

CIRCULARDICHROISMUS-L¹

CHIROPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON THIAADAMANTAN- DERIVATEN*

G. SNATZKE und B. WOLFRAM

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, 53 Bonn, BRD

(Received in Germany 14 July 1971; Received in the UK for publication 31 August 1971)

Abstract—2-Thiaadamantanedione-(4.8) (5) was resolved on acetyl cellulose; its absolute configuration and optical purity was determined by correlation with 2-methoxycarbonyl-adamantanedione-(4.8). Some reduction products have been prepared. The very intense Cotton effect of the carbonyl group follows a rule analogous to the axial- α -haloketone rule, if the -S- or -SO₂- group is in the α -position to the carbonyl. All additional UV-bands (around 250 and 210 nm) are optically active.

Bicyclo[3.3.1]nonanedione-(1.6) (1) adopts the twin-chair conformation.

α -AXIAL-HALOGENKETONE geben als Verbindungen mit chiraler erster Sphäre² einen Cotton-Effekt um 300 nm, der im allgemeinen ausschliesslich durch die absolute Konfiguration der C(=O).CR₂Hal-Gruppierung bestimmt ist.³ Ähnlich wie ein Halogen kann auch die Aminogruppe⁴ (siehe aber auch Lit.⁵) sowie der Schwefel in α -Dithioketal-ketonen⁶ und deren Sulfonylen⁶ wirken. Um diesen Einfluss eines axialen Schwefels in α -Position zur Ketogruppe näher zu untersuchen, haben wir geeignete Thiaadamantan-Derivate in optisch aktiver Form synthetisiert.

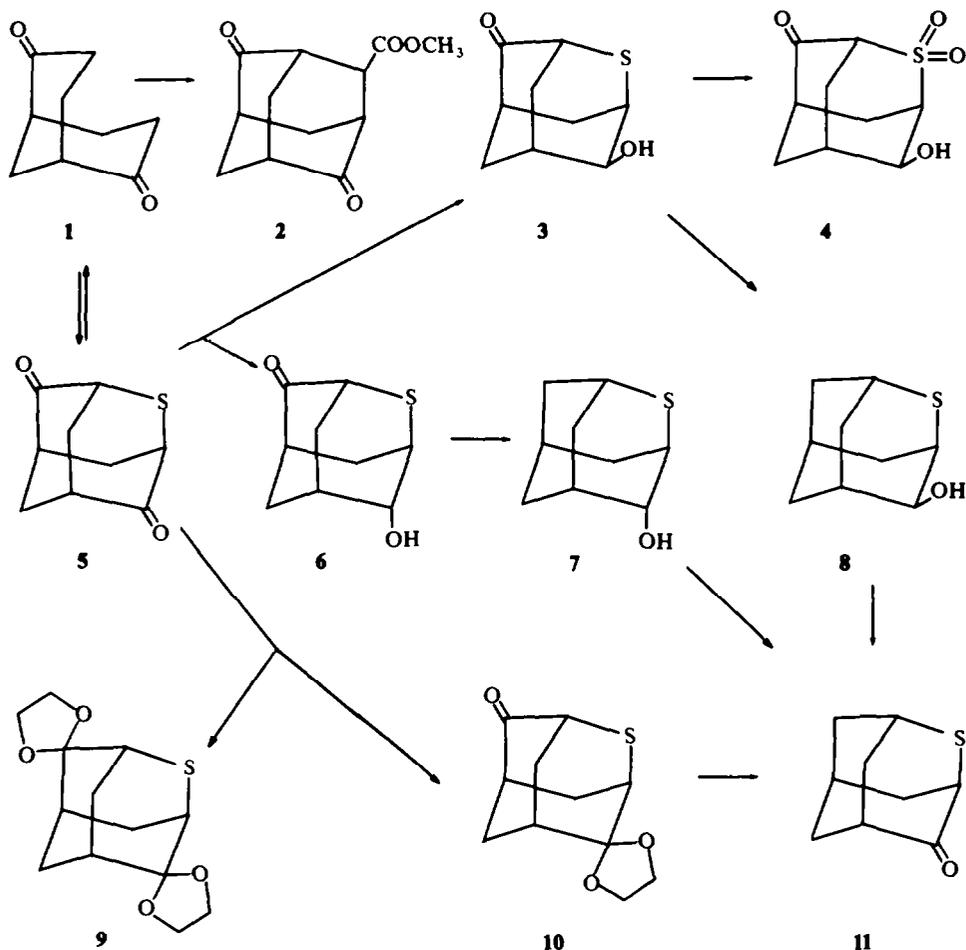
Synthese der racemischen Thiaadamantan-Derivate

2-Thiaadamantanedion-(4.8) (5) wurde nach Stetter *et al.*⁷ dargestellt und mit NaBH₄ in Isopropanol zum Gemisch der beiden stereoisomeren Hydroxyketone 3 und 6 reduziert. Nur das in viel grösserer Menge entstehende Epimere 3 enthielt nach dem IR-Spektrum eine interne Wasserstoffbrücke, was die Konfiguration der OH-Gruppe als axial in bezug auf den Thianring festlegt. Ähnliche H-Brücken wurden für 5-Hydroxy-1,3-dithiane beschrieben.⁸ Die Ketogruppe in 3 bzw. in 6 wurde nach Wolff-Kishner (in der Modifikation nach Huang-Minlon) entfernt, und von den beiden entstehenden Thiaadamantanolen 7 und 8 gab wieder nur das "axiale" Epimere 8 nach dem IR-Spektrum eine interne H-Brücke.

Sowohl 7 wie 8 gab bei der Oppenauer-Oxidation mit Aceton das 2-Thiaadamantanon-(4) (11), letzteres allerdings in viel schlechterer Ausbeute.

Wird bei der säulenchromatographischen Trennung der epimeren Hydroxyketone 3 und 6, die unter Verwendung von Diisopropyläther erfolgte, direkte Sonneneinstrahlung nicht vermieden, erhält man infolge Oxidation durch gebildete Ätherperoxide das Sulfonyl 4 in grösserer Menge.

* Herrn Prof. Dr. H. Ruschig herzlichst zum 65. Geburtstag gewidmet.



Wegen der schlechten Gesamtausbeute (nur etwa 20%) bei der Synthese von 11 auf dem angegebenen Wege wurde dieses noch auf andere Art dargestellt. Ketalisierung von 5 mit äquimolaren Mengen von Äthylenglykol in Benzol unter *p*-Toluolsulfonsäure-Katalyse lieferte neben unumgesetztem Ausgangsmaterial das Monoketal 10 und das Diketal 9 zu je etwa 30%. Das durch Säulenchromatographie von 5 befreite Gemisch der Ketale 9 und 10 liess sich nur schwierig trennen und wurde deshalb als solches nach Wolff-Kishner reduziert, wobei 10 nach üblicher Aufarbeitung das gewünschte Monoketon 11 ergibt, 9 hingegen 5 zurückliefert.

Die Gesamtausbeute liegt auch hier nur bei etwa 20%, der Rest besteht aber im wesentlichen aus Ausgangsmaterial 5, und die beiden erforderlichen säulenchromatographischen Trennungen sind sehr leicht durchführbar.

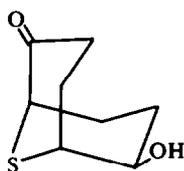
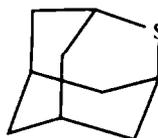
UV-, IR- und NMR-Spektren der dargestellten Thiaadamantan-Derivate

α -Alkylmercapto-ketone geben im UV-Spektrum neben einer bathochromen Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des Ketochromophors eine zusätzliche Absorptionsbande um etwa 245 nm,^{9, 10, 11} und diese Besonderheiten werden einer Störung der

Carbonylanregungen durch das Schwefelatom zugeschrieben.¹⁰ So gibt z. B. das den Thiadamantanon-Verbindungen analoge β -Ketosulfid **12** UV-Absorptionsbanden bei 303 nm ($\epsilon = 203$) und 249 nm ($\epsilon = 270$).¹¹ Tabelle 1 enthält die UV-Absorptionsdaten der Thiaadamantan-Derivate für Dioxanlösung. In Methanol lassen sich die Werte für **5** nicht exakt bestimmen, da sehr schnell Halbketalbildung eintritt.

TABELLE 1. UV-SPEKTREN VON THIAADAMANTAN-DERIVATEN (DIOXANLÖSUNG)

Formel	$n \rightarrow \pi^*$ -Bande	weitere Absorptionsbanden	$n \rightarrow \sigma^*$ -Bande des R-S-R'-Chromophors
	$\lambda_{\max}(\epsilon)$		$\lambda_{\max}(\epsilon)$
3	320 (194), 311 (257), 302 (221)	252 (302)	211 (1560)
4	321 (23), 307 (41), 297 (45)	248 (83)	< 203
5	321 (263), 312 (359), 309 (320)	257 (280), 237 (484)	203 (5700)
6	321 (74), 310 (99), 301 (86)	250 (140)	208 (1230)
11	319 (203), 311 (269), 302 (225)	254 (324)	< 203
13			214 (2230)

**12****13**

Das Monoketon **11** gibt ein UV-Spektrum, das dem von **12** erwartungsgemäss sehr ähnlich ist. Die Einführung einer zweiten Ketogruppe, die wegen der C_2 -Symmetrie von **5** die gleiche relative Anordnung in bezug auf den Schwefel aufweist wie die erste, gibt zwar für die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande noch eine weitere Erhöhung von ϵ , die aber nur etwas grösser als ein Viertel des Beitrages des Schwefels zum ersten Carbonyl ausmacht.

Die zusätzliche Bande bei 257 nm ist sogar schwächer als die entsprechende des Monoketons **11**, dafür tritt eine weitere Absorption bei 237 nm auf, die etwa doppelt so hoch ist wie die 257-nm-Bande. Bei 203 nm findet man noch ein Maximum, das offenbar einer $n \rightarrow \sigma^*$ -Anregung des R-S-R-Chromophors zukommt, da man eine ähnliche Absorption auch für 2-Thiaadamantan (**13**) (dargestellt nach Lit.⁷) beobachtet. Die 237-nm-Bande kommt wohl durch weitere Niveau-Aufspaltung infolge der Wechselwirkung der Orbitale von zwei Carbonylen mit denen des Sulfidschwefels zustande.

Hudec^{5, 12} hat den Einfluss von Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren auf die UV-Absorptionsspektren des Carbonylchromophors am Beispiel von aminosubstituierten Ketonen untersucht und einige Regeln angegeben, die den Zusammenhang zwischen Stereochemie und Spektren beschreiben. Danach¹² ist durch den

Einfluss des mit den Orbitalen der Carbonylgruppe ein "W" bildenden freien Elektronenpaars eine bathochrome (Regel ii) und eine hyperchrome Verschiebung (Regel iii) zu erwarten, ferner wird das Auftreten der zusätzlichen Bande gefordert (Regel iii). Das zweite freie Elektronenpaar am Schwefel, das *cis*-Anordnung zur C(=O)—C α -Bindung aufweist, bringt nach Regel iv keine weitere Hyperchromie. Die Änderungen des UV-Spektrums beim Übergang von Adamantanon zu Thiaadamantanon 11 werden somit richtig vorausgesagt.

Das Sulfon 4, das noch eine Ketogruppe enthält, aber keine freien Elektronenpaare am Schwefel, gibt erwartungsgemäss eine $n \rightarrow \pi^*$ -Bande, die nur unwesentlich grösser ist als die von Adamantanon. Auch hier findet man aber die zusätzliche Absorption bei 248 nm, die sich auf Grund der Regeln von Hudec¹² nur mit der Zusatzannahme erklären liess, dass auch die S=O-Bindung einen ähnlichen Einfluss auf das Auftreten dieser Bande hat wie ein freies Elektronenpaar.

Das UV-Spektrum des "axialen" Hydroxyketons 3 ist mit dem des Monoketons 11 praktisch identisch. Interessanterweise gibt aber das "äquatoriale" Epimere 6 nur ungefähr ein Drittel so grosse Werte wie 3; man hätte eher das Gegenteil erwartet. Durch die H-Brücke in 3 wird nämlich gerade das freie Elektronenpaar, das Anlass zur Hyperchromie und dem Auftreten der zusätzlichen Bande gibt, beansprucht, so dass man somit für 3 kleinere Werte als für 6 vorausgesagt haben würde.

In Übereinstimmung mit der Annahme eines $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges wird die Bande um 310 nm in Methanol bei kürzeren Wellenlängen gefunden als in Dioxan, ausserdem verliert sie im polaren Lösungsmittel ihre Feinstruktur.

Die Carbonylbande ist in den IR-Spektren dieser Thiaadamantanone wie üblich^{13,14} (wohl durch Fermi-Resonanz) aufgespalten. Die NMR-Signale der verschiedenen Protonen sind wegen des Auftretens von Fernkopplungen^{13,14} schlecht aufgelöst, dennoch kann der Vergleich der Spektren von 3 und 6 bzw. von 7 und 8 zur unabhängigen Bestimmung der Konfiguration der OH-Gruppe herangezogen werden. Die Abschirmung des zur OH-Gruppe geminalen Protons an C-8 ist bei den "äquatorialen" Hydroxyverbindungen 6 und 7 kleiner als bei den "axialen" Epimeren 3 und 8, da in ersteren dieses H diaxial zum freien Elektronenpaar am Schwefel angeordnet ist (vgl. dazu z. B. die bei epimeren 1,3-Dioxanen erhaltenen Ergebnisse¹³). Ausserdem ist für die "äquatorialen" Hydroxyverbindungen 6 und 7 das Signal dieses ("axialen") Protons an C-8 stärker aufgespalten als bei 3 und 8, da für erstere zwei Möglichkeiten für eine Fernkopplung bestehen, für letztere hingegen nur eine (vgl. die analogen Ergebnisse bei Adamantanon-(2)-Derivaten, die in 4-Stellung monosubstituiert sind¹⁴).

Synthese der optisch aktiven Thiaadamantan-Derivate

Zur Synthese von optisch aktivem Thiaadamantandion 5 könnte man von optisch aktivem 1 ausgehen. 1 liess sich aber nicht direkt an partiell acetylierter Cellulose nach Lüttringhaus *et al.*¹⁶ in die Enantiomeren trennen, ebensowenig gelang die Spaltung über die Bisulfit-Verbindung¹⁷ (eine solche wird nicht gebildet), das Menthyl-semicarbazon¹⁸ (dieses war zu schwer löslich), oder ein aus 1 durch Reduktion dargestelltes Diol (das erhaltene Diolgemisch konnte nicht getrennt werden). Auch die Vorstufe von 1, der "Meerwein-Ester", der partiell zur Diesterdisäure¹⁹ verseift wurde, liess sich nicht in befriedigender Weise in die Enantiomeren auftrennen. So wurde das Thiaadamantandion 5 selbst nach Lüttringhaus *et al.*¹⁶ einer chromato-

graphischen Trennung unterworfen, wobei diese nicht in Gegenwart von Alkoholen vorgenommen werden darf, da **5** sehr leicht unter dem katalytischen Einfluss von Säurespuren auf der Säule ketalisiert wird, wodurch ein Gemisch verschiedener Produkte entsteht. Mehrfache Chromatographie mit Benzol ergab sowohl links- wie rechtsdrehendes **5**. Da sich **5** vom achiralen Adamantandion aber bloss durch den Ersatz einer CH₂-Gruppe durch ein S-Atom unterscheidet, lag die optische Reinheit der so erhaltenen Fraktionen unter 3%.

Zur Bestimmung der Chiralität von (+)- und (-)-**5** wurde letzteres mit Raney-Nickel zu optisch aktivem (+)-**1** entschweifelt und dieses in bekannter Weise²⁰ zum 2-Methoxycarbonyl-adamantandion-(4.8) (**2**) umgesetzt. Dieses erwies sich als die linksdrehende Form, und aus ihrem CD lässt sich die optische Reinheit bestimmen. Da bei der Umsetzung von **5** zu **2** in keinem Schritt eine Racemisierung eingetreten sein kann, ist diese identisch mit der optischen Reinheit von **5**. In oben beschriebener Weise wurden aus **5** die beiden Hydroxyketone **3** und **6** sowie das Sulfon **4** bereitet, ferner auf dem Weg über **10** das Monoketon **11**. Auch deren optische Reinheit muss mit der von **5** bzw. **2** übereinstimmen.

CD der Thiaadamantanone

TABELLE 2. CD-SPEKTREN DER UNTERSUCHTEN THIAADAMANTAN-DERIVATE. ANGABEN IN $\lambda_{\max}(\Delta\epsilon)$, "i" BEDEUTET INFLEXION. ALLE WERTE SIND AUF 100% OPTISCHE REINHIT UMGERECHNET

Formel	Lösungs- mittel ^a	$\lambda_{\max}(\Delta\epsilon)$
(S)- 1	Dn	298 (+0.7)
(1R)- 3 ^b	A	310 (-18.7), 257 (+13.3), 217 (-10.1)
(1R)- 4 ^b	A	322 (-1.4), 310 (-6.7), 299 (-7.9), 243i (-0.4), 229 (-0.6), positiv bei kürzeren Wellenlängen
	Dn	317 (-7.7), 309 (-11.4), 300 (-11.2), 269i (-4.0), 256 (-4.2), positiv bei kürzeren Wellenlängen
(1R)- 5	A ^c	308 (-44.2), 260 (+19.5), 240 (+11.8), 217 (-11.2)
	Dn	321 (-29.5), 311 (-40.9), 303 (-36.5), 260 (+15.4), 238 (+16.3)
	Oc	324 (-21.6), 313 (-37.6), 303 (-34.2), 260 (+15.0), 235 (+16.4)
(1R)- 6 ^b	A	309 (-23.6), 255 (+21.9), 231i (+1.7), 216(-14.5)
	Dn	322 (-14.9), 311 (-19.9), 301 (-15.6), 253 (+16.4)
(1S)- 11	A	311 (-21.6), 257 (+21.8), 227i (-1.7), 218 (-15.7)
	Dn	321 (-21.2), 312 (-26.2), 281i (-3.5), 256 (+23.1), 229i (-2.6), 216 (-21.5)
	Oc	323 (-19.0), 313 (-25.0), 303 (-19.8), 281i (-3.4), 254 (+24.7), 213 (-19.1)

^a A = Äthanol, Dn = Dioxan, Oc = i-Octan.

^b Tatsächlich wurde das Enantiomere vermessen.

^c Diese Werte sind etwas ungenauer wegen rascher Halbketalbildung in Äthanol.

Ein Schwefelatom, das in etwa axialer Konformation in den Fünfring eines Monothioketals eines 1,2-Diketons eingebaut ist, gibt ähnlich einem axialen Halogen einen $|\Delta\epsilon|$ -Beitrag von etwa 7 bis 10 zum Cotton-Effekt,⁶ der formal der Oktantenregel²¹ gehorcht. Offenbar handelt es sich wegen der Wechselwirkung der Orbitale

am S und an der Carbonylgruppe um eine Chiralität der ersten Späre.² Auf Grund dieser Daten⁶ war zu erwarten, dass bei einer exakten axialen Lage des Schwefels zum Carbonyl der CD noch grösser wird, und tatsächlich ist dies auch der Fall: In den Monoketonen **3**, **6** und **11** fanden wir $|\Delta\epsilon|$ -Werte zwischen 18,7 und 23,6, also etwa doppelt so gross als bei den erwähnten Thioketalen.⁶ Da die Anordnung des S-Atoms in den Thiaadamantanonen der in einem idealen axialen α -Mercaptoketon entspricht, ist somit die "axial- α -Haloketon-Regel"³ auf S-Analogue übertragbar.

Diese $n \rightarrow \pi^*$ -Banden sind gegenüber denen eines Adamantanons bathochrom verschoben, wie nach Hudec¹² (Regel v) zu erwarten. Der Einfluss der beiden freien Elektronenpaare am Schwefel sollte sich dagegen kompensieren: Nach Regel vi¹² gibt das Elektronenpaar, das äquatorial zu dem Thianring angeordnet ist, der das Carbonyl enthält, einen Oktantenbeitrag, während zufolge Regel vii vom zweiten, "axialen" Elektronenpaar ein Antioktantenverhalten vorausgesagt wird.¹² Entweder ist bei gleichzeitigem Vorhandensein von "äquatorialem" und "axialem" Elektronenpaar letzteres dominierend, oder die axiale Lage der C—S-Bindung spielt hierbei eine grössere Rolle.

Im Diketon **5** ist der CD der Carbonyl- $n \rightarrow \pi^*$ -Bande etwa doppelt so gross als im Monoketon **11**. Der Vicinaleffekt der beiden Carbonylgruppen nimmt dabei zu, wenn man von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln übergeht.

Auch für das Sulfon **4** findet man eine Erhöhung des CD der Carbonylbande, die aber wesentlich kleiner ist als die durch eine Mercaptogruppe hervorgerufene. Der gefundene Wert ist etwa gleich dem, der für die entsprechenden Sulfone von Monothioketalen beobachtet wurde,⁶ und lässt auf eine Verzerrung der S=O-Bindungen im Sulfon **4** schliessen. Die Vergrösserung von $\Delta\epsilon$ im Falle der Sulfone deutet darauf hin, dass tatsächlich der C—S-Bindung eine grössere Wirkung auf den Cotton-Effekt des Carbonyls zukommt als den freien Elektronenpaaren.

Die kürzerwelligen Absorptionsbanden der Thiaadamantanon-Derivate sind ebenfalls optisch aktiv und geben Anlass zu Cotton-Effekten von etwa gleicher Grössenordnung wie innerhalb der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des Carbonyls. Für das Dion **5** ist der CD allerdings nicht intensiver, doch treten wie im UV-Spektrum zwei Banden anstelle von nur einer auf. Diese CD-Banden um 260 nm haben entgegengesetztes Vorzeichen zu dem der Bande um 310 nm, wie nach der Regel vi von Hudec¹² zu erwarten, falls man wieder nur die "äquatorialen" Elektronenpaare berücksichtigt. Die einer $n \rightarrow \sigma^*$ -Anregung zugeschriebene CD-Bande bei noch kürzeren Wellenlängen hat wieder dasselbe Vorzeichen wie die längstwellige $n \rightarrow \pi^*$ -CD-Bande. Für das Sulfon **4** konnten diese beiden zuletzt genannten Cotton-Effekte nicht beobachtet werden.

Die in Tabelle 2 angegebenen CD-Werte für das Diketon **5** sind recht ungenau, da in äthanolischer Lösung schon innerhalb kurzer Zeit die eine Carbonylgruppe in ein Halbketal überführt wird. Diese Tendenz, die in methanolischer Lösung noch stärker ausgeprägt ist, kann auf die ungünstige Geometrie einer sp^2 -Hybridisierung im Adamantangerüst zurückgeführt werden.

Im Bicyclo[3.3.1]nonandion **1** sollten die beiden Carbonylgruppen bei idealer Sesselkonformation der beiden Sechseringe nur eine geringe Vicinalwirkung aufeinander ausüben,²² und nach der Oktantenregel²¹ würde man für die (S)-Verbindung einen positiven CD voraussagen. Dasselbe gilt für leicht abgeflachte Cyclohexanringe,²³ bei Übergang eines Ringes in die twist-Konformation würde man dagegen einen stark negativen CD erwarten, da dies aus der Chiralität der zweiten Sphäre²

folgt. Der gefundene Werte von +0.7 zeigt, dass **1** auch in Lösung in der "twin-chair"-Konformation vorliegen muss.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsvorschriften und Ausführung der Spektren (IR-Spektren in CHCl_3 , NMR-Spektren in CDCl_3 , falls nicht anders angegeben) wie in Lit.¹ Gaschromatographie an XE 60 (3% auf Gaschrom P, 60–100 mesh).

(+)-(S)-Bicyclo[3.3.1]nonandion-(1.6) (**1**). 1.35 g (–)-(1R)-**5** (Darstellung siehe unten) wurden in 80 ml 95% EtOH mit 16.7 g Raney-Ni W2 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abfiltrieren wurde das Raney-Ni noch viermal mit EtOH ausgekocht, die vereinigten Äthanolphasen wurden eingedampft, und den Rückstand chromatographierte man an 140 g Kieselgel mit CCl_4 , dem steigende Mengen Aceton (bis zu 10%) zugesetzt wurden. Der Rückstand der dünnenschichtchromatographisch einheitlichen Fraktionen (700 mg = 64%) wurde mit Kiliani-Reagens nach Jones²⁴ nachoxidiert und erwies sich in seinen nicht-chiroptischen spektroskopischen Eigenschaften als identisch mit authentischem Bicyclo [3.3.1] nonandion-(1.6).¹⁹ Schmp. 158–161° (Racemat¹⁹; 141°). $\Delta\epsilon_{298} = +0.020$ (Dioxan), optische Reinheit wie bei **5**.

(–)-(1S)-2-Methoxycarbonyl-adamantandion-(4.8) (**2**). Die Darstellung aus **1** erfolgte wie für das Racemat^{14, 20} beschrieben. $\Delta\epsilon_{298} = -0.025$; daraus ergibt sich die optische Reinheit zu 1.94%.²²

(1S)-8^a-Hydroxy-2-thiaadamantanon-(4) (**E-3**) und (1S)-8^a-Hydroxy-2-thiaadamantanon-(4) (**E-6**). 320 mg (+)-**E-5** wurden in 30 ml Isopropanol in der Siedehitze gelöst und unter starkem Rühren mit einer Suspension von 20 mg NaBH_4 in ca. 100 ml Isopropanol langsam während 3 Std. portionsweise versetzt. Nach weiteren 3 Std. Kochen wurde bei 25° i.Vak. eingeeengt und wie üblich mit CHCl_3 aufgearbeitet. Der Rückstand wurde an 100 g Kieselgel mit CCl_4 , dem steigende Mengen Aceton (bis zu 6%) zugesetzt wurden, chromatographiert. Die dünnenschichtchromatographisch reinen Fraktionen von **E-3** und **E-6** wurden jeweils im Hochvakuum sublimiert: 8 mg **E-3** (Schmp. über 350°, Racemat 350°) und 20 mg **E-6** (Schmp. über 350°, Racemat 320°).

E-3: IR: 1715 und 1695 cm^{-1} ; IR (CCl_4) bei grosser Verdünnung: 3620 und 3510 cm^{-1} ; NMR: 5.1 (m, CHOH), 7.3 (OH), 7.3, 7.7, 7.9 und 8.1 (übrige Protonen), MS: Molekülion $m/e = 184.0559$, (Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: 184.0558); Retentionszeit 13 Min (T = 205°).

E-6: IR: 1740, 1720, 1700 und 1685 cm^{-1} ; IR (CCl_4) bei grosser Verdünnung: 3605 cm^{-1} ; NMR: 6.17 (t, CHOH), 7.3 (OH), 7.17, 7.35, 7.55, 7.9 und 8.1 (übrige Protonen); MS: Molekülion $m/e = 184.0559$ (Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: 184.0558); Retentionszeit 8.5 Min (T = 205°).

Sulfon **E-4**: Wird **E-3** an Kieselgel mit Diisopropyläther/ $\text{MeOH} = 6:1$ unter nicht völligem Ausschluss von Sonnenbestrahlung chromatographiert, erhält man das polarere Nebenprodukt **E-4**: Schmp. über 350° (nach Sublimation im Hochvakuum); IR: 1732 und 1315 cm^{-1} ; NMR (Pyridin): 4.1, 5.4, 5.84, 6.28, 6.78, 7.65, 7.9 und 8.7; MS: Molekülion $m/e = 216$ (Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$: 216.3).

Racematspaltung von **5**. 1g racemisches 2-Thiaadamantandion-(4.8), dargestellt nach Lit.⁷, wurde in 200 ml Benzol gelöst und an 750 g Acetylcellulose (Woelm)¹⁶ mit 6 l C_6H_6 chromatographiert. Die Acetylcellulose liess man dafür zunächst 2 Tage lang in C_6H_6 quellen und füllte sie erst dann in eine Säule (4.5 m lang, 3 cm dick). Es wurden Fraktionen von je 50 ml eluiert, deren CD (bis etwa 295 nm) bei einer Schichtdicke von 0,5 cm direkt vermessen wurde. Die optisch aktivsten Fraktionen wurden nochmals in gleicher Weise chromatographiert, alle übrigen Fraktionen vereinigt und erneut zur Racematspaltung eingesetzt. Das (1S)-Enantiomere wurde vor dem (1R)-Isomeren abgelöst. Schmp. der optisch reinsten Proben (nach Sublimation) über 350° (Racemat:⁷ 328°). Die optische Reinheit ergibt sich aus der von daraus dargestellten **2** (siehe oben). Sie betrug 2.7% bis 3.0% für die (+)-Form, 1.9% bis 2.4% für die (–)-Form bei verschiedenen Trennungen.

(±)-4^a-Hydroxy-2-thiaadamantan (**7**) und (±)-4^a-Hydroxy-2-thiaadamantan (**8**). 380 mg eines Gemisches von (±)-**3** und (±)-**6** wurden nach Lit.⁷ mit 0.37 g feingepulvertem NaOH und 350 mg Hydrazinhydrat (100%) in 10 ml Äthylenglykol reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde an Kieselgel mit Petroläther/Aceton (5:1) chromatographiert, wobei zuerst **8**, dann **7** eluiert wird. **7**: 40 mg vom Schmp. 338° (nach Sublimation bei 14 Torr und 140°); IR (CCl_4): 3620 und 3500 cm^{-1} (letztere Bande verschwindet bei grosser Verdünnung); NMR: 5.58 (m, CHOH), 7.7 (OH), 7.3, 7.7, 7.85 und 8.05 (übrige Protonen); MS: Molekülion $m/e = 170.0764$ (Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: 170.0766; 94% vom base peak: 95.0498 [Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$: 95.0497]); Retentionszeit 5 Min. (T = 170°) **8**: 170 mg vom Schmp. 350° (nach Sublimation bei 14 Torr

und 140°); IR (CCl₄): 3505 cm⁻¹: NMR: 6.18 (t, CHOH), 7.7 (OH), 7.1, 7.35, 7.55, 7.9 und 8.1 (übrige Protonen); MS: Molekülion *m/e* = 170-0766 (Ber. für C₉H₁₄OS: 170-0766); Retentionszeit 4.5 Min (T = 170°).

(1S)-2-Thiaadamantanon-(4) (11). (a): 320 mg **5** wurden mit 95 mg Äthylenglykol und einer Spatelspitze *p*-TsOH in 300 ml C₆H₆ 15 Std. lang in einem mit CaH₂ beschickten Soxhlet-Apparat unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung mit CHCl₃ wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Petroläther, dem steigende Mengen Aceton (bis 6%) zugesetzt wurden, vom Ausgangsmaterial **5** abgetrennt: 260 mg Gemisch von **9** und **10**. Dieses wurde mit 100 mg NaOH und 100 mg Hydrazinhydrat (100%), wie bei **7** und **8** angegeben, reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung mit CHCl₃ wurde an Kieselgel mit CCl₄, dem steigende Mengen Aceton (bis 5%) zugesetzt wurden, chromatographiert: 100 mg (60%) **11** vom Schmp. über 350° (nach Sublimation bei 14 Torr und 130°, Racemat 235°); IR: 1725, 1720, 1705, 1700 und 1695 cm⁻¹; NMR: 6.85, 7.1, 7.3, 7.65, 7.85 und 8.15; MS: Molekülion *m/e* = 168 (Ber. für C₉H₁₂OS: 168.2); Retentionszeit 5.8 Min (T = 170°).

(b): 170 mg eines Gemisches von (±)-**7** und (±)-**8** wurde in 3 ml C₆H₆ und 2.3 ml Aceton gelöst und mit einer Suspension von 0.3 g Aluminium-tertiär-butylat in 2 ml C₆H₆ versetzt. Man erhitzte 15 Std. lang unter Rückfluss zum Sieden und arbeite dann wie üblich mit CHCl₃ auf. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther, dem steigende Mengen Aceton (bis 3%) zugesetzt wurden, liessen sich 80 mg (50%) (±)-**11** erhalten. Schmp. 235° (nach Sublimation bei 14 Torr und 130°). Dieses Produkt war in allen nicht chiroptischen spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem nach (a) gewonnenen.

Dank—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung, B. W. dankt der Dr.-C.-Duisberg-Stiftung für ein Stipendium.

LITERATUR

- ¹ XLIX. Mitteilung: G. Snatzke und K. Kinsky, *Tetrahedron* **28**, 295 (1972)
- ² G. Snatzke, *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, p. 208 Heyden and Son, London (1967)
- ³ C. Djerassi und W. Klyne, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1506 (1957)
- ⁴ G. Snatzke und A. Veithen, *Liebigs Ann. Chem.* **703**, 159 (1967)
- ⁵ H. Beckett, A. Q. Khokhar, G. P. Powell und J. Hudec, *Chem. Comm.* 326 (1971)
- ⁶ C. H. Robinson, L. Milewich, G. Snatzke, W. Klyne und S. R. Wallis, *J. Chem. Soc. (G)*, 1245 (1968)
- ⁷ H. Stetter, H. Held und A. Schulte-Oestrich, *Chem. Ber.* **95**, 1687 (1962)
- ⁸ A. Lüttringhaus, S. Kabuss, H. Prinzbach und F. Langenbucher, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 195 (1962)
- ⁹ E. A. Fehnel und M. Carmack, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 84 (1949)
- ¹⁰ G. Bergson, G. Claeson und L. Schotte, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1159 (1962)
- ¹¹ C. Ganter und J.-F. Moser, *Helv. Chim. Acta* **51**, 300 (1968)
- ¹² J. Hudec, *Chem. Comm.* 829 (1970)
- ¹³ R. C. Fort Jr. und P. v. Schleyer, *J. Org. Chem.* **30**, 789 (1965)
- ¹⁴ G. Snatzke und G. Eckhardt, *Chem. Ber.* **101**, 2010 (1968)
- ¹⁵ E. L. Eliel und Sr. M. C. Knoeber, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3444 (1968)
- ¹⁶ A. Lüttringhaus, K. Hess und H. J. Rosenbaum, *Z. f. Naturf.* **22b**, 1296 (1967)
- ¹⁷ R. Adams und J. D. Garber, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 552 (1949)
- ¹⁸ Houben-Weyl, *Methoden der Org. Chemie*, Bd II, 449 (1954)
- ¹⁹ H. Meerwein und W. Schürmann, *Liebigs Ann. Chem.* **398**, 235 (1913)
- ²⁰ H. Stetter, H. Held und J. Mayer, *Ibid.* **658**, 152 (1962)
- ²¹ W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4013 (1961)
- ²² G. Snatzke und G. Eckhardt, *Tetrahedron* **26**, 1143 (1970)
- ²³ M. Dobler und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **47**, 695 (1964)
- ²⁴ H. C. Brown und C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2952 (1961)