

wurde er korrespondierendes Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, 1956 Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher, Leopoldina, 1961 Foreign Honorary Member der American Academy of Arts and Sciences in Boston. 1959 wurde ihm die Würde eines Dr. med. h.c. durch die Universität Kiel und die eines Dr. rer. nat. h.c. durch die Universität Heidelberg verliehen. Im Jahr 1960 ehrte ihn die Universität Bologna durch die Verleihung der CIAMICIAN-Medaille, und die Société de Chimie Belge verlieh ihm die CHRISMER-PEN-Medaille. 1962 erhielt er den MARCEL-BENOIST-Preis, 1963 den LUDWIG-SCHUNK-Preis der Universität Giessen.

Das reiche und erstaunlich vielfältige Werk von WERNER KUHN ist aus einem starken Bedürfnis entstanden, die Naturvorgänge um uns und in uns zu ergründen, und aus dem Bewusstsein, dass dieses Ziel nur durch sehr detaillierte Einzeluntersuchungen erreicht werden kann; WERNER KUHN hat dabei stets die Einheit neben der Mannigfaltigkeit gesehen. Besonders deutlich hat er in seiner Rektoratsrede auf das Wesen spezieller und allgemeiner Forschung hingewiesen und am Beispiel des Problems der Gestalt von Makromolekeln gezeigt, wie einerseits zur Lösung eines sehr speziellen Problems Beiträge aus ganz bestimmten Spezialgebieten verschiedenster Fachbereiche herbeigezogen werden müssen, wie aber andererseits die Lösung spezieller Probleme auf einem Teilgebiet zur Erreichung allgemeiner Ziele verschiedenster Wissenschaftsbereiche entscheidend sein kann. Zur Lösung des betrachteten Problems der Gestalt von Makromolekeln mussten Beiträge aus zum Teil jungen Spezialgebieten der Mathematik, der theoretischen und der experimentellen Physik, der organischen und der physikalischen Chemie, der Physiologie und Medizin herangezogen werden. Die gewonnenen speziellen Forschungsergebnisse haben alle biologischen Wissenschaften entscheidend beeinflusst, da der grösste Teil der Lebensfunktionen von den Makromolekeln getragen wird. An diesem Beispiel hat WERNER KUHN deutlich gemacht, wie sich auf gewissen Gebieten eine Synthese der speziellen Wissenschaften vollzieht und wie «in solcher Art auf einem Spezialgebiet bestimmte Vorstellungen entwickelt und gefestigt werden und diese Vorstellungen zusammen mit dem, was auf allen anderen Wissensgebieten vor sich geht, zur langsamen Wandlung unserer Lebensbedingungen und unserer gesamten Vorstellungswelt beitragen».

HANS KUHN

## 77. Die Konformation des Bicyclo[3.3.1]nonan-Systems.

### I. Strukturanalyse des 3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-hydrobromids

von M. Dobler und J. D. Dunitz

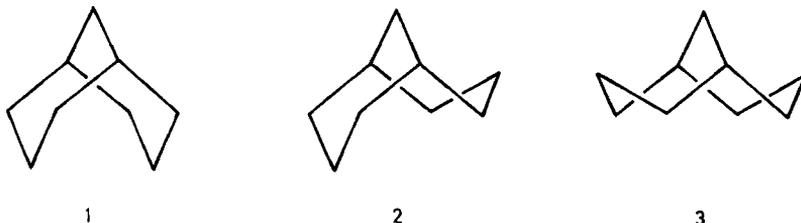
(18. I. 64)

Für die Konformation des Bicyclo[3.3.1]nonans ergeben sich prinzipiell drei Möglichkeiten: 1. Sessel-Sessel; 2. Sessel-Wanne; 3. Wanne-Wanne.

Die Aufmerksamkeit wurde erstmals 1956 von DE LA MARE *et al.* [1]<sup>1)</sup> auf dieses Problem gelenkt. Für den isolierten Cyclohexanring ist die Sesselform bevorzugt, beim Bicyclo[3.3.1]nonan-System jedoch führt die ideale Sessel-Sessel-Konformation

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 704.

offensichtlich zu energetisch ungünstigen Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen Atomen. Bei Annahme idealer Tetraedervalenzwinkel und normaler Bindungslängen beträgt nämlich der Abstand zwischen den *endo*-Wasserstoffatomen in 3- und 7-Stellung nur 1,2 Å, was DE LA MARE *et al.* [1] dazu bewogen hat, die Sessel-Wanne-Konformation vorzuziehen, welche in der Folge von anderen Autoren [2] mit Vorbehalt übernommen wurde. Immerhin müsste die Sessel-Wanne-Konformation gespannt sein, denn sie weist nicht nur ekliptische partielle Konformationen, sondern



auch eine energetisch ungünstige «flagpole»-Wechselwirkung auf, die wegen der Starrheit des Kohlenstoffgerüsts nicht durch Verdrehungen vermieden werden kann, wie dies bei einem isolierten Ring in Wanne-Konformation möglich wäre. Die Wanne-Wanne-Konformation als dritte Möglichkeit besitzt im Gegensatz zur Sessel-Wanne-Konformation Torsionsfreiheitsgrade, die die zwei «flagpole»-Wechselwirkungen mildern könnten. Diese Konformation kann deshalb auch nicht als *a priori* ausgeschlossen gelten. HALL [3] hat darauf hingewiesen, dass sich Derivate dieses Systems nicht polymerisieren lassen. Zur Erklärung dieser Tatsache hat er die Annahme einer stabilen Sessel-Sessel-Konformation vorgeschlagen.

Um Klarheit über die Konformation dieses Systems zu erhalten, haben wir die Kristallstruktur einer Bicyclo[3.3.1]nonan-Verbindung mittels RÖNTGEN-Strukturanalyse bestimmt<sup>2)</sup>. Wir haben zunächst Orientierungsanalysen am Hydrobromid und am Hydrochlorid des 3-Azabicyclo[3.3.1]nonans durchgeführt, wobei sich das Hydrobromid als für eine Strukturanalyse geeigneter erwies. Diese Analyse zeigt nun, dass das Kation, wenigstens in dieser Verbindung, in einer durch Valenzwinkelspreizungen leicht verzerrten Sessel-Sessel-Konformation vorliegt.

**1. Kristallographische Daten.** – a) 3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-hydrobromid,  $C_8H_{15}N$ , HBr. Weisse, prismenförmige Kristalle, tetragonal;  $a = b = 14,01$ ,  $c = 9,43$  Å,  $U = 1849$  Å<sup>3</sup>,  $D_m = 1,462$ ,  $D_x = 1,48$ ,  $Z = 8$ ; Raumgruppe Nr. 114,  $P\bar{4}_2 1 c$ .

b) 3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-hydrochlorid,  $C_8H_{15}N$ , HCl. Dünne, plättchenförmige Kristalle, monoklin;  $a = 8,30$ ,  $b = 9,68$ ,  $c = 11,51$  Å,  $\beta = 93^\circ 38' \pm 10'$ ,  $U = 923$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1,163$ ,  $Z = 4$ ; mögliche Raumgruppen: Nr. 5,  $C_2$ ; Nr. 8,  $Cm$ ; Nr. 12,  $C_2/m$ .

Alle Zellkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme aus den reziproken Abständen auf Nullschicht-Präzessionsaufnahmen ( $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) = 1,542 Å) bestimmt. Die Genauigkeit liegt bei 0,03%; allerdings müssen noch etwa 0,1% für apparative Ungenauigkeiten eingesetzt werden.

<sup>2)</sup> Unsere Aufmerksamkeit wurde durch Herrn Prof. J. L. LEONARD auf dieses Problem gelenkt. Er hat uns auch sämtliche hier erwähnten Verbindungen zur Verfügung gestellt. Für seine Vorschläge und Mithilfe danken wir ihm herzlich.

**2. Intensitätsmessungen.** – Die eigentliche Strukturanalyse wurde mit photographisch bestimmten Intensitäten durchgeführt. Für die Verfeinerung standen dann noch Intensitätswerte, die mit einem mittlerweile installierten ARNDT-PHILLIPS-Diffractometer gemessen wurden, zur Verfügung.

*2.1. Photographische Intensitäten.* Es wurden ausschliesslich Präzessionsaufnahmen mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) verwendet. Durch die Wahl verschiedener Belichtungszeiten im Verhältnis 16:4:1 konnte ein Intensitätsbereich von 1000:1 erfasst werden. Neben den Netzebenen  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ ,  $h3l$  und  $h4l$  wurden noch 5 Netzebenen parallel zu  $hhl$  aufgenommen. Die Intensitäten wurden auf dem «Double Beam Recording Microdensitometer» der Firma JOYCE, LOEBL & Co. gemessen, wobei die maximale optische Dichte gleich der Intensität gesetzt wurde. Beobachtet wurden die Intensitäten von 342 Reflexen, woraus 205 symmetrie-unabhängige Reflexe resultierten. Davon waren 106 auf einer, 68 auf zwei, 24 auf drei und 7 auf vier Netzebenen zu beobachten. Durch Anwendung der LORENTZ- und Polarisations-Faktoren wurden die relativen  $F^2$ -Werte erhalten, die dann auf gleichen Maßstab gebracht wurden. Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht.

*2.2. Intensitäten mit dem Diffractometer.* Dieses Instrument wurde von ARNDT & PHILLIPS [4] entwickelt. Im Prinzip handelt es sich um eine für Äquiinklinationstechnik eingerichtete, automatisch gesteuerte WEISSENBERG-Kamera. Die Intensitäten werden wahlweise durch Szintillations- oder Proportionalzähler gemessen und digital in IBM-Code auf Karten gelocht. Ein Programm<sup>3)</sup> für die elektronische Rechenanlage IBM 1620 erlaubt die direkte Auswertung dieser Karten. Dabei werden verschiedene statistische Tests durchgeführt und Korrekturen für LORENTZ- und Polarisations-Effekte angebracht. Aufgenommen wurden die Netzebenen  $hk0$  bis  $hk9$  mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ). Der ausgemessene Bereich des reziproken Raumes erstreckt sich bis zu  $\sin \theta/\lambda = 0,53$ . Beobachtet wurden die Intensitäten von 1950 Reflexen, entsprechend 727 Symmetrie-unabhängigen Reflexen. Davon hatten 373 Reflexe gemessene Intensitäten, die grösser waren als deren doppelte Standardabweichungen, 145 lagen zwischen 1 und 2 Standardabweichungen und die Intensitäten von 208 Reflexen waren kleiner als die berechneten Standardabweichungen. Die effektive Messzeit für die nahezu 2000 Reflexe betrug etwa 40 Stunden. Um einen Vergleich dieser Messungen (D) mit den photographisch bestimmten  $F$ -Werten zu erhalten, wurde folgende Rechnung durchgeführt:

$$R = \frac{\sum | (F_{\text{phot.}} - F_D) |}{\sum | F_{\text{phot.}} |} \quad \text{Für die 205 auch photographisch bestimmten } F\text{-Werte wurde } R = 0,075.$$

*Beobachtete und berechnete F-Werte*

Erste zwei Kolonnen:  $F$ -Werte des Diffractometers, Reflexe mit Intensitäten zwischen 1 und 2 Standardabweichungen sind mit einem Stern versehen.

Zweite Kolonnen:  $F$ -Werte, photographisch bestimmt.

Alle  $F$ -Werte sind 100mal absolut.

**3. Strukturanalyse.** – Zur Bestimmung der Struktur wurde vorerst eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese<sup>4)</sup> berechnet. Die Interpretation dieser Vektordarstellung ergab Koordinaten für das Schweratom Brom ( $x = 0,1920$ ,  $y = 0,0190$ ,  $z = 0,1660$ ). Als unerwünschte Erschwerung musste dabei die nahe Null liegende  $y$ -Koordinate gewertet werden, denn bei Verwendung der für das Brom-Atom berechneten Phasenwinkel mit den beobachteten Amplituden der ganzen Molekel entsteht eine gewisse Tendenz, die Symmetrie der höher-symmetrischen Raumgruppe  $P4_2/nmc (D_{4h}^{16})$  anzunähern. Der konventionelle  $R$ -Faktor für die Brom-Lagen allein betrug 24,2%. Der dabei angenommene Temperaturfaktor von  $B = 6 \text{ \AA}^2$  liess sich durch eine WILSON-Statistik [5] verifizieren. Die mit den Brom-Phasen gerechnete

<sup>3)</sup> H. P. WEBER & M. DOBLER, unveröffentlichte Arbeit.

<sup>4)</sup> Die Berechnung der PATTERSON-Synthese sowie der ersten dreidimensionalen FOURIER-Synthese erfolgte auf der ERMETH mit einem Programm von P. J. HUBER.



erste dreidimensionale FOURIER-Synthese konnte nicht direkt interpretiert werden. Es waren sehr viele Maxima vorhanden und mit einiger Sicherheit konnte auf Grund von chemischen Überlegungen nur das N-Atom lokalisiert werden. Für jede mögliche Konformation der Molekel liessen sich mehrere ungefähr gleich gute Modelle ableiten. Die kugelige Form der Molekel konnte zudem keinen Anhaltspunkt bieten, von dem aus der Rest der Molekel hätte erkannt werden können. Diese Unmöglichkeit der sofortigen Interpretation musste dazu führen, die verschiedenen Modelle durchzurechnen. Wir waren erst nach Inbetriebnahme unserer eigenen Rechenanlage IBM 1620 in der Lage, diese Rechnungen auszuführen. Insgesamt wurden 8 Modelle durchgerechnet, die alle entweder Sessel-Wanne oder Wanne-Wanne-Konformation besaßen und auf dem Stickstoffatom verankert waren. Die *R*-Faktoren dieser Modelle schwankten zwischen 21% und 30%, und keines konnte deshalb als annähernd richtig betrachtet werden. Es wurde deshalb versucht, aus den für diese Modelle berechneten FOURIER-Synthesen gemeinsame Merkmale herauszulesen. Dabei fiel auf, dass eine Sequenz von fünf Maxima in der Ebene  $z = 108/360$  immer wieder auftauchte, ob dort Atome eingegeben wurden oder nicht. Diese Sequenz liess sich nur durch die Annahme eines Sessel-Sessel-Modells erklären. Dieses Modell ergab sofort einen *R*-Faktor von 16,4%, und die entsprechende dreidimensionale FOURIER-Synthese zeigte keine andern Maxima mehr. Fig. 1 zeigt drei Schnitte der ersten dreidimensionalen FOURIER-Synthese mit den Brom-Phasen im Vergleich zu den entsprechenden Schnitten der abschliessenden FOURIER-Synthese.

**4. Verfeinerung.** – 4.1. *Verfeinerung mit den photographischen Daten.* Eine Reihe von fünf Differenzsynthesen mit dazugehöriger Strukturfaktorrechnung ergab eine Verbesserung des *R*-Faktors von 16,4% auf 9,4%. Durch eine abschliessend ausgeführte Differentialsynthese wurde dann ein *R*-Faktor von 8,9% erreicht.

4.2. *Verfeinerung mit den Daten des Diffractometers.* Die vergleichsweise mit dem Diffractometer bestimmten *F*-Werte ergaben mit den Schlusskoordinaten aus der obigen Verfeinerung einen *R*-Faktor von 12,2%. Die Koordinaten eines jeden Atoms wurden einzeln mit Differentialsynthesen bis zum praktischen Stillstand verfeinert. Dafür waren 3 bis 5 Zyklen pro Atom erforderlich. Auf einer am Schluss gerechneten Differenzsynthese waren kaum noch Gradienten für die Verschiebung von Atomen festzustellen. Für fast alle Wasserstoffatome konnten Maxima beobachtet werden, deren Höhe jedoch für die Mehrzahl unter der berechneten Standardabweichung der Elektronendichte lag. In die abschliessende Strukturfaktorrechnung wurden deshalb berechnete Wasserstofflagen eingeschlossen, die auf Grund gewisser Annahmen ( $C_{2v}$ -Symmetrie, Bindungslängen von 1,1 Å und Bindungswinkeln von  $104^\circ$ <sup>5)</sup>) bestimmt

Tabelle 1. 3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-HBr, Koordinaten am Schluss der Verfeinerung

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
Br	0,3103	0,5142	0,3349	5,25	C(4)	0,5314	0,2660	0,0885	4,25
N	0,4544	0,3392	0,2998	4,25	C(5)	0,4543	0,1855	0,0867	6,25
C(1)	0,4849	0,3531	0,1555	4,25	C(6)	0,5347	0,1315	0,3248	4,75
C(2)	0,3948	0,2491	0,3143	4,25	C(7)	0,6232	0,2339	0,1587	4,75
C(3)	0,4419	0,1662	0,2485	4,75	C(8)	0,6191	0,2000	0,3021	4,25

<sup>5)</sup> Der Winkel von  $104^\circ$  wird entsprechend zu dem in den mittleren Ringverbindungen auftretenden vergrösserten Kohlenstoffbindungswinkel verwendet.

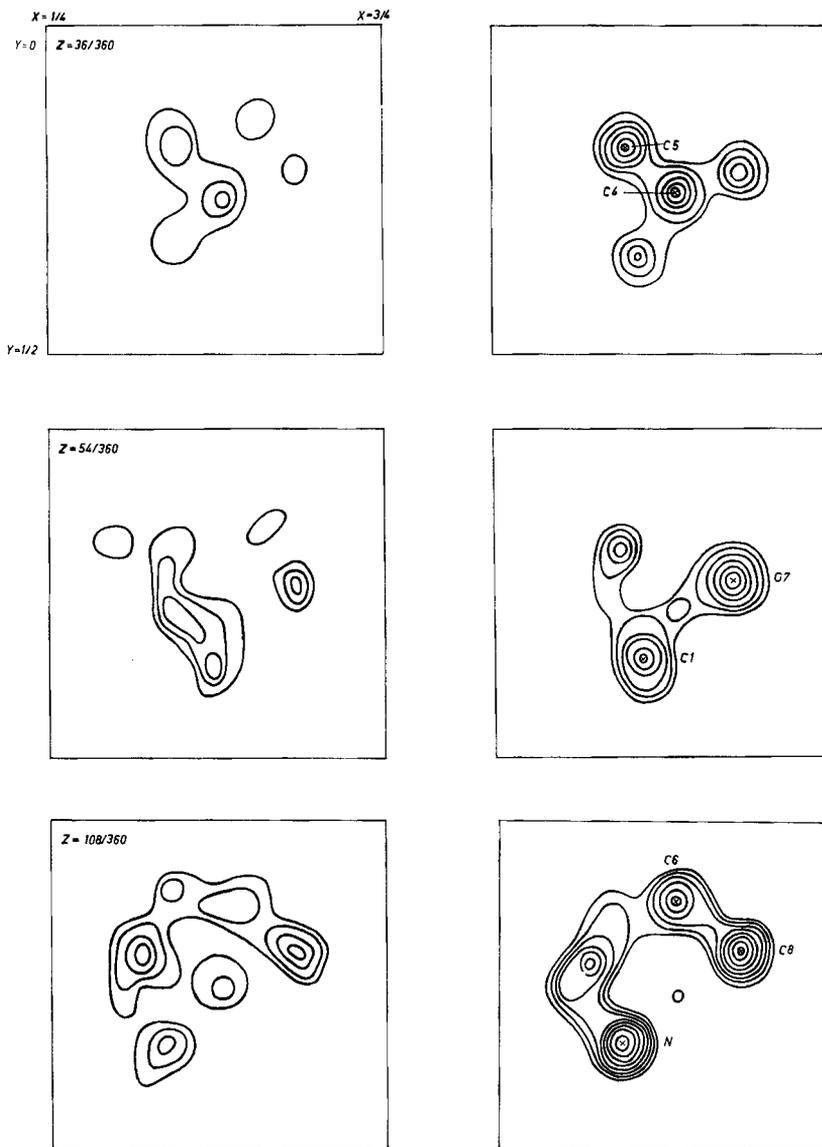


Fig. 1. FOURIER-Synthesen

Links: Drei verschiedene Schnitte der FOURIER-Synthese mit den Br-Phasen.

Rechts: Die entsprechenden Schnitte aus der abschliessenden FOURIER-Synthese.

Konturen beginnend mit  $1 e/\text{\AA}^3$ , Äquidistanz =  $0,5 e/\text{\AA}^3$

wurden. Der erhaltene  $R$ -Faktor betrug 8,1%. Die in den Tabellen zusammengestellten Resultate beziehen sich auf die mit den Diffractometer-Daten durchgeführte Verfeinerung, da diese Koordinaten kleinere Standardabweichungen aufweisen als die Koordinaten aus der vorhergehenden Verfeinerung.

Tabelle 2. Koordinaten der berechneten Wasserstoffatome  
 $C_{2v}$ -Symmetrie, Bindungslänge C–H = 1,1 Å, Bindungswinkel H–C–H = 104°; Alle  $B = 6 \text{ \AA}^2$

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
H(N)	0,4139	0,4016	0,3372	H(C <sub>5</sub> )	0,3876	0,2074	0,0345
	0,5165	0,3362	0,3711		0,4769	0,1219	0,0271
H(C <sub>1</sub> )	0,5344	0,4140	0,1503	H(C <sub>6</sub> )	0,5211	0,1223	0,4389
	0,4237	0,3758	0,0905		0,5538	0,0594	0,2881
H(C <sub>2</sub> )	0,3238	0,2600	0,2673	H(C <sub>7</sub> )	0,6747	0,2931	0,1538
	0,3798	0,2345	0,4268		0,6557	0,1780	0,0925
H(C <sub>3</sub> )	0,3900	0,1070	0,2500	H(C <sub>8</sub> )	0,6144	0,2605	0,3762
H(C <sub>4</sub> )	0,5470	0,2810	-0,0200		0,6866	0,1647	0,3308

Tabelle 3. 3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-HBr, Bindungslängen und Bindungswinkel

N–Br(1)	3,19 Å	Br(1)–N	–Br(2)	94°
N–Br(2)	3,49 Å	C(1)–N	–C(2)	111°
N–C(1)	1,44 Å	N–C(2)–C(3)		112°
N–C(2)	1,52 Å	N–C(1)–C(4)		114°
C(1)–C(4)	1,52 Å	C(2)–C(3)–C(6)		115°
C(2)–C(3)	1,47 Å	C(1)–C(4)–C(7)		115°
C(4)–C(7)	1,51 Å	C(3)–C(6)–C(8)		112°
C(3)–C(6)	1,56 Å	C(4)–C(7)–C(8)		118°
C(7)–C(8)	1,43 Å	C(6)–C(8)–C(7)		112°
C(6)–C(8)	1,54 Å	C(4)–C(5)–C(3)		101°
C(3)–C(5)	1,56 Å	C(1)–C(4)–C(5)		107°
C(4)–C(5)	1,56 Å	C(2)–C(3)–C(5)		109°
C(8)–N	3,02 Å	C(7)–C(4)–C(5)		112°
		C(6)–C(3)–C(5)		114°

Br(1) bei  $x y z$ ; Br(2) bei  $\bar{y} x \bar{z}$ .

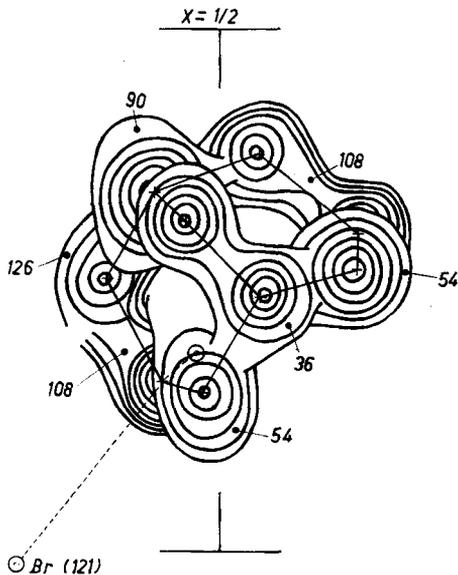


Fig. 2. Abschliessende dreidimensionale FOURIER-Synthese

Die angeschriebenen Zahlen bezeichnen den Wert der  $z$ -Koordinate in 360stel.

Konturen eingezeichnet beginnend mit  $1 e/\text{\AA}^3$ ,  
 Äquidistanz =  $0,5 e/\text{\AA}^3$

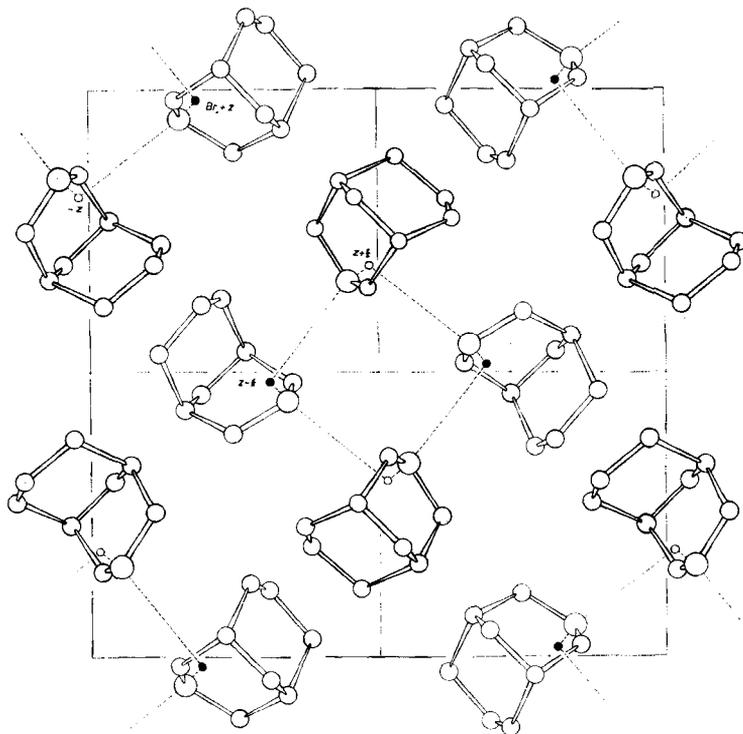


Fig. 3. *Packung der Molekeln in der Einheitszelle*  
Eingezeichnet ist eine Einheitszelle in der Projektion entlang der *c*-Achse

**5. Resultate.** – Da die Molekeln im Kristallverband relativ starke thermische Bewegungen ausführen, durfte keine sehr genaue Analyse erwartet werden. Die Untersuchung betraf jedoch vorwiegend die Konformation der Molekel. Der kleine *R*-Faktor von 8% sollte nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Genauigkeit der Atomkoordinaten nicht sehr gross ist. Die nach COCHRAN [6] anhand der letzten Differenzsynthese bestimmten Standardabweichungen liegen für die Elektronendichte bei etwa  $0,25 e/\text{\AA}^3$ , für die Atomlagen bei etwa  $0,03 \text{ \AA}$  und für die Bindungslängen bei etwa  $0,04 \text{ \AA}$ . Die geschätzten Standardabweichungen der Bindungswinkel betragen etwa  $2^\circ$ . Fig. 2 zeigt die letzte dreidimensionale FOURIER-Synthese mit der eingezeichneten Molekel, und Fig. 3 die Packung der Molekeln in der tetragonalen Einheitszelle. Die intermolekularen Abstände halten sich in normalem Rahmen; der kleinste Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen beträgt  $3,8 \text{ \AA}$ , derjenige zwischen den zwei nächsten Wasserstoffatomen etwa  $2,9 \text{ \AA}$ . Die Geometrie der Molekel ist aus Fig. 4 ersichtlich.

**6. Diskussion.** – Die röntgenkristallographischen Untersuchungen der mittleren Ringe [7] haben gezeigt, dass bei diesen Verbindungen abstossende Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen transannularen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen durch Spreizungen der Valenzwinkel vermieden oder wenigstens gemildert werden.

Unsere Resultate (siehe Fig. 4 und Tab. 3) zeigen nun, dass auch im Bicyclo[3.3.1]-nonan-System eine solche Spreizung vorliegt. Diese ist trotz der relativ ungenauen Koordinaten signifikant, denn das Mittel der sechs Bindungswinkel, deren Spreizung den Abstand der Atome N und C(8) vergrößert, beträgt  $114,3^\circ$ . Dieser Abstand wird von etwa  $2,5 \text{ \AA}$  auf  $3 \text{ \AA}$  erweitert. Das Mittel der sieben restlichen Winkel dagegen

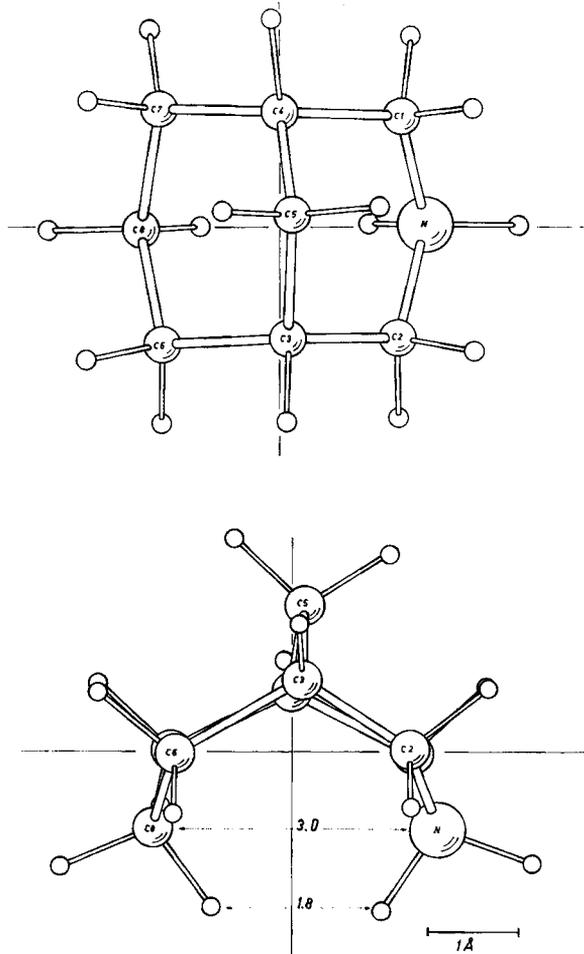


Fig. 4. Geometrie der Molekel, transformiert auf ein molekulares Achsensystem  
Die eingezeichneten Wasserstoffatome entsprechen berechneten Lagen

ergibt einen Wert von  $109,5^\circ$ . Weiter zeigt sich, dass der alicyclische Sechsring etwas stärker verzerrt ist als der heterocyclische, denn bei der Bildung des Mittels der betreffenden Bindungswinkel (unter Auslassung des Winkels am C(5)) erhält man für den ersteren  $113,6^\circ$  und für den zweiten Ring  $110,6^\circ$ . Eine Verdrehung des Ringgerüsts scheint hingegen nicht vorzuliegen. Für die Wasserstoffatome, deren Lagen unter

Annahme einer  $C_{2v}$ -Symmetrie der einzelnen Gerüstatome bestimmt wurden, erhält man einen Abstand von 1,8 Å zwischen den gegenüberliegenden *endo*-Atomen. Dieser Abstand ist ein unterer Grenzwert, da er einer abstossenden Kraft zwischen den Atomen entspricht, während die Valenzkräfte zur Beibehaltung der  $C_{2v}$ -Symmetrie beim Energieminimum Null sein müssen. Der berechnete H...H-Abstand muss deshalb durch Verzerrung der  $C_{2v}$ -Symmetrie etwas vergrössert werden.

Andere physikalische Methoden (pK-Messungen, Kernresonanzspektren) geben Hinweise, dass die Sessel-Sessel-Konformation auch in Lösung bevorzugt ist. Die Resultate dieser Untersuchungen werden Gegenstand des zweiten Teils dieser Arbeit sein.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

#### SUMMARY

The crystal structure of 3-azabicyclo[3.3.1]nonane hydrobromide has been established by analysis of three-dimensional X-ray diffraction data. The crystals are tetragonal,  $a = 14.01$  Å,  $c = 9.43$  Å,  $z = 8$ , space group  $P\bar{4}_2c$ . The organic cation has a chair-chair conformation in which the bond angles deviate somewhat from their ideal values, presumably because of steric repulsion between a pair of non-bonded hydrogen atoms.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. DE LA MARE, W. KLYNE, D. MILLEN, J. PRITCHARD & D. WATSON, *J. chem. Soc.* 1956, 1813.
  - [2] N. J. LEONARD & D. F. MORROW, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 371 (1958).
  - [3] H. K. HALL, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6412 (1958).
  - [4] U. W. ARNDT & D. C. PHILLIPS, *Acta crystallogr.* 14, 807 (1961); *Brit. J. appl. Physics* 10, 116 (1959).
  - [5] A. J. C. WILSON, *Nature* 150, 152 (1942).
  - [6] W. COCHRAN & H. LIPSON, *The Determination of Crystal Structures*, Vol. III (1953).
  - [7] J. D. DUNITZ & V. PRELOG, *Angew. Chem.* 72, 896 (1960); weitere Literaturreferenzen siehe dort.
-