

CIRCULARDICHROISMUS—XXVII¹

CIRCULARDICHROISMUS UND UV-SPEKTREN β -SUBSTITUIERTER ADAMANTANONE

G. SNATZKE und G. ECKHARDT

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 18 January 1968; accepted for publication 24 January 1968)

Abstract—The CD of many β -substituted adamantanones was measured in different solvents. Axial polar substituents, as COOR, Cl, Br, I, and N₃ show “anti-octant” behaviour. The CD of the fluorine compound consists of two nicely separate vibrational series of the same (“octant”) sign. The β -equatorial substituted halogeno-adamantanones (besides the fluoro derivative) possess extraordinary high UV and CD absorption, which is due to an enhanced electric transition moment vector, and which can be correlated linearly with the polarizabilities of these substituents. The vicinal effects of some β -substituted adamantanediones are found to be relatively small. The limitations of the octant rule are discussed on the basis of existing theories.

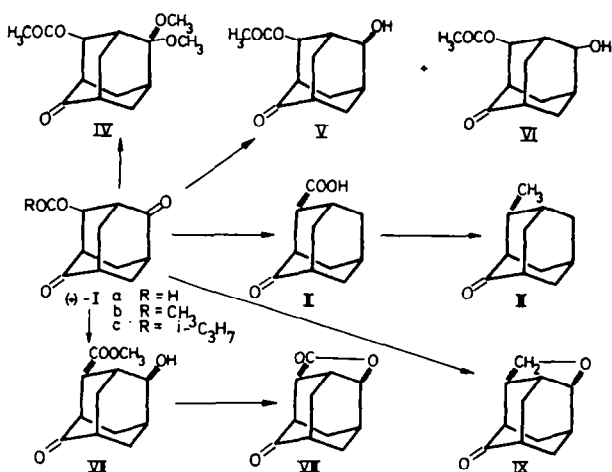
1961 WURDE VON Moffitt *et al.*² die Oktantenregel aufgestellt, die besagt, dass bei gesättigten Ketonen mit symmetrischer erster und zweiter Sphäre³ das Vorzeichen des Beitrags eines Substituenten (ausser Fluor) zum Cotton-Effekt der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande durch das Produkt $x.y.z$ seiner Koordinaten bestimmt wird. Verschiedene Theorien der optischen Aktivität kommen zum selben Ergebnis, nach anderen hingegen tritt beim Übergang von den hinteren zu vorderen Oktanten keine Vorzeichenumkehr ein (“Quadrantenregel”). So folgt z.B. schon aus der alten “Einelektronentheorie”⁴ für die Drehung bei der Na_D-Linie eines Ketons, die im wesentlichen durch den langwelligsten Cotton-Effekt bestimmt wird, ein Oktantenverhalten, wie es später für den Cotton-Effekt selbst nach demselben Modell, nämlich dem einer elektrostatischen Wechselwirkung mit den unvollständig durch ihre Elektronen abgeschirmten Kernen, abgeleitet wurde,⁵ wenn man die Beteiligung von 3d-Orbitalen am angeregten Zustand annimmt. Ein Oktantenverhalten ergibt sich auch aufgrund eines Modelles der dynamischen Kopplung, das vor kurzem von Weigang und Höhn⁶ zur *ab initio*-Berechnung des Cotton-Effekts von Ketonen verwendet wurde. Ähnliche Ergebnisse erzielte Gervais.⁷ Diskutiert man dagegen eine Überlappung des n -Orbitals mit dem π -Orbital, dann kommt man zu einem Quadrantenverhalten,⁸ und das gleiche Ergebnis liefert die Annahme eines Charge-Transfers vom störenden Substituenten zum Carbonyl.⁹ Eine Übersicht über die verschiedenen Theorien findet sich bei Wagnière.¹⁰

Vor kurzem haben Pao und Santry¹¹ eine Störung des Chromophors durch die Bindungen und nicht durch den Raum angenommen und mithilfe einer SCF MO Berechnung gefunden, dass zu den üblichen drei Knotenflächen, die die acht Oktanten voneinander abgrenzen, eine weitere gekrümmte Knotenfläche hinzukommt, so dass insgesamt nicht acht, sondern zwölf Sektoren zu berücksichtigen sind. Die wichtigste Konsequenz dieser Berechnungen ist, dass ein axiales Methyl in

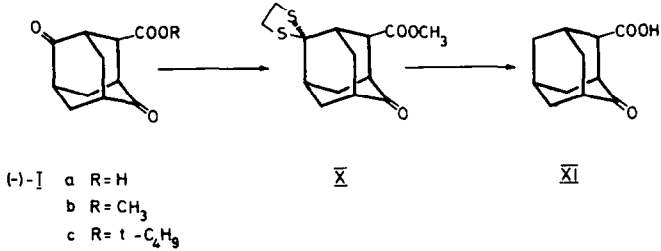
β -Stellung der Sesselform des Cyclohexanons ein "Anti-oktantenverhalten" zeigen soll.

Von verschiedenen Autoren wurde versucht, die Oktantenregel aufgrund des grossen empirischen Materials auf eine quantitative Basis zu stellen, und durch Vergleich verschieden substituierter Dekalone und Ketosteroide erhielt Klyne¹² als Inkrement zum $\Delta\epsilon_{\max}$ -Wert (errechnet aus den publizierten¹² Inkrementen für die ORD-Amplituden nach der Näherungsformel^{9b, 12} $a \approx 40 \cdot \Delta\epsilon_{\max}$) für ein äquatoriales Methyl in β -Stellung eines Cyclohexanons einen Beitrag von etwa 0.6, für ein axiales einen von 0.5. Tai und Allinger¹³ geben für dieselben Substituenten aufgrund von Computerrechnungen die Werte von 0.6 bzw. 1.6 an. Nach einer persönlichen Mitteilung von Prof. Allinger hält er heute aber ein Inkrement von ≈ 0 für das β -axiale Methyl für richtig. Um eventuelle Konformationsunterschiede zwischen zum Vergleich benutzten, verschieden substituierten Cyclohexanonderivaten auszuschliessen, haben wir versucht, optisch aktive β -substituierte Adamantanonderivate darzustellen, bei denen einerseits das Gerüst völlig starr sein sollte und für die andererseits der Substituent die alleinige Ursache für die Chiralität des Moleküls ist. Wir möchten hier über die optischen Eigenschaften der durch F, Cl, Br, J, N₃ und CO₂R äquatorial* wie axial* substituierten Adamantanone berichten, deren Synthese an anderer Stelle beschrieben ist;^{14, 15} das axiale Methyladamantanon konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

Die β -Carboxy-adamantanone. Ausgangsprodukt für unsere Synthesen war das 2-Carboxy-adamantandion-4,8 (I), das über sein Cinchonin- bzw. Cinchonidin-Salz in die Enantiomeren getrennt werden konnte. Selektive Entfernung der einen oder der anderen Ketogruppe lieferte die beiden β -Carboxy-adamantanone, in denen die Carboxylgruppe einmal äquatorial,* einmal axial* angeordnet ist. Aus praktischen Gründen wurde dabei das erste Epimere II aus (+)-I, das zweite (XI) aus (-)-I dargestellt.



* "Äquatorial" und "axial" beziehen sich jeweils auf den Ring, der die Carbonylgruppe enthält.



Wandelt man ein und dasselbe Enantiomere von I in die beiden Carboxy-adamantanone II und XI um, so ist bei diesen die Carboxylgruppe jeweils im gleichen Oktanten angeordnet, sie müssten also beide dasselbe Vorzeichen des Cotton-Effekts zeigen. Tatsächlich fanden wir aber für die Ketobande dieser beiden Verbindungen einen entgegengesetzten CD (in H₂O oder Dioxan) (Fig. 1), so dass die Oktantenregel für eines der beiden Epimeren nicht gelten kann. Um zu entscheiden,

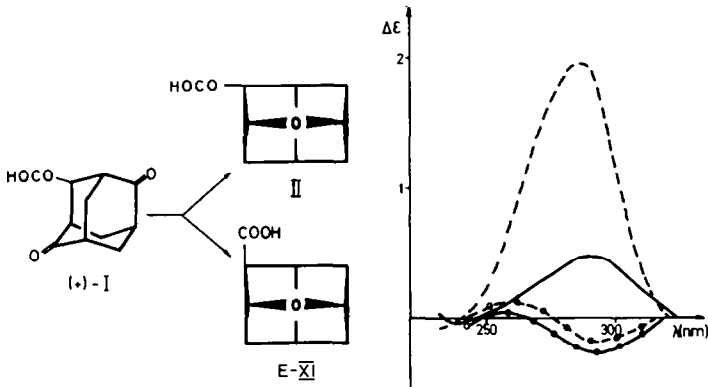


FIG. 1. CD des äquatorialen (II) und axialen 2-Carboxy-adamantanon-4.

— — — — — II in H₂O, — — — — — II in n/10 NaOH

⊙⊙⊙⊙⊙ E-XI in H₂O, ⊖⊖⊖⊖⊖ E-XI in n/10 NaOH

Um zum Ausdruck zu bringen, dass die aus demselben Enantiomeren von I erhaltenen beiden Carboxy-adamantanone die Carboxylgruppe jeweils im selben Oktanten tragen, wurde hier nicht die Formel und CD-Kurve der tatsächlich vermessenen Verbindung XI, sondern ihres Spiegelbilds eingezeichnet, was durch E-XI ("Enantiomeres von XI") zum Ausdruck gebracht wird.

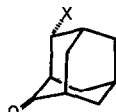
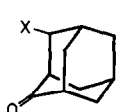
wo sie versagt, haben wir, ausgehend von (+)-I über (+)-II, die äquatoriale Methylverbindung III dargestellt, die einen positiven CD aufwies. Da darauf die Oktantenregel sicher anwendbar sein sollte, folgt für III die angegebene Absolutkonfiguration und damit weiter, dass beim äquatorialen Carboxy-adamantanon die Oktantenregel das richtige, beim axialen Epimeren dagegen das falsche Vorzeichen das CD voraussagt.

Der CD von III beträgt +0.87 in Äthanol und +0.78 in Dioxan, ist damit also etwas grösser, als der von Klyne¹² bzw. Tai und Allinger¹³ durch Differenzbildung errechnete Wert. Allerdings weicht die Geometrie des Adamantanons etwas von der

des Cyclohexanons ab, so dass vielleicht schon dadurch die gefundenen Unterschiede bedingt sind.

Wie II und XI verhalten sich auch einige weitere Verbindungen, die an dem der Carbonylgruppe gegenüberliegenden C-Atom substituiert sind (IV bis IX). IV bis VI zeigen praktisch denselben CD für die Carbonyl-Gruppe, wie das nichtsubstituierte Carboxy-adamantanon XI, während der Hydroxy-ester VII einen deutlich kleineren Cotton-Effekt hat, als II. Der Grund dürfte in der H-Brücke vom Hydroxyl zum Methoxycarbonyl liegen, da Analoges auch bei der entsprechenden Bromverbindung gefunden wurde.

Dass die CD-Werte beim Lacton VIII und dem cyclischen Äther IX stark von dem des Carboxy-adamantans II bzw. des Methyl-adamantans III abweichen, ist nicht verwunderlich, da durch den zusätzlichen Ring das Adamantangerüst sicherlich verzerrt wird. Beim Dithioaketal X wiederum nimmt voraussichtlich der Heteroring bevorzugt eine der beiden möglichen Konformationen wegen einer Wechselwirkung mit der Estergruppe an, so dass hier $\Delta\epsilon_{\max}$ gegenüber dem von XI auf etwa die Hälfte verringert ist.



XII : X = F

XIII : X = Cl

XIV : X = Br

XV : X = J

XVI : X = N₃

XVII : X = F

XVIII : X = Cl

XIX : X = Br

XX : X = J

XXI : X = N₃

Die axialen Halogen-adamantanone. Der Cotton-Effekt der axialen Halogen-adamantanone XII bis XV sowie des Azidoketons XVI ist relativ klein und er ist ausser beim Fluorprodukt, das ausgeprägte Feinstruktur aufweist, negativ, d.h., auch axiales Chlor, Brom, Jod und Azid in β -Stellung zum Carbonyl zeigen Antioktantenverhalten. Beim Chlor- und Brom-adamantanon (XIII und XIV) fanden wir eine sehr kleine langwellige positive Vorbande, deren Bedeutung später diskutiert wird.

Mit den hier gefundenen Daten lassen sich jetzt auch die Cotton-Effekte von 5-halogen-substituierten 5 α -Cholestan-3-onen einfach deuten, die vor längerem von zwei Arbeitsgruppen^{16,17} gemessen worden sind. Der positive CD des Cholestanons wurde durch die Einführung des 5-ständigen Halogens in der Reihenfolge F, Cl, Br deutlich kleiner, obwohl dieser Substituent in einem positiven Oktanten angeordnet ist. Jacquesy und Levisalles¹⁶ erklärten den "falschen" Beitrag durch die Annahme, dass das Halogenatom bereits in einem vorderen Oktanten liegt, was aber nach Molekülmodellen nicht sehr wahrscheinlich ist.¹⁷ Barnes und Djerassi¹⁷ hingegen nahmen eine Konformationsänderung von Ring A an, der in die Bootform übergehen sollte, wodurch die gefundenen Werte für den Cotton-Effekt mit der Oktantenregel in Einklang stünden. Da es sich hier um β -axial halogensubstituierte Ketone handelt, ist nach unseren Befunden das Vorzeichen des Beitrags des Halogens zum Cotton-Effekt entgegengesetzt zu dem, das sich aus der Oktantenregel ergeben würde, und

damit ist es nicht nötig, für diese Ketone eine von der Sesselform abweichende Konformation des Ringes A anzunehmen. Der CD des Dimethylketals XXII ist etwas grösser, als der des axialen Bromadamantanons XIV und zeigt wie dieses Antioktantenverhalten.

Die äquatorialen Halogen-adamantanone. Das Vorzeichen des Cotton-Effekts von äquatorialem Chlor- (XVIII), Brom- (XIX), Jod- (XX) und Azido-adamantanon (XXI) ist positiv und gehorcht demnach der Oktantenregel, während beim Fluorketon XVII die Hauptbande negativ ist. Hier finden sich aber zwei schwache circular-dichroitische Nebenbanden, eine langwelliger, eine kurzwelliger als die Hauptbande, die ein positives Vorzeichen haben. Bemerkenswert ist aber die Grösse dieser Effekte: Das Fluorketon XVII zeigt einen sehr kleinen CD von -0.19 , das Chlorketon XVIII bereits ein für ein β -substituiertes Cyclohexanon ungewöhnlich grosses $\Delta\epsilon_{\max}$ von $+4.15$, beim Brom-derivat XIX fanden wir einen CD von $+7.91$ und das Jodketon XX hat ein $\Delta\epsilon_{\max} = +14.72$. Der CD des Azids XXI liegt zwischen dem des Fluor- und Chlorketons und beträgt $+1.30$. Dieses Verhalten erinnert sehr an das der α -axial substituierten Halogenketone, für die ähnlich grosse Werte gefunden wurden, und für die die "Axial-Haloketon-Regel"¹⁸ gilt. Im Gegensatz zu den α -axial Halogenketonen ist die CD- (und UV-)Bande nur schwach bathochrom gegenüber der des Methyl-adamantanons III verschoben.

Ein derartiges Anwachsen des Cotton-Effekts kann bei Ketonen zwei Ursachen haben, nämlich einerseits die Vergrösserung des elektrischen Übergangsmoments, oder andererseits eine Verkleinerung des Winkels zwischen μ_e und μ_m .^{9b} Letzteres ist unwahrscheinlich, da die relative Geometrie von C=O- und C-Halogen-Bindung nicht geändert wird. Wir haben daher die UV-Spektren dieser fünf Verbindungen (ebenfalls in Dioxan) vermessen und fanden einen analogen Anstieg des dekadischen

TABELLE 1. DIPOLSTÄRKE UND REDUZIERTER ROTATORSTÄRKE VON EINIGEN β -ÄQUATORIAL SUBSTITUIERTEN ADAMANTANONEN IN DIOXAN

X	$D \cdot 10^{19}$ (cgs)	R_{red}
F (XVII)	14.86	-0.54
CH ₃ (III)	17.57	+2.23
Cl (XVIII)	36.46	+13.36
Br (XIX)	82.07	+25.57
J (XX)	256.84	+42.63

molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die Vergrösserung des Cotton-Effekts geht also auf ein Anwachsen des elektrischen Übergangsmoments zurück. Zum quantitativen Vergleich haben wir von diesen Verbindungen die Dipolstärken und reduzierten Rotatorstärken¹⁹ berechnet, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Da $D = \mu_e^2$ und $R = \mu_e \cdot \mu_m \cdot \cos(\mu_e, \mu_m)$ ist,^{9b} sollte eine lineare Beziehung zwischen R und \sqrt{D} bestehen, und Fig. 2 zeigt, dass dies ausser für die Jodverbindung auch der Fall ist. Bei dieser ist die Dipolstärke aber sicherlich zu gross eingesetzt, da die Ketobande im UV nur schlecht von der Jodbande zu trennen ist, und die Rotatorstärke wiederum ist zu niedrig berechnet, da der Cotton-Effekt der Jodbande negativ

ist und zum Teil den positiven CD der Carbonylbande kompensiert. Beides bewirkt, dass die Werte für XX die gefundene Abweichung zeigen. Die enorme Vergrößerung des CD bei den β -äquatorial halogensubstituierten Cyclohexanonen geht also

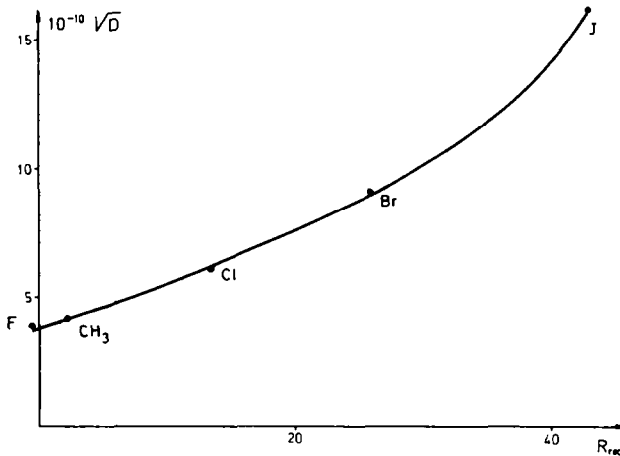
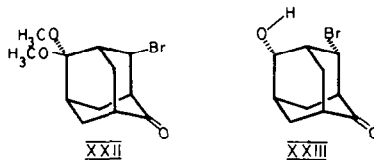


FIG. 2 Zusammenhang zwischen reduzierter Rotatorstärke und Wurzel aus der Dipolstärke für einige β -äquatorial substituierte Adamantanone.

ausschliesslich auf eine Erhöhung des elektrischen Übergangsmoments zurück. Das Azidoketon XXI und die Säure II weichen in der Art ihres Substituenten zu sehr vom rotationssymmetrischen Halogen (und im Zeitmittel Methyl) ab, als dass man hier eine Erfüllung der linearen Beziehung zwischen R und \sqrt{D} erwarten könnte.



Interessant ist der CD von XXIII, der nur -0.02 beträgt, also um mehr als zwei Grössenordnungen kleiner ist, als der von XIX. Die Ursache muss wieder in der Wasserstoffbrücke vom OH zum Br gesucht werden, wie wir ähnliches bereits bei einer Carboxylverbindung (VII) oben beschrieben haben, wenn dort die Änderung des CD durch die H-Brücke auch lange nicht so ausgeprägt ist wie bei XXIII.

Interpretation der Ergebnisse. Axiales Fluor neben einem Carbonyl ergibt einen Beitrag zum CD, dessen Vorzeichen entgegengesetzt²⁰ zu dem ist, das man nach der Axial-Haloketon-Regel¹⁸ voraussagen würde, und dieses Verhalten wurde dadurch erklärt, dass die Atomrefraktion der C—F-Bindung kleiner ist, als die der C—H-Bindung, während sie für die übrigen drei C-Halogen-Bindungen viel grösser ist. Vogel *et al.*²¹ geben als Mittelwert für $R(C—F)$ bei der Na_D-Linie 1.44, und für $R(C—H)$ bei derselben Wellenlänge 1.68, und da die R proportionale Polarisierbarkeit in die Formeln für die Rotatorstärke eingeht, sollte tatsächlich der Ersatz eines

H-Atoms gegen ein Fluor den entgegengesetzten Einfluss haben, wie der durch ein anderes Halogen ($R(C-Cl) = 6.51$, $R(C-Br) = 9.39$ und $R(C-I) = 14.61$).²¹ Für die auf anderem Wege bestimmte mittlere Polarisierbarkeit der C—F-Bindung wurde kürzlich aber ein (wenn auch noch unsicherer) Wert angegeben (0.20), der etwas grösser ist als jener für die C—H-Bindung (0.19).²² Das Problem wird noch erschwert dadurch, dass sich die publizierten Angaben auf Wellenlängen über 430 nm beziehen, während in die Formel für die Rotatorstärke die Polarisierbarkeit im Absorptionsmaximum, also bei etwa 300 nm eingeht. Es erscheint daher zweifelhaft, dass die Polarisierbarkeit allein für das entgegengesetzte Verhalten von Fluor zu den übrigen Halogenen verantwortlich zu machen ist, um so mehr, als die Inkremente für ein axiales F absolut genommen genau so gross sind wie für ein axiales Chlor,¹² obwohl der Unterschied der Polarisierbarkeiten (oder Atomrefraktionen) zwischen C—F und C—H nur sehr klein, zwischen C—Cl und C—H aber sehr gross ist. Wahrscheinlich spielt die grosse Polarität der C—F-Bindung hier eine entscheidende Rolle.

In unseren äquatorialen wie axialen Halogen-adamantonen weist das Fluor ebenfalls einen Beitrag zum Cotton-Effekt (der Hauptbande) auf, der zu dem der Hauptbande der übrigen Halogenketone entgegengesetztes Vorzeichen hat. Aus den oben genannten Gründen möchten wir jedoch hieraus nicht auf eine kleinere Polarisierbarkeit der C—F-Bindung gegenüber der C—H-Bindung schliessen, da die $\Delta\epsilon$ -Werte der Fluoradamantanone XII und XVII nur 0.03 bzw. 0.2 betragen, und damit eine Grössenordnung kleiner sind, als die der übrigen Halogen-adamantanone. In diesen sehr kleinen Cotton-Effekten der Fluorketone manifestiert sich deutlich der geringe Unterschied der Polarisierbarkeiten (bzw. Atomrefraktionen) der C—F- und C—H-Bindung.

Der CD der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande der axial durch COOH (XI), J (XV) und N₃ (XVI) substituierten Adamantanone sowie der der Hauptbande des Chlor-(XIII) und Bromketons (XIV) weist ein der Oktantenregel entgegengesetztes Vorzeichen auf, was man mit Jacquesy und Levisalles¹⁶ durch die Annahme erklären könnte, dass dieser Substituent bereits in einem vorderen Oktanten liegt. Dazu müsste allerdings die (x,y)-Knotenfläche ausserordentlich stark gekrümmt sein, was wenig wahrscheinlich ist.¹⁷ Beschreibt die Theorie von Pao und Santry¹¹ den Cotton-Effekt von Cyclohexanonen richtig, dann würde für die hier genannten Verbindungen sofort das "falsche" Vorzeichen für den CD folgen. Aber auch die Theorie von Weigang und Höhn⁶ bietet eine Erklärungsmöglichkeit. Danach wird für unpolare und isotrope Substituenten eine Oktantenregel gefunden, während bei anisotropen oder stark polaren Bindungen Verzerrungen der Grenzflächen zwischen den einzelnen Sektoren auftreten bzw. zusätzliche Terme in der Formel für die Rotatorstärke berücksichtigt werden müssen, die zu einem Bild mit kegelförmigen Sektoren führen. Da der Beitrag nach der Oktantenregel für diese β -axialen Substituenten wegen der Nähe zur (x,y)-Knotenfläche klein sein wird, mögen die Einflüsse der Polarität und der Bindungsanisotropie relativ gross sein und das Antioktantenverhalten bedingen.

Schliesslich lassen sich die Messwerte auch noch in anderer Weise interpretieren. Nach Weigang²³ können bei elektrisch dipolverbotenen Übergängen, wie es bei der hier betrachteten Absorption der Fall ist, durch "vibronic coupling" zwei getrennte Serien von Banden auftreten, nämlich eine erlaubte, die den 0—0-Übergang einschliesst, und eine verbotene, die bei kürzeren Wellenlängen beginnt. Letztere hat ein $\Delta\epsilon_{\max}$ von höchstens 1 und in beiden beträgt die totalsymmetrische Progression

der Schwingungsfeinstrukturbanden etwa 1200 cm^{-1} (für Ketone). Im allgemeinen ist der Abstand zwischen beiden Systemen etwa 900 cm^{-1} , und sie können entweder gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen, wobei die Oktantenregel für die erlaubte Serie gilt, während der Beitrag zur verbotenen einer komplexeren Sektorformel folgt. Axiales Chlor-, Brom- und Jod-adamantanon zeigen eine deutliche Feinstruktur, und bei den ersten beiden Verbindungen findet man eine positive Vorbande, die der erlaubten Serie angehören müsste. Ihr CD würde demnach tatsächlich der Oktantenregel gehorchen, und die Hauptbande sollte zur verbotenen Serie gehören. Beim Jodketon könnten "heisse Banden" diese Vorbanden verdecken, doch liess sich auch bei tiefer Temperatur dort keine solche finden. Unter Zugrundelegung dieser Theorie würden also das Fluor-(XII), Chlor-(XIII) und Bromketon (XIV) die Oktantenregel erfüllen, und das Jodketon würde herausfallen. Eine derartige Interpretation widerspräche allerdings den Ergebnissen bei den α -axialen Haloketonen und unseren äquatorialen Halogen-adamantanonen.

Interessant ist die Feinstruktur des axialen Fluor-adamantanons XII, bei dem man in unpolaren Lösungsmitteln deutlich zwei Progressionen etwa gleichen Abstands (1070 und 1130 cm^{-1} im Mittel) findet, die gegeneinander um 505 cm^{-1} verschoben sind (Fig. 3). Dadurch werden die beiden Serien voll aufgelöst und hier

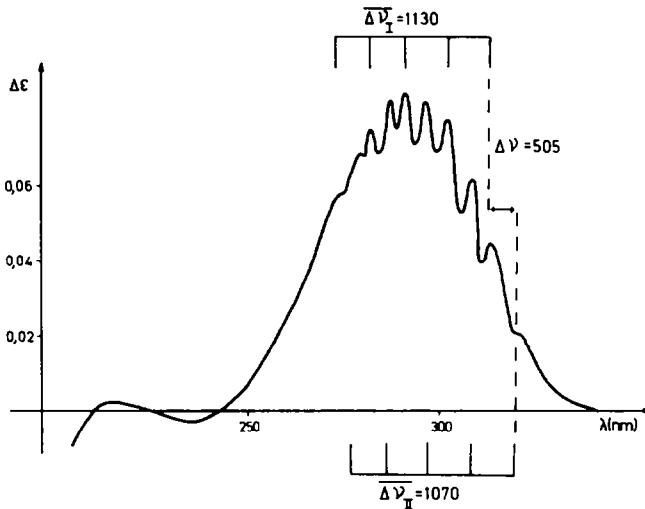


FIG. 3 CD von XII in *i*-Octan. $\overline{\Delta\nu}_I$ und $\overline{\Delta\nu}_{II}$ sind die Mittelwerte der beiden Progressionen, $\Delta\nu$ ist deren Verschiebung zueinander.

ist zum erstenmal ein Beispiel gefunden, wo mit Sicherheit zwei Bandensysteme gleichen Vorzeichens nebeneinander vorliegen. Zieht man die letzte Deutung des Vorzeichens der axialen Halogen-adamantanone heran, dann müsste man jetzt erklären, warum die verbotene Serie beim Übergang von Chlor (bzw. Brom) zu Fluor das Vorzeichen wechselt. Darüber liegen überhaupt noch keine eindeutigen Regeln vor. Erst das β -axiale Methyladamantanon wird eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien erlauben.

Die β -äquatorial substituierten Halogen-adamantanone zeichnen sich (ausser XVII) durch die abnorm hohe UV- und circulardichroitische Absorption aus, die auf ein stark vergrössertes elektrisches Übergangsmoment zurückgehen müssen. Eine Erklärung dafür würde wieder die Theorie von Pao und Santry¹¹ geben, da nach deren Ansatz der höchste besetzte Orbital nicht allein aus dem n-Orbital des Carbonylsauerstoffs besteht, sondern an ihm auch noch antibindende $2p_y$ -Orbitale des Carbonyl-Kohlenstoffs, die σ -Orbitale der beiden α -C-Atome und die $1s$ -Orbitale der äquatorialen C—H-Bindungen am α - und am β -C-Atom beteiligt sind. Für die α -äquatorial substituierten Halogenketone weiss man, dass ihre Absorption nur wenig grösser ist, also die der halogenfreien Verbindungen,²⁴ in ihnen liegt aber das Halogen in einer Knotenebene des π^* -Orbitals, bei den β -äquatorial substituierten Halogen-adamantanonen hingegen nicht, obwohl auch hier der entsprechende C-Hal-Orbital in den nichtbindenden einbezogen ist.

Cookson und Mitarbeiter²⁵ haben gezeigt, dass bei geeigneter Geometrie durch π - σ - π - oder π - σ - p -Konjugation ebenfalls erhöhte elektrische Übergangsmomente auftreten können. Im allgemeinen wird dabei allerdings die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande aufgespalten, während im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande eine Abschwächung des CD gefunden wird, weil eine der Linearkombinationen der beiden degenerierten Übergänge Anlass zu einer Bande bei etwa 300 nm gibt, deren Vorzeichen entgegengesetzt zu dem der üblichen R-Bande ist.²⁶ Die p -Orbitale an einem β -äquatorialen Halogenketon sind nicht genau parallel zur α, β -C—C-Bindung, könnten aber immer noch genügend gut überlappen, um eine Aufspaltung des π -Niveaus zu geben. Da aber in unseren Verbindungen die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden aussergewöhnlich grossen CD zeigen, scheint der von Cookson²⁵ vorgeschlagene Mechanismus hier nicht die Ursache für das vergrösserte elektrische Übergangsmoment der äquatorialen Halogen-adamantanone zu sein.

In die verschiedenen Ausdrücke für die Rotatorstärke geht im allgemeinen die Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. der störenden Gruppe als Faktor ein, multipliziert unter anderem mit einem Ausdruck, der durch die Geometrie gegeben ist. Wir haben deshalb eine Korrelation zwischen den Rotatorstärken und den Polarisierbarkeiten²² der vier äquatorialen β -Halogen-adamantanone versucht (Fig. 4). Sie zeigt, dass trotz der Verwendung von α -Werten bei einer Wellenlänge weit ausserhalb der Absorptionsbande eine gute Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen besteht, wie die Theorien fordern.

Bei Berücksichtigung der Geometrie durch einen von Weigang⁶ angegebenen Faktor erhält man eine Abweichung von der Geraden, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass noch keine Sicherheit darüber besteht, wo der Ursprung eines internen Koordinatensystems auf der C=O-Verbindungsline liegt.

CD von Adamantanonen mit negativer Ladung. Weigang und Höhn⁶ haben darauf hingewiesen, dass das Konzept der Eielektronentheorie, das mit unvollständig durch die Elektronenhülle abgeschirmten Kernen als Potential rechnet,^{4,5} bei Anwesenheit von tatsächlichen positiven Ladungen versagt, wie das Beispiel des Alkaloids Lycopodin und seines Salzes zeigte.^{6,27} Dasselbe ergibt sich aus dem Vergleich des CD von II und XI mit dem ihrer Na-Salze (Fig. 1). Da nach dieser Theorie^{4,5} ein positiv geladener Substituent einen Beitrag zum Cotton-Effekt geben sollte, der der Oktantenregel gehorcht, wird man entsprechend für ein Carboxylation einen "Antioktantenbeitrag" erwarten. Fig. 1 zeigt jedoch, dass das Gegenteil der

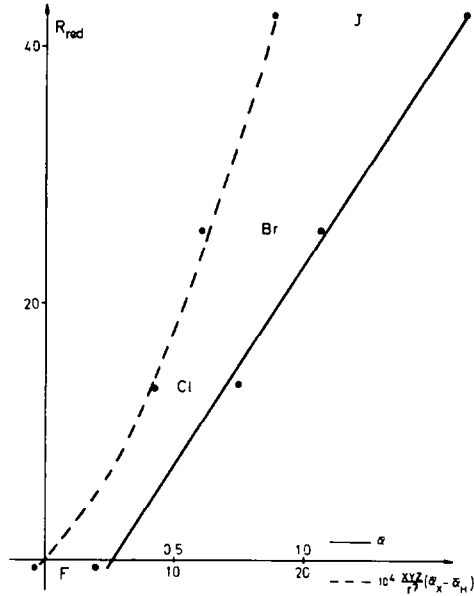
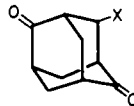


FIG. 4. Zusammenhang zwischen reduzierter Rotatorstärke und Polarisierbarkeit der C-Halogen-Bindung bei β -äquatorial substituierten Halogen-adamantanonen.

— ohne Berücksichtigung der Geometrie.
 - - - mit Geometriefaktor nach Weigang.⁶

Fall ist, und somit auch für einen negativ geladenen Substituenten das verwendete Modell nicht ausreichend ist.

CD der substituierten Adamantandione und Vicinaleffekte. Für 1,4-Diketone hatten wir früher gefunden,²⁸ dass praktisch Additivität der Cotton-Effekte der Monoketone herrscht, wenn mindestens eine Ketogruppe in einer der Knotenebenen der



- XXIV X=F
 XXV X=Cl
 XXVI X=Br
 XXVII X=J
 XXVIII X=N₃

anderen liegt. In den Adamantandionen I und XXIV bis XXVIII haben wir 1,5-Diketone vorliegen, bei denen jede Carbonylgruppe in zwei Knotenebenen der anderen liegt, ausserdem stehen sie orthogonal zueinander, so dass wir nach unserer bisherigen Erfahrung keine Vicinaleffekte erwartet hätten. In der Tabelle 2 sind die gemessenen und berechneten Rotatorstärken der substituierten Adamantandione

zusammengefasst, Fig. 5 gibt als Beispiel die Kurvenform des berechneten und gemessenen CD von XXVI wieder. Der Grund für die Vicinalwirkung liegt wahrscheinlich darin, dass bei diesen hochsymmetrischen Molekülen die Schwingungsfinestruktur eine sehr grosse Rolle spielt und schon ein leicht verändertes Verhältnis

TABELLE 2. BERECHNETE UND GEMESSENE ROTATORSTÄRKEN EINIGER ADAMANTANDIONE

Substanz	R_{red} berechnet	R_{red} gemessen
(-)-Ia	-0.76	-4.11
XXIV	+0.41	-1.98
XXV	-12.34	-13.50
XXVI	-24.36	-24.05
XXVII	-40.39	-40.53

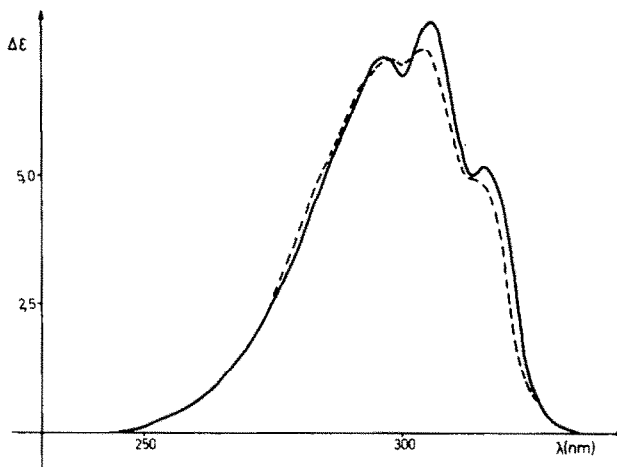


FIG. 5 Gemessene und berechnete CD-Kurve für das Bromadamantandion XXVI.

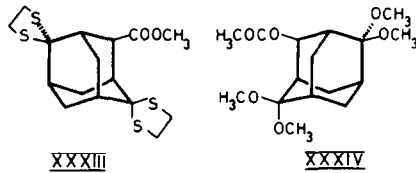
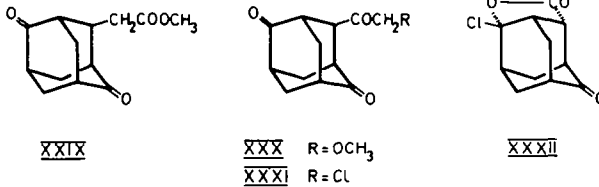
————— Gemessene Kurve.

- - - - - Errechnet durch Addition der CD-Kurven von E-XIV und E-XIX.

von erlaubter zu verbotener Serie den CD relativ stark beeinflusst. Dies muss sich insbesondere auf die Fälle auswirken, in denen der CD relativ klein ist.

CD weiterer Adamantan-Derivate. Im Rahmen unserer Synthesen sind noch einige weitere Adamantan-Derivate angefallen, deren CD im experimentellen Teil beschrieben wird. Der Cotton-Effekt des homologen Esters XXIX ist relativ klein, was aber hier zum Teil auf das Vorliegen eines Konformerengemisches zurückgeführt

werden kann. XXX und XXXI enthalten je drei Ketogruppen und zeigen recht komplexe CD-Spektren, die untereinander aber sehr ähnlich sind. Die langwelligste Partialbande rührt in beiden Fällen wohl von einer Konformation der Seitenkette mit "axialem" OCH_3 bzw. Cl her. Überraschend ist das Auftreten einer kurzwelligen



Bande um 220–225 nm, die möglicherweise vom selben "axialen" Konformer gegeben wird.

Das Chlorlacton XXXII gibt für die Ketogruppe einen CD, der in Form und Grösse mit dem des halogenfreien Analogen VIII völlig übereinstimmt. Schliesslich haben wir noch die Esterbanden von XXXIII und XXXIV vermessen, ohne sie derzeit diskutieren zu wollen, XXXIII gibt zusätzlich noch Banden für die Dithioketalgruppen.²⁹

Lösungsmittelabhängigkeit des CD. Da das Adamantangerüst sicherlich starr ist, lässt sich bei den Verbindungen, die einen Substituenten mit Rotationssymmetrie enthalten, besonders schön der Einfluss des Lösungsmittels auf den Cotton-Effekt studieren. Im allgemeinen fanden wir, dass dieser deutlich messbar war, ferner erhält man beim Übergang von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln eine Verbesserung der Feinstruktur. Für das äquatoriale β -Methyladamantanon III haben wir die reduzierten Rotatorstärken für die Lösung in Äthanol, Dioxan und Cyclohexan berechnet und erhielten die Werte 2·517, 2·228 bzw. 1·758. Die Änderung beim Übergang vom polarsten zum unpolarsten Lösungsmittel ist also relativ gross, und sie entspricht etwa dem, was man nach einer Theorie von Weigang³⁰ dafür erwartet.

TABELLE 3. CD DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN*†

2-Carboxy-adamantandion-(4-8)-(1R)((+)-Ia): Dioxan ($c = 1.120$): 333 (0), 312.5 (+0.72), 302.5 (+1.20), 292 (+1.17), 250 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

2-Methoxycarbonyl-adamantandion-(4-8)-(1R)((+)-Ib): Dioxan ($c = 0.859$): 332 (0), 312 (+0.79), 302.5 (+1.31), 293 (+1.29), 247 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

2-Isopropoxycarbonyl-adamantandion-(4-8)-(1R)((+)-Ic): Dioxan ($c = 0.903$): 332 (0), 314 (+0.91), 303 (+1.52), 294 (+1.47), 247 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

2-Carboxy-adamantandion-(4-8)-(1S)((-)-Ia): Dioxan ($c = 2.314$): 333 (0), 313 (-0.72), 302.5 (-1.21), 293 (-1.18), 250 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen. $R_{red} = +4.11$; Wasser ($c = 2.876$): 322 (0), 294 (-0.37), 247 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen; 0.1n NaOH ($c = 1.579$): 328 (0), 290 (-2.22), 245 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

2-Methoxycarbonyl-adamantandion-(4-8)-(1S)((-)-Ib): Dioxan ($c = 1.072$): 332 (0), 314 (-0.75), 302 (-1.31), 293.5 (-1.29), 247 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

2-tert-Butoxycarbonyl-adamantandion-(4-8)-(1S)((-)-Id): Dioxan ($c = 0.794$): 333 (0), 312.5 (-1.15), 302.5 (-1.83), 294 (-1.77), 250.5 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

2-Carboxy-adamantanon-(4)-(1R)((II): Dioxan ($c = 1.192$): 326 (0), 313 (+0.25), 302.5 (+0.47), 294 (+0.37), 255 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen, $R_{red} = +1.39$; Wasser ($c = 1.682$): 324 (0), 290 (+0.50), 245 (0), 235.5 (-0.02), 230 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen; 0.1n NaOH ($c = 1.436$): 322 (0), 288 (+2.01), 240 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

2-Methyl-adamantanon-(4)-(1R)(III): Dioxan ($c = 0.949$): 330 (0), 310 (+0.53), 300 (+0.78), 292.5 (+0.70), 247 (0), $R_{red} = +2.23$; Isooctan ($c = 3.492$): 332 (0), 314.5 (+0.39), 303.5 (+0.57), 294 (+0.51), 285 (+0.36), 248 (0); Cyclohexan ($c = 1.433$): 330 (0), 315 (+0.42), 304 (+0.63), 294 (+0.56), 285 (+0.37), 253 (0), $R_{red} = +1.76$; DMF ($c = 1.108$): 329 (0), 309 (+0.57), 300 (+0.81), 293 (+0.73); Acetonitril ($c = 2.065$): 329 (0), 307.5 (+0.61), 299 (+0.86), 293 (+0.78), 244 (0); Äthanol ($c = 1.195$): 326 (0), 301 (+0.75), 293 (+0.87), 245 (0), $R_{red} = +2.52$.

8.8-Dimethoxy-2^m-methoxycarbonyl-adamantanon-(4)-(1R)(IV): Dioxan ($c = 1.726$): 326 (0), 314 (-0.23), 302.5 (-0.32), 266 (0), 261 (+0.01), 255 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

8^a-Hydroxy-2^m-methoxycarbonyl-adamantanon-(4)-(1R)(V): Dioxan ($c = 1.473$): 329 (0), 312.5 (-0.23), 302.5 (-0.31), 270 (0), 263 (+0.01), 249 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

8^a-Hydroxy-2^m-methoxycarbonyl-adamantanon-(4)-(1R)(VI): Dioxan ($c = 1.631$): 329 (0), 312.5 (-0.23), 302.5 (-0.30), 270 (0), 262 (+0.01), 250 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

8^a-Hydroxy-2^m-methoxycarbonyl-adamantanon-(4)-(1R)(VII): Dioxan ($c = 2.777$): 328 (0), 314 (+0.08), 302 (+0.12), 292.5 (+0.10), 252.5 (0), 246 (-0.01), 241 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

8^a-Hydroxy-2^m-carboxy-adamantanon-(4)-lacton-(1R)(VIII): Dioxan ($c = 4.740$): 335 (0), 313 (+1.42), 302 (+2.25), 293 (+2.18), 284 (+1.67), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

8^a-Hydroxy-2^m-hydroxymethyl-adamantanon-(4)-äther-(1R)(IX): Dioxan ($c = 1.003$): 329 (0), 314.5 (+0.27), 303 (+0.36), 293 (+0.29), 240 (0).

8.8-Äthylendithio-2^m-methoxycarbonyl-adamantanon-(4)-(1S)(X): Dioxan ($c = 2.032$): 326 (0), 314 (+0.13), 304.5 (+0.14), 292 (0), 277 (-0.10), 262 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

2-Carboxy-adamantanon-(4)-(1S)(XI): Dioxan ($c = 1.947$): 329 (0), 312 (+0.22), 303 (+0.28), 294 (+0.21), 275 (0), 265 (-0.03), 250 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen. $R_{red} = +0.63$; Wasser ($c = 1.976$): 319 (0), 291 (+0.32), 267.5 (0), 257 (-0.03), 248 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen; 0.1n NaOH ($c = 1.529$): 316 (0), 294 (+0.15), 281 (0), 268 (-0.13), 242 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

4^a-Fluor-adamantanon-(2)-(1S)(XII): Dioxan ($c = 1.442$): 340 (0), 324 (+0.006), 319 (+0.011), 311 (+0.014), 307 (+0.020), 300 (+0.019), 296.5 (+0.023), 290 (+0.027), 285.5 (+0.030), 281 (+0.032), 278 (+0.033), 272 (+0.030), 239 (0), $R_{red} = +0.134$; Isooctan ($c = 2.172$): 334 (0), 320 (+0.020), 314 (+0.043), 308.5 (+0.060), 303 (+0.074), 298 (+0.080), 292.5 (+0.082), 288 (+0.080), 283 (+0.073), 280 (+0.067), 275 (+0.056), 241 (0), 233 (-0.003), 224 (0), 216.5 (+0.002), 210 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen; Cyclohexan ($c = 1.777$): 338 (0), 320 (+0.017), 314 (+0.035), 308.5 (+0.051), 302.5 (+0.060), 297.5 (+0.063), 292.5 (+0.071), 288 (+0.071), 283 (+0.066), 279.5 (+0.062), 275 (+0.054), 236 (0), 233 (-0.001), 229 (0), 216.5 (+0.005); DMF ($c = 1.008$): 333 (0), 317 (+0.013), 306.5 (+0.025), 295.5 (+0.030), 286 (+0.036), 278 (+0.037); Acetonitril ($c = 1.939$): 332 (0), 305 (+0.028), 295 (+0.031), 285 (+0.034), 276.5 (+0.034), 239 (0); Äthanol ($c = 1.736$): 340 (0), 280 (+0.045), 231 (0).

4^a-Chlor-adamantanon-(2)-(1S)(XIII): Dioxan ($c = 1.302$): 333 (0), 323 (+0.009), 321 (0), 314 (-0.26),

TABELLE 3—Fortsetzung

363 (−0.41), 293.5 (−0.35), 253 (0), $R_{red} = -1.02$; Isooctan ($c = 2.862$): 338 (0), 323 (+0.036), 321 (0), 317 (−0.16), 305 (−0.24); 295 (−0.20), 286 (−0.11), 266 (0), 250 (+0.012), 235 (0); Äthanol ($c = 1.801$): 330 (0), 322.5 (+0.008), 320 (0), 315 (−0.098), 304 (−0.34), 294 (−0.42), 252.5 (0), 238 (+0.006), 218 (0).

4^a-Brom-adamantanon-(2)-(1S)(XIV): Dioxan ($c = 1.238$): 334 (0), 322 (+0.05), 320 (0), 314.5 (−0.27), 303 (−0.45), 293.5 (−0.41), 251 (0), $R_{red} = -1.21$; Isooctan ($c = 3.282$): 337 (0), 323.5 (+0.084), 321 (0), 316 (−0.18), 305 (−0.28), 295 (−0.24), 285.5 (−0.15), 251 (0); Cyclohexan ($c = 3.112$): 336 (0), 324 (+0.074), 321.5 (0), 317.5 (−0.22), 305.5 (−0.35), 295 (−0.31), 286 (−0.20), 249 (0); DMF ($c = 3.136$): 336 (0), 322 (+0.043), 319 (0), 312.5 (−0.30), 301.5 (−0.48), 293.5 (−0.43); Acetonitril ($c = 3.123$): 332 (0), 320.5 (+0.042), 318 (0), 311.5 (−0.29), 300.5 (−0.47), 292.5 (−0.43), 246 (0); Äthanol ($c = 2.155$): 327 (0), 323 (+0.015), 320 (0), 294.5 (−0.57), 242 (0).

4^a-Jod-adamantanon-(2)-(1S)(XV): Dioxan ($c = 0.818$): 331 (0), 315 (−0.49), 304 (−0.76), 295 (−0.68), negativ bei kürzeren Wellenlängen, $R_{red} = -2.24$; Isooctan ($c = 0.914$): 335 (0), 318 (−0.33), 306.5 (−0.53), 296 (−0.46), 215 (−3.06).

4^a-Azido-adamantanon-(2)-(1S)(XVI): Dioxan ($c = 0.807$): 335 (0), 313 (−0.23), 303 (−0.36), 294 (−0.34), 243 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

4^a-Fluor-adamantanon-(2)-(1S)(XVII): Dioxan ($c = 1.626$): 328 (0), 322.5 (+0.008), 320 (0), 311.5 (−0.098), 300 (−0.19), 293.5 (−0.19), 260 (0), $R_{red} = -0.54$; Isooctan ($c = 2.169$): 342 (0), 324 (+0.012), 321.5 (0), 314.5 (−0.087), 303 (−0.18), 295 (−0.19), 286.5 (−0.14), 260 (0), 253 (+0.005), 231 (0); Cyclohexan ($c = 1.512$): 340 (0), 325 (+0.009), 322.5 (0), 314.5 (−0.099), 304 (−0.20), 295.5 (−0.21), 287 (−0.16), 260 (0), 250 (+0.006), 227 (0); DMF ($c = 1.393$): 337 (0), 322.5 (+0.008), 319.5 (0), 311 (−0.12), 300 (−0.23), 293.5 (−0.23); Acetonitril ($c = 2.098$): 340 (0), 320 (+0.015), 316.5 (0), 310 (−0.080), 298.5 (−0.16), 292.5 (−0.16), 263 (0), 254 (+0.007), 231 (0); Äthanol ($c = 1.432$): 338 (0), 322.5 (+0.007), 318.5 (0), 293 (−0.23), 255.5 (0), 242 (+0.007), 218 (0).

4^a-Chlor-adamantanon-(2)-(1S)(XVIII): Dioxan ($c = 0.585$): 340 (0), 316 (+2.57), 306 (+4.15), 296.5 (+3.99), 239 (0), $R = +13.36$; Isooctan ($c = 0.590$): 343 (0), 320 (+2.57), 308 (+4.23), 298.5 (+4.06), 290 (+3.01), 244 (0), 215 (−0.10), 206 (0); Äthanol ($c = 0.819$): 340 (0), 318 (+1.17), 305.5 (+2.92), 296.5 (+3.34), 288.5 (+2.87), 239 (0).

4^a-Brom-adamantanon-(2)-(1S)(XIX): Dioxan ($c = 0.759$): 340 (0), 317 (+5.08), 305 (+7.88), 297.5 (+7.58), 247 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen, $R_{red} = +25.57$; Isooctan ($c = 0.672$): 341 (0), 320.5 (+4.04), 309 (+6.56), 298.5 (+6.23), 289 (+4.52), 247 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen; Cyclohexan ($c = 0.748$): 341 (0), 320.5 (+4.63), 309 (+7.43), 299 (+7.10), 289.5 (+5.19), 247 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen; DMF ($c = 0.663$): 336 (0), 316.5 (+4.69), 305 (+7.42), 297 (+7.10); Acetonitril ($c = 0.964$): 337 (0), 315 (+4.76), 303.5 (+7.51), 296.5 (+7.22), 245 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen; Äthanol ($c = 0.714$): 340 (0), 306 (+6.32), 298 (+7.13), 246 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

4^a-Jod-adamantanon-(2)-(1S)(XX): Dioxan ($c = 1.554$): 346 (0), 318 (+10.39), 306 (+14.62), 299 (+13.55), 268 (0), 255 (−1.34), negativ bei kürzeren Wellenlängen, $R_{red} = +42.63$; Isooctan ($c = 1.257$): 344 (0), 322 (+10.69), 310.5 (+15.98), 300.5 (+14.32), 290 (+9.36), 269 (0), 257.5 (−1.27), 217 (−6.84).

4^a-Azido-adamantanon-(2)-(1S)(XXI): Dioxan ($c = 0.511$): 330 (0), 315 (+0.80), 304 (+1.30), 295 (+1.27), 235 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen; Isooctan ($c = 0.862$): 336 (0), 318 (+0.77), 307 (+1.29), 297 (+1.22), 287 (+0.91), 235 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen; Äthanol ($c = 0.866$): 335 (0), 297 (+1.06), 239 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

4^a-Brom-6,6-dimethoxy-adamantanon-(2)-(1R)(XXII): Dioxan ($c = 2.456$): 331 (0), 314 (+0.45), 303 (+0.69), 294 (+0.61), 284.5 (+0.41), 248 (0).

4^a-Brom-6^a-hydroxy-adamantanon-(2)-(1R)(XXIII): Dioxan ($c = 5.064$): 331 (0), 316 (−0.014), 308 (−0.023), 295 (−0.023), 245 (0).

4-Fluor-adamantandion-(2,6)-(1R)(XXIV): Dioxan ($c = 1.335$): 335 (0), 316 (−0.26), 302 (−0.48), 294 (−0.50), 227.5 (0), $R_{red} = -1.98$.

4-Chlor-adamantandion-(2,6)-(1R)(XXV): Dioxan ($c = 1.497$): 340 (0), 316.5 (−2.68), 306 (−4.25), 296.5 (−3.97), 286 (−2.81), 238 (0), $R_{red} = -13.50$.

4-Brom-adamantandion-(2,6)-(1R)(XXVI): Dioxan ($c = 0.578$): 340 (0), 318 (−5.13), 307 (−8.00), 296 (−7.30), 287.5 (−5.01), 243 (0), $R_{red} = -24.05$.

4-Jod-adamantandion-(2,6)-(1R)(XXVII): Dioxan ($c = 1.074$): 343 (0), 319 (−10.56), 308.5 (−14.85), 300 (−12.81), 269 (0), 256 (−1.25), positiv bei kürzeren Wellenlängen, $R_{red} = -40.53$.

TABELLE 3—Fortsetzung

4-Azido-adamantandion-(2.6)-(1R) (XXVIII): Dioxan ($c = 1.293$): 337 (0), 315 (−0.84), 304 (−1.33), 295 (−1.25).

2-Methoxycarbonylmethyl-adamantandion-(4.8)-(1S) (XXIX): Dioxan ($c = 0.747$): 336 (0), 312 (−0.25), 302 (−0.34), 292 (−0.29), 251 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

2-Methoxyacetyl-adamantandion-(4.8)-(1S) (XXX): Dioxan ($c = 0.760$): 349 (0), 325.5 (+0.26), 320.5 (0), 315 (−0.78), 305 (−0.83), 295 (−0.14), 293 (0), 286.5 (+0.32), 281 (+0.34), 220 (+0.99).

2-Chloracetyl-adamantandion-(4.8)-(1S) (XXXI): Dioxan ($c = 0.727$): 351 (0), 330 (+0.24), 323 (0), 315 (−1.36), 305 (−1.59), 295 (−0.61), 291 (0), 275 (+0.79), 225 (+0.98).

8^s-Chlor-8^s-hydroxy-2^s-carboxy-adamantan-(4)-lacton (1S) (XXXII): Dioxan ($c = 1.096$): 341 (0), 315 (−1.50), 303 (−2.50); 295 (−2.48), 220.5 (−3.58).

4.4.8.8-Bisäthylendithio-2-methoxycarbonyl-adamantan-(1S) (XXXIII): Dioxan ($c = 1.920$): 275 (0), 260 (+0.20), 255 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen.

4.4.8.8-Tetramethoxy-2-methoxycarbonyl-adamantan-(1R) (XXXIV): Dioxan ($c = 2.145$): 244 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen.

* Zur Nomenklatur siehe Lit.^{14, 15}

† Allgemeine Bedingungen: Die Circulardichroigramme wurden mit einem alten oder neuen Dichrographen von Roussel-Jouan aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Temperatur 20°, die Schichtdicke variierte je nach Absorption zwischen 2 cm und 1 mm. Die Tieftemperaturmessungen wurden mit der früher beschriebenen³¹ Küvette aufgenommen, zur Dichtekorrektur vgl. Lit.³² Die Konzentration ist in mg/g angegeben, vom Kurvenzug werden jeweils die Schnittpunkte mit der λ -Achse, alle Maxima und Inflexionen (i) in nm ($\Delta\epsilon$) aufgeführt. Die molaren Elliptizitäten ergeben sich daraus durch Multiplikation mit 3300.

TABELLE 4. UV EINIGER ADAMANTANDERIVATE*

Ia	($c = 1.642$): $\lambda_{\max} = 294$ ($\epsilon = 38$).
II	($c = 1.319$): $\lambda_{\max} = 297$ ($\epsilon = 22$), $D = 14.23 \times 10^{-20}$.
III	($c = 0.914$): $\lambda_{\max} = 290$ ($\epsilon = 27$), $D = 17.57 \times 10^{-20}$.
VII	($c = 0.500$): $\lambda_{\max} = 295$ ($\epsilon = 23$).
VIII	($c = 0.370$): $\lambda_{\max} = 292$ ($\epsilon = 27$).
XI	($c = 1.374$): $\lambda_{\max} = 292$ ($\epsilon = 23$), $D = 13.93 \times 10^{-20}$.
XII	($c = 0.741$): $\lambda_{\max} = 290$ ($\epsilon = 21$), $D = 13.25 \times 10^{-20}$.
XIII	($c = 0.310$): $\lambda_{\max} = 287$ ($\epsilon = 24$), $D = 17.52 \times 10^{-20}$.
XIV	($c = 0.755$): $\lambda_{\max} = 293$ ($\epsilon = 21$), $D = 14.89 \times 10^{-20}$.
XV	($c = 0.533$): $\lambda_{\max} = 300$ (Schulter, $\epsilon < 55$), $D < 28 \times 10^{-20}$; 259 ($\epsilon = 731$).
XVII	($c = 0.462$): $\lambda_{\max} = 292$ ($\epsilon = 21$), $D = 14.86 \times 10^{-20}$.
XVIII	($c = 0.311$): $\lambda_{\max} = 295$ ($\epsilon = 59$), $D = 36.46 \times 10^{-20}$.
XIX	($c = 0.261$): $\lambda_{\max} = 297$ ($\epsilon = 146$), $D = 82.07 \times 10^{-20}$.
XX	($c = 0.164$): $\lambda_{\max} = 297$ ($\epsilon = 520$), $D = 256.84 \times 10^{-20}$; 260 ($\epsilon = 665$).
XXI	($c = 0.640$): $\lambda_{\max} = 293$ ($\epsilon = 69$).
XXII	($c = 0.528$): $\lambda_{\max} = 292$ ($\epsilon = 21$).
XXIII	($c = 0.568$): $\lambda_{\max} = 300$ ($\epsilon < 5$).
XXIV	($c = 0.628$): $\lambda_{\max} = 294$ ($\epsilon = 33$).
XXV	($c = 0.355$): $\lambda_{\max} = 295$ ($\epsilon = 75$).
XXVI	($c = 0.596$): $\lambda_{\max} = 298$ ($\epsilon = 148$).
XXVII	($c = 0.761$): $\lambda_{\max} = 298$ ($\epsilon = 535$); 262 ($\epsilon = 688$).
XXVIII	($c = 0.622$): $\lambda_{\max} = 292$ ($\epsilon = 79$).
XXIX	($c = 1.055$): $\lambda_{\max} = 293$ ($\epsilon = 43$).
XXX	($c = 1.092$): $\lambda_{\max} = 297$ ($\epsilon = 98$).
XXXI	($c = 0.551$): $\lambda_{\max} = 295$ ($\epsilon = 108$).
XXXII	($c = 0.483$): $\lambda_{\max} = 295$ ($\epsilon = 26$).

* Die UV-Spektren wurden in Dioxan bei einer Schichtdicke von 1 cm mit dem CARY 14 aufgenommen.

Der Cotton-Effekt von in α - und γ -Stellung mit COOR substituierten Adamantanonen ist jüngst³³ beschrieben worden. Diese Gruppen, die formal in Knotenebenen liegen, geben nur einen sehr kleinen Beitrag zum CD.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Bereitstellung eines Dichrographen und die finanzielle Unterstützung, die unter anderem ein Seminar über die Theorie der optischen Aktivität in Bonn abgehalten durch Prof. Weigang, New Orleans, ermöglichte, diesem auch hier sehr für viele anregenden Diskussionen, Frl. H. Raeder, Frl. G. Gerusel und Herrn E. Kirmeyr für gewissenhafte Messungen. G. E. dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Promotionsstipendium.

LITERATUR

- ¹ XXVI. Mitteilg.: G. Snatzke, D. M. Piatak und E. Caspi, *Tetrahedron* **24**, 2899 (1968).
- ² W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4013 (1961).
- ³ G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 413 (1965).
- ⁴ W. J. Kauzmann, J. E. Walter und H. Eyring, *Chem. Rev.* **26**, 339 (1940).
- ⁵ A. Moscovitz, *Advances Chem. Phys.* **4**, 67 (1962).
- ⁶ O. E. Weigang, Jr. und E. G. Höhn, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3673 (1966); *J. Chem. Phys.* im Druck. Wir danken Herrn Prof. Weigang auch hier sehr für die Überlassung eines Manuskripts vor der Veröffentlichung.
- ⁷ H.-P. Gervais, Thesis, Paris (1966).
- ⁸ J. A. Schellman und P. Oriol, *J. Chem. Phys.* **37**, 2114 (1962); J. A. Schellman, *Ibid.* **44**, 55 (1966).
- ⁹ ^a S. F. Mason, *Mol. Phys.* **5**, 343 (1962);
^b *Quart. Rev.* **17**, 20 (1963).
- ¹⁰ G. Wagnière, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3937 (1966).
- ¹¹ Y.-H. Pao und D. P. Santry, *Ibid.* **88**, 4157 (1966).
- ¹² W. Klyne, *Experientia* **20**, 349 (1964); W. Klyne in G. Snatzke, *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, S. 139. Heyden, London (1967).
- ¹³ J. C. Tai und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2179 (1966).
- ¹⁴ G. Snatzke und D. Marquarding, *Chem. Ber.* **100**, 1710 (1967).
- ¹⁵ G. Snatzke und G. Eckhardt, *Ibid.* im Druck.
- ¹⁶ J. C. Jacquesy und J. Levisalles, *Chem. & Ind.* 1310 (1961); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1866 (1962).
- ¹⁷ C. S. Barnes und C. Djerassi, *Chem. & Ind.* 177 (1962); *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1962 (1962).
- ¹⁸ C. Djerassi und W. Klyne, *Ibid.* **79**, 1506 (1957).
- ¹⁹ A. Moscovitz in C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion, Application to Organic Chemistry*, S. 170. McGraw Hill (1960).
- ²⁰ C. Djerassi, J. Osiecki, R. Riniker und B. Riniker, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1216 (1958).
- ²¹ A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery und J. Leicester, *J. Chem. Soc.* 514 (1952).
- ²² R. J. W. Le Fèvre, *Advances Phys. Org. Chem.* **3**, 1 (1965).
- ²³ O. E. Weigang, Jr., *J. Chem. Phys.* **42**, 2244 (1965); **43**, 3609 (1965).
- ²⁴ R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.* 282 (1954); R. C. Cookson und S. H. Dandegaonker, *Ibid.* 352 (1955).
- ²⁵ R. C. Cookson, *Proc. Roy. Soc.* **A297**, 27 (1967); R. C. Cookson, J. Henstock und J. Hudec, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1060 (1966).
- ²⁶ J. Hudec, *Chem. Comm.* 539 (1967).
- ²⁷ W. A. Ayer, J. A. Berezowsky und D. A. Law, *Canad. J. Chem.* **41**, 649 (1963).
- ²⁸ G. Snatzke und H.-W. Fehlhaber, *Tetrahedron* **20**, 1243 (1964).
- ²⁹ vgl. z.B. D. A. Lightner, C. Djerassi, K. Takeda, K. Kuriyama und T. Komeno, *Tetrahedron* **21**, 1581 (1965).
- ³⁰ O. E. Weigang, Jr., *J. Chem. Phys.* **41**, 1435 (1964) und Privatmitteilung.
- ³¹ G. Snatzke, D. Becher und J. R. Bull, *Tetrahedron* **20**, 2443 (1964).
- ³² G. Snatzke und E. Schwinum, *Ibid.* **22**, 761 (1966).
- ³³ W. S. Briggs, M. Suchy und C. Djerassi, *Tetrahedron Letters* 1097 (1968). Wir danken Herrn Prof. Djerassi (Stanford) auch hier sehr für die Überlassung eines Manuskripts vor der Veröffentlichung.