

Kristall- und Molekülstruktur einiger 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,9-triheteraadamantane

Helmut Quast*^a, Claus-Peter Berneth^a, 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
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 29. Juli 1986

Das Trioxa- **1a** und das Dioxazaadamantan **1b** sind isostrukturell und kristallisieren rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Punktlagen der Heteroatome in **1b** sind um eine pseudo-dreizählige Achse rotations-fehlgeordnet. Das 4,9-Diamino-oxadiazadamantan **1d** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das *N*-Proton von **1b** und beide *N*-Aminogruppen von **1d** stehen im Kristall axial an den Triheteracyclohexanringen. Als Ursachen für die Bevorzugung dieser Konformation werden der verallgemeinerte anomere Effekt und *syn*-axiale 1,3-Wechselwirkungen angenommen.

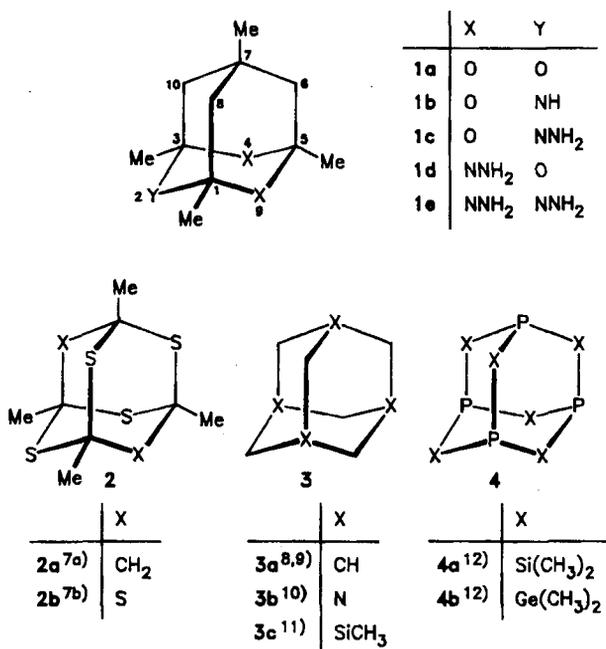
Crystal and Molecular Structure of Some 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,9-triheteraadamantanes

The trioxa- **1a** and the dioxazaadamantane **1b** crystallize isotypically in the rhomboedric class and the space group $R\bar{3}$ (No. 148) with two molecules per unit cell. The positions of the hetero atoms in **1b** are rotationally disordered with respect to a pseudo-trigonal axis. The 4,9-diamino-oxadiazadamantane **1d** crystallizes in the monoclinic class and the space group $P2_1/c$ (No. 14) with four molecules in the unit cell. The *N*-proton of **1b** and both *N*-amino groups of **1d** occupy axial positions at the triheteracyclohexane rings. The preference for this conformation is interpreted in terms of the generalized anomeric effect and *syn*-axial 1,3-interactions.

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurden die neuen 2,4,9-Triheteraadamantane **1b–e** beschrieben. Solche Verbindungen sind aus mehreren Gründen interessant: Sie können als neuartige Komplexliganden und als Vorstufen tetracyclischer Systeme oder größerer Heterapolycyclen z.B. von Heteradiamantanen dienen, die z.B. aus **1d,e** durch direkte N–N-Verknüpfung²⁾ bzw. durch Verbrücken der Stickstoffatome³⁾ entstehen. Wegen der fixierten Ringkonformation läßt sich an Azaadamantanen vom Typ **1b–e** die *N*-Inversion ohne gleichzeitige Ringinversion studieren⁴⁾. Deren Fehlen erlaubt außerdem die ungestörte Untersuchung von Wechselwirkungen dreier Heteroatome in 1,3,5-Stellung des Cyclohexanrings und ihrer Substituenten. Ähnliche Wechselwirkungen sind unter anderem Ursache für besondere Eigenschaften von Di- und Polyaminen⁵⁾. Die Kon-

formation bicyclischer Systeme mit *teilweise* blockierter Ringinversion wurde bereits untersucht⁶⁾.

Die Konstitution der neuen 2,4,9-Triheteraadamantane **1** wurde durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gesichert, die in allen Fällen für eine symmetrische Struktur sprachen. Unklar blieb jedoch die Stellung der Aminogruppen an den Stickstoffatomen von **1c**, **d** und **e**. Die NMR-spektroskopisch beobachtete Symmetrie von **1d** war vereinbar mit einer 1,3-diäquatorialen oder 1,3-diaxialen Anordnung der beiden Aminogruppen am 1,3,5-Oxadiazacyclohexanring oder einer raschen N-Inversion der Ringstickstoffatome. Zur Klärung der Konformation von **1d** wurde deshalb eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt. Das gleiche Konformationsproblem trat bei dem Triazaadamantan **1e** auf, von dem sich aber keine geeigneten Kristalle erhalten ließen.



Die Stellung des *N*-Protons am 1,3,5-Dioxaazacyclohexanring des Dioxaaadamantans **1b** konnte ebenfalls in Lösung spektroskopisch nicht ermittelt werden. Wir versuchten daher, durch eine Röntgenstrukturanalyse von **1b** diese Frage für den kristallinen Zustand zu beantworten. Zum Vergleich wurde das 2,4,9-Trioxaadamantan **1a**¹⁾ in die Untersuchung einbezogen. Von den Thiaderivaten **2a**^{7a)} und **b**^{7b)} des 1,3,5,7-Tetramethyladamantans wurde bereits die Kristallstruktur bestimmt.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen der 2,4,9-Triheteraadamantane **1a**, **b** und **d** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Benennungen der Atome können Abb. 1 entnommen werden. Die Abb. 2 zeigt ein Stereobild der Elementarzellen von **1a** und **b**.

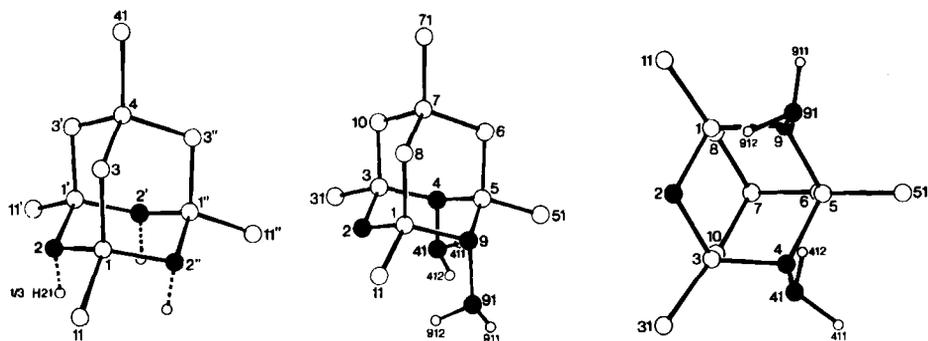


Abb. 1. 2,4,9-Triheteroadamantane mit der kristallographischen Benennung der Atome (vgl. Tab. 2); links: Molekül **1a** bzw. **b**. Beim Trioxaadamantan **1a** sind die Positionen $2 = 2' = 2''$ durch O-Atome besetzt und die drei Positionen H21 unbesetzt. Im Kristall von **1b** sind die Atome um die pseudo-dreizählige Molekülachse (C4—C41) rotationsfehlgeordnet. Die Positionen aller nicht-axialen Atome sind also Mittelwerte dreier Atome. — Mitte und rechts: Molekül **1d** in zwei verschiedenen Darstellungen

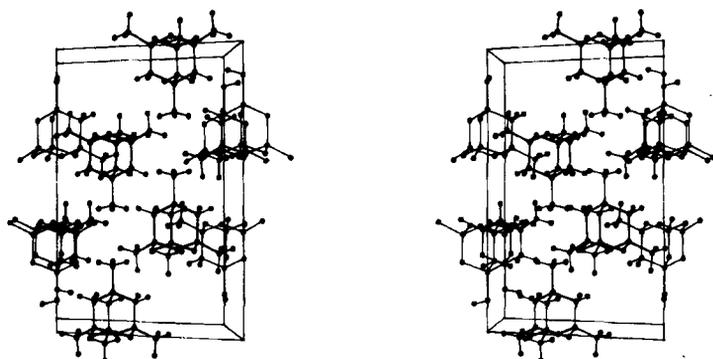


Abb. 2. Stereobild der Elementarzellen der isotypen 2,4,9-Triheteroadamantane **1a** und **b** in hexagonaler Aufstellung ($a = 1132.0$, $c = 1532.5$ pm) [$\bullet = \text{O}$ für **1a** bzw. $1/3$ (N + 2 O) für **1b**]

Die Bindungsabstände der 2,4,9-Triheteroadamantane **1a** und **b** sind sehr ähnlich und bieten keine Besonderheiten. In den 2,4,9-Triheteroadamantanen **1** ist jedes Heteroatom zugleich Teil eines 1,3,5-Triheteracyclohexanrings und eines Tetrahydropyran- bzw. Piperidinrings. Für die Diskussion der bevorzugten Konformation von Substituenten der Stickstoffatome müssen daher jeweils beide monocyclischen Ringsysteme zum Vergleich herangezogen werden.

Obschon die kristallographischen Punktlagen der Atome im 2,4,9-Dioxaazaadamantan **1b** (außer C4 und C41) um die pseudo-dreizählige Molekülachse (C4—C41) rotationsfehlgeordnet sind, gelang es, zwischen der axialen und äquatorialen Stellung des *N*-Protons am 1,3,5-Dioxaazacyclohexanring, also **a-1b** und **e-1b**, zu unterscheiden. Demzufolge steht das *N*-Proton axial am 1,3,5-Triheteracyclohexanring und daher äquatorial am Piperidinring. Die Bevorzugung der

Tab. 1. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen der 2,4,9-Triheteraadamantane **1a**, **b** und **d**

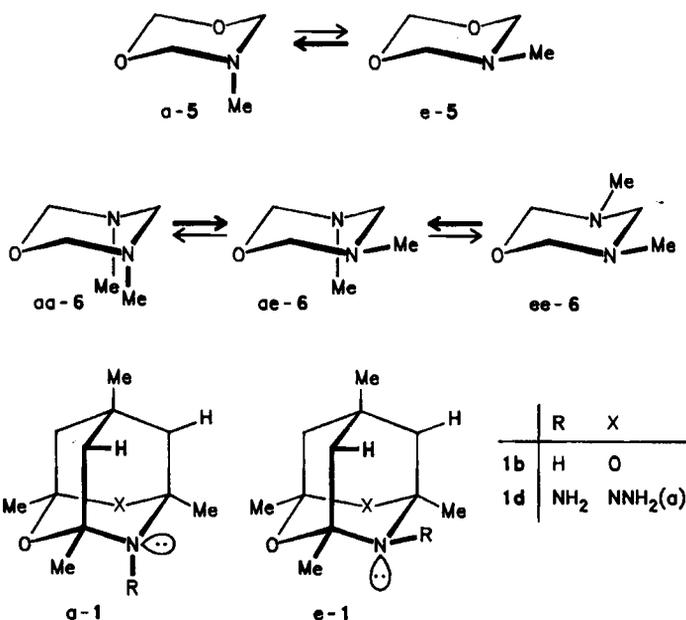
Verbindung	1a	1b	1d
Kristallklasse	rhomboedrisch		monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (148)		$P2_1/c$ (14)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	829.5(3)		1100.6(4) 1241.9(5) 880.6(4)
α (°)	86.05(3)		
β (°) (Standardabweichungen)			91.64(3)
Moleküle/Elementarzelle	2		4
$d_{\text{(ber.)}}$ [Mg m^{-3}]	1.161	1.156	1.249

Tab. 2. Ortsparameter ($\times 10^4$) (Standardabweichungen) der 2,4,9-Triheteraadamantane **1a**, **b** und **d**

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
<u>1a</u>				<u>1d</u>			
C(1)	4801(2)	3215(2)	2407(2)	C(1)	1661(2)	8599(2)	2534(3)
O(2)	4020(2)	4813(2)	2459(2)	O(2)	1466(1)	9027(1)	1014(2)
C(3)	3851(3)	2222(3)	1397(3)	C(3)	2262(2)	9935(2)	711(3)
C(4)	2130(2)	2130(2)	2130(2)	N(4)	3551(2)	9628(1)	874(2)
C(11)	6528(3)	3374(5)	1771(5)	C(5)	3784(2)	9120(2)	2402(2)
C(41)	1131(3)	1131(3)	1131(3)	C(6)	3575(2)	9998(2)	3584(3)
				C(7)	2278(2)	10426(2)	3485(3)
<u>1b</u>				C(8)	1435(2)	9473(2)	3699(3)
c(1)	4814(2)	3226(2)	2420(2)	N(9)	2925(2)	8224(2)	2724(2)
x(2) a)	4039(2)	4830(2)	2456(2)	C(10)	2036(2)	10825(2)	1858(3)
C(3)	3863(3)	2233(3)	1405(3)	C(11)	764(2)	7684(2)	2687(3)
C(4)	2140(2)	2140(2)	2140(2)	C(31)	1903(2)	10300(2)	-871(3)
C(11)	6535(3)	3380(5)	1760(5)	N(41)	3925(2)	8991(2)	-406(3)
C(41)	1139(2)	1139(2)	1139(2)	C(51)	5084(2)	8722(2)	2578(3)
1/3 H(21)	4637(58)	5476(57)	3279(54)	C(71)	2075(2)	11312(2)	4650(3)
				N(91)	3188(2)	7320(2)	1741(3)
				H(411)	4641(21)	9154(18)	-627(24)
				H(412)	3920(23)	8312(21)	-131(27)
				H(911)	3129(23)	6759(21)	2308(28)
				H(912)	2669(24)	7295(21)	858(32)
a) $x = 1/3 (N + 2 O)$							

Konformation **a-1b** steht in Einklang mit der höheren Stabilität der Piperidin-Konformation mit äquatorialem *N*-Proton und des Konformeren des 1,3,5-Dioxaazacyclohexans **5** mit axialer *N*-Methylgruppe (**a-5**)^{4b)}. Das weist auf die gleichen Effekte als Ursachen hin, die auch die Konformation der Monocyclen bestimmen:

Der verallgemeinerte anomere Effekt und ungünstige *syn*-axiale 1,3-Wechselwirkungen.



Im Kristall des 2,4,9-Oxadiazadadamantans **1d** stehen beide *N*-Aminogruppen axial am 1,3,5-Oxadiazacyclohexanring (\rightarrow a-**1d**). Das 1,3,5-Oxadiazacyclohexan **6** bevorzugt dagegen die Konformation ae-6 mit einer axialen und einer äquatorialen Methylgruppe⁴. Die ungünstigen *syn*-axialen 1,3-Wechselwirkungen in der entsprechenden Konformation e-**1d** geben hier aber den Ausschlag zugunsten von a-**1d**.

Die Ringstickstoffatome von **1d** (N4 und N9) sind nicht äquivalent und liegen mit denen der primären Aminogruppen (N41 und N91) nahezu in einer Ebene. Die maximale Auslenkung eines Stickstoffatoms aus der ausgleichenden Ebene beträgt nur 0.4 pm. Die NN-Bindungen (N4–N41 und N9–N91) zeigen etwas „nach außen“ und schließen einen Winkel von 17.6° ein. Der Abstand der beiden Aminogruppen (N41···N91) = 294.0 pm) ist daher wesentlich größer als der der Ringstickstoffatome (N4···N9 = 249.7 pm). Dieser wiederum übertrifft die beiden anderen Heteroatomabstände (O2···N4 = 241.7, O2···N9 = 238.9 pm). Zwar zeigt die NH-Bindung N41–H412 ungefähr auf das Stickstoffatom der anderen Aminogruppe (N91), doch ist der Abstand N91···H412 mit 226.5 pm viel zu lang, und das einsame Elektronenpaar an N91 steht nicht in der richtigen Richtung für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke¹³. Aus Abb. 1 läßt sich vielmehr ersehen, daß die Geometrie der „rechten Hälfte“ von **1d** im wesentlichen durch das Bestreben beider *N,N*-Dialkylhydrazingruppen geprägt wird, eine Konformation mit einem Interorbitalwinkel von ca. 90° einzunehmen¹⁴.

Von Adamantan (**3a**) kennt man eine kubische Hochtemperatur-Modifikation⁸⁾ und eine tetragonale Tieftemperatur-Ordnungsphase⁹⁾. In beiden Strukturen bilden die Moleküle im wesentlichen eine kubisch dichte fcc-Kugelpackung^{*}), das heißt, jedes Molekül ist von zwölf anderen im Abstand von 640–670 pm umgeben. Die Packung ist für Moleküle der Symmetrie T_d-43m nicht besonders günstig. Deshalb bilden die Heteraadamantane Urotropin (**3b**)¹⁰⁾, **3c**¹¹⁾, **4a** und **b**¹²⁾ kubisch raumzentrierte bcc-Strukturen^{*}) oder leiten sich davon ab. Das für die Molekülpackung entscheidende Merkmal ist bei dieser Anordnung die Orientierung der Brückenkopfatome, Stickstoff, Phosphor, Silicium bzw. deren Substituenten in Richtung auf die Zentren von Sechsringen der Nachbarmoleküle. Das gilt auch für die Struktur von **4a**, in der das freie Elektronenpaar jedes Phosphoratoms auf das Zentrum eines Trisilatriphosphacyclohexanrings gerichtet ist.

Anders ist es bei den hier untersuchten, partiell heterasubstituierten Adamantanen **1a**, **b** und **d**. Zwar ist die Molekülpackung in der rhomboedrischen Struktur von **1a** und **b** vom bcc-Typ ($c/a \approx 1.22$) mit mittleren Abständen von 720 pm zu den acht nächsten Molekülzentren, jedoch ist die gegenseitige Orientierung der Moleküle verschieden. In den Strukturen von **1a** und **b** stehen sich nämlich längs der trigonalen c -Achse abwechselnd zwei Methylgruppen bzw. zwei 1,3,5-Triheteracyclohexanringe gegenüber (Abb. 2).

Die hier geschilderten Ergebnisse lassen Versuche zur direkten und indirekten Verknüpfung der N -Aminogruppen von **1d** und **e** aussichtsreich erscheinen.

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

Röntgenstrukturanalyse¹⁵⁾

Tab. 3. Experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturbestimmungen der 2,4,9-Triheteraadamantane **1a**, **b** und **d**

Verbindung	1a	1b	1d
Summenformel	$C_{11}H_{18}O_3$	$C_{11}H_{19}NO_2$	$C_{11}H_{22}N_4O$
Kristallgröße [mm]	0.3x0.3x0.25	0.25x0.3x0.15	0.4x1.0x0.15
Anzahl gemessener Intensitäten	786	881	2767
Anzahl beobachteter Reflexe ($F > 3\sigma(F)$)	473	604	1818
Anzahl der Reflexe, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten	*)	119	424
$R_{(aniso)}$	0.039	0.060	0.064
*) isostrukturell zu 1b			

*) fcc = face-centred cubic, bcc = body-centred cubic.

Von farblosen, transparenten Kristallen wurden Gitterkonstanten und Orientierungsmatrix auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Messung der Intensitäten: Omega-Abtastung, Breite = 1°; Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator; Θ_{\max} = 27.5°.

Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL¹⁶⁾ auf einer Rechenanlage Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen der in Tab. 3 angegebenen Anzahl der Strukturaktoren und damit die Atompositionen der Moleküle festlegen. Die Verfeinerungen der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führten zu den aufgeführten R-Werten (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem *U* bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 85963-54-8 / 1b: 85963-57-1 / 1d: 105122-57-4

- ¹⁾ H. Quast und C.-P. Berneth, Chem. Ber. **116**, 1345 (1983).
- ²⁾ Vgl. W. R. McBride, W. G. Finnegan und R. A. Henry, J. Org. Chem. **22**, 152 (1957); E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1967; E. Schmitz, Adv. Heterocycl. Chem. **24**, 63 (1979); T. Fuchigami, T. Iwaoka, T. Nonaka und T. Sekine, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2040 (1980); H. Quast und B. Müller, Chem. Ber. **116**, 3931 (1983); T. Shono, Tetrahedron **40**, 811 (1984).
- ³⁾ Vgl. H. Stetter, D. Theisen und G. J. Steffens, Chem. Ber. **103**, 200 (1970); H. Stetter und J. Bremen, ebenda **106**, 2523 (1973); J. Navech, R. Kraemer und J.-P. Majoral, Tetrahedron Lett. **22**, 1449 (1981); G. R. Weisman, V. Johnson und R. E. Fiala, ebenda **21**, 3635 (1980).
- ⁴⁾ ^{4a)} A. R. Katritzky, R. C. Patel und F. G. Riddell, Angew. Chem. **93**, 567 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 521 (1981); F. G. Riddell, The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds, 1. Aufl., Academic Press, New York 1980; Heterocyclen, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart 1982. — ^{4b)} T. A. Crabb und A. R. Katritzky, Adv. Heterocycl. Chem. **36**, 1 (1984).
- ⁵⁾ R. W. Alder und R. B. Sessions in The Chemistry of Functional Groups, Suppl. F, The Chemistry of Amino, Nitroso, and Nitro Compounds and Their Derivatives (Hrsg. S. Patai), 1. Aufl., S. 763, Wiley-Interscience, New York 1982.
- ⁶⁾ F. G. Riddell und D. A. R. Williams, Tetrahedron Lett. **1971**, 2072; F. G. Riddell und J. M. Lehn, J. Chem. Soc. B **1968**, 1224.
- ⁷⁾ ^{7a)} B. P. Biryukov, B. V. Unkovskii, A. N. Kornilov, A. I. Kuznetsov und O. T. Burdelev, Zh. Strukt. Khim. **13**, 748 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 169894v (1972)]. — ^{7b)} J. Pickardt und N. Rautenberg, Z. Naturforsch., Teil B **41**, 409 (1986).
- ⁸⁾ P. A. Reynolds, Acta Crystallogr. Sect. A **34**, 242 (1978), und dort zitierte Literatur.
- ⁹⁾ S.-S. Chang und E. F. Westrum jr., J. Phys. Chem. **64**, 1547 (1960).
- ¹⁰⁾ L. N. Becka und D. W. J. Cruickshank, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **273**, 435 (1963); A. F. Andresen, Acta Crystallogr. **10**, 107 (1957).
- ¹¹⁾ E. W. Krahé, R. Mattes, K.-F. Tebbe, H. G. von Schnering und G. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 74 (1972).
- ¹²⁾ W. Hönle und H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 91 (1978).
- ¹³⁾ H. S. Aaron, Top. Stereochem. **11**, 1 (1980); H. Möllendal, J. Mol. Struct. **97**, 303 (1983).
- ¹⁴⁾ Konformation von Hydrazinen: Y. Shao in The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups (Hrsg. S. Patai), 1. Aufl., Teil 2, S. 1017, Wiley-Interscience, New York 1975; S. F. Nelsen in Molecular Structure and Energetics, Bd. 3, Studies of Organic Molecules (Hrsg. J. F. Liebman und A. Greenberg), 1. Aufl., S. 1, VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, USA 1986.
- ¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50362, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁶⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen 1985.

[169/86]