

# N-Chlorierung und Dehydrochlorierung arylsubstituierter Piperidine, 3-Azabicyclo[3.3.1]nonane und 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane. Synthese des ersten 3,7-Diazanoradamantans

*Helmut Quast\** und *Bodo Müller<sup>1)</sup>*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 11. März 1983

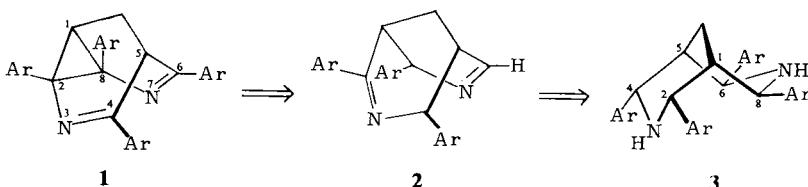
Durch N-Chlorierung mit *tert*-Butylhypochlorit wurden die N-Chlorpiperidin-Derivate **4b** – **6b**, **7** und **8** erhalten. Während **4b** und **8** zur Dehydrochlorierung Kaliumhydroxid bzw. Kalium-*tert*-butylat benötigten, eliminierten **5b** und **7** bereits in Abwesenheit von Basen bei 20 – 25 °C, **6b** in siedendem Chlorbenzol Chlorwasserstoff. Aus dem N-Chlorpiperidin **4b** und den N-Chlor-3-azabicyclo[3.3.1]nonanen **5b**, **6b** entstanden das erwartete Tetrahydropyridin **9** bzw. die bicyclischen Iminiumchloride **10** · HCl und **11** · HCl, die in die freien Basen **10** und **11** übergeführt wurden. Dagegen wurde das 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst der *N,N'*-Dichlorverbindung **8** bei der Dehydrochlorierung zum 2,6-Bis(4-methylphenyl)pyridin (**15**) abgebaut. Die spontane Dehydrochlorierung des 3-Chlor-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonans **7** führte überraschend zu dem stark ge spannten 3,7-Diazanoradamantan **12**. Dessen Struktur wurde bewiesen durch Hochfeld-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie Kern-Overhauser-Differenz-Spektroskopie und die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren infolge langsamer Rotation der 4-Methylphenylgruppen. Die Rotationsbarriere der 1,3-diaxialen 4-Methylphenylgruppen an C-6,8 betrug  $\Delta G_{247}^{\ddagger} = 50 \pm 1$  kJ · mol<sup>-1</sup>.

## *N*-Chlorination and Dehydrochlorination of Aryl-substituted Piperidines, 3-Azabicyclo-[3.3.1]nonanes, and 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanes.

### Synthesis of the First 3,7-Diazanoradamantane

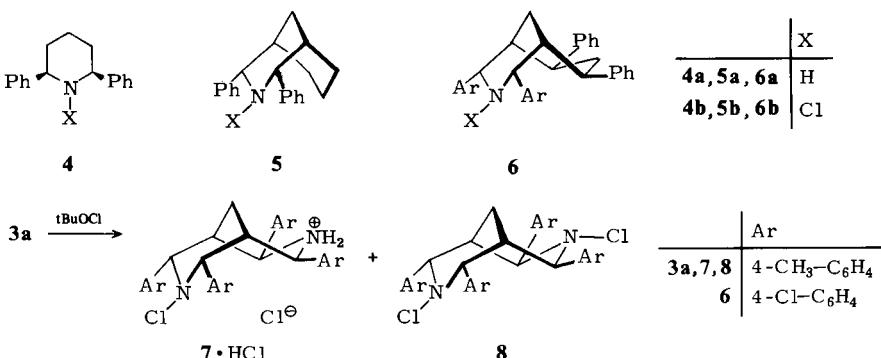
The *N*-chloropiperidine derivatives **4b** – **6b**, **7**, and **8** were obtained by *N*-chlorination using *tert*-butyl hypochlorite. While dehydrochlorination of **4b** and **8** required potassium hydroxide and *tert*-butoxide, respectively, **5b** and **7** eliminated hydrogen chloride at temperatures as low as 20 – 25 °C even in the absence of base. The *N*-chloro compound **6b** lost hydrogen chloride in boiling chlorobenzene. As expected, the *N*-chloropiperidine **4b** and the *N*-chloro-3-azabicyclo-[3.3.1]nonanes **5b**, **6b** formed the tetrahydropyridine **9** and the bicyclic iminium chlorides **10** · HCl and **11** · HCl, respectively. The latter were converted into the free bases **10** and **11**. In contrast, on dehydrochlorination the 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane ring system of the *N,N'*-dichloro compound **8** was degraded to the 2,6-bis(4-methylphenyl)pyridine (**15**). Surprisingly, the spontaneous dehydrochlorination of the 3-chloro-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane **7** produced the highly strained 3,7-diazanoradamantan **12**. Its structure was assigned on the basis of high field proton and carbon-13 NMR spectra, nuclear Overhauser difference spectroscopy, and the temperature dependence of the proton and carbon-13 NMR spectra resulting from slow rotation of the 4-methylphenyl groups. The barrier of rotation for the 1,3-diaxial oriented 4-methylphenyl groups at C-6,8 was found to be  $\Delta G_{247}^{\ddagger} = 50 \pm 1$  kJ · mol<sup>-1</sup>.

Eine mögliche Synthese der theoretisch interessanten Tetraaryl-3,7-diazabarbaralane **1**<sup>2)</sup> geht von den leicht zugänglichen 2,4,6,8-Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanen **3** aus, deren Konfiguration und Konformation im Kristall<sup>3)</sup> und in Lösung<sup>4)</sup> aufgeklärt wurde. Ein entscheidender Schritt ist daher die Dehydrierung der sekundären Amine **3** zu den Iminen **2**. Dabei kommt es auf die relative Lage der beiden Doppelbindungen von **2** *nicht* an, da der Ringschluß zum 3,7-Diazabarbaralan-System z. B. durch oxidative, *intramolekulare* Kupplung eines Dianions von **2** erfolgen könnte. Die entsprechende *intermolekulare* Kupplung von 2-Azaallylanionen wurde bereits beschrieben<sup>5)</sup>. Für Dehydrierungen sekundärer Amine zu Iminen, die oft unmittelbar zu den Carbonylverbindungen hydrolysiert und als solche isoliert wurden, steht ein beachtliches Repertoire an Reagenzien und Reaktionen zur Verfügung<sup>6)</sup>. Es war daher *a priori* nicht mit besonderen Schwierigkeiten bei der Dehydrierung **3** → **2** zu rechnen. Wir berichten hier über Dehydrierungen einiger Modellsubstanzen via *N*-Chlorverbindungen und Versuche zur Realisierung der Umwandlung von **3** in **2**, in deren Verlauf das erste 3,7-Diazanoradamantran (**12**) erhalten wurde.



### *N*-Chloramine<sup>7)</sup>

Die Dehydrierung eines *sekundären* Amins zum Imin gelingt oft in einem Schritt mit Oxidationsmitteln wie Quecksilber(II)-acetat<sup>8,9)</sup>, aktivem Mangandioxid<sup>10)</sup>, Kaliumpermanganat<sup>6)</sup>, Diphenylselenabis(trifluoracetat)<sup>11)</sup>, Schwefel<sup>12)</sup>, mit Chlordioxid in wässriger Lösung<sup>13)</sup>, Natriumperoxodisulfat in Gegenwart von Silbernitrat<sup>14)</sup> sowie photochemisch mit Arylketonen<sup>15)</sup> und katalytisch<sup>16)</sup>. Das gleiche Ergebnis liefern Reaktionsfolgen, bei denen als Zwischenstufen sekundäre Amine mit einer Abgangsgruppe am Stickstoff auftreten, die im zweiten Schritt gemeinsam mit einem  $\alpha$ -Proton eliminiert wird. Solche Zwischenstufen sind zum Beispiel *N*-Chloramine<sup>8,17–27)</sup>, *N*-Bromamine<sup>23)</sup>, *O*-Acylhydroxylamine<sup>28)</sup>, *O*-Sulfonylhydroxylamine<sup>29)</sup>, Sulfonamide<sup>30)</sup>, Sulfinamide<sup>31)</sup> und *N*-Nitroamine<sup>30)</sup>. Die Dehydrochlorierung von *N*-Chloraminen wurde bisher am häufigsten angewandt und schien auch für die Umsetzung der sterisch gehinderten bicyclischen Amine **3** zu den Iminen **2** am besten geeignet zu sein. Dafür sprach neben der glatten Dehydrochlorierung von *N*-Chlорpiperidinen<sup>8)</sup> die Synthese eines 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]non-2-ens<sup>21)</sup> auf diesem Wege. Zur *N*-Chlorierung sekundärer Amine eignen sich hypochlorige Säure<sup>18)</sup> und ihre Salze<sup>18,24,32)</sup>, *N*-Chlorsuccinimid<sup>8,21,23)</sup> und – wohl am besten für schlecht lösliche Verbindungen wie die hier untersuchten Polyaryl-3-aza- und -3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane – *tert*-Butylhypochlorit<sup>20,22,26,27,33)</sup>. Damit erhielten wir in Tetrahydrofuran in Gegenwart von gepulvertem Kaliumhydroxid aus *cis*-2,6-Diphenylpiperidin (**4a**)<sup>2)</sup> glatt die *N*-Chlorverbindung **4b**, die erst von Kaliumhydroxid in Ethanol/Tetrahydrofuran dehydrochloriert wurde (s. unten). Dagegen trat im Falle des 2,4-Diphenyl-3-azabicyclononans **5a**<sup>34)</sup> bei der



*N*-Chlorierung mit *tert*-Butylhypochlorit in Tetrahydrofuran in Abwesenheit von Kaliumhydroxid bereits Dehydrochlorierung ein, die das Hydrochlorid des Imins **10**, **10** · HCl, lieferte. Nur bei verkürzter Reaktionszeit und Zusatz von Lithiummethanolat konnte die *N*-Chlorverbindung **5b** in schlechter Ausbeute isoliert werden. Die *N*-Chlorierung des Tetraaryl-3-azabicyclononans **6a**<sup>35)</sup> mit *tert*-Butylhypochlorit in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Kaliumcarbonat verlief wiederum problemlos, obschon in der Mutterlauge von **6b** neben anderen Verbindungen bereits das Dehydrochlorierungsprodukt **11** auftauchte. Unter den gleichen Bedingungen erhielt man aus dem 3,7-Diazabicyclononan **3a** die *N,N'*-Dichlorverbindung **8**, aus deren Mutterlauge das Hydrochlorid **7 · HCl** des 3-Chlor-3,7-diazabicyclononans **7** kristallisierte. Daneben lagen noch weitere Verbindungen vor, wie das Dünnschichtchromatogramm zeigte. Das Hydrochlorid **7 · HCl** konnte mit Natriumhydroxid in Ethanol in die Base **7** übergeführt werden, ohne daß daneben Dehydrochlorierung zum Imin eintrat. Die Ergebnisse der *N*-Chlorierungen enthält Tab. 1.

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-Daten einiger *N*-Chlorverbindungen

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ] <i>Bohlmann</i> -Banden <sup>a)</sup>
<b>4b</b>	57	130 – 131 (Ethanol/Chloroform 5 : 2)	2820
<b>5b</b>	10	161 – 163 (Zers.) (Ethanol/ Chloroform 4 : 1)	2820
<b>6b</b>	59	177 – 178 (Ethanol)	2835
<b>7 · HCl</b>	13	204 – 205 (Zers.) (Ethanol)	– <sup>b)</sup>
<b>7</b>	91	Zers. ab 180	2830 <sup>c)</sup>
<b>8</b>	36	Zers. ab 176 (Ethanol)	2830

<sup>a)</sup> In Tetrachlormethan-Lösung in 1-cm-Quarz-Infrasil-Küvetten gemessen. – <sup>b)</sup> IR (KBr): 2600 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>). – <sup>c)</sup> IR (CCl<sub>4</sub>): 3325 cm<sup>-1</sup> (NH).

Die Anwesenheit von *Bohlmann*-Banden<sup>36)</sup> in den IR-Spektren der *N*-Chlorverbindungen (Tab. 1) bewies die äquatoriale Stellung des Chloratoms von **4b** – **6b** und **7** so-

wie das Vorliegen mindestens eines äquatorialen Chloratoms in der *N,N'*-Dichlorverbindung **8**. Die *Bohlmann*-Banden erschienen bei etwas höheren Frequenzen als im Falle der nicht chlorierten Vorstufen **3a**<sup>2)</sup>, **4a**<sup>2)</sup>, **5a**, **6a**<sup>35)</sup>. Die Wechselwirkung des axialen *N*-Elektronenpaares mit den  $\sigma^*$ -Orbitalen der 1,3-diaxialen  $\alpha$ -(C – H)-Bindungen wird also durch das Chloratom beeinträchtigt, was mit dessen Elektronegativität zusammenhängt.

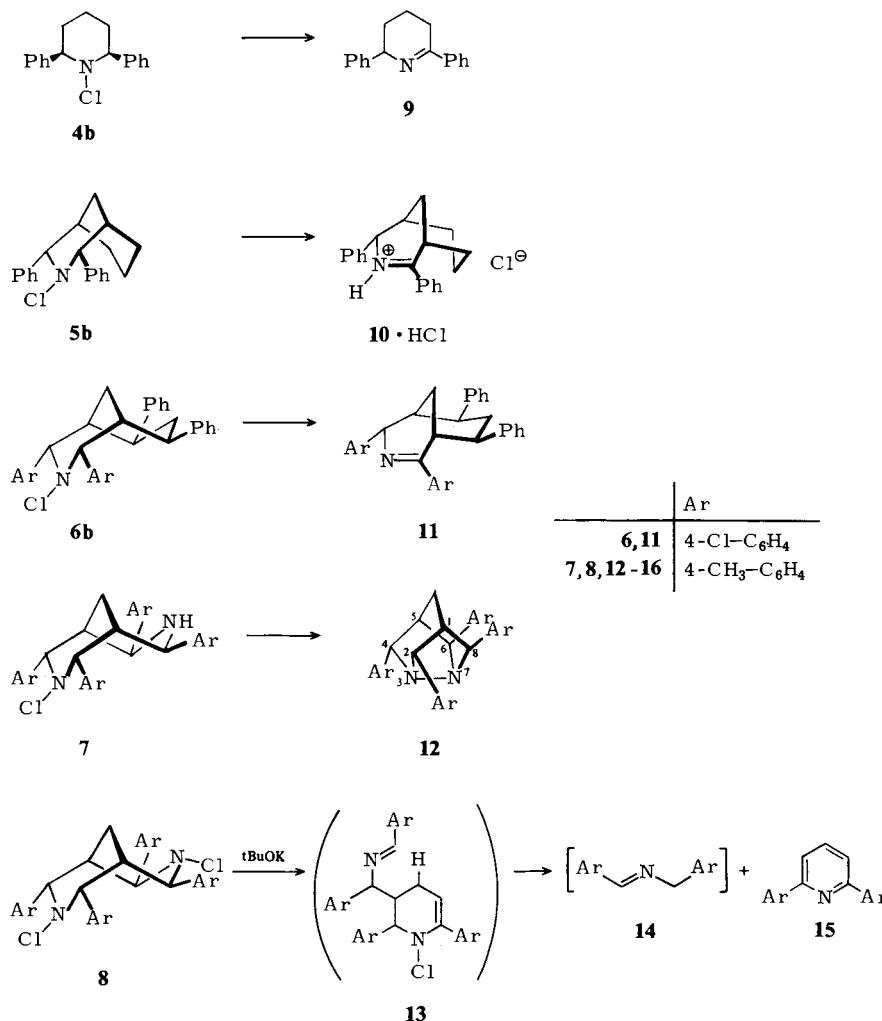
Da inzwischen die Konfiguration und Konformation des 2,4-Diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonans (**5a**)<sup>37)</sup>, des Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonans **6a**<sup>35)</sup> und des Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonans **3a**<sup>3,4)</sup> im Sinne der wiedergegebenen Strukturformeln geklärt sind, ließ sich die Frage nach stereochemischen Konsequenzen der *N*-Chlorierung beantworten. Die Strukturen der *N*-Chlorverbindungen gingen aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 3) hervor, in denen die erwarteten  $\alpha$ - (14 – 15 ppm),  $\beta$ - (3 – 7 ppm) und  $\gamma$ -Effekte (– 0.3 bis – 3 ppm) gefunden wurden, die man vom *N*-Chlorpiperidin<sup>38,39)</sup> kennt. Das spricht dafür, daß die *N*-Chlorverbindungen in Lösung in der gleichen oder einer sehr ähnlichen Konformation vorliegen wie ihre Vorstufen **3a** – **6a**. Da die Zuordnung der Signale der Benzylkohlenstoffatome von **3a** zum Boot- (C-6, C-8) bzw. Sessel-Piperidinring (C-2, C-4) durch den  $\gamma$ -gauche-Effekt der 4-Methylphenylgruppen an C-2 und C-4 gesichert ist<sup>4)</sup>, beweist der  $\alpha$ -Effekt des Chloratoms, daß dieses in **7** am Stickstoffatom des Sessel-Piperidinrings steht. Das ist besonders bemerkenswert, weil bei der *N*-Methylierung von **3a** das Stickstoffatom des Boot-Piperidinrings rascher reagiert<sup>3)</sup>.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der von **3a** abgeleiteten *N,N'*-Dimethylverbindung beobachtete man bereits bei Raumtemperatur langsame Rotation der 4-Methylphenylgruppen am Sessel-Piperidinring<sup>4)</sup>. Genau das gleiche Phänomen bewirkte die *N*-Chlorierung des Sessel-Piperidinrings von **3a**, **5a** und **6a**. Damit ließ sich die beobachtete langsame Rotation der Arylgruppen am Sessel-Piperidinring, die stets bei tieferem Feld absorbieren<sup>4)</sup>, als zweites Kriterium für die Stellung des Chloratoms in **7** heranziehen (Tab. 4).

## Dehydrochlorierung der *N*-Chlorverbindungen

Die Dehydrochlorierung sekundärer *N*-Chloramine gelingt durch Erhitzen in inerten Lösungsmitteln<sup>6)</sup> oder durch Umsetzung mit Basen<sup>6)</sup> wie Alkalihydroxiden<sup>8,18,19,24)</sup>, Alkalialkoholaten<sup>17,22,23,27)</sup>, Natriumcarbonat<sup>21)</sup>, Kaliumsuperoxid in Gegenwart von 18-Krone-6<sup>26)</sup> oder auch Triethylamin<sup>20)</sup>. Wie andere *N*-Chlorpiperidine<sup>8)</sup> ließ sich **4b** mit Kaliumhydroxid in Ethanol/Tetrahydrofuran glatt in das Tetrahydropyridin **9** überführen. Das *N*-Chlor-3-azabicyclo[3.3.1]nonan **5b** war in Tetrahydrofuran unter den Bedingungen der *N*-Chlorierung von **5a** so instabil, daß es sich bereits bei Raumtemperatur in das schwerlösliche Iminiumchlorid **10 · HCl** isomerisierte. Bei der Umsetzung von **6b** mit Lithiummethanolat in Tetrahydrofuran/Methanol oder Kalium-*tert*-butylat oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) in *tert*-Butylalkohol entstand zwar das 3-Azabicyclo[3.3.1]non-2-en **11**, aber stets im Gemisch mit anderen Verbindungen, von denen es nur durch präparative Schichtchromatographie in mäßiger Ausbeute abgetrennt werden konnte. Das Fragmentierungsschema des Elektronenstoß-induzierten Zerfalls von **5b** und **6b** im Massenspektrometer legte die präparative ther-

mische Dehydrochlorierung<sup>6)</sup> nahe. In den 70-eV-Massenspektren von **5b** und **6b** traten nämlich nur schwache Molekülpeaks (2 bzw. 0.5%), aber die Fragment-Ionen  $[M - HCl]^+$  mit hoher Intensität (100 bzw. 62%) auf. Tatsächlich eliminierte **6b** in siedendem Chlorbenzol rasch und glatt Chorwasserstoff. Das dabei gebildete isomere **11 · HCl** wurde danach unmittelbar in die freie Base **11** übergeführt.



Einen völlig anderen Verlauf nahm die Dehydrochlorierung des 3-Chlor-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonans **7**, das sich bereits bei Raumtemperatur in  $[D]$ Chloroform oder  $[D_2]$ Dichlormethan unter transannularer N – N'-Verknüpfung in das Hydrochlorid **12 · HCl** umlagerte ( $^{13}C$ -NMR), aus dem unmittelbar das kristallisierte 3,7-Diazanoradamantan **12** freigesetzt wurde. Die Struktur **12** stützt sich auf MS-, IR-,  $^1H$ -NMR- und

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren und auf die bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren (s. unten). Im IR-Spektrum von **12** fehlten NH- und C=N-Absorptionen sowie *Bohlmann*-Banden<sup>36)</sup>. Dem Ringschluß **7** → **12** ähnliche Cyclisierungen primärer N-Chlor-1,3- bzw. -1,4-diamine unter N–N'-Verknüpfung fanden bereits *Lüttringhaus* und Mitarbeiter<sup>40)</sup>. Die Bildung von **12** erinnert ferner an die oxidative transannulare N–N'-Verknüpfung von 3,3,7,7-Tetraethylperhydro-1,5-diazocin<sup>41)</sup>. Schließlich sei daran erinnert, daß in der Kohlenwasserstoff-Reihe der Ringschluß zwischen C-3 und C-7 von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten schon von *Meerwein* zur Synthese des Noradamantan-Systems benutzt wurde<sup>42)</sup>.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-Daten der Produkte der Dehydrochlorierung der N-Chlorverbindungen **4b** – **6b**, **7** und **8**. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] (KBr) C=N
<b>9</b>	KOH, EtOH/THF (2 : 1), 20 – 25 °C	69 (92 <sup>a)</sup> )	161 – 164 <sup>a)</sup> (MeOH/ Ether 2 : 1) [164 <sup>a)</sup>	1632 <sup>b)</sup> 1630 <sup>[43]</sup>
<b>10 · HCl<sup>c)</sup></b>	THF, 20 – 25 °C	92	216 – 217	1635 <sup>d)</sup>
<b>10<sup>e)</sup></b>		76	97 – 99 (Petrolether 50 – 70 °C)	1630
<b>11</b>	1. Chlorbenzol, 0.25 h, 132 °C, 2. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	187 – 188 (Ethanol/ Chloroform 1 : 1)	1628
<b>12</b>	1. Chloroform, 7 d, 20 – 25 °C, 2. NaOH	61	176 – 178 (Ethanol)	–
<b>15</b>	tBuOK, 1,2-Dimethoxy- ethan, 0 °C	20	164 (Chloroform/Petrol- ether 50 – 70 °C 1 : 1) [162] <sup>[44)</sup>	–

<sup>a)</sup> Pikrat. – <sup>b)</sup> Film. – <sup>c)</sup> **5b** wurde aus **5a** und *tert*-Butylhypochlorit in Lösung hergestellt. –

<sup>d)</sup> 2650  $\text{cm}^{-1}$  (NH). – <sup>e)</sup> Aus dem Hydrochlorid **10 · HCl** und Natriumhydroxid.

Enttäuschend verliefen zahlreiche Versuche zur doppelten thermischen oder Basen-induzierten Dehydrochlorierung des *N,N'*-Dichlor-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonans **8** unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen. Aus dem mit überschüssigem Kalium-*tert*-butylat in 1,2-Dimethoxyethan erhaltenen komplexen Substanzgemisch wurde schließlich durch präparative Schichtchromatographie in mäßiger Ausbeute 2,6-Bis(4-methylphenyl)pyridin (**15**) isoliert, dessen überraschende Bildung einige Hinweise auf das unübersichtliche Reaktionsgeschehen gab. Die zweifache Spaltung des 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Systems von **8** beginnt wahrscheinlich mit einer Basen-induzierten, stereoelektronisch günstigen Fragmentierung<sup>45)</sup> in **13** und Chlorwasserstoff. Ursache dafür dürfte unter anderem die Aufhebung der ungünstigen sterischen Wechselwirkung zwischen den Arylgruppen<sup>46)</sup> von **8** sein. Ferner scheint auch im Falle der Basen-induzierten 1,2-Dehydrochlorierung, bei der eine *C=N-Doppelbindung* gebildet wird, eine anti-periplanare Stellung der Abgangsgruppen nötig zu sein, die aber bei **8**

nicht vorliegt und offenbar auch nicht eingenommen werden kann. Eliminierung von Chlorwasserstoff und dem *N*-Benzylidenbenzylamin **14** (im Sinne einer Retro-En-Reaktion) überführt schließlich die hypothetische Zwischenstufe **13** in das Pyridin **15**.

### NMR-Spektren des 3,7-Diazanoradamantans **12**

Während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12** mit einer  $C_S$ - oder  $C_2$ -symmetrischen Struktur vereinbar war, kam nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur  $C_S$ -Symmetrie in Frage (Abb. 1). Die Protonen  $9-\text{H}_A$ ,  $9-\text{H}_B$  und die beiden Brückenkopfprotonen ( $1,5-\text{H}$ ) zeigten bei 400 MHz nämlich ein  $\text{AM}_2\text{X}$ -Spektrum, wobei das Signal des bei höchstem Feld absorbierenden  $9-\text{H}_A$  noch durch eine nicht aufgelöste W-Kopplung mit den äquatorialen Benzylprotonen  $6,8-\text{H}$  verbreitert war. Damit war eine Zuordnung der Protonen an C-9 zu der 1,3-diäquatorial substituierten Seite ( $9-\text{H}_A$ ) bzw. der 1,3-diaxial substituierten Seite ( $9-\text{H}_B$ ) des 3,7-Diazanoradamantans **12** möglich. Wie im Falle des 1,3-Diazaadamantans **16**<sup>4)</sup> erlaubten NOE-Differenz-Spektren (Abb. 1), auch die übrigen

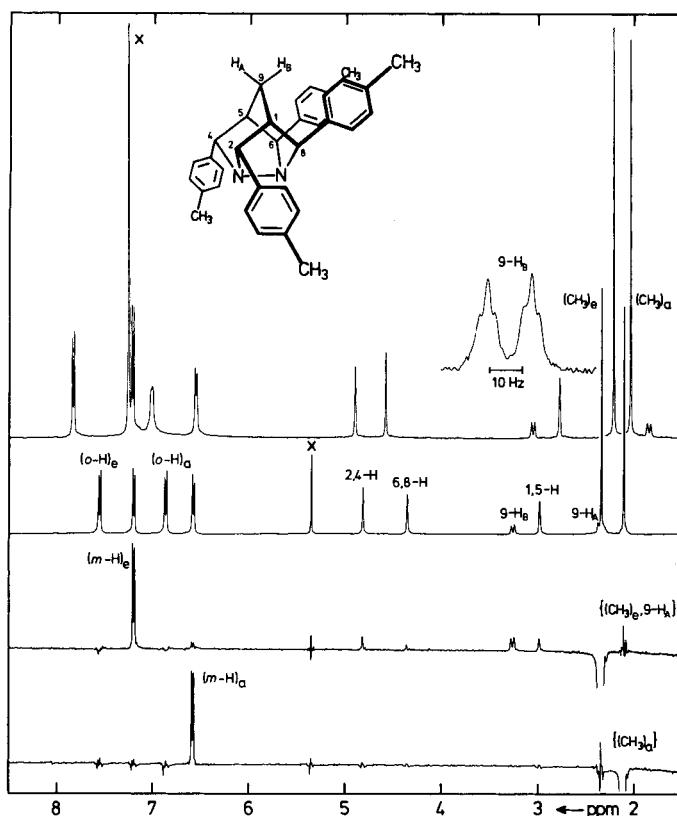
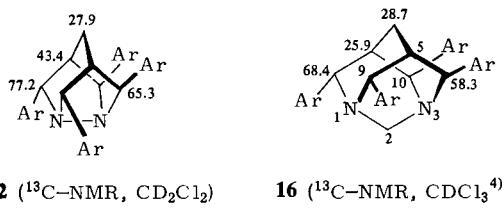


Abb. 1. 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des 3,7-Diazanoradamantans **12** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  (oberes Spektrum) und in  $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan}$  (darunter) sowie NOE-Differenz-Spektren (untere Spektren). X: Lösungsmittelsignal

Signale zuzuordnen, wenn man annahm, daß wie bei **16** die Ringprotonen der 1,3-diaxialen 4-Methylphenylgruppen bei höherem Feld absorbierten als die der 1,3-diäquatorialen 4-Methylphenylgruppen: Einstrahlen auf das Methysignal bei 2.11 verstärkte nur ein Signal (6.57 ppm), und zwar eines der beiden Signale (*m*-H) der 1,3-diaxialen Arylringe. Da in [D<sub>2</sub>]Dichlormethan das Methysignal bei 2.34 ppm teilweise das Signal von 9-H<sub>A</sub> verdeckte, beobachtete man beim Einstrahlen bei 2.34 ppm neben dem NOE eines der beiden Signale (*m*-H, 7.19 ppm) der 1,3-diäquatorialen Arylringe auch Kern-Overhauser-Verstärkungen (bei 2.97, 3.25 und 4.91 ppm) aufgrund der Nachbarschaft zu 9-H<sub>A</sub>. Das Singulett bei 4.91 ppm mußte daher von den 1,3-diaxialen Benzylprotonen 2,4-H herrühren. Nachdem die Zuordnung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **12** auf diese Weise gesichert war, zeigte sich die große <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Ähnlichkeit mit dem 1,3-Diazaadamantan **16**<sup>4)</sup>. Dagegen wiesen die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **12** und **16** signifikante Unterschiede auf: Während C-9 des 1,3-Diazanoradadamantans **12** fast an der gleichen Stelle absorbierte wie das entsprechende Kohlenstoffatom von **16**, waren die Signale der äquatorial substituierten Benzylkohlenstoffatome C-2,4 von **12** um 8.8 ppm, der axial substituierten C-6,8 um 7.0 ppm und der Brückenkopfkohlenstoffatome C-1,5 sogar um 17.5 ppm nach tiefem Feld verschoben. Diese Tieffeldverschiebungen finden sich zum Teil im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Noradamantan<sup>46)</sup> wieder, wenn man Adamantan<sup>47)</sup> zum Vergleich heranzieht: Sie betragen bei C-2,4,6,8 von Noradamantan 6.4 ppm, bei den Brückenkopfkohlenstoffatomen ca. 9 ppm.



**12** (<sup>13</sup>C-NMR, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)      **16** (<sup>13</sup>C-NMR, CDCl<sub>3</sub><sup>4)</sup>

Im Tetrakis(4-methylphenyl)-1,3-diazaadamantan **16** schließen die Längsachsen der 1,3-diaxialen Arylringe einen Winkel von ca. 30°<sup>3)</sup> ein. Man beobachtet <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur (−87°C, 360 MHz) zwar noch *keine* langsame Rotation dieser Gruppen, wohl aber im Falle des entsprechenden 6-Ketons mit vier 3,5-Dimethylphenylgruppen an C-4,8,9,10 [ $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^{\ddagger} = 36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^{\ddagger} = -19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^4)$ . Aufgrund von Modellen sollten die 1,3-diaxialen Arylringe des weniger flexiblen 3,7-Diazanoradadamantans **12** sich stärker im Wege sein als bei **16**, also eine höhere Rotationsbarriere aufweisen. Tatsächlich zeigt das 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** in [D<sub>6</sub>]Benzol schon bei +30°C (Abb. 1), in [D<sub>2</sub>]Dichlormethan bei 0°C (Abb. 2) Verbreiterung eines Signals der Ringprotonen der 1,3-diaxialen 4-Methylphenylgruppen. In [D<sub>2</sub>]Dichlormethan geben diese Protonen bei −90°C vier diskrete Signale. Im Gegensatz zu den 1,3-diaxialen zeigten überraschenderweise die 1,3-diäquatorialen 4-Methylphenylgruppen des 1,3-Diazaadamantans **16** bei −87°C und 360 MHz langsame Rotation (Verbreiterung des *o*-H-Signals)<sup>4)</sup>. Genau das gleiche beobachtete man im Falle des 3,7-Diazanoradadamantans **12** aber schon bei −30°C (Abb. 2).

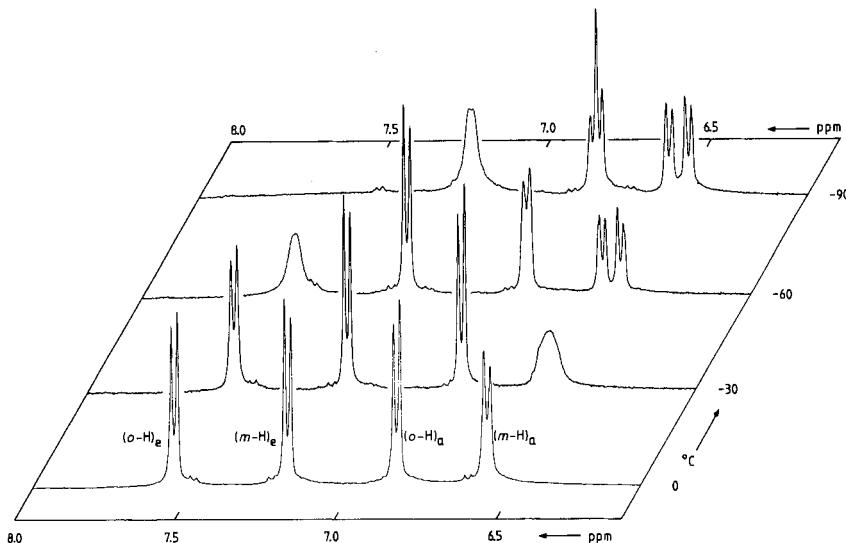


Abb. 2. 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Teilspektren der Arylprotonen des 3,7-Diazanoradamantans 12 in [D<sub>2</sub>]Dichlormethan bei verschiedenen Temperaturen

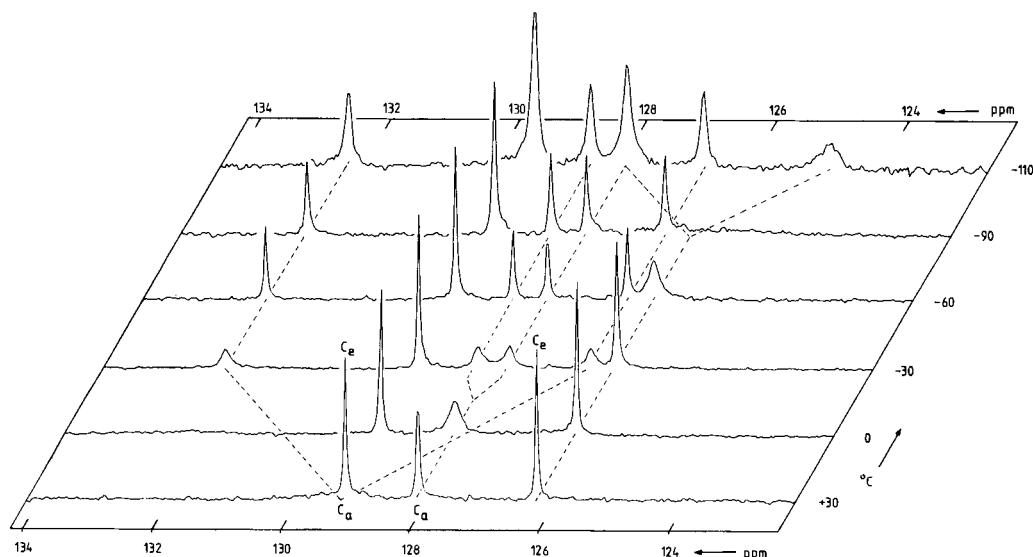


Abb. 3. 100-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Teilspektren der o- und m-Kohlenstoffatome der 1,3-diäquatorialen (C<sub>e</sub>) und der 1,3-diaxialen (C<sub>a</sub>) 4-Methylphenylgruppen des 3,7-Diazanoradamantans 12 in [D<sub>2</sub>]Dichlormethan bei verschiedenen Temperaturen

Tab. 3. Chemische Verschiebungen [ppm] in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger 2,6-Diphenylpiperidine, 2,4-Diphenyl- und 2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo-[3.3.1]nonane und 2,4,6,8-Tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane in [D]<sub>6</sub>Chloroform. Zum Vergleich wurden die Daten der Vorstufen 3a–6a mit aufgenommen

Verb.	Heterocycles						Arylgruppen		
				<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	<i>p</i> -C	Ar-CH <sub>3</sub>	
<b>2,6-Diphenylpiperidine</b>									
	C4	C3	C5	Benzyl-C <sup>a)</sup>					
<b>4a<sup>2)</sup></b>	25.8	34.7	62.5			145.7	126.6	128.2	126.9
<b>4b</b>	24.6	37.9	76.7			144.0	126.8	128.3	127.3
<b>9b)</b>	19.2	30.9	26.3	164.6	61.9	140.5	126.6	128.2 <sup>c)</sup>	126.5
						146.4	127.2		129.8
<b>2,4-Diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane</b>									
	C9	C1	C5	C2	C4	C6	C8	C7	
<b>5a<sup>d)</sup></b>	37.2	35.2	65.3	26.1	22.1	145.3	126.8	128.0	126.5
<b>5b</b>	36.1	40.2	80.5	23.8	24.4	142.4	127.1	128.0	126.9
<b>10b)</b>	31.8	33.1	31.0	167.3	66.5	27.7	19.8	139.2	127.0
						144.5	127.4	128.5 <sup>c)</sup>	126.2
									129.8
<b>2,4,6,8-Tetraaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonane</b>									
				Benzyl-C <sup>e)</sup>					
<b>6a<sup>35)</sup></b>	30.3	38.4	63.8	41.2	36.7	141.8	126.5	128.2	125.4
<b>6b</b>	29.2	45.4	78.4	38.1	36.0	149.1	128.1	128.3	132.6
<b>11</b>	24.5	39.0	37.5	169.3	65.2	40.1	44.5	139.2	126.1
						147.9	128.1	128.2	125.7
								129.2	132.8
<b>2,4,6,8-Tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane</b>									
						Aryl-CH:	125.6	126.6	126.7
<b>3a<sup>4)</sup></b>	27.4	42.6	63.6	54.4		128.0	128.6	128.9	
<b>7f)</b>	26.7	46.8	78.2	54.1		132.1	136.0	136.4	
<b>8</b>	24.7	49.5	77.6	68.2		140.7	146.7	147.9	

a) Die Arylgruppen stehen äquatorial am Sessel-Sechsring. — b) In [D<sub>6</sub>]Benzol. — c) Das zweite Signal liegt wahrscheinlich unter dem Signal des Lösungsmittels. — d) Die Werte stimmen innerhalb der Fehlgerüsen mit denen in Lit.<sup>37)</sup> überein. — e) Die Arylgruppen stehen äquatorial am Boot-Sechsring. — f) In [D]<sub>6</sub>Chloroform entsteht langsam 12 · HCl. — g) Die Zuordnung kann vertauscht sein.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] in den 90- bzw. 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren des *N*-Chlor-(7) und des *N,N*'-Dichlor-3,7-diazabicyclononans 8 in [D]Chloroform. Zum Vergleich wurde das 3,7-Diazabicyclonanon 3a aufgenommen

Verb.	Heterocyclus					Benzyl-H Sessel	Benzyl-H Boot
	H <sub>A</sub> -C-9-H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub> -C-1,5	J <sub>AB</sub>	J <sub>AB</sub>	J <sub>BC</sub>		
3a <sup>4)</sup>	1.68	2.69	2.09	12	2	4	4.10
7a)	1.73	2.66	2.27	12.3	2.4	3.8	4.23 4.37
8	1.72	2.70	2.48	12.6	2.4	3.9	4.28
			4-Methylphenylgruppen				
			Sessel <i>o</i> -H	Me	<i>o</i> -H	Boot <i>m</i> -H	Me
3a <sup>4)</sup>	7.42	—	7.17	2.40	6.68	6.83	2.20
7a)	6.6	—	7.7 <sup>b)</sup>	2.42	6.55	6.84	2.21
8	7.4 <sup>c)</sup>	—	7.21	2.41	6.52	6.87	2.18

a) Spektrum bei 400 MHz; δ = 2.09 ppm (NH). — b) Sehr stark verbreitetes Signal; bei 60 MHz beobachtet man ein AA'BB'-Spektrum: δ = 7.17 (*m*-H), 7.40 (*o*-H). — c) Stark verbreitetes Signal.

Langsame Rotation der *beiden* Arylgruppen-Paare von **12** zeigten auch die 100-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Abb. 3). Die bei höherer Temperatur verbreiterten Signale ordneten wir den *o*- und *m*-Kohlenstoffatomen der 1,3-diaxialen 4-Methylphenylgruppen zu. Aus der Koaleszenz des Signals bei 128.1 ppm (Δν<sub>183</sub> = 55.0 Hz) errechnete sich eine Freie Aktivierungsenthalpie der Rotation von ΔG<sub>247</sub><sup>‡</sup> = 50 ± 1 kJ · mol<sup>-1</sup>. Das ist beträchtlich mehr, als bei den wesentlich sperrigeren 1,3-diaxialen 3,5-Dimethylphenylgruppen am 1,3-Diazaadamantan-6-on (ΔG<sub>247</sub><sup>‡</sup> = 41 kJ · mol<sup>-1</sup>) gefunden wurde<sup>4)</sup>. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren steht im Einklang mit der 3,7-Diazanoradamantan-Struktur **12** und ist zugleich ein experimenteller Hinweis auf den Unterschied in der Flexibilität des 1,3-Diazaadamantan- und des 3,7-Diazanoradamantan-Systems.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren, Herrn Dr. D. Brückner für die 22.6-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren und Herrn Dr. 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 siehe Lit.<sup>2,3)</sup>.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **4a**, **4b**, **5a**, **7**, **8**, **15** und **16** wurden bei 22.636 MHz mit dem Gerät WH 90 der Fa. Bruker-Physik, die von **5b**, **6a**, **6b**, **10**, **11**, **12** und 2,6-Diphenylpyridin bei 100.614 MHz mit dem Gerät WM 400 der Fa. Bruker-Physik aufgenommen. Die Zuordnungen wurden im Falle von **10**, **15** und 2,6-Diphenylpyridin durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert.

Vergleichsverbindung 2,6-Diphenylpyridin, <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.8 (*α*-C), 118.5 (*β*-C), 137.3 (*γ*-C), 139.5 (*ipso*-C), 127.0 (*o*-C), 128.6 (*m*-C), 128.9 (*p*-C).

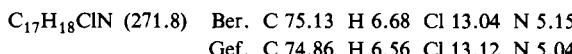
Folgende Vorstufen wurden nach Literaturangaben dargestellt:

*rel-(1*S*,2*S*,4*R*,5*R*)-2,4-Diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on*<sup>34a,48)</sup> aus Cyclohexanon, Benzaldehyd und Ammoniumacetat in 95proz. Ethanol. Ausb. 37%, Schmp. 189–190°C (aus Ethanol) (Ausb. 53%<sup>48</sup>), 40%<sup>34a</sup>), Schmp. 177–178°C<sup>48</sup>), 183–184°C<sup>34a</sup>), 175–176 und 181–182°C: zwei Kristallmodifikationen<sup>49</sup>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3320 cm<sup>-1</sup> (NH), 2810, 2795 (Bohlmann-Bande). IR (KBr): 1708 cm<sup>-1</sup> (C=O).

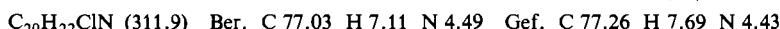
*rel-(1*R*,2*S*,4*R*,5*S*)-2,4-Diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on (5a)*<sup>34a,b</sup> aus 2,4-Diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-on, Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxid in Diethylenglycol. Ausb. 61%, Schmp. 130–131°C (aus Ethanol) (Ausb. 95%<sup>34a</sup>), 92%<sup>34b</sup>), Schmp. 128–129°C<sup>34a</sup>), 124–125°C<sup>34b</sup>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3305 cm<sup>-1</sup> (NH), 2770 (Bohlmann-Bande). – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3.

### Versuche

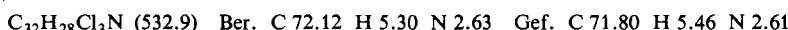
*1-Chlor-cis-2,6-diphenylpiperidin (4b):* Eine gerührte Lösung von 1.80 g (7.6 mmol) **4a**<sup>2</sup>) in 70 ml Tetrahydrofuran wurde mit 2.0 g (31 mmol) gepulvertem, 88proz. Kaliumhydroxid und tropfenweise mit 1.40 g (13 mmol) *tert*-Butylhypochlorit versetzt. Nach 30 min bei 20–25°C filtrierte man und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde aus 14 ml Ethanol/Chloroform (5:2) kristallisiert. – Ausb., Schmp. und IR Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3. – MS (70 eV): *m/e* = 271 (19%, M), 236 (11, M – Cl), 235 (8, M – HCl), 194 (10), 131 (10), 117 (20), 104 (100, PhCNH), 91 (29, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).



*rel-(1*R*,2*S*,4*R*,5*S*)-3-Chlor-2,4-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan (5b):* Zu einer Lösung von 0.40 g (1.44 mmol) **5a** in 15 ml Tetrahydrofuran gab man unter Rühren 0.40 g (3.7 mmol) *tert*-Butylhypochlorit. Nach 7 min bei 20–25°C wurde die Reaktionsmischung mit einer Lösung von 70 mg (10 mmol) Lithium in 15 ml Methanol versetzt und 5 min gerührt. Nach Zusatz von 200 ml Eiswasser wurde zweimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte aus wenig Ethanol bei 0°C in farblosen Nadeln. – Ausb., Schmp. und IR Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3. – MS (70 eV): *m/e* = 311 (2%, M), 275 (100, M – HCl), 104 (56, PhCNH), 91 (55, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).



*rel-(1*R*,2*R*,4*S*,5*S*,6*S*,8*R*)-3-Chlor-2,4-bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan (6b):* Eine Lösung von 0.19 g (0.38 mmol) **6a**<sup>35</sup>) in 10 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren mit 0.31 g (2.2 mmol) Kaliumcarbonat und dann tropfenweise mit 0.11 g (1.0 mmol) *tert*-Butylhypochlorit versetzt. Nach 5 min bei 20–25°C filtrierte man und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde mit wenig heißem Ethanol digeriert. Man erhielt farblose Kristalle. – Ausb., Schmp. und IR Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3. – MS (70 eV): *m/e* = 531 (0.5%, M), 495 (62, M – HCl), 302 (100), 214 (28), 140 (26), 125 (40, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Cl), 115 (35), 91 (60, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).



*rel-(2*S*,4*R*,6*R*,8*S*)-3,7-Dichlor-2,4,6,8-tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan (8):* Eine auf 0°C gekühlte und gerührte Lösung von 6.6 g (13.6 mmol) **3a**<sup>2</sup>) in 390 ml Tetrahydrofuran wurde mit 2.2 g (16 mmol) Kaliumcarbonat und dann tropfenweise mit 5.2 g (48 mmol) *tert*-Butylhypochlorit versetzt. Nach 15 min bei 0°C filtrierte man und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde kurz mit 100 ml Ethanol aufgekocht und dann 1.5 h auf –25°C gekühlt. Man erhielt 2.7 g (36%) farblose Kristalle, die sich ab 176°C zersetzen. – IR Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR Tab. 4. – MS (70 eV): *m/e* = 484 (4%, M – 2 Cl), 483 (9, M –

Cl, – HCl), 482 (1, M – 2 HCl), 262 (39), 223 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CHNCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 208 (15), 129 (20), 118 (21, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CNH), 105 (60, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (555.6) Ber. C 75.67 H 6.53 Cl 12.76 N 5.04  
Gef. C 75.51 H 6.74 Cl 13.34 N 4.67

*rel-(2S,4R,6R,8S)-3-Chlor-2,4,6,8-tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan* (7): Aus der Mutterlauge von **8** destillierte man i. Vak. die Hälfte des Lösungsmittels ab und kühlte 7 d auf – 38 °C. Man erhielt 0.97 g (13%) **7** · HCl als farblose Kristalle mit Schmp. 204 – 205 °C (Zers.). – IR Tab. 1.

C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (557.6) Ber. C 75.39 H 6.87 Cl 12.72 N 5.02  
Gef. C 75.12 H 7.08 Cl 13.20 N 4.97

1.00 g (1.8 mmol) **7** · HCl in 180 ml Ethanol/Methanol (2 : 1) wurden mit 30 ml 10proz. Natriumhydroxidlösung versetzt. Nach Zusatz von 300 ml Wasser erhielt man 0.85 g (91%) farblose Kristalle, die sich ab 180 °C zersetzen. IR Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR Tab. 4. – MS (70 eV): *m/e* = 484 (4%), M – HCl, 469 (3), 223 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CHNCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 118 (26, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CNH), 105 (39, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>2</sub> (521.2) Ber. C 80.67 H 7.16 Cl 6.80 N 5.38  
Gef. C 80.08 H 7.36 Cl 7.07 N 5.20

*2,6-Diphenyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin* (**9**): 0.63 g (2.3 mmol) **4b** und 3.9 g (70 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 50 ml Ethanol/Tetrahydrofuran (2 : 1) 3 h bei 20 – 25 °C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt. Man extrahierte zweimal mit 100 ml Ether. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand bei 90 – 110 °C Badtemp./10<sup>-2</sup> Torr an einen auf – 78 °C gekühlten Finger destilliert. Man erhielt ein zähes, fast farbloses Öl. – Ausb. und IR Tab. 2. – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3.

Aus dem nicht sublimierten Rohprodukt in 6.0 ml Ether und einer Lösung von 0.80 g (3.5 mmol) Pikrinsäure in 4.0 ml Ether/Methanol (1 : 1) erhielt man 0.99 g (92%) Pikrat als gelbe Nadeln mit Schmp. 158 – 161 °C. – Schmp. Tab. 2.

*rel-(1R,4R,5S)-2,4-Diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]non-2-en* (**10**): Eine Lösung von 1.80 g (6.5 mmol) **5a** in 60 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühen tropfenweise mit 1.40 g (13 mmol) *tert*-Butylhypochlorit versetzt. Nach 30 min bei 20 – 25 °C wurde **10** · HCl als farblose, sehr kleine Nadeln erhalten. – Ausb., Schmp. und IR Tab. 2.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>ClN (311.9) Ber. Cl 11.39 Gef. Cl 10.99

Eine Mischung aus 0.70 g (2.2 mmol) **10** · HCl, 60 ml 5proz. Natriumhydroxidlösung und 30 ml Ether wurden so lange geschüttelt, bis zwei klare Phasen entstanden waren. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte aus 4 ml Petrolether (50 – 70 °C) bei 0 °C. Man erhielt farblose Kristalle. – Ausb., Schmp. und IR Tab. 2. – <sup>13</sup>C-NMR Tab. 3. – MS (70 eV): *m/e* = 275 (100%, M), 117 (38), 115 (33), 104 (36, PhCNH), 91 (57, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).

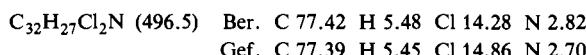
C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N (275.4) Ber. C 87.23 H 7.69 N 5.09 Gef. C 87.15 H 8.16 N 4.98

*Pikrat* (aus Ethanol): Schmp. 191 – 193 °C (Zers.).

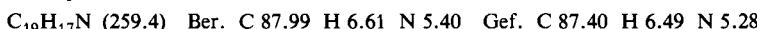
C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (504.5) Ber. C 61.90 H 4.80 N 11.11 Gef. C 61.55 H 4.93 N 10.95

*rel-(1R,4S,5S,6S,8R)-2,4-Bis(4-chlorphenyl)-6,8-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]non-2-en* (**11**): 0.13 g (0.24 mmol) **6b** wurden in 15 ml Chlorbenzol 15 min unter Rückfluß erhitzt. Danach gab man 1.5 g (11 mmol) Kaliumcarbonat zu und kühlte unter Rühen ab. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand digerierte man mit 10 ml heißem Ethanol und

erhielt farblose Kristalle mit Schmp. 184–187 °C. – Ausb., Schmp. und IR Tab. 2. –  $^{13}\text{C}$ -NMR Tab. 3. – MS (70 eV):  $m/e = 495$  (100%, M), 300 (57), 214 (46), 138 (16,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CNH}$ ), 115 (35), 91 (61,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ).



*2,6-Bis(4-methylphenyl)pyridin* (**15**): 1.70 g (3.1 mmol) **8** wurden unter Rühren bei 0 °C mit 100 ml einer gesättigten Lösung von Kalium-*tert*-butylat in 1,2-Dimethoxyethan versetzt. Nach 1.5 h bei 0 °C destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und gab zum Rückstand 350 ml Eiswasser. Man erhielt 1.42 g eines leicht gelblichen Feststoffs mit Schmp. 114–123 °C. Dieser ergab nach PSC (Kieselgel, 1,2-Dichlorethan, 3 Platten  $100 \times 20 \text{ cm}$ ) 0.16 g (20%) farblose Kristalle ( $R_F = 0.88$ , stark fluoreszierend) mit Schmp. 155–162 °C, Schmp. Tab. 2. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.7$  ( $\alpha$ -C), 118.0 ( $\beta$ -C), 137.2 ( $\gamma$ -C), 138.8 (*ipso*-C), 126.9 ( $\alpha$ -C), 129.4 ( $m$ -C), 136.8 ( $p$ -C), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.38$  ( $\text{CH}_3$ ), 7.35 ( $m$ -H), 8.12 ( $\alpha$ -H), 7.78 ( $\text{H}_A$ ), 7.67 ( $\text{H}_B$ ,  $\text{AB}_2$ -Spektrum,  $J_{AB} = 7.90$  Hz, nach LAOCOON-III-Analyse<sup>50</sup>, H- $\beta$ , H- $\gamma$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 259$  (100%, M), 244 (5, M –  $\text{CH}_3$ ), 229 (1, M – 2  $\text{CH}_3$ ), 168 (1, M –  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 153 (1, M –  $\text{C}_7\text{H}_7$ , –  $\text{CH}_3$ ), 129.5 (6,  $\text{M}^{2+}$ ).



*rel-(2S,4R,6R,8S)-2,4,6,8-Tetrakis(4-methylphenyl)-3,7-diazatricyclo[3.3.1.0<sup>3,7</sup>]nonan* (**12**): 0.39 g (0.73 mmol) **7** in 40 ml Chloroform wurden 7 d bei 20–25 °C belassen. Nach Extraktion der Reaktionslösung mit 100 ml 2 N NaOH und Trocknen der organischen Phase über Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der farblose Rückstand kristallisierte aus Ethanol in farblosen Nadeln mit Schmp. 156–159 °C. – Ausb. und Schmp. Tab. 2. –  $^{13}\text{C}$ -NMR [100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , +30 °C, Tieftemperaturaufspaltungen  $\Delta\delta$ (ppm) bei –110 °C in eckigen Klammern, Abb. 3]:  $\delta = 20.9, 21.1$  (Me), 27.9 (C-9), 43.4 (C-1,5), 65.3 (C-6,8), 77.2 (C-2,4), 126.3 [3.16], 129.3 ( $\alpha$ ,  $m$ -C, 2,4-Ar), 129.3 (verbr.) [5.50], 128.1 [0.55] ( $\alpha$ ,  $m$ -C, 6,8-Ar), 135.1, 135.5 ( $p$ -C), 136.3, 140.8 (*ipso*-C). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , +30 °C, Abb. 1):  $\delta = 2.35$  ( $9\text{-H}_A$ ), 3.25 ( $9\text{-H}_B$ ,  $J_{AB} = 14$  Hz), 2.97 (1,5-H), 4.35 (6,8-H), 4.91 (2,4-H), 6.86, 6.57, 2.11 ( $\alpha$ -H,  $m$ -H, Me, 6,8-Ar), 7.55, 7.19, 2.34 ( $\alpha$ -H,  $m$ -H, Me, 2,4-Ar); – (–90 °C, Abb. 2):  $\delta = 6.48, 6.53$  (2 d,  $J = 7.5$  Hz,  $m$ -H, 6,8-Ar), 6.75, 6.77 (2 d,  $J = 7.5$  Hz,  $\alpha$ -H, 6,8-Ar). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , +30 °C, Abb. 1):  $\delta = 1.85$  ( $9\text{-H}_A$ ), 3.06 ( $9\text{-H}_B$ ), 2.79 (1,5-H<sub>C</sub>,  $J_{AB} = 14$  Hz,  $J_{BC} = 2.3$  Hz), 2.05, 2.23 (Me), 4.60, 4.92 (2,4,6,8-H), 6.57, 7.03 (6,8-Ar), 7.23, 7.84 (2,4-Ar). – MS (70 eV):  $m/e = 484$  (5%, M), 262 [33,  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ ], 260 [11,  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ], 223 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{CH}_2\text{NCHC}_7\text{H}_7$ ), 222 (34,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{CHNCHC}_7\text{H}_7$ ), 221 (12,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{CNCHC}_7\text{H}_7$ ).



<sup>1)</sup> Die Ergebnisse sind der Dissertation von *B. M.*, Univ. Würzburg 1982, entnommen.

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

<sup>3)</sup> *H. Quast, B. Müller, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering*, Chem. Ber. **115**, 3631 (1982).

<sup>4)</sup> *L. M. Jackman, T. S. Dunne, B. Müller und H. Quast*, Chem. Ber. **115**, 2872, 3685 (1982).

<sup>5)</sup> *T. Kauffmann*, Angew. Chem. **86**, 321 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 291 (1974).

<sup>6)</sup> Zusammenfassungen: *R. W. Layer*, Chem. Rev. **63**, 489 (1963); *S. Dayagi* und *Y. Degani* in *S. Patai*, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen-Doublebond, 1. Aufl., S. 117, Wiley, New York 1970; *D. H. Rosenblatt* und *E. P. Burrows* in *S. Patai*, The Chemistry of Functional Groups, Supplement F, The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives, 1. Aufl., S. 1085, Wiley, New York 1982; *R. J. Baumgarten* und *V. A. Curtis* ebenda, S. 966.

<sup>7)</sup> Zusammenfassung über *N*-Halogenamine: *P. Kovacic, M. K. Lowery und K. W. Field*, Chem. Rev. **70**, 639 (1970); *L. Stella*, Angew. Chem. **95**, 368 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 337 (1983).

- 8) M. F. Grundon und B. E. Reynolds, J. Chem. Soc. (London) **1964**, 2445.
- 9) R. Bonnett, V. M. Clark, A. Gidley und A. Todd, J. Chem. Soc. (London) **1959**, 2087.
- 10) A. J. Fatiadi, Synthesis **1976**, 65, 133; O. Meth-Cohn und H. Suschitzky, Chem. Ind. (London) **1969**, 443; E. F. Pratt und T. P. McGovern, J. Org. Chem. **29**, 1540 (1964).
- 11) J. P. Marino und R. D. Larsen, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4642 (1981).
- 12) J. J. Ritter, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3322 (1933); C. M. Rossner und J. J. Ritter, ebenda **59**, 2179 (1937).
- 13) G. Gordon, R. G. Kieffer und D. H. Rosenblatt, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 15, 1. Aufl., S. 201, Wiley, New York 1972.
- 14) G. A. Kraus und K. Neuenschwandner, J. Org. Chem. **46**, 4791 (1981); Y. Nomura, K. Ogawa, Y. Takeuchi und S. Tomoda, Chem. Lett. **1977**, 693.
- 15) O. Červinka und O. Kříž, Z. Chem. **7**, 190 (1967).
- 16) Shell Development Co. (Erf. V. E. Haury), US-Pat. 2421937 (1947) [Chem. Abstr. **41**, 5892 (1947)]; A. A. Balandin und N. A. Vasyunina, Dokl. Akad. Nauk SSR **103**, 831 (1955) [Chem. Abstr. **50**, 9283 (1956)].
- 17) J. C. Guillemin, J. M. Denis und A. Lablache-Combier, J. Am. Chem. Soc. **103**, 468 (1981).
- 18) H. Lettré und L. Knof, Chem. Ber. **93**, 2860 (1960).
- 19) A. Brossi, F. Schenker und W. Leimgruber, Helv. Chim. Acta **47**, 2089 (1964).
- 20) J. H. Boyer und H. Dabek, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 1204.
- 21) P. C. Ruenitz und E. E. Smissman, J. Org. Chem. **42**, 937 (1977).
- 22) U. Schmidt und H. Poisel, Angew. Chem. **89**, 824 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 777 (1977).
- 23) R. A. Bartsch, G. J. Bracken und I. Yilmaz, Tetrahedron Lett. **1979**, 2109; R. A. Bartsch und B. R. Cho, J. Org. Chem. **44**, 145 (1979); J. Am. Chem. Soc. **101**, 3587 (1979).
- 24) T. H. Jones, M. S. Blum und H. M. Fales, Tetrahedron Lett. **1979**, 1031.
- 25) G. Stork, R. M. Jacobson und R. Levitz, Tetrahedron Lett. **1979**, 771.
- 26) F. E. Scully jr. und R. C. Davis, J. Org. Chem. **43**, 1467 (1978); F. E. Scully jr., ebenda **45**, 1515 (1980).
- 27) P. Freyen und W. Schröck, Angew. Chem. **93**, 814 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 808 (1981).
- 28) S. Gambarjan und O. Cialtician, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 390 (1927).
- 29) R. V. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6702 (1976).
- 30) R. Kreher und K. J. Herd, Angew. Chem. **90**, 65 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 68 (1978); R. Kreher und W. Gerhardt, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 240.
- 31) B. M. Trost und G.-j. Liu, J. Org. Chem. **46**, 4617 (1981).
- 32) A. G. Jaffari und A. J. Nunn, J. Chem. Soc. C **1971**, 823; H. Bock und K.-L. Kompa, Chem. Ber. **99**, 1347 (1966).
- 33) W. E. Bachman, M. P. Cava und A. S. Dreiding, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5554 (1954); P. G. Gassman und B. L. Fox, ebenda **89**, 338 (1967).
- 34) 34a) V. Baliah und R. Jeyaraman, Indian J. Chem. **9**, 1020 (1971). — 34b) K. Suleimanov, A. E. Shalamov, T. T. Omarov, N. K. Cheravatova und M. Z. Buranbaev, Vestn. Akad. Nauk Kaz. SSR **1978**, 73 [Chem. Abstr. **89**, 146746g (1978)].
- 35) H. Quast, B. Müller, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, Chem. Ber. **116**, 424 (1983).
- 36) F. Bohlmann, Angew. Chem. **69**, 641 (1957); Chem. Ber. **91**, 2157 (1958); T. A. Crabb, R. F. Newton und D. Jackson, Chem. Rev. **71**, 109 (1971).
- 37) R. Jeyaraman, C. B. Jawaharsingh, S. Avila, K. Ganapathy, E. L. Eliel, M. Manoharan und S. Morris-Natschke, J. Heterocycl. Chem. **19**, 449 (1982).
- 38) J. B. Lambert, D. A. Netzel, H. Sun und K. K. Lilianstrom, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3778 (1976).
- 39) Der  $\beta$ -Effekt des Chlors im *N*-Chlorpiperidin ist mit 0.6 ppm<sup>38)</sup> ungewöhnlich klein, während er im 1-Chloradamantan 3.2 ppm beträgt: M. Christl und W. Buchner, Org. Magn. Reson. **11**, 461 (1978).
- 40) A. Lüttringhaus, J. Jander und R. Schneider, Chem. Ber. **92**, 1756 (1959).
- 41) T. Fuchigami, T. Iwakowa, T. Nonaka und T. Sekine, Chem. Lett. **1978**, 1437; Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2040 (1980).
- 42) H. Meerwein, F. Kiel und G. Klösgen, J. Prakt. Chem. **104**, 161 (1922); M. R. Vegar und R. J. Wells, Tetrahedron Lett. **1969**, 2565; T. Sasaki, S. Eguchi und T. Kiriyama, J. Am. Chem. Soc. **91**, 212 (1969); T. A. Klimova, M. M. Krayushkin, V. V. Sevost'yanova und S. S. Novikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1976**, 1096 [Chem. Abstr. **85**, 93934a (1976)]; V. N. Leibzon, A. S. Mendkovich, S. G. Mairanovskii, T. A. Klimova, M. M. Krayushkin, V. V. Sevost'yanova und S. S. Novikov, ebenda **1978**, 2001 [Chem. Abstr. **90**, 21978y (1979)].

- <sup>43)</sup> R. Weil und N. Collignon, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 258.
- <sup>44)</sup> M. Scholtz und A. Wiedemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 845 (1903).
- <sup>45)</sup> C. A. Grob, Angew. Chem. **81**, 543 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 535 (1969); K. B. Becker und C. A. Grob in S. Patai, The Chemistry of Double-bonded Functional Groups, Teil II, 1. Aufl., S. 653, Wiley, New York 1977.
- <sup>46)</sup> Z. Majerski, K. Mlinarić-Majerski und Z. Meić, Tetrahedron Lett. **21**, 4117 (1980).
- <sup>47)</sup> H. Duddeck, F. Hollowood, A. Karim und M. A. McKervey, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1979**, 360.
- <sup>48)</sup> I. N. Azerbaev, T. T. Omarov, A. S. Gubasheva, K. A. Al'mukhanova und S. A. Baisalbaeva, Vestn. Akad. Nauk Kaz. SSR **1975**, 47 [Chem. Abstr. **82**, 156245n (1975)].
- <sup>49)</sup> I. N. Azerbaev, T. T. Omarov und K. A. Al'mukhanova, Zh. Obshch. Khim. **45**, 1403 (1975) [Chem. Abstr. **83**, 96262z (1975)]; I. N. Azerbaev, T. T. Omarov, K. Al'mukhanova und S. A. Baisalbaeva, Zh. Org. Khim. **12**, 1207 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 142478r (1976)].
- <sup>50)</sup> A. A. Bothner-By und S. M. Castellano in D. F. DeTar, Computer Programs for Chemistry, 1. Aufl., Bd. 1, W. A. Benjamin, New York 1968.

[89/83]