (**9b**)

a) Durch Umsetzung von **8b** mit überschüssigem Hydrazinhydrat in siedendem *n*-Butanol in Gegenwart von Bariumoxid²⁾ erhielt man 65% **9b** · BuOH als farblose Nadeln mit Schmp. 220–221 °C (Zers.).

$C_{35}H_{38}N_4 \cdot C_4H_9OH$ (588.8) Ber. C 79.55 H 8.22 N 9.51 Gef. C 79.56 H 8.28 N 9.60

b) Nach der Vorschrift für **9a**²⁾ erhielt man durch Heißextraktion von 2.5 g (5.0 mmol) **8b** und 5 mg (0.03 mmol) Bariumoxid mit 170 ml Ethanol und 15 ml (0.31 mol) Hydrazinhydrat nach 8 h 1.45 g (52%) **9b** · EtOH als farblose Nadeln mit Schmp. 223–224 °C (Zers.). – ¹H-NMR: Tab. 10.

$C_{35}H_{38}N_4 \cdot C_2H_5OH$ (560.8) Ber. C 79.25 H 7.91 N 9.99 Gef. C 79.47 H 7.75 N 9.97

Tab. 11. Reaktionsbedingungen der *N*-Methylierung der 3,7-Diazabicyclononane **8b**, **c**, **10b**, **c** und **18** (10 mmol) mit Methyljodid in siedendem Aceton/Benzol (1: 1) in Gegenwart von Kaliumcarbonat sowie Elementaranalysen der Produkte

Verb.	mol K ₂ CO ₃	mol CH ₃ I	Lösungs- mittel [l]	Dauer [h]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
<i>N</i> -Methyl-3,7-diazabicyclononane								
14b	0.11	0.28	0.25	8	C ₃₆ H ₃₈ N ₂ O (514.7)	Ber. 84.01 Gef. 84.52	7.44 7.53	5.44 5.35
16b	0.2	0.25	0.4	0.4	C ₃₆ H ₄₀ N ₂ (500.7)	Ber. 86.35 Gef. 86.50	8.05 8.16	5.59 5.60
<i>N,N'</i> -Dimethyl-3,7-diazabicyclononane								
15b	0.11	0.53	0.25	170	C ₃₇ H ₄₀ N ₂ O (528.7)	Ber. 84.05 Gef. 83.67	7.63 7.13	5.30 5.32
15c	0.14	0.6	0.3	120	C ₄₁ H ₄₈ N ₂ O (584.9)	Ber. 84.20 Gef. 84.13	8.27 8.50	4.79 4.53
19	0.15	1.8	0.26	170	C ₃₅ H ₃₆ N ₂ O (500.7)	Ber. 83.96 Gef. 83.32	7.25 7.36	5.60 5.52
17b	0.3	0.5	0.5	33	C ₃₇ H ₄₂ N ₂ (514.8)	Ber. 86.33 Gef. 86.58	8.22 8.40	5.44 5.22
17c	0.21	0.43	0.53	18	C ₄₁ H ₅₀ N ₂ (570.9)	Ber. 86.27 Gef. 85.91	8.83 8.96	4.91 5.13

Methylierung der Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane bzw. -nonane (allgemeine Vorschrift): Das Diazabicyclononan wurde mit Kaliumcarbonat und Methyljodid in Aceton/Benzol (1:1) unter Rückfluß erhitzt. Bei der zweifachen Methylierung wurde zuerst die Hälfte des Methyljodids zugegeben. Der Rest wurde nach der Hälfte der Reaktionszeit zugesetzt. Nach der in Tab. 11 angegebenen Zeit wurde die Reaktionsmischung heiß filtriert. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, erhitzte den Rückstand kurz mit wenig Ethanol und saugte ab. Das Rohprodukt wurde extrahierend aus Ethanol oder Ethanol/Chloroform kristallisiert. Nach Kristallisation bestimmte Ausbeuten und Schmelzpunkte siehe Tab. 1, Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und analytische Daten siehe Tab. 11.

Röntgenstrukturanalysen*): Alle Verbindungen lagen in Form von farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P \bar{I} -Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Mo-K α , Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 24.0 grad \cdot min⁻¹ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensitäten gemessen. Im Bereich von 3° < 2 Θ < 55° wurden die beobachteten Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechensystem SHELXTL auf der Eclipse S250. Alle Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R -Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Experimentelle Einzelheiten zu jeder Strukturbestimmung sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12. Experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturbestimmungen der 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane und 1,3-Diazaadamantane

Verbindung	<u>9c</u>	<u>15b</u>	<u>16b</u>	<u>2b</u>	<u>12b</u>
Kristallgröße (mm)	0.5x0.3x0.3	0.3x0.2x0.15	1.7x0.1x0.1	1.2x0.2x0.05	0.2x0.2x0.1
Anzahl gemessener Intensitäten	7530	7201	3412	4609	5145
Anzahl beobachteter Reflexe	5619	4071	2352	4754	2931
Anzahl der Strukturfaktoren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten	200	420	197	285	201
$R_{\text{anisotrop}}$	0.075	0.117	0.090	0.088	0.088

*): Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50156, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1) Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von B. M., Univ. Würzburg 1982, entnommen.

2) H. Quast und B. Müller, Chem. Ber. **113**, 2959 (1980).

3) I. N. Azerbaev, T. T. Omarov, A. S. Gubasheva, K. A. Al'mukhanova und S. A. Baisalbaeva, Vestn. Akad. Nauk. Kaz. SSR **1975**, 47 [Chem. Abstr. **82**, 156245n (1975)]; I. N. Azerbaev, T. T. Omarov, K. A. Al'mukhanova und S. A. Baisalbaeva, Zh. Org. Khim. **12**, 1207 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 142478r (1976)]; I. N. Azerbaev, T. T. Omarov, S. A. Baisalbaeva und V. S. Bazalitskaya, Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim. **26**, 55 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 117361z (1976)].

4) R. Jeyaraman und S. Avila, Chem. Rev. **81**, 149 (1981).

- 5) V. Baliah und R. Usha, Indian J. Chem. **15B**, 684, 734 (1977) [Chem. Abstr. **88**, 104541k, 169252m (1978)].
- 6) G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).
- 7) H. B. Hass und M. L. Bender, Org. Synth., Coll. Vol. **4**, 932 (1963).
- 8) H. Quast und B. Müller, noch unveröffentlicht, B. Müller, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1979.
- 9) Rotationsbehinderung äquatorialer Arylgruppen wurde kürzlich auch bei 2,4-Diaryl-3-methyl-3-azabicyclononanen beobachtet, s. Lit.⁴⁾, und zwar S. 166. E. L. Eliel, S. Morris-Natschke, M. Manoharan, K. Ganapathy, R. Jeyaraman, C. B. Jawaharsingh und S. Avila, J. Heterocycl. Chem. **19**, 449 (1982). Wir danken Prof. Eliel für die Überlassung des Manuskripts vor der Veröffentlichung.
- 10) L. M. Jackman, T. E. Dunne, B. Müller und H. Quast, Chem. Ber. **115**, 2872 (1982).
- 11) Diese Methode war bereits bei 3-Azabicyclo[3.3.1]nonanen erfolgreich⁵⁾.
- 12) Zur Alkylierung von Piperidinen siehe J. McKenna, Top. Stereochem. **5**, 275 (1970).
- 13) A. J. Jones und M. M. A. Hassan, J. Org. Chem. **37**, 2332 (1972); J. B. Lambert und D. A. Netzel, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3783 (1976); K. Ramalingam, K. D. Berlin, N. Satyamurthy und R. Sivakumar, J. Org. Chem. **44**, 471 (1979); E. L. Eliel, D. Kandasamy, C.-y. Yen und K. D. Hargrave, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3698 (1980).
- 14) J. Vilches, F. Florencio, P. Smith-Verdier und S. Garcia-Blanco, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 201 (1981); U. Hörlein, T. Schröder und L. Born, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1699.
- 15) N. S. Pantaleo, D. van der Helm, K. Ramarajan, B. R. Bailey und K. D. Berlin, J. Org. Chem. **46**, 4199 (1981). Zur Röntgenstrukturbestimmung eines 3-Oxa-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons siehe P. Arjunan, K. D. Berlin, C. L. Barnes und D. van der Helm, J. Org. Chem. **46**, 3196 (1981).
- 16) V. S. Mastryukov, M. V. Popik, O. V. Dorofeeva, A. V. Golubinskii, L. V. Vilkov, N. A. Belikova und N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1333 (1981).
- 17) L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances, 1. Aufl., S. 19s, The Chemical Society, London 1965.
- 18) S. K. Bhattacharjee und K. K. Chacko, Tetrahedron **35**, 1999 (1979).
- 19) N. C. Webb und M. R. Becker, J. Chem. Soc. B **1967**, 1317; P. W. Hickmott, F. J. Cox und G. A. Sim, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 2544.
- 20) W. D. K. Macrosson und G. Fergusson, J. Chem. Soc. B **1968**, 242.
- 21) J. D. Dunitz, X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, 1. Aufl., S. 366, Cornell University Press, Ithaca und London 1979.
- 22) T. Sasaki, S. Eguchi, T. Kiriya, Y. Sakito und H. Kato, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 725.
- 23) R. Gleiter, M. Kobayashi und J. Kuthan, Tetrahedron **32**, 2775 (1976).
- 24) G. Evrard, P. Piret und M. Van Meerssche, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 497 (1972).
- 25) H. O. House, W. J. Campbell und M. Gall, J. Org. Chem. **35**, 1815 (1970); R. L. Clough und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1018 (1976).
- 26) P. Wispek, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 1577 (1883).
- 27) J. M. A. Baas, H. van Bekkum, M. A. Hoefnagel und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 1110 (1969).
- 28) J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbroek, P. E. Verkade und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **75**, 301 (1956).
- 29) M. S. Newman und L. F. Lee, J. Org. Chem. **37**, 4468 (1972).
- 30) W. M. Schubert und R. G. Minton, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6188 (1960).

[48/82]