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 anderseits 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>&</sup>lt;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 Kohlenstoffgerüstes 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<sub>8</sub>H<sub>15</sub>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, P42<sub>1</sub> c.

b) 3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>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, C2; Nr. 8, Cm; Nr. 12, C2/m.

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

<sup>&</sup>lt;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 Vor schläge 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 Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7107$  Å) verwendet. Durch die Wahl verschiedener Belichtungszeiten im Verhältnis 16:4:1 konnte ein Intensitätsbereich von 1000:1 erfasst werden. Neben den Netzebenen hol, 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 Lo-RENTZ- und Polarisations-Effekte angebracht. Aufgenommen wurden die Netzebenen hk0 bis hk9 mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7107$  Å). 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:

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

Bcobachtete und berechnete F-Werte

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

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  $P4_2/nmc$  ( $D_{44}^{15}$ ) anzunähern. Der konventionelle *R*-Faktor für die Brom-Lagen allein betrug 24,2%. Der dabei angenommene Temperaturfaktor von B = 6 Å<sup>2</sup> liess sich durch eine WILSON-Statistik [5] verifizieren. Die mit den Brom-Phasen gerechnete

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

<sup>&</sup>lt;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.

			6 1 6	1974	1293	6320	6139		0 2081	1449		
<b>.</b>			6 5 6	2918	3144	Z 163	2647	9	1 3265 2 2998	3857 2835	1447	3600 3108
1 K L Fo	FC FO	ت د 258ء2	6 I 9 6 Z D	1565*	1243	2750	2958		1848* 5 2795	1019	1724	1280
( C h	1252	4 12836 5 11829	6 2 1	704.6 2588	7221 2775	7469 3447	7513 3153	2	0 3730 Z 2829	4 148 3068	3792	3980
1 n 1 5409	5318 574 6232 586	5 5749 6 6786	624	2199	2211	5515	4706	9	0 1565+	1598		
1 0 3 14916 1 0 4 1083	15075 1344 1100	3 14369	6 2 6 6 2 7	1201+	895	1609	274 Z	5.00	2 2013 3 4229	1291 4387		
1 0 5 7120 1 0 6 1493	2187 218 1792	2338	6 3 C 6 1 2	2516	.2885	2758	2773	3 9	5 3066	2401		
1 6 8 567+ 1 0 9 1324	144 3 2539		6 3 4	1163* 6234	6809	6370	6674	9	2 1607* 4 2216	1041		
1 1 2 3201	7183 3566 321 5008 459	7 3023 6 4010	637	2136 1362* 3244	2377 655 3241			9 10	4 1933* 0 4026	1576	4136	1505
1 1 6 4466 1 1 8 609-	4807 494 991	1 4228	641	5912 3908	6151 4268	5285 3217	5391 4695	16 0	1 1353* 2 2005	1538		
2 10 11 3033 2 1 759 2 1 1 5590	3009 1714 1104 218	1561	647 643 644	3857	4281	3217	4451	10	6 3595 0 2470	1272		
5 8822	921 9087 792	8 8457	646 650	2402	2244 2718	2758	29%	10	1 3480 2 1945	1689 814	24.47	3667
2 0 6 854 2 0 7 4077	1091 4814 528	5 4825	651	5265 2398	6407 1980	5056	6062	10	3 3146 4 2093	3499		
1 1 943	705 13090 1160	5 13716	656	2575	574	0,45		10	6 1641 <b>*</b>	1678	2758	217
1 3 5641 1 4 5920	5867 574 5589 528	5 5240	657 658	1654*	1511 162	684.0	(0)1	10	1 568e 2 1742*	5832	5056	5110
1 6 1641 1 7 884*	2077	3,27	662	3201	4 355 5722	1217	3328 5127	10	4 1573* 5 168	1285	1909	2947
6 3184 9 751*	3248 275 1017	B 29/1	666	3903 1383*	+532 • 1630	4136	3523	10	7 1742*	2862		
2 7426	7866 712	8009 7178	7 0 2	7743	7787	7469	7399	10	6 6018 0 3287	3909	(ma)	4.171
6 5388 8 2525	6112 586 2521	0 5656	205	587B 1209*	6060 589	586	5715	10	1 3451 2 3282	3886		
2 19200	1954C 1967 2127 160	2 19764 9 1659	7 1 6	1231*	120	5285	5768	10	4 2453 5 1988	2327		
4 11688 5 1954	12c48 1126 1729	C 11587	7 2	5341 2647	5474 2657	5056	530%	19	6 2018 C 1467*	1769		
5 6 1436 7 1328 7 8 5692	1638 1638 1884 448	1 6.170	7 3	3493	3753 3651 2122	2183	3597	10	3 3662	1659		
9 854* 0 3610	612 3807 321	7 .4033	2 1 8 2 2 C	2051	1860 1765	1609	1611	10	0 1865*	2289 1271		
1 2 3113	13227 1217 3348 275 6067 448	9 13/3/ 8 30.91 1 6010	7 2 2	2728	2507	4136	2447 5007	10	1848*	1532		
4 2610 5 5244	2830 321 5432 551	7 2818 5 5711	1 2 4	1193* 2668	1380	2758	2200	10	6 2109 0 4390	1701	61,6	: 31°E
1 6 2880 1 7 3117 1 8 1222	3103 275 3367 275	8 2789 8 3257	726	1992 1928	2113 2013 1267			10	2 2609 4 2965	2055		
2 7 3121 2 1 6864	2995 321 7257 654	7 3799 9 6971	730	8251	8885 1776	7813	750L	10	2 1709	1141		
2 2 2753 2 3 12945	2775 218 13164 1160 2550 111	3 2005	7 7 2	1645	3836	3792	3516	10	2512	2529		
5 4758	5007 471 2703 275	4545 8 2656	7 3 5	1527*	1062	2/56	2901	10	2 2001	1858		
7 3108 8 1780	30.96 345	7 2919	7 4 0	6940 3523	6730 3758	632C 3447	64.52 35.61	11	1 1 431 5 1510+	4008		
2 1826 2 10268	22503 2240 10436 988	5 22038 1 10308	743	2030	2525	3/32	3403	ii ii	1 3061	3026		
4 6864 6 8517	7584 712 9467 907	4 7492 7 9026	7 4 6	2588 5529	2598 5379	5285	<u>82</u>	ii	2850	2675		
9997	10417 907 7559 746	7 10 PCD 9 7450	755	1562* 4982	767 4954	4461	4096	11	0 2977 1 2455	361-		
2 1188 3 926*	1449 8G 6170 648	6 6.72	7 5 7	28h8 51-54	2132	5056	445	11	2 2357	1795		
5 5U58 3206	4 7 94 528 3524 344	5 4614 7 2989	7 6 2	3810	3656	3792	3495		1 34.78 Z 74.34*	3718		
7 7969	2 987 218 1085 8613 019	3 2586	765	2897 1827*	3263 1728			1	5 2026* 6 1497*	2405		
1 2 5654 1 3 2415	549C 551 214C 218	5 5262	772	3662	2839 1730	3447	3168		1 2833 Z 15994	257L 2211		
4 2394 5 2096	2278 172 2554 2775	4 2465	860 671 871	701 9152	103	8847	8967		5 7810 5 2216	2224		
7 1103* 8 1425	1371 1539		8 C 5	5155	5530 158	51:56	4601	11	6 1852* C 3425	1604		
12975	7296 700 12768 1160 2160 121	9 7094 5 11457 7 2088	8   1 8   1	4237	4211	3217 4136	4297	1	2 2250	1987		
3 6348	5904 574 2180 218	\$ 6310 1 2096		3705	4072 5086	3217 5515	4014	11	1 1776*	2616 891		
5 2840 7 3180	5/82 551 2505 3645 275	5 5363	815	2436	2469 1859 1969			11	2 1 2605 2 7241 2 1851	2372		
1 497	1057 160	9 1199 6 4817	8 2 C 8 2 1	9075 1497	9323	8273 3217	8729 3766	11	7 5 20% 2 22r8*	1187		
2 /5/4 5739 4 4507	6157 574 5021 471	5 5056 1 4791	8 Z Z 8 2 3 6 7 1	2169	2405	1702	10:54	12	2 1 1717* 1 1696	2761		
5 2470 6 1083*	2692 218 1189	3 2717	8 2 5 8 2 6	2386 4580	2838 4623	3217	4267	12	1527• 1 0 2499	220		
6 2013 5 1133* 9266	908 7896 861	B 6*62	8 2 8 8 3 1 8 3 1	1548.* 4094 6115	4248	217	4069 \$962	12	1 1 2015 1 4 15864 1 5 1811*	2615		
2 4462	4824 448 3889 <b>379</b>	1 4 382 2 3795	£ 57	1996	2:77			12 12	1 7. 1988× 2 2 1730×	1637 1573		
B 2174	2538	3 7916	841 842	4187	2657	4136	26.64	12	2 6 1725	959		
2 2605	2757 344 13249 1240	7 2727 9 12494	843	3738	1259 1538	2447 3647	2651	12	1 1747-	74.6		
5 3755	3771 344	7 3228	8 4 5 8 4 7	2115	2153 1389	54457	2151	12	2254 1 1510	2512		
7 4068	3913 448 3434	1 2785	5 S 2	4931 6369	3681 6620	5285 6665	2.656 6152	12	2 1747 2 2186	1155		
1 6344	6878 620 5871 620	5 6378	0.00 A	1518÷ 1524*	1 3 34 2 10 2 10	2500	4915	12	6 4 2406 7 1 1504	1027		
1497 44:77	1512 4541 648	1 4511	8 6 0	2525	2617	3217 5515	27 2+ 5867	12	214e 4 1717	1030 406		
1 6 5171 1 7 1738	5664 632 1516	c 5227	8 É 3 8 É 4	1376*	1614			12	20304 3 17474 9 0 23814	1270		
H 1506+	1845 5480 586	y \$687	865 867	2512	295B 2001			1,	2 2804	2822		
2. 11418	11881 1191	6 11858 6 11858 6 3867	870	2981	2913 16%	2183	2436		1 C 2021* 1 1 2859	3607 618 2772		
5 1303*	8411 804 1220	j 8379	673	4736	4495	44B1	44:0.2	13	2 1810 2 1679	1555		
2 7 1336* 2 8 3066	762 2978		8 8 2	4018 1869# 1988#	1939	0447	4197		0 2436	2442		
1 9219 2 3510	9834 758 3573 275	3 8974 8 3359	886	2601	2574			13	t 2 1654 3 7 2381	1548		
4 1645 5 6551	1847 6774 620	5 6001		1721+	1267			1	0 358	2780		
1066* 7 3616	704 3654 344	3242	0.00	1374#	2275			12	0 1696	11.2		
2567	2063 275 4265 448	8 1339 1 4644	9 1 3	2115	2001			13	6 3 1806*	1593		
2 1755 3 6177	3988 379 6653 620	2 4279 5 6173	4464	2030 1572*	1895	9768		ļi .	7 0 2347	1517		
5 3366	3247 275 3134 321	2 3212 7 2551	5 2 1 9 2 2	1146 1982	2069	2758	286	14	0 1 18064 0 3 17174	2058 130		
7 2161 B 2360	2173 2307	6 thú??	992	4347	1916	41,6	: 997	14	0 1768 2 1958	1909 1324		
2 7671 4 4512	7190 746 4718 471	9 7164 1 4492	2567 9927	2148 1675*	1959 268			14	4 1903 2 0 1903 2 2 1742	978 653 1440		
5 5 5 5929 5 8 1793*	6225 665 1980	4 5978 2 13642	-0 -0 -1	3968 1928	4212	(hi.7	(581	4	1679	201 74 B		
1 3683 2 \$971	3398 275 5995 586	8 3441 0 5691	2	2711	2724 1448			14	1903 3074 1958	1002		
0 3 2795 0 4 4893 0 6 ELAA	2516 364 4757 505	7 2712 6 4721	127	2322 1772=	1345			15	0 i 1789 1 1780	170		
7 1171* 0 5062	286 5533 471	5710	4 1	3187 24 32	3386 1974			15	1 1 1712	1055		
100.0	1885 410	e 4667	2 4 5	2212	2435			15	0 19284	. 827		

### HELVETICA CHIMICA ACTA

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  $104^{\circ 5}$ ) bestimmt

	<i>x</i>	<i>y</i>		$B(Å^2)$		<i>x</i>	y	<i>z</i>	$B(Å^2)$
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

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

<sup>5</sup>) Der Winkel von 104° 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  $1 \ e/Å^3$ , Äquidistanz =  $0.5 \ e/Å^3$ 

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.

	x	у	Z		x	У	z
H(N)	0,4139	0,4016	0,3372	$H(C_5)$	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	$H(C_{e})$	0,5211	0,1223	0,4389
	0,423 <b>7</b>	0,3758	0,0905		0,5538	0,0594	0,2881
$H(C_2)$	0,3238	0,2600	0,2673	$H(C_7)$	0,6747	0,2931	0,1538
• •	0,3798	0,2345	0,4268	,	0,6557	0,1780	0,0925
$H(C_3)$	0,3900	0,1070	0,2500	$H(C_{s})$	0,6144	0,2605	0,3762
H(C <sub>4</sub> )	0,5470	0,2810	- 0,0200		0,6866	0,1647	0,3308

Tabelle 2. Koordinaten der berechneten Wasserstoffatome  $C_{22}$ -Symmetrie, Bindungslänge C-H = 1,1 Å, Bindungswinkel H-C-H = 104°; Alle B = 6 Å<sup>2</sup>

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)	<b>11</b> 1°
NC(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)	$115^{\circ}$
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)	$118^{\circ}$
C(7)–C(8)	1,43 Å	C(6)-C(8)-C(7)	112°
C(6)–C(8)	1, <b>54</b> Å	C(4)-C(5)-C(3)	$101^{\circ}$
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)	$112^{\circ}$
		C(6)-C(3)-C(5)	114°

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



## Fig. 2. Abschliessende dreidimensionale FOURIER-Synthese

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

Konturen eingezeichnet beginnend mit 1  $e/Å^3$ , Äquidistanz = 0,5  $e/Å^3$ 



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  $e/Å^3$ , für die Atomlagen bei etwa 0,03 Å und für die Bindungslängen bei etwa 0,04 Å. Die geschätzten Standardabweichungen der Bindungswinkel betragen etwa 2°. 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 Å, derjenige zwischen den zwei nächsten Wasserstoffatomen etwa 2,9 Å. 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°. Dieser Abstand wird von etwa 2,5 Å auf 3 Å 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°. 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° und für den zweiten Ring 110,6° Eine Verdrehung des Ringgerüstes 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  $P\overline{4}2_1c$ . 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.

704