

188. Bestimmung des Chiralitätssinns der enantiomeren 2,6-Adamantandiole

von Hans Gerlach

Laboratorium für Organische Chemie der Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth

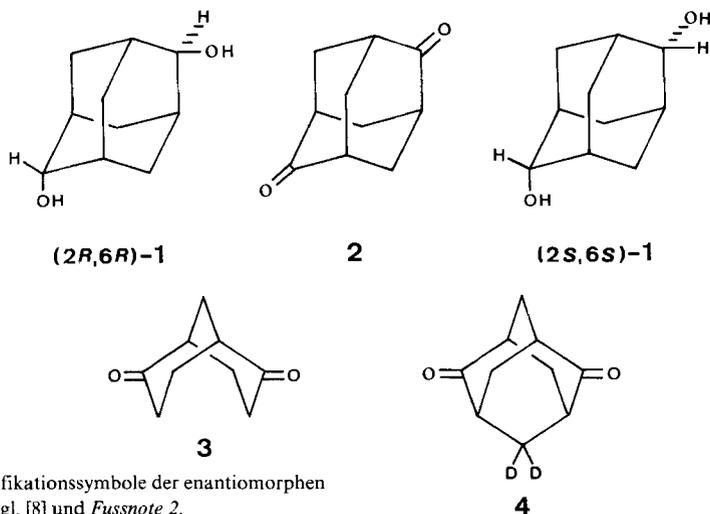
(12.VIII.85)

Determination of the Chirality Sense of the Enantiomeric 2,6-Adamantanediols

The enantiomers of 2,6-adamantanediol (**1**) are resolved *via* the diastereoisomeric camphanoates. The (2*R*,6*R*)-chirality sense for (–)-**1** and (2*S*,6*S*) for (+)-**1** was determined by chemical correlation with (–)-(1*R*,5*R*)-bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion ((1*R*,5*R*)-**3**) of known absolute configuration in the following way: alkylation of the bis(pyrrolidine enamine) of (–)-(1*R*,5*R*)-**3** with CD₂I₂ and hydrolysis of the product gives the enantiomer **4** of (4,4-D₂)-2,6-adamantanedione. Reduction of **4** with LiAlH₄ leads to one enantiomer (*Scheme 2*) of each of the three diols **5–7** of known absolute configuration. The three diols are themselves configurational isomers due to the presence of the CD₂ group, but correspond otherwise entirely to the enantiomeric diols **1**. Accordingly, they can also be separated by means of their diastereoisomeric camphanoates to give the diols **5/6** and **7**. These samples are easily distinguished and identified by their characteristic ¹H-NMR spectra (*cf. Fig. 2*). This allows to identify the (2*R*,6*R*)- and (2*S*,6*S*)-enantiomer of **1** on the basis of their behaviour in the resolution experiment analogous to that of the diols **5/6** and **7**, respectively. The diol (–)-**1** must have the (2*R*,6*R*)-configuration because it forms, like the diols **5/6**, with (–)-camphanic acid the diastereoisomeric ester less soluble in benzene. The diol (+)-**1** has (2*S*,6*S*)-configuration, because it forms, like **7**, with (+)-camphanic acid the diastereoisomeric ester less soluble in benzene. The bis(4-methoxybenzoate) of (–)-(2*R*,6*R*)-**1** shows chiroptical properties which are in accordance with *Nakanishi's* rule for two chromophores having coupled electric dipole transition moments arranged with a left-handed torsion angle.

Im Jahre 1937 wurde von *Böttger* [1] das erste 2,6-disubstituierte Adamantanderivat hergestellt. *Böttger* erkannte, dass es sich um einen neuen Typ jener Verbindungen handelte, deren Konstitutionsformeln kein asymmetrisches C-Atom enthält, die aber dennoch auf Grund ihrer molekularen Dissymmetrie¹⁾ aus chiralen Molekülen bestehen. Von *Stetter et al.* [3] wurde 1955 mit der 2,6-Dichloroadamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure die erste Verbindung dieses Strukturtyps in Enantiomere getrennt. Eine noch einfachere Verbindung, das *rac*-2,6-Adamantandiol (*rac*-**1**), ist über die diastereoisomeren Ester der Camphansäure in Enantiomere getrennt worden (vgl. die vorläufige Mitteilung [4] [5]). Durch Reduktion von 2,6-Adamantandion (**2**) mit LiAlH₄ ist *rac*-**1** leicht zugänglich (vgl. [6]). Kürzlich wurde von *Nakazaki et al.* [7] das 2,6-Adamantandion (**2**) durch mikrobiologische Reduktion mit *Curvularia lunata* in das Diol (–)-**1** übergeführt. Die *Strukturformeln* der enantiomeren Diole **1** dienen *Prelog* und *Helmchen* [8] als Anwendungsbeispiele bei ihrer eingehenden Analyse der Probleme, die bei der Spezifika-

¹⁾ Es handelt sich um die Reflexionsdissymmetrie, d. h. um das Fehlen von Reflexionssymmetrie ($S_1 = m$, $S_2 = i$, S_4 , S_8 , S_{12} usw.) bei gleichzeitig vorhandener Rotationssymmetrie (C_n) im Molekül. Reflexionsdissymmetrie ist die von *Pierre Curie* [2] verwendete Bezeichnung für die geometrisch-physikalisch-chemische Eigenschaft der Chiralität.

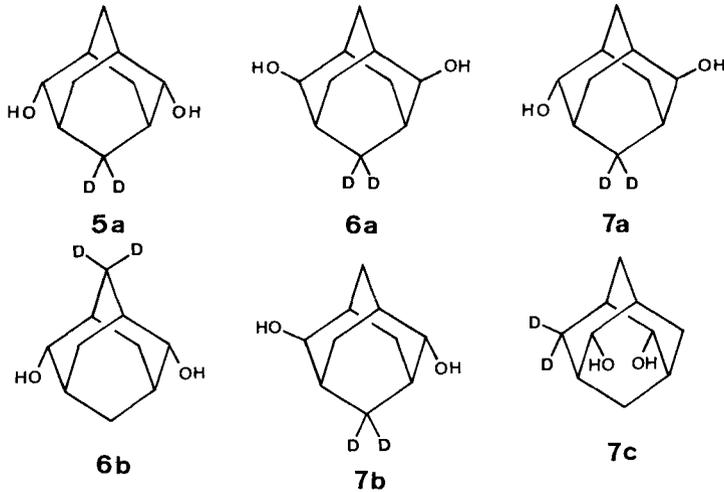


Für die Spezifikationsymbole der enantiomorphen Moleküle **1** vgl. [8] und *Fussnote 2*.

tion des Chiralitätssinns dieser Moleküle auftreten. Durch die Revision der Sequenzregeln 3 und 4 in [9] erhalten die enantiomorphen Strukturformeln **1** die angegebenen Symbole²⁾ für die Chiralitätszentren in 2- und 6-Position.

In der vorliegenden Arbeit soll der Chiralitätssinn der Moleküle der enantiomeren Verbindungen (–)-**1** und (+)-**1** durch Verknüpfen mit (–)-(1*R*,5*R*)-Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion ((1*R*,5*R*)-**3**), einer Verbindung mit bekannter absoluter Konfiguration (vgl. [5]), bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde (1*R*,5*R*)-**3** mit Pyrrolidin in das Bis(enamin) übergeführt (vgl. [6]) und dieses mit CD₂I₂ alkyliert. Die Hydrolyse des Alkylierungsproduktes ergab das (1*S*,3*R*,5*R*,7*S*)-Enantiomere **4** des (4,4-D₂)-2,6-Adamantandions. Im Gegensatz zu den achiralen Molekülen des 2,6-Adamantandions (**2**) mit D_{2*d*}-Symmetrie sind die Moleküle von **4** chiral und besitzen nur noch C₂-Rotationsymmetrie (vgl. *Strukturformel 4*). Bei der Reduktion mit LiAlH₄ entsteht aus **4** ein (1:1:2)-Gemisch aller drei möglichen, konfigurationsisomeren (4,4-D₂)-2,6-Adamantandiole **5–7** jeweils in der Form eines Enantiomeren. Die Konfigurationsisomerie von **5–7** beruht allein auf dem Vorhandensein der CD₂-Gruppe in den Molekülen. Wenn diese CD₂-Gruppen gedanklich durch CH₂-Gruppen ersetzt werden, so entstehen die enantiomorphen 2,6-Adamantandiole **1**. Den Diolen **5** und **6** entspricht das Diol (2*R*,6*R*)-**1**, dem Diol **7** das enantiomere Diol (2*S*,6*S*)-**1**. In den *Formeln 5a* bzw. **6b** und **7c** ist die enantiomorphe Anordnung der OH-Gruppen besonders leicht zu erkennen. Diese anhand der Strukturformeln gewonnenen Erkenntnisse können zur präparativen Trennung der deuterierten Diole **5/6** vom Diol **7** verwendet werden.

²⁾ Vgl. die Diskussion S. 627 und *Fig. 27* in [8]. Werden dagegen die Chiralitätszentren in den *Strukturformeln 1* unter Verwendung der ursprünglichen CIP-Sequenzregel 3 (vgl. [9]), d. h. mit *seqcis* vorrangig *seqtrans* gemessen, so erhält man die inversen Spezifikationsymbole. Diese wurden im Kurzreferat [4] für die Bezeichnung der Enantiomeren von **1** benutzt. Spezifiziert man nach der Sequenzregel 0 in [9] die *Strukturformeln 1* als Beispiele axialer Chiralität, so erhält die links-stehende das Symbol *aR* und die rechts-stehende das Symbol *aS* für die Chiralitätsachse.



Projektionsformeln der Diole 5-7, die als reine Enantiomere im Verhältnis 1:1:2 entstehen, wenn das (1*S*,3*R*,5*R*,7*S*)-Dion 4 mit LiAlH_4 reduziert wird. Die Buchstaben a, b und c deuten an, dass es sich um verschiedene Projektionen des gleichen Moleküls handelt.

Die enantiomeren Diole (–)-1 und (+)-1 lassen sich, wie schon oben erwähnt, als diastereoisomere Ester der Camphansäure durch fraktioniertes Kristallisieren mit Benzol als Lösungsmittel leicht trennen. Der Ersatz einer CH_2 - durch eine CD_2 -Gruppe in den Diolen 5-7 kann die Löslichkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit ihrer Camphansäureester nicht beeinflussen. Sie werden sich gleich wie die Camphansäureester der undeuterten Diole (–)-1 und (+)-1 verhalten. Da beide Enantiomeren der Camphansäure zur Verfügung stehen [10], kann man die Diole mit (+)- oder mit (–)-Camphanoyl-chlorid (8) (vgl. *Exper. Teil*) acylieren. Durch fraktioniertes Umkristallisieren und anschliessendes Verseifen des im Benzol schwerer löslichen Esters der (–)-Camphansäure lässt sich entweder (–)-1 oder ein (1:1)-Gemisch der deuterierten Diole 5/6 erhalten. In Analogie dazu lässt sich aus dem in Benzol schwerer löslichen Ester der (+)-Camphansäure entweder (+)-1 oder das deuterierte Diol 7 gewinnen.

Die Diole 5/6 und 7 können anhand ihrer NMR-Spektren unterschieden werden. In (D_3)Pyridin gelöstes, undeutertes 2,6-Adamantandiol (1) besitzt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem die drei strukturell verschiedenen Typen von CH_2 -Gruppen getrennte

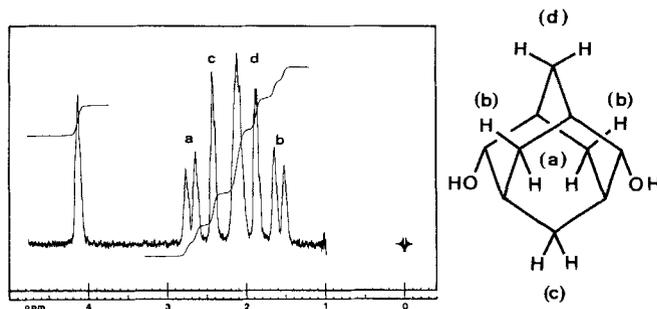


Fig. 1. 100 MHz- $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) von 2,6-Adamantandiol (1)

Signale ergeben (vgl. *Fig. 1*). Die diastereotopen H-Atome (H_a und H_b) der zwei rotationsäquivalenten CH_2 -Gruppen erzeugen die zwei Dublette ($J = 12,4$) eines *AB*-Systems bei 2,71 und 1,58 ppm³⁾, während die rotationsäquivalenten H-Atompaare der beiden anderen CH_2 -Gruppen (H_c und H_d) zwei Singulette bei 1,86 und 2,44 ppm³⁾ ergeben. Die zwei Singulette der vier Methin-H-Atome liegen bei *ca.* 2,1 ppm und sind nicht voneinander getrennt. Das Signal bei 4,14 ppm wird durch die beiden rotationsäquivalenten H-Atome an C(2) und C(6) verursacht.

Die durch Trennung über die diastereoisomeren Camphansäureester erhaltenen zwei Proben von (4,4- D_2)-2,6-Adamantandiol ergeben NMR-Spektren, die sich in charakteristischer Weise unterscheiden (vgl. *Fig. 2*): Im 1H -NMR-Spektrum der (1:1)-Mischung der beiden (–)-Diole **5/6** entsprechen die Intensitäten der H_a - und H_c -Singulette bei 1,86 und 2,44 ppm nur je einem H-Atom, da die Signale der CH_2 -Gruppen, die mit Deuterium substituiert sind, fehlen. Im Spektrum des (+)-Diols **7** fehlen die Signale von einer der zwei rotationsäquivalenten CH_2 -Gruppen, d. h. die Intensität der zwei Dublette a und b bei 2,71 und 1,58 ppm entspricht nur je einem H-Atom.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren gestatten die Identifizierung der spezifisch deuterierten Proben der Diole **5/6** und des Diols **7**. In einem normalen 1H -entkoppelten Spektrum ist das ^{13}C -NMR-Signal der CD_2 -Gruppe nicht nachzuweisen. Von den sechs ^{13}C -NMR-Si-

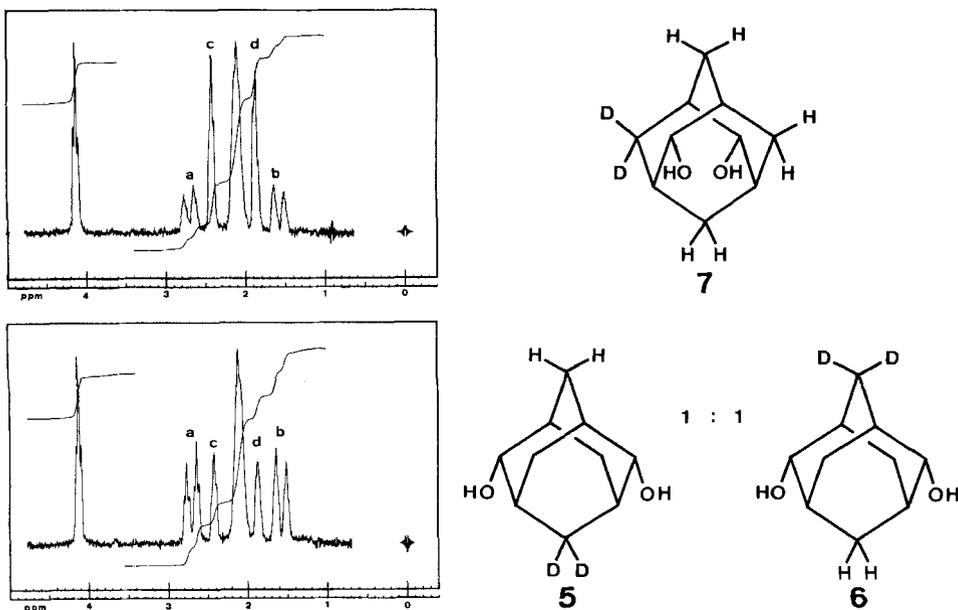


Fig. 2. 100-MHz- 1H -NMR (C_5D_5N) des (+)-Diols **7** (oben) und 100-MHz- 1H -NMR (C_5D_5N) der (–)-Diole **5/6** (unten)

³⁾ Die relativ grossen Differenzen der chemischen Verschiebung der Signale von H_a und H_b bzw. H_c und H_d in (D_5)Pyridin als Lösungsmittel lässt sich auf den unterschiedlichen Abstand dieser H-Atome zu den OH-Gruppen mit koordinierten Lösungsmittelmolekülen zurückführen. Pyridin wirkt wie ein Verschiebungsreagenz. Im 100-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$) von 2,6-Dimethoxyadamantan sind die Signale der CH_2 -Gruppen nicht voneinander getrennt.

gnalen von **1** (vgl. *Exper. Teil*) sind deshalb in einer Probe der Diole **5/6** zwei Signale bei 25,46 und 35,63 ppm halb so intensiv wie beim undeuterten Diol **1**. In einer Probe des deuterierten Diols **7** erscheint ein ^{13}C -NMR-Signal bei 30,73 ppm mit halber Intensität.

Die absolute Konfiguration der deuterierten (4,4- D_2)-2,6-Adamantandiole **5–7** ist aufgrund ihrer Herstellungsweise aus (–)-**3** bekannt. Da (–)-2,6-Adamantandiol ((–)-**1**) genau wie **5/6** mit (–)-Camphansäure den in Benzol schwerer löslichen diastereoisomeren Ester ergibt, muss der Verdrillungssinn der beiden OH-Gruppen in (–)-**1** den links verdrillten OH-Gruppen in **5** und **6** entsprechen. Ebenso müssen (+)-**1** und **7** denselben rechten Verdrillungssinn der zwei OH-Gruppen besitzen, da beide mit (+)-Camphansäure den in Benzol schwerer löslichen diastereoisomeren Ester liefern. Das Enantiomere (–)-**1** besteht demnach aus Molekülen, deren Chiralitätssinn mit dem (2*R*,6*R*)-Spezifikationssymbol [8]²) beschrieben wird; das (+)-**1** Enantiomere aus solchen mit dem (2*S*,6*S*)-Spezifikationssymbol [8]²).

Die optische Drehung der enantiomeren 2,6-Adamantandiole (**1**) in EtOH ($[\alpha]_{\text{D}} = \pm 0,5^\circ$) ist sehr niedrig und eignet sich nicht zur Charakterisierung und Identifizierung der Verbindungen. Durch Acylierung der Diole (–)-**1** und (+)-**1** mit 4-Methoxybenzoyl-chlorid entstehen Derivate mit einer sehr viel höheren spezifischen Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} = \pm 78^\circ$ (CH_3CN). Das Bis(4-methoxybenzoat) von (–)-**1** zeigt im CD-Spektrum bei 261 nm einen negativen Cotton-Effekt ($\Delta\epsilon_{\text{max}} = -27,1$), gefolgt von einem kürzerwelligen positiven ($\Delta\epsilon_{\text{max}} = +14,7$) bei 244 nm. Hervorgerufen werden diese zwei Cotton-Effekte mit entgegengesetztem Vorzeichen durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden 4-Methoxybenzoat-Chromophore. Der längerwellige mit niedriger Energie entspricht der 'in-phase'-Kopplung, der kürzerwellige mit höherer Energie der 'out-of-phase'-Kopplung der elektrischen Dipol-Übergangsmomente [11]. Im UV-Spektrum führt diese Wechselwirkung zu einer Davydov-Aufspaltung der Absorptionsbande. In einer sehr eingehenden Diskussion von CD-Spektren der Dibenzoate von optisch aktiven Diolen haben Harada und Nakanishi [12] gezeigt, dass man das Vorzeichen der beiden Cotton-Effekte auf nichtempirische Weise ableiten kann, wenn man den Verdrillungswinkel der elektrischen Dipol-Übergangsmomente der zwei Chromophore kennt. Im Derivat des (2*R*,6*R*)-Diols (–)-**1** definieren die beiden (C,O)-Bindungen in 2,6-Stellung des Moleküls einen 90° -Torsionswinkel mit negativem Verdrillungssinn. Wenn die zwei 4-Methoxybenzoyloxy-Gruppen bzw. die Richtung ihrer elektrischen Dipol-Übergangsmomente ebenfalls einen negativen Verdrillungswinkel einschliessen, dann sagt die oben erwähnte Theorie [12] einen längerwelligen, negativen, gefolgt von einem kürzerwelligen, positiven Cotton-Effekt voraus⁴). Die beiden Effekte mit negativem und positivem Vorzeichen werden im CD-Spektrum des Bis(4-methoxybenzoats) des Diols (–)-**1** auch beobachtet (vgl. oben und *Exper. Teil*), was den durch chemische Verknüpfung abgeleiteten Chiralitätssinn bestätigt.

⁴) Schon Nakazaki et al. [7] haben die absolute Konfiguration des durch mikrobiologische Reduktion erhaltenen Diols (–)-**1** mit Hilfe der Dibenzoat-Regel von Nakanishi [12] bestimmt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [13]. UV: λ_{\max} (ϵ). CD: λ_{\max} ($\Delta\epsilon_{\max}$).

(+)-Camphanoyl-chlorid⁵⁾ (= (1R,4S)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonylchlorid; (+)-8). Innerhalb 1 h wurden 75 g (0,38 mol) fein zerriebene (+)-Camphansäure (vgl. unten) unter Rühren zu 380 g (3,2 mol) SOCl₂ gegeben. Darauf wurde die Lsg. 3 h gekocht, dann das überschüssige SOCl₂ i. V. abgezogen, der Rückstand mit CCl₄ versetzt, die Lsg. i. V. eingedampft und getrocknet: 82 g körniges Produkt, das sich gut für die Sublimation i. HV. eignet (Badtemp. 60–63°/0,01 Torr); 80 g (97%) (+)-8, Schmp. 69–70°; $[\alpha]_D = +17,7^\circ$, $[\alpha]_{546} = +21,6^\circ$, $[\alpha]_{436} = +41,5^\circ$ ($c = 1,0$, Dioxan). Anal. ber. für C₁₀H₁₃ClO₃ (216,67): C 55,44, H 6,05; gef.: C 55,45, H 6,10.

Die (+)- (1R,4S)-Camphansäure, Schmp. 199–201°, $[\alpha]_D = +19,5^\circ$ ($c = 1,0$, Dioxan) ([10]: Schmp. 200–201°, $[\alpha]_{\text{weiss}} = +7^\circ$ (EtOH)) wurde wie in [18] [19] für die enantiomere Verbindung beschrieben, aus (–)-Camphersäure über (+)-Bromcamphersäureanhydrid, Schmp. 213–215°, $[\alpha]_D = +20,3^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃) ([10]: $[\alpha]_{\text{weiss}} = +21,3^\circ$ (CHCl₃)) hergestellt. Die (–)-Camphersäure wurde wie in [19] für die enantiomere Verbindung beschrieben aus (–)-L-Borneol (Ega) über (–)-L-Campher und (+)-L-Campherchinon hergestellt.

(–)-Camphanoyl-chlorid⁵⁾ (= (1S,4R)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonylchlorid; (–)-8). Hergestellt nach [14] aus (–)-(1S,4R)-Camphansäure (Fluka) mit SOCl₂; Schmp. 70–71°, $[\alpha]_D = -18^\circ$ ($c = 1$, Dioxan) ([14]: $[\alpha]_D = -4^\circ$ ($c = 1$, C₆H₆)).

(–)-(1R,5R)-Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion ((1R,5R)-3). Analog hergestellt wie die enantiomere Verbindung (vgl. [5]) aus (–)-(1R,2S,5R,6S)-Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-diol [5] durch Oxidation mit Chromsäure: (1R,5R)-3, Schmp. 147–149°, HV-sublimiert, $[\alpha]_D = -210^\circ$ ($c = 1,1$, Dioxan). CD (Dioxan): 299 (–2,45)⁶⁾.

Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,6-dion (2). Eine Lsg. von 30,4 g (200 mmol) rac-3⁷⁾, 40 ml (480 mmol) Pyrrolidin und 0,5 g TsOH in 400 ml Benzol wurde in einer Apparatur mit Wasserabscheider gekocht. Nach 4 h hatten sich 7,5 ml H₂O abgeschieden. Dann wurde i. V. eingedampft, der Rückstand in 180 ml alkohol-freiem CHCl₃ gelöst, 60,5 g (225 mmol) CH₂I₂ zugeben und die Mischung 4 h gekocht. Das gebildete Imminiumsalz wurde abfiltriert, i. V. getrocknet, dann in 240 ml 3N HCl suspendiert und durch 3 h Kochen hydrolysiert. Die abgekühlte Mischung wurde mit Benzol mehrmals extrahiert und die org. Phase i. V. eingedampft: 7,40 g (22,5%) 2, Schmp. 285–300° ([6]: Schmp. 323°), welche direkt für die Reduktion mit LiAlH₄ verwendet wurden.

(1S,3R,5R,7S)-(4,4-D₂)-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,6-dion (4). Analog hergestellt wie 2 aus (–)-(1R,5R)-3 durch Alkylieren mit CD₂I₂⁸⁾. Das Rohprodukt wurde direkt mit LiAlH₄ zu den Diolen 5–7 reduziert. Die MS-Analyse von 4: 98,5% D₂- und 1,5% D₁-Moleküle. Dieser Deuterierungsgrad blieb auch in 5–7 erhalten.

Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,6-diol (rac-1). Eine Lsg. von 7,4 g (46 mmol) 2 in 400 ml Et₂O wurde innerhalb von 2 h zu einer siedenden Lsg. von 5 g LiAlH₄ in 250 ml Et₂O getropft. Dann wurde vorsichtig mit ges. Na₂SO₄-Lsg. das überschüssige Reagens zersetzt, die Mischung mit ges. Na₂SO₄-Lsg. in einen Kutscher-Steudel-Extraktor mit Magnetrührer gespült, dann 18 h kontinuierlich extrahiert und der Extrakt eingedampft: 6,9 g (93%) rac-1, welche direkt für die Herstellung der Bis(camphansäureester) verwendet wurden.

Ester der (–)-(1S,4R)-Camphansäure mit (–)-(2R,6R)-1. Zu 10,0 g (46 mmol) (–)-8 in 20 ml Pyridin wurden 3,03 g (18 mmol) rac-1, gelöst in 35 ml Pyridin, gegeben und 16 h bei RT. gerührt. Dann wurde die Mischung mit 400 ml H₂O geschüttelt, mit CHCl₃ extrahiert, die CHCl₃-Phase mit 2N H₂SO₄ und 2N KHCO₃ ausgezogen, getrocknet und i. V. eingedampft: 9,5 g (100%) diastereoisomere Ester, Schmp. 205–260°. Zum fraktionierten Kristallisieren wurde in 175 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 175 ml Benzol verdünnt; dann aus der Mischung wurden 225 ml abdestilliert und 24 h bei RT. stehen gelassen: 5,2 g Kristallinat, Schmp. 245–260°. Das Kristallinat wurde in 80 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 80 ml Benzol versetzt; aus der Mischung wurden 80 ml abdestilliert und 10 h bei RT. stehen gelassen: 3,20 g (34%) reiner diastereoisomerer Ester, Schmp. 263–265°.

⁵⁾ Das (–)-8 wurde erstmals in [14] charakterisiert. Dagegen wurde (+)-8 bis jetzt nie beschrieben. Die in Chem. Abstr. zitierten drei Literaturstellen [15–17], mit CARN [67375-29-5] für (+)-8, beschreiben eindeutig (–)-8 und Derivate.

⁶⁾ Aufgenommen mit einem Roussel-Jouan-Dichrographen 185. Der in [5] für (+)-(1S,5R)-3 angegebene CD (Dioxan): 299 (+3,2) ist zu 299 (+2,4) zu korrigieren. Für die Messungen danke ich Prof. Dr. G. Snatzke, Lehrstuhl für Strukturchemie, Ruhr Universität, Bochum.

⁷⁾ Hergestellt nach [20] aus Malonsäure-methylester und Paraformaldehyd über 2,6-Dioxobicyclo[3.3.1]nonan-1,3,5,7-tetracarbonsäure-tetramethylester als Zwischenprodukt.

⁸⁾ Hergestellt aus CH₂I₂ durch Kochen mit NaOD/D₂O. Für die Überlassung einer grösseren Menge der deuterierten Verbindung danke ich Dr. S. Farooq und Prof. Dr. A. Eschenmoser, Laboratorium für Organische Chemie der ETH-Zürich.

Ester der (+)-(1R,4S)-Camphansäure mit (+)-(2R,6R)-1. Die Mutterlaugen der oben beschriebenen fraktionierten Kristallisation wurden eingedampft. Der Rückstand wurde in 200 ml 2N KOH/EtOH 1:1 gekocht, die Mischung eingeeigt, 5mal mit 200 ml Et₂O extrahiert und die org. Phase eingedampft: 1,95 g Gemisch von (+)- und (-)-1. Durch Umsetzen mit (+)-8 wurden 5,9 g diastereoisomere Ester erhalten, welche wie oben aus Benzol umkristallisiert wurden: 2,12 g reiner diastereoisomerer Ester, Schmp. 263–265°.

(-)-(2R,6R)-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,6-diol ((-)-1). Durch Verseifen von 3,2 g des in Benzol schwerer löslichen Esters der (-)-Camphansäure (vgl. oben): 1,01 g (-)-1, oktaedrische Kristalle aus wenig Pyridin, Schmp. 336–338°), endothermer Umwandlungspunkt 198°⁹⁾ ([6]: Schmp. 344° für *rac*-1); [α]_D = -1° (c = 0,9, EtOH), [α]_D = -7° (c = 2,0, Pyridin). ¹H-NMR (C₅D₅N): 1,58 (d, J = 12,4, 2H); 1,86 (s, 2H); 2,12 (4H); 2,44 (s, 2H); 2,71 (d, J = 12,4, 2H); 4,14 (s, 2H). ¹³C-NMR (C₅D₅N): 25,46 (t); 30,73 (t); 34,50 (d); 35,16 (d); 35,63 (t); 73,74 (d).

Bis(4-methoxybenzoat) von (-)-1: Schmp. 143,1–144,7° aus Hexan/Benzol 2:1, [α]_D = -78° (c = 0,25, CH₃CN). UV (CH₃CN): 256 (37500). CD (CH₃CN): 261 (-27,1), 244 (+14,7)¹⁰⁾.

(-)-(4,4-D₂)-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,6-diole¹¹⁾ (5/6). Analog hergestellt wie (-)-1 aus 4 durch Reduktion mit LiAlH₄, Acylierung mit (+)-(1R,4S)-8, fraktioniertes Kristallisieren und Verseifen des in Benzol schwerer löslichen Esters: Diole 5/6, [α]_D = -7° (Pyridin). ¹H-NMR (C₅D₅N): gleich wie Spektrum von (-)-1, aber (vgl. Fig. 2) mit 1,86 (s, 1 H) und 2,44 (s, 1 H). ¹³C-NMR (C₅D₅N): gleich wie Spektrum von (-)-1 aber halb so intensive Signale bei 25,46 (t) und 35,63 (t).

(+)-(2S,6S)-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,6-diol ((+)-1). Durch Verseifen des in Benzol schwerer löslichen Esters der (+)-(1R,4S)-Camphansäure (vgl. oben): (+)-1, oktaedrische Kristalle, Schmp. 333–335°, [α]_D = +7° (c = 1,2, Pyridin). Spektroskopische Eigenschaften wie (-)-1.

(+)-(4,4-D₂)-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,6-diol¹¹⁾ (7). Analog hergestellt wie (+)-1 aus 4 durch Reduktion mit LiAlH₄, Acylierung mit (+)-(1R,4S)-8, fraktioniertes Kristallisieren und Verseifung des in Benzol schwerer löslichen Esters: Diol 7, [α]_D = +7° (Pyridin). ¹H-NMR (C₅D₅N): gleich wie Spektrum von (+)-1 aber (vgl. Fig. 2) mit 1,58 (d, J = 12,4, 1 H) und 2,71 (d, J = 12,4, 1 H). ¹³C-NMR (C₅D₅N): gleich wie Spektrum von (+)-1 aber halb so intensives Signal bei 30,73 (t).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Böttger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70, 314.
- [2] P. Curie, *J. Phys. (Paris)* [3] **1884**, 3, 393.
- [3] H. Stetter, O. Bänder, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1535.
- [4] H. Gerlach, *Chimia* **1972**, 26, 660.
- [5] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2773.
- [6] J. Janku, S. Landa, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1970**, 35, 375.
- [7] M. Nakazaki, H. Chikamatsu, M. Nishino, H. Murakami, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1151.
- [8] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 614.
- [9] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413.
- [10] O. Aschan, *Acta Soc. Sci. Fenn.* **1895**, 21, 1–227; vgl. *Chem. Zbl.* **1895**, 967.
- [11] A. S. Davydov, 'Theory of Molecular Excitons', McGraw-Hill, New York, 1962.
- [12] N. Harada, K. Nakanishi, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 257; N. Harada, S. L. Chen, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5345.
- [13] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 3039.
- [14] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1587.
- [15] L. F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 901 und Privatmitteilung Prof. Dr. L. F. Tietze.
- [16] J. Jurczak, M. Tkacz, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3347.
- [17] J. Ohishi, K. Tsuneoka, S. Ikegami, S. Akaboshi, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4013.
- [18] N. Zelinsky, N. Lepeschkin, *Liebigs Ann. Chem.* **1901**, 319, 303; O. Aschan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 3504.
- [19] W. L. Meyer, A. P. Lobo, R. N. McCarty, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1754.
- [20] H. Meerwein, W. Schürmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 398, 196; H. Meerwein, *J. Prakt. Chem.* **1922**, 104, 161.

⁹⁾ Bestimmt mit einem *Perkin-Elmer-DSC-2*-Differentialcalorimeter. Prof. Dr. J. Jacques, Collège de France Paris, danke ich für die Messung.

¹⁰⁾ Aufgenommen mit einem *Jobin-Yvon-Mark-III*-Dichrographen. Herrn R. Dohner, Laboratorium für Organische Chemie der ETH-Zürich, danke ich für die Messung.

¹¹⁾ Die deuterierten Diole sind reine Enantiomere und ihre asymmetrischen C-Atome können mit den Spezifikationsymbolen (2R,3R,5R,6R)-5, (2S,3R,5R,6S)-6 und (2R,3R,5R,6S)-7 bezeichnet werden.