

## Synthese und Struktur diastereomerer 2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane und ihre Konformation im Kristall und in Lösung. Stereochemie der Mannich-Reaktion von *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon und -4-heteracyclohexanon<sup>1)</sup>

Helmut Quast<sup>\*a</sup>, Bodo Müller<sup>a</sup>, Eva-Maria Peters<sup>b</sup>, Karl Peters<sup>b</sup>  
und Hans Georg von Schnering<sup>\*b</sup>

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

Eingegangen am 4. Mai 1982

Die Mannich-Reaktion von *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) ergab mit Ammoniumacetat und Benzaldehyd die diastereomeren Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanone **4a(A)** = **14a** und **4a(B)** = **2a**, mit Ammoniumacetat und 4-Chlorbenzaldehyd dagegen das sterisch einheitliche **4b** = **14b**. Wolff-Kishner-Reduktion der Ketone lieferte die 3-Azabicyclononane **7a(A)**, **7a(B)** bzw. **7b**. **4a(B)** und **7a(B)** wurden mit Methyljodid zu **5a(B)** bzw. **8a(B)** methyliert. Die Konfiguration und die im Kristall und in Lösung vorliegende Konformation der Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane wurden durch Röntgenstrukturanalyse von **4b** sowie durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie aufgeklärt: Danach stehen in beiden Konfigurationen **A** und **B** alle Arylgruppen äquatorial an den Sechsringen mit Sessel- oder Boot-Konformation.

In den 3-Azabicyclononanen mit der Konfiguration **A** [**4a(A)**, **7a(A)**, **4b**, **6b**, **7b**] liegt der Piperidinring in der Sessel-, der Cyclohexanring in der Boot-Konformation vor. Bei **4a(B)** – **8a(B)** sind die Konformationen der Sechsringe vertauscht. Die Dichotomie des sterischen Verlaufs der Mannich-Reaktion der *cis*-Diphenylsechsringketone **3a** – **d** wird diskutiert.

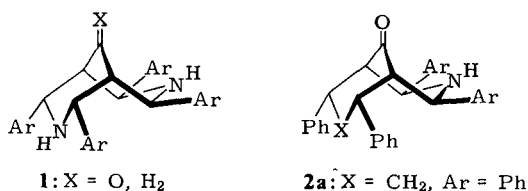
### Synthesis and Structure of Diastereomeric 2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanes and their Conformation in the Crystal and in Solution. Stereochemistry of the Mannich Reaction of *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanone and -4-heteracyclohexanones<sup>1)</sup>

In the Mannich reaction with ammonium acetate and benzaldehyde, *cis*-3,5-diphenylcyclohexanone (**3a**) afforded a mixture of the diastereomeric tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanones **4a(A)** = **14a** and **4a(B)** = **2a**. In contrast, the use of 4-chlorobenzaldehyde instead of benzaldehyde gave rise to the sterically uniform **4b** = **14b**. Wolff-Kishner reduction of the ketones produced the 3-azabicyclononanes **7a(A)**, **7a(B)**, and **7b**, respectively. **4a(B)** and **7a(B)** were methylated using methyl iodide to afford **5a(B)** and **8a(B)**, respectively. The configuration of the tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanes and their conformation in the solid state and in solution have been determined by X-ray structure analysis of **4b** as well as by IR, <sup>1</sup>H NMR, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Consequently, all aryl groups are arranged equatorial to the six-membered rings of boat as well as of chair conformation in both configurations **A** and **B**. The 3-azabicyclononanes of the configuration **A** [**4a(A)**, **7a(A)**, **4b**, **6b**, **7b**] present a piperidine ring with a chair conformation and a cyclohexane ring with a boat conformation. In **4a(B)** – **8a(B)** the conformations of

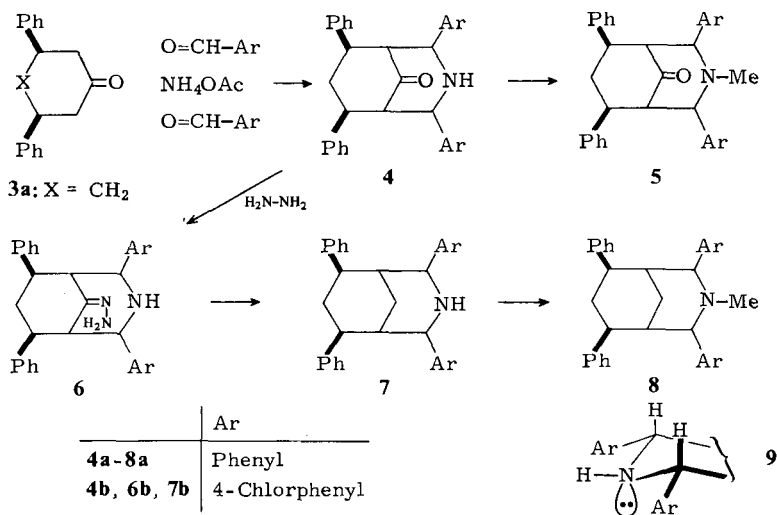
the six-membered rings have been exchanged. The dichotomy in the steric course of the Mannich reaction of the *cis*-diphenyl six-membered ring ketones **3a–d** is discussed.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese von 2,4,6,8-Tetraaryl-3,7-diazabarbalanen<sup>2)</sup> haben wir die Kristall- und Molekülstruktur potentieller Vorstufen, der 2,4,6,8-Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane **1**<sup>3)</sup>, sowie ihre Konformation in Lösung<sup>4)</sup> untersucht. Diese liegen danach sowohl im Kristall als auch in Lösung in der Sessel-Boot-Konformation mit vier äquatorialen Arylgruppen vor.

Obwohl bereits Untersuchungen zur Stereochemie von 3-Azabicyclo[3.3.1]nonanen<sup>5)</sup> und deren 2,4,6,8-Tetraphenyl-Derivate<sup>6)</sup> vorliegen, erschien eine Strukturaufklärung der Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane angebracht, nicht zuletzt weil bereits die Konfiguration von 2,4-Diaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanen aufgrund ihrer <sup>13</sup>C-NMR-Spektren revidiert werden mußte<sup>5,7a)</sup>. Unser größtes Interesse galt den 2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanen als Modells-substanzen für Versuche zur Dehydrierung von **1** zu den entsprechenden cyclischen Iminen.



*Baliah* und *Usha*<sup>6)</sup> erhielten durch doppelte Mannich-Reaktion aus *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) und Benzaldehyd ein bei 248–250°C schmelzendes 2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**4a**), dessen Phenylgruppen am Piperidinring aus Analogiegründen *cis* zueinander und aus sterischen Gründen *trans* zu den Phenyl-



gruppen am Cyclohexanring stehen sollen. Die Reduktion der Carbonylgruppe von **4a** ergab zwei diastereomere Alkohole, von denen einer nach *N*-Methylierung intramolekulare Wasserstoffbrücken zeigte, was für die Sessel-Boot-Konformation **2a** des Mannich-Produkts sprach<sup>6)</sup>. Überraschenderweise wurde aber der Alkohol mit den intramolekularen Wasserstoffbrücken dreimal rascher acetyliert als sein Diastereomeres<sup>8)</sup>.

Wir erhielten unter sehr ähnlichen Bedingungen<sup>6)</sup> aus *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) und Benzaldehyd ein bei 243–250°C schmelzendes Rohprodukt **4a**, das laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aber *stereochemisch nicht einheitlich* war, sondern aus zwei Diastereomeren **4a(A)** und **4a(B)** im Verhältnis 41 : 59 bestand. Durch fraktionierende Kristallisation erhielt man daraus die reinen Diastereomeren **4a(A)** und **4a(B)** (Tab. 1). Das Gemisch konnte nach Wolff-Kishner über die gemeinsam isolierten Hydrazone **6a(A)** und **6a(B)** glatt zu einer Mischung aus **7a(A)** und **7a(B)** reduziert werden, die sich

Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Produkte der Mannich-Reaktion von *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) mit aromatischen Aldehyden sowie Schmelzpunkte und IR-Daten einiger 2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane. Die Konfiguration **A** oder **B** wurde auf der Basis der Röntgenstrukturanalyse von **4b** = **14b** <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch ermittelt. Literaturwerte stehen in spitzen Klammern

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (kristallisiert aus) E = Ethanol Ch = CHCl <sub>3</sub>	C=O (KBr)	N-H <sup>a)</sup>	IR [cm <sup>-1</sup> ] Bohlmannbande <sup>a)</sup>	sym. NCH <sub>3</sub> - Streck- schwingung <sup>a)</sup> [NCD <sub>3</sub> <sup>b)</sup>
Gemische diastereomerer 3-Azabicyclononane der Konfigurationen <b>A</b> und <b>B</b>						
<b>4a(A) + 4a(B)<sup>c)</sup></b>	38	243–250				
<b>6a(A) + 6a(B)</b>	80	196–201				
<b>7a(A) + 7a(B)</b>	86	222–230				
3-Azabicyclononane der Konfiguration <b>A</b> (Sessel-Piperidinring/Boot-Cyclohexanring)						
<b>4a(A) = 14a</b>		246–248 (E/Ch 2 : 1)	1712	3330	2805	–
<b>4b = 14b</b>	36	251–253 (E/Ch 15 : 1)	1705	3320	2805	–
<b>6b</b>	87	213–215	–	3405, 3320	2805, 2795	–
<b>7a(A)</b>		240–241	–	3330	2795	–
<b>7b</b>	66	212–213 (E/Ch 7 : 1)	–	3320	2800, 2775	–
3-Azabicyclononane der Konfiguration <b>B</b> (Boot-Piperidinring/Sessel-Cyclohexanring)						
<b>4a(B) = 2a</b>		268–270 (Toluol)	1715	3340	– <sup>e)</sup>	–
	<35	248–250	1715	3300 <sup>d)</sup> 6)		
<b>5a(B)</b>	70	310 (E/Ch 4 : 1)	1715	–	2810, 2795	2775 [2040]
<b>7a(B)</b>		247–249	–	3340	– <sup>e)</sup>	–
<b>8a(B)</b>	53	300 (Ch)	–	–	2805 <sup>f)</sup>	2785 <sup>f)</sup> [2030]

a) In Tetrachlormethanolösung in 1-cm-Quarz-Infrasil-Küvetten gemessen. – b) Von den mit [D<sub>3</sub>]Methyliodid erhaltenen [D<sub>3</sub>]Methyl-3-azabicyclononanen in KBr. – c) Diastereomerenverhältnis **4a(A)**: **4a(B)** im Rohprodukt = 41 : 59 (<sup>13</sup>C-NMR). – d) In Nujol<sup>6)</sup>. – e) Auch in KBr keine Bohlmann-Bande. – f) In [D]Chloroform.

durch präparative Schichtchromatographie auftrennen ließ. *N*-Methylierung des Ketons **4a(B)** bzw. seines Reduktionsprodukts **7a(B)** ergab die erwarteten Produkte **5a(B)** bzw. **8a(B)**.

Im Gegensatz zu Benzaldehyd lieferte 4-Chlorbenzaldehyd bei der Mannich-Reaktion mit *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) ein *stereochemisch einheitliches* (<sup>13</sup>C-NMR) Rohprodukt **4b**. Durch den Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit denen der Diastereomeren **4a(A)** und **4a(B)** (Tab.3) ist für **4b** die Konfiguration der **A**-Reihe gesichert. Reduktion von **4b** nach Wolff-Kishner über das Hydrazon **6b** ergab **7b** (Tab. 1). Die Summenformeln aller Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und Massenspektren (Tab. 8) ermittelt. Die IR-Spektren aller Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane mit **A**-Konfiguration zeigten Bohlmann-Banden<sup>9)</sup>. Die **A**-Reihe besitzt daher das Strukturelement **9<sup>2)</sup>**. Die Bohlmann-Banden fehlten aus unbekanntem Gründen bei **4a(B)** und **7a(B)**, nicht jedoch bei den daraus erhaltenen *N*-Methyl-3-azabicyclononanen **5a(B)** und **8a(B)**. Um die Bohlmann-Banden und die symmetrische NCH<sub>3</sub>-Streckschwingung in den IR-Spektren der *N*-Methyl-3-azabicyclononane zu unterscheiden, wurden [D<sub>3</sub>]-**5a(B)** und [D<sub>3</sub>]-**8a(B)** aus **4a(B)** bzw. **7a(B)** durch Methylierung mit [D<sub>3</sub>]Methyliodid hergestellt. In den [D<sub>3</sub>]Methyl-3-azabicyclononanen trat statt der Bande bei 2780 cm<sup>-1</sup> eine Absorption bei 2030 – 2040 cm<sup>-1</sup> auf, die der symmetrischen NCH<sub>3</sub>-Streckschwingung zugeordnet werden kann.

### Röntgenstrukturanalyse des 2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons (**4b** = **14b**)

Röntgenstrukturanalysen von 3-Hetera- und 3,7-Diheterabicyclo[3.3.1]nonanen wurden kürzlich zusammengefaßt<sup>5)</sup>. Inzwischen wurden die Strukturen eines 6,8-Diphenyl-3-thia-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ols<sup>7b)</sup>, eines 2,4,6,8-Tetraphenyl-3-thia-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons (**2e**)<sup>10)</sup>, eines 6,8-Bis(2-chlorphenyl)-3-oxa-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons<sup>11)</sup> und einiger 2,4,6,8-Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane **1<sup>3)</sup>** auf diese Weise sichergestellt. Um die Konfiguration der hier untersuchten Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane und ihre im Kristall vorliegende Konformation zu ermitteln, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, für die **4b** wegen seiner guten Kristallisationseigenschaften und der leichten Unterscheidbarkeit der Arylgruppen ausgewählt wurde.

Die Verbindung **4b** (C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NO) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit *a* = 2146.2(9), *b* = 733.8(3), *c* = 1612.2(6) pm und β = 95.48(3)°. Die Elementarzelle enthält *Z* = 4 Formeleinheiten, die berechnete Dichte beträgt 1.347 g · cm<sup>-3</sup>. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 4(e) mit den in Tab. 2 angegebenen Parametern. Die Bezeichnung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden.

In **4b** = **14b** und damit in allen Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanen mit der Konfiguration **A** liegt der Cyclohexanring in der Boot- und der Piperidinring in der Sessel-Konformation vor. Alle Arylgruppen stehen äquatorial. Für die Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane der Konfiguration **B** muß damit die Konformation des bicyclischen Gerüsts genau umgekehrt sein, also **2a** zutreffen: Bei äquatorialer Stellung aller Phenylgruppen besitzt der Cyclohexanring die Sessel-, der Piperidinring die Boot-Konformation. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke in dem einen der beiden diastereome-

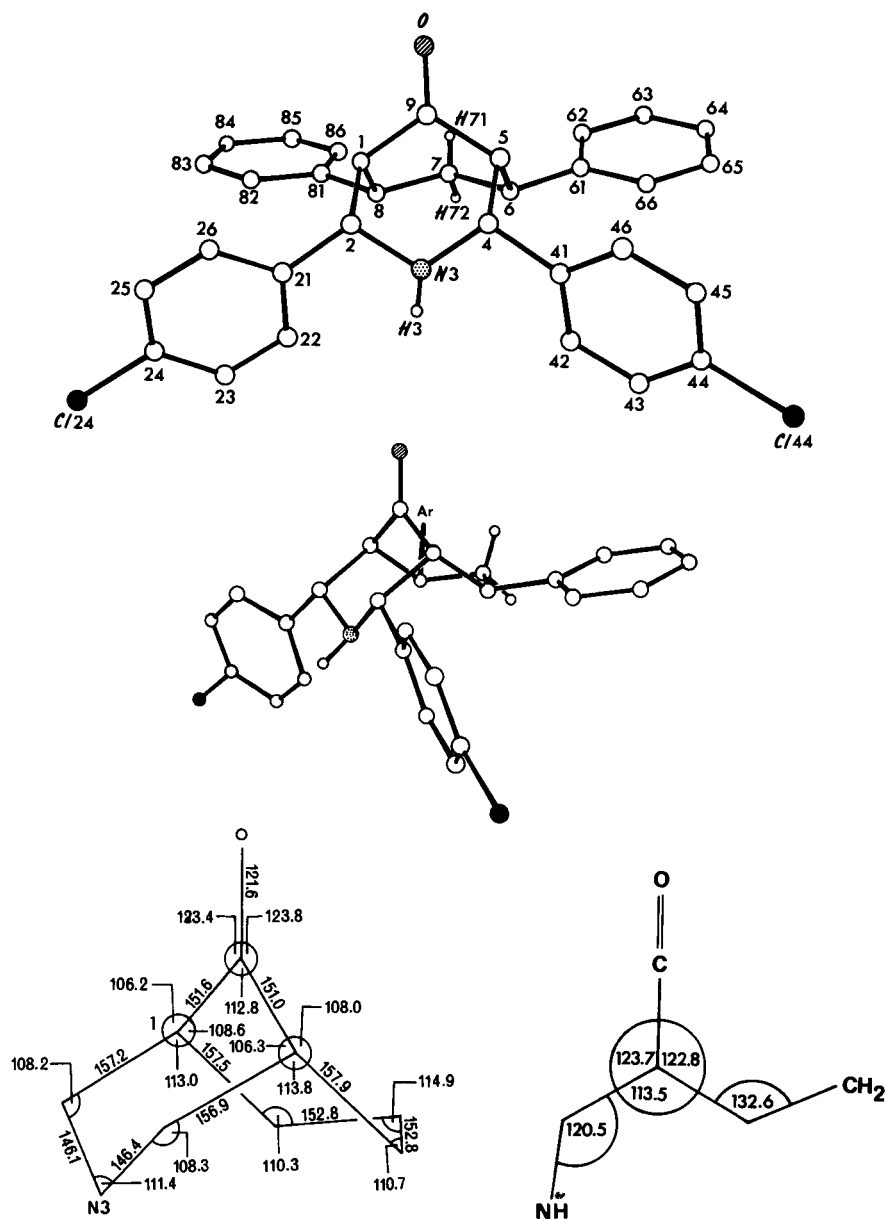


Abb. 1. Stereographische Darstellung des 2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]-nonan-9-ons (**4b** = **14b**) mit der Benennung der Atome (oben) (vgl. Tab. 2), Seitenansicht, in der die Phenylgruppe an C8 durch Ar ersetzt wurde (Mitte), Molekülgerüst mit den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln (unten links) und Projektionsformel mit Interplanarwinkeln (unten rechts)

Tab. 2. Ortsparameter;  $U_{\text{equiv}}$  der anisotropen Temperaturfaktoren in  $\text{\AA}^2$  (Standardabweichungen) des 2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons (**4b** = **14b**). Die H-Positionen wurden isotrop mit konstantem  $U = 0.08 \text{ \AA}^2$  verfeinert

Atom	x	y	z	U(equiv)	Atom	x	y	z	U(equiv)
O	0.2006 (1)	0.6430(4)	0.1717 (2)	0.047 (1)	C(45)	0.0500 (2)	0.2512(6)	0.3709 (3)	0.046 (2)
C(1)	0.2215 (2)	0.9004(5)	0.0858 (2)	0.035 (1)	C(46)	0.0965 (2)	0.1579(6)	0.3352 (2)	0.042 (1)
C(2)	0.2459 (2)	0.0796(5)	0.1315 (2)	0.036 (1)	C(61)	0.0193 (2)	0.8586(5)	0.1093 (2)	0.035 (1)
N(3)	0.1918 (2)	0.1806(4)	0.1557 (2)	0.037 (1)	C(62)	-0.0110 (2)	0.7338(6)	0.0536 (3)	0.041 (1)
C(4)	0.1597 (2)	0.0803(5)	0.2177 (2)	0.035 (1)	C(63)	-0.0704 (2)	0.6680(6)	0.0680 (3)	0.049 (2)
C(5)	0.1318 (2)	0.9012(5)	0.1760 (2)	0.035 (1)	C(64)	-0.1011 (2)	0.7236(6)	0.1325 (3)	0.049 (2)
C(6)	0.0836 (2)	0.9358(5)	0.0973 (2)	0.033 (1)	C(65)	-0.0718 (2)	0.8492(6)	0.1883 (3)	0.049 (2)
C(7)	0.1099 (2)	0.8687(5)	0.0180 (2)	0.036 (1)	C(66)	-0.0127 (2)	0.9148(6)	0.1766 (3)	0.043 (1)
C(8)	0.1755 (2)	0.9384(5)	0.0056 (2)	0.034 (1)	C(81)	0.2006 (2)	0.8648(5)	-0.0728 (2)	0.037 (1)
C(9)	0.1864 (2)	0.7960(5)	0.1478 (2)	0.035 (1)	C(82)	0.2625 (2)	0.8979(6)	-0.0896 (3)	0.044 (1)
C(21)	0.2855 (2)	0.1930(5)	0.0796 (2)	0.036 (1)	C(83)	0.2860 (2)	0.8358(6)	-0.1616 (3)	0.051 (2)
C(22)	0.2611 (2)	0.3315(6)	0.0260 (3)	0.042 (1)	C(84)	0.2471 (2)	0.7410(7)	-0.2211 (3)	0.057 (2)
C(23)	0.2983 (2)	0.4239(6)	-0.0257 (3)	0.047 (1)	C(85)	0.1857 (2)	0.7085(7)	-0.2063 (3)	0.062 (2)
C(24)	0.3618 (2)	0.3801(6)	-0.0224 (3)	0.045 (1)	C(86)	0.1628 (2)	0.7678(6)	-0.1333 (3)	0.050 (2)
C(25)	0.3876 (2)	0.2472(6)	0.0317 (3)	0.048 (2)	C1(24)	0.40969(6)	0.4986(2)	-0.08484(9)	0.0729(5)
C(26)	0.3496 (2)	0.1558(6)	0.0825 (3)	0.043 (1)	C1(44)	-0.03943(6)	0.5129(2)	0.36995(8)	0.0662(5)
C(41)	0.1112 (2)	0.1951(5)	0.2546 (2)	0.035 (1)	H(3)	0.204 (2)	0.285 (6)	0.179 (3)	
C(42)	0.0790 (2)	0.3381(6)	0.2109 (2)	0.042 (1)	H(71)	0.111 (2)	0.738 (6)	0.020 (3)	
C(43)	0.0323 (2)	0.4341(6)	0.2455 (3)	0.045 (1)	H(72)	0.082 (2)	0.907 (6)	-0.029 (3)	
C(44)	0.0183 (2)	0.3904(6)	0.3248 (3)	0.044 (1)					

ren, von **4a** abgeleiteten Alkohole legt zwar nahe, daß *Baliah* und *Usha* 3-Azabicyclononane dieser Konfiguration, z. B. **2a**, in den Händen hatten<sup>6)</sup>, der Vergleich der jetzt gefundenen Schmelzpunkte der Diastereomeren **4a(A)** und **4a(B)** mit dem für **4a(B)** angegebenen<sup>6)</sup> (Tab. 1) spricht aber eher für die andere Konfiguration.

Die C-C-Bindungsabstände C1-C2, C4-C5, C5-C6 und C8-C1 von **4b** sind deutlich aufgeweitet. Das gleiche gilt für die Tetraederwinkel an den Brückenköpfen C2-C1-C8 und C4-C5-C6 und die Interplanarwinkel (Abb. 1). Für diese Deformationen gegenüber den Durchschnitts- bzw. idealen Werten dürfte wie bei den Tetraaryl-3,7-diazabicyclononanen **1**<sup>3)</sup> die sterische Wechselwirkung zwischen den Arylgruppen verantwortlich sein. Deren Stellung zum Bicyclus läßt sich durch den Torsionswinkel zwischen Arylebene und der Bindung zwischen Benzyl- und Brückenkopf-Kohlenstoffatom charakterisieren (vgl. Abb. 1, Mitte): C26-C21-C2-C1 = 88.6°, C46-C41-C4-C5 = -86.3°, C62-C61-C6-C5 = 124.2°, C86-C81-C8-C1 = -125.4°. Danach stehen die Arylebenen am Piperidinring fast senkrecht auf der C-C-Bindung zum Brückenkopf, am Cyclohexanring annähernd parallel zur CH-CH<sub>2</sub>-Bindung. Diese Konformation der Arylgruppen im Kristall dürfte auch in Lösung bevorzugt werden, wie bereits für die 3,7-Diazabicyclononane **1** gezeigt wurde<sup>4)</sup>, und bildet die Basis für die Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

### NMR-Spektren der 2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Tetraaryl-3-azabicyclononane erlauben eine sichere Zuordnung der Konfiguration zur A- oder B-Reihe. Sie zeigen ferner, daß beide stereochemische Reihen eine symmetrische Struktur besitzen, wobei wegen der Verwendung des *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanons (**3a**) als Vorstufe nur C<sub>s</sub>-Symmetrie in Frage kommt (Tab. 3). Mit Hilfe des  $\gamma$ -*gauche*-Effekts läßt sich leicht die Konformation des Bicyclus ermitteln<sup>4,7)</sup>. Äquatoriale Arylgruppen am Sessel stehen  $\gamma$ -*gauche* zu den Benzylkohlen-

stoffatomen des Boot-Rings, nicht dagegen äquatoriale Arylgruppen des Boot-Rings zu den Benzylkohlenstoffatomen des Sessels. Eine Hochfeldverschiebung von Benzylkohlenstoffsignalen infolge des  $\gamma$ -*gauche*-Effekts beweist also die Boot-Konformation des betreffenden Sechsrings. Da sich die Benzylkohlenstoffe des Cyclohexan- [C-6, C-8] und des Piperidinrings [C-2, C-4] leicht im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterscheiden lassen und auch die 3,7-Diazabicyclononane **1** sowie *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) und *cis*-2,6-Diphenyl-4-piperidinon (**3b**) zum Vergleich herangezogen werden können, ergibt sich eine einfache Konformationsanalyse, deren Ergebnis mit den IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Resultaten und der Röntgenstrukturbestimmung in Einklang steht. *N*-Methylierung zu **5a** bewirkte die erwartete Tieffeldverschiebung der Benzylkohlenstoffsignale des Piperidinrings von ca. 9 ppm<sup>4,12)</sup>.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen [ppm] in den 100-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger 2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane in [D]Chloroform. Zum Vergleich sind die chemischen Verschiebungen in den 22.6-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) und *cis*-2,6-Diphenyl-4-piperidinon (**3b**)<sup>2)</sup> angegeben

Verb.	C-Atome des Gerüsts					C-Atome der Substituenten			
	<i>ipso</i> -C	<i>o,m</i> -C	<i>p</i> -C						
<b>3b</b> <sup>2)</sup>	C-3,5 50.3	C-4 207.7	—	—	C-2,6 61.1	142.7	126.5	128.6	127.8
<b>3a</b>	C-2,6 48.4 <sup>a)</sup>	C-1 209.7 <sup>a)</sup>	C-4 40.8 <sup>a)</sup>	C-3,5 43.8 <sup>a)</sup>	—	143.8	126.5	128.7	126.8
3-Azabicyclononane der Konfiguration <b>A</b> (Sessel-Piperidinring/Boot-Cyclohexanring)									
	C-1,5	C-9	C-7	C-6,8	C-2,4				
<b>4a(A) = 14a</b>	60.5	215.3	38.4	41.2	63.8	140.2	126.7	126.8	125.9
						146.4	128.2	128.6	127.7
<b>4b = 14b</b>	60.1	214.4	38.7	41.3	63.1	138.5	126.6	127.9	126.1
						146.0	128.4	128.7	133.6
<b>7a(A)</b>	38.2	30.3	36.1	41.5	64.3	143.4	126.5	126.9	125.1
						149.4	127.9	128.1	126.8
<b>7b</b>	38.4	30.3	36.7	41.2	63.8	141.8	126.5	128.1	125.4
						149.0	128.2	128.3	132.6
3-Azabicyclononane der Konfiguration <b>B</b> (Boot-Piperidinring/Sessel-Cyclohexanring)									
<b>4a(B) = 2a</b>	60.4 <sup>b)</sup>	212.6	24.2	46.2	59.7 <sup>b)</sup>	141.0	126.5	127.6	127.0
						145.3	128.2	128.7	127.2
<b>5a(B)</b> <sup>c)</sup>	60.6	212.4	23.9	46.3	69.1	140.6	126.7	127.7	126.8
						146.2	128.4	128.6	127.0
<b>7a(B)</b>	42.5	28.5	24.5	45.7	55.9	144.1	126.0	126.3	128.2
						148.6	128.0	128.4	

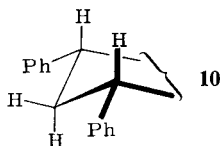
a) Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in Lit.<sup>16)</sup> angegebenen überein. —

b) Zuordnung unsicher. — c)  $\text{NCH}_3$   $\delta = 41.3$ .

Die in Lösung bevorzugte Konformation der Tetraaryl-3,7-diazabicyclononane **1** wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie, insbesondere aber durch Kern-Overhauser-Experimente in der Protonenresonanz bestimmt<sup>4)</sup>. Der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Vergleich dieser Verbindungen mit den hier näher untersuchten Tetraaryl-3-azabicyclononanen **4b = 14b** und **5a(B)** lehrt, daß die Arylgruppen von **4b = 14b** und

**5a(B)** in Lösung eine ähnliche Konformation bevorzugen wie die von **4b** im Kristall. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Arylgruppen, die an Sechsringen mit Boot-Konformation stehen, sind nämlich deutlich nach hohem Feld verschoben.

Anders als im Falle der Tetraaryl-3,7-diazabicyclononane **1** läßt sich die Konformation des bicyclischen Gerüsts der Tetraaryl-3-azabicyclononane teilweise auch mit Hilfe von Protonen-Kopplungskonstanten ermitteln, wie das zum Beispiel auch bei Bicyclo[3.3.1]nonanen<sup>13)</sup> und 5-Phenyl-1-azabicyclo[3.3.1]nonan-2-on<sup>14)</sup> gelang. Die Methylengruppen von **4b** und **5a(B)** geben mit den Benzylprotonen eine vicinale *trans*-diaxiale Kopplung  $^3J_{6a,7a} = ^3J_{7a,8a}$  von 13.3 bzw. 13.1 Hz und eine vicinale *cis*-Kopplung  $^3J_{6a,7c} = ^3J_{7c,8a}$  von 4.3 bzw. 3.7 Hz (Tab. 6 und 7). Kopplungskonstanten von der gleichen Größenordnung beobachtet man auch bei Bicyclo[3.3.1]nonanen<sup>13)</sup> sowie *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) und *cis*-2,6-Diphenyl-4-piperidinon (**3b**), deren Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zum Vergleich analysiert wurden (Tab. 4 und 5). **4b** und **5a(B)** besitzen somit in Lösung beide die Teilstruktur **10** mit äquatorialen Phenylgruppen, womit Konformationen des Cyclohexanrings mit sterisch ungünstigen 1,3-diaxialen Phenylgruppen ausgeschlossen sind. Nach allen NMR-spektroskopischen Befunden liegen die Diastereomeren der Konfiguration **A** in der Struktur mit einem Sessel-Piperidinring und einem Boot-Cyclohexanring, z. B. **14a, b**, die Diastereomeren der Konfiguration **B** in der Struktur mit einem Boot-Piperidinring und einem Sessel-Cyclohexanring, z. B. **2a**, vor in Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse von **4b = 14b**.

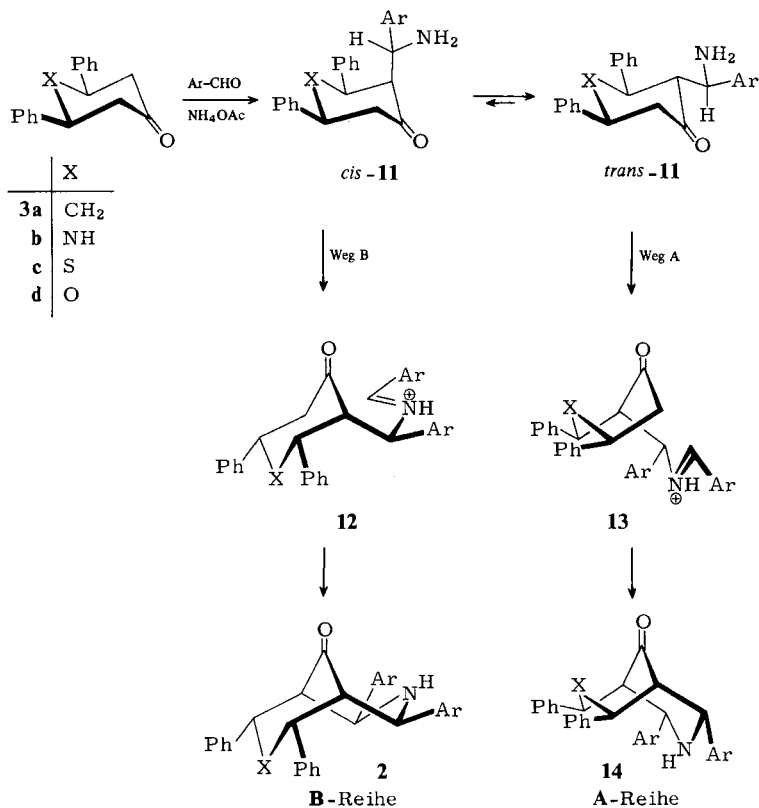


### Stereochemie der Mannich-Reaktion von *cis*-3,5-Diphenylcyclohexanon (**3a**) und der *cis*-3,5-Diphenyl-4-heteracyclohexanone **3b, c, d**

Das in die Mannich-Reaktion mit einem aromatischen Aldehyd eingesetzte *cis*-Diphenylsechsringketon **3a – d** kann bei äquatorialer Stellung aller Arylgruppen im bicyclischen Produkt entweder den Sessel-Sechsring (Weg B) oder den Boot-Sechsring (Weg A) bilden. Der neu entstandene Piperidinring nimmt dann die Boot- (Weg B) bzw. die Sessel-Konformation (Weg A) ein, was zu den Strukturen **2** bzw. **14** führt. Die Ursache für diese Dichotomie liegt einmal im Gleichgewicht der diastereomeren Zwischenstufen *cis*-**11** und *trans*-**11**, die nur **2** bzw. **14** bilden können, zum anderen darin, daß die intermediären Iminium-Ionen **12** und **13** mit der angegebenen Konfiguration am günstigsten sind und ihr intramolekularer Angriff auf das Enol senkrecht zur Ebene der Enoldoppelbindung erfolgen muß.

Wie wir jetzt fanden, werden im Falle von **3a** und Benzaldehyd *beide* Wege beschritten [ $\rightarrow$ **4a(B) = 2a** und **4a(A) = 14a**], mit 4-Chlorbenzaldehyd aber nur Weg A ( $\rightarrow$ **4b = 14b**). Das gleiche gilt für die Mannich-Reaktion des *cis*-2,6-Diphenyl-4-piperidinons (**3b**) mit  $[D_5]$ Benzaldehyd oder 4-Methylbenzaldehyd, bei der weit überwiegend die 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanone **14c** bzw. **14d** gebildet werden<sup>2)</sup>. Im Gegen-





	X	Ar
<b>2a = 4a(B), 11a-14a = 4a(A)</b>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>11b, 13b, 14b = 4b</b>	CH <sub>2</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>11c, 13c, 14c</b>	NH	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>
<b>11d, 13d, 14d</b>	NH	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>2e, 11e, 12e</b>	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>2f, 14f</b>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

satz dazu erhielten *Pantaleo, van der Helm, Berlin* et al. aus *cis*-2,6-Diphenyltetrahydrothiapyran-4-on (**3c**) und Benzaldehyd in Gegenwart von Ammoniumacetat das 3-Thia-7-azabicyclo[3.3.1]nonanon **2e**<sup>10</sup>. Noch unbekannt ist bisher, ob das aus *cis*-2,6-Diphenyltetrahydropyran-4-on (**3d**) und Benzaldehyd gebildete 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.1]nonanon [Schmp. 254 – 256 °C (Zers.)<sup>11</sup>, 242 – 244 °C (Zers.)<sup>15</sup>] die Struktur **2f** oder **14f** besitzt. Da die zu den Bicyclen **2** bzw. **14** führende Mannich-Reaktion der Sechsringketone **3** in vielen Teilschritten verläuft, die alle prinzipiell reversibel sind, ist es schwierig, Erklärungen und Vorhersagen für das Verhalten im Einzelfall zu finden. Angesichts der Reversibilität und der mäßigen Ausbeuten er-

scheint es plausibel, daß die Kristallisationstendenz des bicyclischen Produkts das Ergebnis mitbestimmt und meistens die am schwersten lösliche Verbindung schließlich isoliert wird.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. W. von der Saal für die Hochfeld-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.<sup>2-4)</sup>. – 100.61-MHz-<sup>13</sup>C-NMR- und 400.13-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Spektrometer WM 400 der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe.

Folgende Vorstufen wurden nach Literaturangaben hergestellt:

6-Ethoxycarbonyl-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1-on<sup>17)</sup> aus 1,3-Diphenylpropenon, Acetessigester und Natriumethanolat in Ethanol, Ausb. 80%, Schmp. 103–106 °C (Lit.<sup>17)</sup> 81%, 107–108 °C). – IR (KBr): 1728, 1655 cm<sup>-1</sup> (C=O). – 3,5-Diphenyl-2-cyclohexen-1-on<sup>17)</sup> durch Erhitzen des 6-Ethoxycarbonyl-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1-ons in Essigsäure/konz. Salzsäure (2:1). Ausb. 81%, Schmp. 86–87 °C (aus 90proz. Ethanol) (Ausb.<sup>17)</sup> 95%, 83–84 °C, Schmp.<sup>18,19)</sup> 82–83 °C). – IR (Nujol): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). – cis-3,5-Diphenylcyclohexanon (3a)<sup>17)</sup> durch katalytische Hydrierung von 3,5-Diphenyl-2-cyclohexen-1-on. Ausb. 33%, Schmp. 138–140 °C (Ausb.<sup>17)</sup> 66%, Schmp.<sup>17,19)</sup> 139–140 °C). – IR (KBr): 1698 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.1–7.3 (Ph), übrige Daten siehe Tab. 4.

Tab. 4. Mit dem Programm LAOCOON III optimierte chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Hz, übrige Elemente) der Cyclohexanringprotonen im 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von cis-3,5-Diphenylcyclohexanon (3a) in [D]Chloroform. Wegen fehlender oder nicht aufgelöster weitreichender Kopplungen wurde ein ABM<sub>2</sub>NN'X<sub>2</sub>-Spinsystem angenommen. <sup>4</sup>J<sub>2e,6e</sub> wurde zu ca. 1.5 Hz abgeschätzt

	2-H <sub>e</sub> (6-H <sub>e</sub> )	2-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )	3-H <sub>a</sub> (5-H <sub>a</sub> )	4-H <sub>e</sub>	4-H <sub>a</sub>
2-H <sub>e</sub> (6-H <sub>e</sub> )	2.667	–13.61	3.95	2.04	
2-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )		2.600	13.20		
3-H <sub>a</sub> (5-H <sub>a</sub> )			3.111	3.36	12.37
4-H <sub>e</sub>				2.262	–13.22
4-H <sub>a</sub>					2.081

Tab. 5. Mit dem Programm LAOCOON III optimierte chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Hz, übrige Elemente) der Piperidinringprotonen im 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von cis-2,6-Diphenyl-4-piperidinon (3b) in [D]Chloroform. Wegen fehlender oder nicht aufgelöster weitreichender Kopplungen wurde ein AA'(BX)<sub>2</sub>-Spinsystem angenommen

	2-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )	3-H <sub>e</sub> (5-H <sub>e</sub> )	3-H <sub>a</sub> (5-H <sub>a</sub> )
2-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )	4.062	2.44	12.00
3-H <sub>e</sub> (5-H <sub>e</sub> ) <sup>a)</sup>		2.567	–13.42
3-H <sub>a</sub> (5-H <sub>a</sub> )			2.607

a) <sup>4</sup>J<sub>3e,5e</sub> = 1.30 Hz

*cis*-2,6-Diphenyl-4-piperidinon (**3b**)<sup>2)</sup>: <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.10 (NH), 7.2–7.5 (Ph), übrige Daten siehe Tab. 5.

2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on [**4a(A)** + **4a(B)**]<sup>6)</sup>: 1.65 g (6.9 mmol) **3a**, 1.80 g (17 mmol) Benzaldehyd und 0.65 g (8.4 mmol) Ammoniumacetat wurden in 30 ml 95proz. Ethanol 4 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. *rel*-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on [**4a(B)** = **2a**] erhielt man durch dreimaliges Kristallisieren des Gemisches aus Toluol. *rel*-(2*R*,4*S*,6*S*,8*R*)-2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on [**4a(A)** = **14a**] erhielt man aus dem Rückstand der ersten Mutterlauge von **4a(B)** durch zweimaliges Kristallisieren aus Ethanol/Chloroform (2:1). Ausb., Schmp. und IR siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8. – <sup>13</sup>C-NMR siehe Tab. 3.

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>NO (443.6) Ber. C 86.65 H 6.59 N 3.16  
**4a(A)**: Gef. C 86.47 H 6.94 N 3.21  
**4a(B)**: Gef. C 86.54 H 7.09 N 3.13

2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-hydraxon [**6a(A)** + **6a(B)**]: 1.00 g (2.25 mmol) **4a(A)** + **4a(B)** wurden 37 h mit 60 ml Ethanol und 10 ml (0.21 mol) Hydrazinhydrat heiß extrahiert. **6a(A)** + **6a(B)** erhielt man nach Einengen des Extrakts i. Vak. auf 1/3 des Volumens. Die Substanz kristallisiert laut IR [(CCl<sub>4</sub>): 3625 cm<sup>-1</sup> (OH)] und <sup>1</sup>H-NMR mit Ethanol. Ausb. und Schmp. siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8.

C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub> · 1/2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (480.7) Ber. C 82.46 H 7.13 N 8.74  
 Gef. C 82.99, 82.48 H 7.34, 7.62 N 8.66, 8.34

2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan [**7a(A)** + **7a(B)**]: 11.9 g (25 mmol) Hydrazon **6a(A)** + **6a(B)**, 51 g (0.80 mol) gepulvertes 88proz. Kaliumhydroxid und 13 ml (0.27 mol) Hydrazinhydrat wurden in 460 ml Diethylen glycol-monomethylether 1 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das nach Versetzen mit 2.0 l Eiswasser erhaltene Rohprodukt wurde extrahierend kristallisiert. 150 mg dieses Diastereomeren gemisches wurden an zwei mit Aluminiumoxid beschichteten Glasplatten (100 × 20 cm) mit Tetrachlormethan/Cyclohexan (2:1) chromatographiert. *rel*-(2*R*,4*S*,6*S*,8*R*)-2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan [**7a(A)**] erhielt man bei R<sub>F</sub> = 0.27 als farblose Nadeln. *rel*-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-2,4,6,8-Tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan [**7a(B)**] erhielt man bei R<sub>F</sub> = 0.15 als farblose Kristalle. Ausb., Schmp. und IR siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8. – <sup>13</sup>C-NMR siehe Tab. 3.

C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>N (429.6) Ber. C 89.47 H 7.27 N 3.26  
**7a(A)**: Gef. C 88.90 H 7.18 N 3.50  
**7a(B)**: Gef. C 88.64 H 7.38 N 3.14  
**7a(A)** + **7a(B)**: Gef. C 89.25 H 7.51 N 3.17

Tab. 6. Mit dem Programm LAOCOON III optimierte chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Hz, übrige Elemente) der Gerüstprotonen im 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3-Methyl-2,4,6,8-tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on **5a(B)** in [D]Chloroform. Wegen fehlender oder nicht aufgelöster weitreichender Kopplungen wurde ein AB<sub>2</sub>C(DX)<sub>2</sub>-Spinsystem angenommen

	1-H(5-H)	2-H <sub>a</sub> (4-H <sub>a</sub> )	8-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )	7-H <sub>e</sub>	7-H <sub>a</sub>
1-H(5-H)	3.033	2.78	2.71		
2-H <sub>a</sub> (4-H <sub>a</sub> )		3.753			
8-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )			3.398	3.69	13.10
7-H <sub>e</sub>				2.252	-13.37
7-H <sub>a</sub>					3.166

*rel*-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-3-Methyl-2,4,6,8-tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on [**5a(B)**]: 0.39 g (0.88 mmol) **4a(B)**, 20.5 g (144 mmol) Methyljodid und 1.50 g (8.5 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 40 ml Aceton/Benzol (1 : 1) 22 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Heißfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 30 ml heißem Ethanol digeriert. Man erhielt farblose Kristalle mit Schmp. 307–308 °C. Ausb., Schmp. und IR siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8. – <sup>13</sup>C-NMR siehe Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.63 (NCH<sub>3</sub>), 6.63 (mc, *o*-H von 2,4-Ph), 7.04 (mc, *m,p*-H von 2,4-Ph), 7.3–7.4 (m, 6,8-Ph), übrige Daten siehe Tab. 6.

C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>NO (457.6) Ber. C 86.61 H 6.83 N 3.06 Gef. C 86.01 H 6.64 N 2.94

*rel*-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-3-Methyl-2,4,6,8-tetraphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan [**8a(B)**]: 36.7 mg (0.085 mmol) **7a(B)**, 1.14 g (8.0 mmol) Methyljodid und 0.20 g (1.45 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 15 ml Aceton/Benzol (1 : 1) 4.5 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **5a(B)**, farblose Kristalle; Ausb., Schmp. und IR siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8.

C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>N (443.6) Ber. C 89.35 H 7.50 N 3.16 Gef. C 89.26 H 7.93 N 2.87

*rel*-(2*R*,4*S*,6*S*,8*R*)-2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**4b** = **14b**): a) 8.5 g (34 mmol) **3a**, 11.4 g (81 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd und 3.1 g (40 mmol) Ammoniumacetat wurden in 100 ml 95proz. Ethanol 19 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Durch Filtrieren der noch warmen Lösung erhielt man farblose Kristalle mit Schmp. 249–251 °C. Ausb., Schmp. und IR siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8. – <sup>13</sup>C-NMR siehe Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.03 (NH), 4.32 (Halbwertsbreite 5.1 Hz, 2-, 4-H), 6.65 (mc, *o*-H von 6,8-Ph), 7.06 (mc, *m,p*-H von 6,8-Ph), 7.35, 7.48 (AA'BB'-Spektrum, 2,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), übrige Daten siehe Tab. 7.

b) Zur Herstellung größerer Mengen **4b** = **14b** wurde das Hydrierungsprodukt des 3,5-Diphenyl-2-cyclohexen-1-ons, das stets größere Mengen des Alkohols enthielt, zu **3a** oxidiert, das als Rohprodukt weiter umgesetzt wurde: 55 g (0.22 mol) 3,5-Diphenyl-2-cyclohexen-1-on hydrierte man in 275 ml Essigester in Gegenwart von 5.0 g 10proz. Palladium auf Aktivkohle 5.5 h bei 45 °C und 100 bar Wasserstoffdruck. Der nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. anfallende ölige Rückstand wurde in 400 ml Essigsäure mit 28.6 g (0.22 mol) Chrom(VI)-oxid 2 h bei 20–25 °C gerührt. Zugabe von 800 ml Eiswasser ergab **3a** als farblosen Niederschlag, der abgesaugt und mit 67.5 g (0.48 mol) 4-Chlorbenzaldehyd und 18.5 g (0.24 mol) Ammoniumacetat in 600 ml 95proz. Ethanol 23 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt wurde. Man erhielt 34.4 g (31%) farblose Kristalle mit Schmp. 250–253 °C.

C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NO (512.5) Ber. C 75.00 H 5.31 Cl 13.84 N 2.73

Gef. C 74.67 H 5.67 Cl 14.52 N 2.60

Tab. 7. Mit dem Programm LAOCOON III optimierte chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Hz, übrige Elemente) der Cyclohexanringprotonen im 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ons **4b** = **14b** in [D]Chloroform. Wegen fehlender oder nicht aufgelöster Kopplungen wurde ein AB(MX)<sub>2</sub>-Spinsystem angenommen

	1-H(5-H)	8-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )	7-H <sub>c</sub>	7-H <sub>a</sub>
1-H(5-H) <sup>a)</sup>	2.882	3.31		
8-H <sub>a</sub> (6-H <sub>a</sub> )		3.442	4.33	13.30
7-H <sub>c</sub>			1.863	–13.60
7-H <sub>a</sub>				1.678

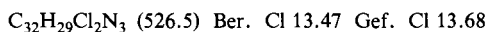
<sup>a)</sup> Halbwertsbreite 6.0 Hz. Die Kopplung <sup>3</sup>J<sub>1,2a</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4a,5</sub> ist nicht aufgelöst.

*rel*-(2*R*,4*S*,6*S*,8*R*)-2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-hydraton (**6b**): 1.94 g (64 mmol) **4b** = **14b** und 5.0 mg (0.033 mmol) Bariumoxid wurden 78 h mit

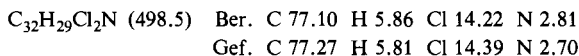
Tab. 8. Massenzahlen ( $m/e$ ) und relative Intensitäten (% in runden Klammern) in den 70-eV-Massenspektren einiger 2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane

Verb.	NR	Tiegeltemp. [°C]	M <sup>+</sup>	M - (ArCH = NR)	Ar <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	ArC≡NR <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl $m/e = 125$	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> $m/e = 91$	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> $m/e = 77$	Sonstige
<b>6a(A)</b> + <b>6a(B)</b>	NH	145	457 (19)	352 (8)	194 (100)	104 (20)	-	(38)	(13)	441 (17), M - NH <sub>2</sub>
3-Azabicyclonane der Konfiguration <b>A</b> (Sessel-Piperidinring/Boot-Cyclohexanring)										
<b>4a(A)</b> = <b>14a</b>	NH	150	443 (42)	338 (28)	194 (100)	104 (33)	-	(51)	(17)	115 (36)
<b>4b = 14b</b>	NH	190	511 (51)	372 (32)	262 (100)	138 (45)	(33)	(68)	(27)	227 (64), 205 (52) 138 (45), 115 (46), 103 (39)
<b>6b</b>	NH	190	525 (6)	386 (8)	262 (70)	138 (8)	(21)	(31)	(10)	509 (9, M - NH <sub>2</sub> ), 370 (28), 355 (18), 263 (100), 227 (29), 140 (25)
<b>7a(A)</b>	NH	170	429 (9)	324 (1)	194 (22)	104 (16)	-	(76)	(7)	234 (100), 115 (37)
<b>7b</b>	NH	160	497 (6)	358 (1)	262 (7)	138 (4)	(22)	(31)	(3)	302 (100), 227 (14) 140 (31), 115 (17)
3-Azabicyclonane der Konfiguration <b>B</b> (Boot-Piperidinring/Sessel-Cyclohexanring)										
<b>4a(B)</b> = <b>2a</b>	NH	190	443 (33)	338 (20)	194 (100)	104 (34)	-	(63)	(17)	115 (41)
<b>5a(B)</b>	NMe	110	457 (44)	338 (7)	194 (23)	118 (100)	-	(89)	(26)	380 (21, M - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 262 (53), 193 (75)
<b>7a(B)</b>	NH	160	429 (9)	324 (0.5)	194 (13)	104 (8)	-	(36)	(3)	234 (100), 115 (18)
<b>8a(B)</b>	NMe	210	443 (36)	324 (0.5)	194 (5)	118 (29)	-	(51)	(5)	366 (100, M - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 193 (12)

130 ml Ethanol und 20 ml (0.41 mol) Hydrazinhydrat heiß extrahiert. Nach Einengen des Extrakts i. Vak. auf 1/4 des Volumens erhielt man farblose Kristalle. Ausb., Schmp. und IR siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8.



*rel-(2R,4S,6S,8R)-2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan (7b)*: 1.53 g (2.9 mmol) Hydrazon **6b**, 1.0 ml (21 mmol) Hydrazinhydrat und 6.7 g (105 mmol) gepulvertes 88proz. Kaliumhydroxid wurden in 60 ml Diethylenglycol-monomethylether 1 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das nach Versetzen mit 300 ml Eiswasser erhaltene Rohprodukt wurde extrahierend kristallisiert. Man erhielt sehr kleine, farblose Nadeln. Ausb., Schmp. und IR siehe Tab. 1. – MS siehe Tab. 8. –  $^{13}\text{C}$ -NMR siehe Tab. 3.



*Röntgenstrukturanalyse von 4b = 14b\**): Von einem farblosen, plättchenförmigen Kristall mit den Abmessungen  $0.44 \times 0.11 \times 0.06$  mm wurden auf einem Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer die Gitterkonstanten und Orientierungsmatrix bestimmt. Messung der Intensitäten:  $\omega$ , Mo-K $\alpha$ ,  $1^\circ$  Scanbreite,  $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ . Von 3148 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 2871 mit  $F > 3\sigma(F)$  beobachtet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL auf einem Rechner Eclipse S250. Durch Direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen von 119 Struktur-faktoren und damit der größte Teil der Atompositionen des Moleküls festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab bei anisotroper Beschreibung  $R = 0.049$  (H-Atome isotrop). Die Positionen aller Wasserstoffatome außerhalb des Zentralgerüsts wurden geometrisch berechnet und mit konstantem  $U = 0.08$  bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von B. Müller, Univ. Würzburg 1982, entnommen.
- 2) H. Quast und B. Müller, Chem. Ber. **113**, 2959 (1980).
- 3) H. Quast, B. Müller, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, Chem. Ber. **115**, 3631 (1982).
- 4) L. M. Jackman, T. S. Dunne, B. Müller und H. Quast, Chem. Ber. **115**, 2872 (1982).
- 5) R. Jeyaraman und S. Avila, Chem. Rev. **81**, 149 (1981).
- 6) V. Baliah und R. Usha, Indian J. Chem. **15B**, 684 (1977).
- 7) <sup>7a</sup> R. Jeyaraman, C. B. Jawaharsingh, S. Avila, K. Ganapathy, E. L. Eliel, M. Manoharan und S. Morris-Natschke, J. Heterocycl. Chem. **19**, 449 (1982). – <sup>7b</sup> E. L. Eliel, M. Manoharan, D. J. Hodgson, D. S. Eggleston und R. Jeyaraman, J. Org. Chem., im Druck. Wir danken Professor Eliel für eine Kopie des Manuskripts.
- 8) V. Baliah und R. Usha, Indian J. Chem. **15B**, 734 (1977).
- 9) F. Bohlmann, Chem. Ber. **91**, 2157 (1958); T. A. Crabb, R. F. Newton und D. Jackson, Chem. Rev. **71**, 109 (1971).
- 10) N. S. Pantaleo, D. van der Helm, K. Ramarajan, B. R. Bailey und K. D. Berlin, J. Org. Chem. **46**, 4199 (1981).
- 11) P. Arjunan, K. D. Berlin, C. L. Barnes und D. van der Helm, J. Org. Chem. **46**, 3196 (1981).
- 12) E. L. Eliel, D. Kandasamy, C. Yen und K. D. Hargrave, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3698 (1980).
- 13) J. A. Peters, J. M. Van Der Toorn und H. Van Bekkum, Tetrahedron **30**, 633 (1974).
- 14) G. L. Buchanan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 814.
- 15) V. Baliah und G. Mangalam, Indian J. Chem. **16B**, 237 (1978).
- 16) K. Ramalingam, K. D. Berlin, N. Satyamurthy und R. Sivakumar, J. Org. Chem. **44**, 471 (1979).
- 17) M. Balasubramanian und A. D'Souza, Tetrahedron **24**, 5399 (1968).
- 18) E. Knoevenagel und A. Erler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2131 (1903).
- 19) A. D. Petrow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 642 (1929).

[140/82]