

323. Fritz Eisenlohr und Reinhold Polenske: Über die raum-isomeren Formen des Dekahydro-naphthalins (Dekalins).

(Eingegangen am 9. August 1924.)

In einer die Stereoisomerie des Dekahydro-naphthalins und seiner Derivate betitelten Arbeit zeigte Hückel¹⁾, daß entsprechend den von Mohr²⁾ entwickelten Vorstellungen in der Tat zwei in ihren Eigenschaften ziemlich weit auseinandergehende Formen des Dekalins zu gewinnen sind:

	Sdp. ₇₅₃	d_4^{20}	n_D^{19}	hieraus berechnet für			
			n_D^{20}	$M \times n_D^{20}$	$C_{10}H_{18}$, 2 × 6-Ring ³⁾	E-Wert	
<i>cis</i> -Dekalin . . .	193 ⁰	0.898	1.48279	1.48234	204.77	203.89	+ 0.88
<i>trans</i> -Dekalin . . .	185 ⁰	0.872	1.47009	1.46964	203.01	203.89	- 0.88

Im Anschluß an diese Veröffentlichung von Hückel gaben Willstätter und Seitz⁴⁾ Untersuchungsdaten für *cis*- und *trans*-Dekalin bekannt. Sechs auf verschiedene Art und Weise gewonnene Produkte der Platin-Eisessig-Hydrierung lieferten ihnen fast völlig übereinstimmende Ergebnisse für ihr *cis*-Dekalin, während sie als anscheinend ziemlich reine *trans*-Form ein sorgfältig durchfraktioniertes Präparat (aus dem Handels-Dekalin) aufführen:

	Sdp. ₇₆₀	n_D^{20}	hieraus berechnet für			
			$M \times n_D^{20}$	$C_{10}H_{18}$, 2 × 6-Ring	E-Wert	
<i>cis</i> -Dekalin (Mittelwerte) . . .	193.0—193.5 ⁰	1.47955	204.39	203.89	+ 0.50	
<i>trans</i> -Dekalin	187 — 188 ⁰	1.4706	203.17	203.89	- 0.72	

Es zeigen sich also im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten (im E-Wert) doch nennenswerte Unterschiede der Präparate von Hückel und denen von Willstätter und Seitz. Des weiteren entstehen aber auch Bedenken gegenüber sämtlichen Daten der genannten *cis*- und *trans*-Präparate:

Es waren die Hückelschen Dekaline durch Reduktion der entsprechenden Dekalone mit Zink und Salzsäure nach Clemmensen gewonnen worden. Nun zeigte eine ältere Zusammenstellung⁵⁾, wie seitdem erschienene⁶⁾

1) Nachr. der Göttinger Ges. d. Wissenschaften, Mathem.-physikal. Kl. **1923**, Heft 1, S. 43.

2) J. pr. [2] **98**, 315 [1918]; B. **55**, 230 [1922].

3) Für die Ringbindung im Cyclohexan fand G. Gorr — 3.35 Einheiten (Dissertat., Königsberg 1923). Für den Bindungseinfluß des Dekalins sind entspr. — 6.70 Einheiten eingesetzt.

4) B. **57**, 683 [1924].

5) Eisenlohr, B. **53**, 2053 [1920]; vergl. hierzu v. Auwers und Kolligs, B. **55**, 21 [1922].

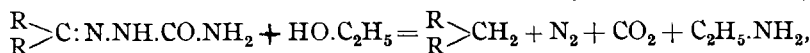
6) Steinkopf und Wolfram, A. **430**, 113 [1923].

und unternommene Arbeiten⁷⁾, daß die Reduktion nach Clemmensen zu keinen einheitlichen Kohlenwasserstoffen führt, und es wurde demgemäß bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen diese Methode ausgeschaltet. Andererseits wurden bei der Hydrierung in Eisessig mit Platinmohr andere E-Werte für das Dekahydro-naphthalin erhalten, je nachdem man bei 2 oder 3 Atm. Wasserstoffdruck arbeitete, und beide Ergebnisse wichen wesentlich von den Angaben von Willstätter und Seitz ab⁸⁾:

	n_D^{20}	$M \times n_D^{20}$	ber.	E-Wert
Willstätter und Seitz	1.47955	204.39	203.89	+ 0.50
Versuch mit 2 Atm. H ₂ -Druck	1.47746	204.11	203.89	+ 0.22 ⁹⁾
„ „ 3 „ „	1.47608	203.91	203.89	+ 0.02 ⁹⁾

Auch ein uns durch die Tetralin-Gesellschaft freundlichst überlassenes und als besonders rein bezeichnetes Präparat von Dekahydro-naphthalin hatte gegenüber den Willstätter-Seitzschen Daten recht abweichende Werte ergeben ($n_{He}^{20} = 1.47510$; $M \times n_{He}^{20}$ gef. 203.77, ber. 203.89; E-Wert = - 0.12).

Eine Arbeit, die sich mit dem optischen Einfluß der Ringbindung in kondensierten Ringsystemen befaßte¹⁰⁾, hatte u. a. die Aufgabe, diesen Einfluß beim Dekahydro-naphthalin bzw. bei seinen raumisomeren Formen zu klären. Sie wählte als Darstellungsmethoden dieser Kohlenwasserstoffe einmal die als vorzüglich erkannte Methode der Zersetzung der wohldefinierten Semicarbazone durch Natriumäthylat nach Wolff¹¹⁾:



welche in der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgezeichnet reine Präparate geliefert hatte¹²⁾. Während aber sonst das Auftreten der entsprechenden Alkohole nie beobachtet wurde, führte die Anwendung der Wolffschen Methode bei den β -Dekalonen selbst bei Anwesenheit von ganz geringem Wassergehalt im Alkohol (dieser 99.9—100%) stets zu Beimengungen von Dekalolen; diese Anteile waren indessen durch wiederholte Destillation über Natrium leicht zu entfernen (I).

Als zweite Darstellungsmethode diente die Wasserabspaltung aus dem β -Dekalolen unter dem Einfluß von Kaliumpyrosulfat, wie sie bereits Leroux¹³⁾ angewendet hatte, um das α - und β -Dekalen zu erhalten. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde anschließend zum Dekalin hydriert (II). Im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten läßt sich vom System des Dekalens erwarten, daß sich der Einfluß der Raumisomerie mit entsprechenden Werten wie ein Dekalin äußert. Die Übereinstimmung dieser E-Werte innerhalb der Fehlergrenzen stützt bestens die für die Dekahydro-naphthaline erzielten Resultate:

⁷⁾ L. Schulz, Die Gesetzmäßigkeiten des molekularen Brechungskoeffizienten bei aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dissertat., Königsberg 1924.

⁸⁾ Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Hydrierungsdruck und dem Gleichgewicht der raumisomeren Formen soll erst später untersucht werden.

⁹⁾ In den hier genannten Versuchen ist die gelbe Heliumlinie an Stelle der Natriumlinie abgelesen worden, was keine irgendwie wesentliche Verschiedenheit bedingt.

¹⁰⁾ Reinhold Polenske, Über den optischen Einfluß der Ringbindung in kondensierten Polymethylen-Verbindungen, Dissertat., Königsberg 1924.

¹¹⁾ B. 44, 2760 [1911]; A. 394, 86 [1912].

¹²⁾ L. Schulz, Dissertat., Königsberg 1924.

¹³⁾ A. ch. [8] 21, 458 [1910].

		Sdp.	d_4^{20}	$n_{D_4}^{20}$	$M \times n_{He}^{20}$	ber.	E-Wert	Mittel
<i>cis</i> -Dekalin	I	768 mm	193°	0.8953	1.48068	204.55	203.89	+ 0.66
	II	760 „	193°	0.8957	1.48107	204.60	203.89	+ 0.71
<i>cis</i> -Dekalen		771 „	194°	0.9090	1.49417	203.41	202.71	+ 0.70
<i>trans</i> -Dekalin	I	756 „	185°	0.8823	1.47461	203.70	203.89	— 0.19
	II	765 „	185°	0.8820	1.47442	203.68	203.89	— 0.21
<i>trans</i> -Dekalen		768 „	189°	0.9009	1.48805	202.56	202.71	— 0.15

Aus den angegebenen Gründen glauben wir unsere Präparate als einwandfrei ansprechen zu dürfen. Während ihnen gegenüber die *cis*-Dekaline von Hückel und Willstätter und Seitz, wie dies die E-Werte zeigen, sich nicht allzuweit in ihren optischen Eigenschaften entfernen und demnach als angenähert einheitlich zu bezeichnen sind, gilt dies ganz und gar nicht für sämtliche bisher bekanntgewordenen Präparate des *trans*-Dekalins:

	Eisenlohr u. Polenske	Hückel	Willstätter u. Seitz	Leroux
E-Wert des <i>cis</i> -Dekalins	+ 0.7	+ 0.9	+ 0.5	—
„ „ <i>trans</i> -Dekalins	— 0.2	— 0.9	— 0.7 (— 0.4) ¹⁴⁾	— 1.0

Die Erklärung für dieses Auseinandergehen der Konstanten des *trans*-Dekalins ist wohl darin zu suchen, daß das Produkt der Nickel-Hydrierung noch einen weiteren Bestandteil enthält, der sich gerade in den niedrigst siedenden Fraktionen anreichert. Über die Natur dieses Bestandteiles wird an anderer Stelle zu berichten sein.

Beschreibung der Versuche.

Unser Ausgangsmaterial bildeten zwei uns freundlichst vom Tetralinwerk der J. D. Riedel, A.-G., zur Verfügung gestellte Präparate von *cis*- β -Dekalol und perhydriertem β -Naphthol (Gemisch der raumisomeren Formen), wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

A. *cis*-Dekalin aus dem Semicarbazon des *cis*- β -Dekalons.

Aus 20 g *cis*- β -Dekalol vom Schmp. 105° wurden durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure 17 g *cis*- β -Dekalon (Sdp.₇₆₂ 246° nach 2-maliger Destillation) gewonnen. Das in theoretischer Ausbeute erzielte Semicarbazon zeigte, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 183°.

22 g des Semicarbazons wurden im Rohrautoklaven mit einer Äthylat-Lösung aus 8 g Natrium und 100 ccm absol. Alkohols (99.9%) 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zersetzt, die Lösung wurde angesäuert und mit Äther ausgezogen. Dieser ätherische Auszug wurde mehrfach mit Natriumbisulfid-Lösung durchgeschüttelt, und es wurde sodann der Äther abdestilliert. Zurück blieb eine farblose, breiige Masse, die mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Dabei erstarrten die letztübergehenden Anteile bereits im Kühler und zeigten den typischen β -Dekalol-Geruch. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und sodann abdestilliert. Beim Fraktionieren des Rückstandes ergaben sich zwei Destillate: die Hauptmenge (etwa $\frac{2}{3}$ des Ganzen) ging zwischen 191—195° über, der Rest zwischen 200 und 240° (β -Dekalol). Die niedriger siedende Fraktion wurde 4-mal über Natrium destilliert, und zum Schluß wurde der Kohlenwasserstoff noch 2 Stdn. über Natrium unter Rückfluß erhitzt. Die Brechungsindices zeigten vor und nach dieser letzten Operation keinerlei

¹⁴⁾ Produkt der Nickel-Hydrierung nach Leroux.

Unterschiede. Erhalten wurden 8 g *cis*-Dekalin (entspr. 55% d. Th.) vom Sdp.₇₆₈ 193°.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8953; n_D^{20} = 1.47817, n_{He}^{20} = 1.48068, n_B^{20} = 1.48670, n_Y^{20} = 1.49177.$$

	M ₇	M _{He}	M _β -M _α	M _γ -M _α
gef.	43.69	43.89	0.66	1.06
ber. für C ₁₀ H ₁₈	43.79	43.98	0.66	1.08
EM	-0.10	-0.09	± 0	-0.02
EΣ	= 0.08	-0.07	± 0%	-2%

B. *cis*-Dekalen und *cis*-Dekalin.

8 g *cis*-Dekalol wurden mit 16 g Kaliumpyrosulfat innig vermischt und sodann 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Der ätherische Auszug wurde mehrfach mit Soda-Lösung durchgeschüttelt und sodann getrocknet. Durch 2-malige Destillation über Natrium ergab sich ein Kohlenwasserstoff vom Sdp.₇₇₁ 194° in einer Ausbeute von 5 g. Dieses *cis*-Dekalen wies folgende Daten auf:

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.9090; n_D^{20} = 1.49124, n_{He}^{20} = 1.49417, n_B^{20} = 1.50138, n_Y^{20} = 1.50752.$$

	M ₇	M _{He}	M _β -M _α	M _γ -M _α
gef.	43.39	43.61	0.76	1.22
ber. für C ₁₀ H ₁₈	43.29	43.51	0.75	1.23
EM	+0.10	+0.10	+0.01	-0.01
EΣ	+0.08	+0.08	+1%	-1%

5 g *cis*-Dekalen nahmen bei 15° in ätherischer Lösung und unter Vermittlung von Platinmohr rasch 900 ccm Wasserstoff auf (ber. 908 ccm); 2-mal über Natrium destilliert, siedete das gebildete *cis*-Dekalin unter einem Druck von 767 mm bei 193–194°. Da eine Lösung von Brom in Chloroform durch einen Tropfen des Kohlenwasserstoffes entfärbt wurde, wurde nochmals in ätherischer Lösung mit Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt. Der isolierte Kohlenwasserstoff wurde 2-mal über Natrium destilliert (Sdp.₇₆₀ 193°); Dichte und Brechungsindices zeigten nach der ersten und zweiten Destillation über Natrium übereinstimmende Daten für das *cis*-Dekalin:

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8957; n_D^{20} = 1.47865, n_{He}^{20} = 1.48107, n_B^{20} = 1.48917, n_Y^{20} = 1.49235.$$

	M ₇	M _{He}	M _β -M _α	M _γ -M _α
gef.	43.72	43.90	0.65	1.04
ber. für C ₁₀ H ₁₈	43.79	43.98	0.66	1.08
EM	-0.07	-0.08	-0.01	-0.04
EΣ	-0.05	-0.06	-1%	-4%

C. *trans*-Dekalin aus dem Semicarbazon des *trans*-β-Dekalons.

Das *trans*-β-Dekalon wurde in Anlehnung an Hückels Arbeitsweise aus der *trans*-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure gewonnen:

Durch Einwirkung von Natrium in sorgfältig getrocknetem Amylalkohol wurden je 10 g 2,3-Oxy-naphthoesäure in die Phenylen-essigpropionsäure (60% Ausbeute) verwandelt¹⁵⁾. Der Diäthylester der Säure (Sdp.₁₉ 194–195°) ließ sich im Rührautoklaven bei 190–200° unter 20–30 Atm. Wasserstoffdruck und im Kontakt mit einem Nickel-Katalysator nicht hydrieren. Dagegen vollzog sich die Hydrierung von 17 g Ester mit Platinmohr glatt bei einem Wasserstoffdruck von 2–2½ Atm. in 14 Stdn. Der

¹⁵⁾ Einhorn und Lumsden, A. 286, 257 [1895].

cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure-diäthylester ging unter einem Druck von 24 mm bei 199° über. Die Verseifung mittels wäßrigem Alkalis lieferte die entsprechende Säure vom Schmp. 116° (aus Wasser umkrystallisiert; Hüchel: Schmp. 109–110°). Behandeln der *cis*-Säure im Bombenrohr mit rauchender Salzsäure (8 Stdn. auf 200° erhitzt) führte zur *trans*-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure (9 g), die nach dem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle bei 145° schmolz.

9 g der *trans*-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure wurden mit 25 ccm frisch destillierten Essigsäure-anhydrids 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der größte Teil des überschüssigen Anhydrids wurde sodann abdestilliert, der Rückstand wurde mit Äthylalkohol versetzt und das Gemisch aus gebildetem Essigester und Äthylalkohol verjagt. Das Keton wurde 2-mal rektifiziert (5 g vom Sdp.₇₆₀ 240°), um sodann in das Semicarbazon vom Schmp. 193° überführt zu werden. Zur Zersetzung des Semicarbazons mit Natriumäthylat nach Wolff wurde unter möglichster Vorsicht ein 100-proz. Alkohol verwendet, nachdem ein vorangegangener Versuch mit einem Äthylalkohol von 1/10 % Wassergehalt neben ganz geringen Mengen *trans*-Dekalin in der Hauptsache *trans*-β-Dekalol geliefert hatte.

6.5 g Semicarbazon wurden mit einer Äthylat-Lösung aus 75 ccm Äthylalkohol und 3 g Natrium 8 Stdn. im Rohrautoklaven auf 210° erhitzt. Das Zersetzungsprodukt zeigte wieder einen Dekalol-Gehalt von etwa 25 %. Die niedriger siedenden Anteile wurden zur Entfernung von Beimengungen (Dekalol) 3-mal über Natrium destilliert und anschließend 1/2 Stde. unter Rückfluß über Natrium erhitzt. Zwischen jeder Behandlung wurden die Brechungsindices abgelesen, die nach der dritten Destillation kaum mehr eine Änderung erkennen ließen. Das erhaltene *trans*-Dekalin siedete bei 185° (756 mm).

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8823; n_D^{20} = 1.47218, n_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 1.47461, n_\beta^{20} = 1.48084, n_\gamma^{20} = 1.48600.$$

	M_α	$M_{\text{H}_2\text{O}}$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
gef.	43.86	44.05	0.68	1.09
ber. für C ₁₀ H ₁₈	43.79	43.98	0.66	1.08
E M	+ 0.07	+ 0.07	+ 0.02	+ 0.01
E Σ	+ 0.05	+ 0.05	+ 3 %	+ 1 %

D. *trans*-Dekalen und *trans*-Dekalin.

Je 20 g des technischen β-Dekalol-Gemisches wurden portionsweise in Eisessig-Lösung vorsichtig zum Keton oxydiert. Das mit Wasserdampf übertriebene β-Dekalon wurde zunächst entsprechend der Hückelschen Arbeitsweise¹⁶⁾ in zwei Fraktionen zerlegt. Die niedriger siedenden Anteile (75 %) zeigten bei der ersten Destillation unter Normaldruck den Sdp. 240–245°, bei der zweiten Destillation wurde das zwischen 240 und 241° Übergehende isoliert. Von diesem Roh-Dekalon wurden jeweils Mengen von 10–40 g mit der gleichen Gewichtsmenge Natrium und der 10-fachen Menge absol. Alkohols reduziert. Das isolierte β-Dekalol siedete unter 16 mm Druck bei 125°, war gelblich gefärbt und erstarrte. Die Masse erwies sich als keton-frei (Semicarbazid-Probe); die Krystalle schmolzen unscharf, und bei 55° war alles verflüssigt. Die Gesamtmenge dieses Roh-Dekalols (115 g) wurde nun 3-mal im Vakuum destilliert, wobei jeweils die höher siedenden

¹⁶⁾ l. c., S. 57.

Anteile verworfen wurden; als Hauptfraktion der dritten Destillation verblieben 65 g vom Sdp.₁₄ 111–112°, welche wieder etwas schmierig erstarrten und bei 55° völlig verflüssigt waren. Nach Hückels Beispiel wurde die Trennung der Raumisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 35°) vorgenommen. Eine lange Reihe von Krystallisationen ließ nun zunächst die *cis*-Verbindung (Schmp. 105°) sich ausscheiden, bis schließlich 7 g reines *trans*- β -Dekalol isoliert waren.

Das verbleibende Dekalol-Gemisch wurde aufs neue zum Dekalol oxydiert und dieses mit Natrium und Alkohol zum Dekalol zurückverwandelt; aus dem nun aufs neue erreichten Gleichgewicht¹⁷⁾ der *cis*- und *trans*-Formen wurden durch stetig wiederholte fraktionierte Krystallisation nochmals 4 g *trans*- β -Dekalol vom Schmp. 75° isoliert.

Zur Darstellung des *trans*-Dekalens wurden 6 g *trans*- β -Dekalol mit 12 g Kaliumpyrosulfat 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Aufarbeitung des Versuches lagen 3,5 g *trans*-Dekalen vom Sdp.₇₆₈ 189° vor. Eine zweite Destillation über Natrium ergab die gleichen Untersuchungsdaten wie zuvor.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.9009; n_D^{20} = 1.48504, n_{\text{He}}^{20} = 1.48805, n_{\beta}^{20} = 1.49525, n_{\gamma}^{20} = 1.50126.$$

	M _{α}	M _{He}	M _{β} —M _{α}	M _{γ} —M _{α}
gef.	43.32	43.54	0.77	1.22
ber. für C ₁₀ H ₁₈	43.29	43.51	0.75	1.23
E M	+ 0.03	+ 0.03	+ 0.02	— 0.01
E Σ	+ 0.02	+ 0.02	+ 3 %	— 1 %

2.5 g *trans*-Dekalen nahmen, in ätherischer Lösung mit Platinmohr geschüttelt, rasch die berechnete Menge Wasserstoff auf. Auch hier zeigte das isolierte *trans*-Dekalin noch geringe Entfärbung einer Lösung von Brom in Chloroform, weshalb die Hydrierung wiederholt wurde. Es ergab sich nunmehr ein brom-beständiges *trans*-Dekalin vom Sdp.₇₆₅ 185°.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8820; n_D^{20} = 1.47179, n_{\text{He}}^{20} = 1.47442, n_{\beta}^{20} = 1.48006, n_{\gamma}^{20} = 1.48532.$$

	M _{α}	M _{He}	M _{β} —M _{α}	M _{γ} —M _{α}
gef.	43.84	44.05	0.66	1.07
ber. für C ₁₀ H ₁₈	43.79	43.98	0.66	1.08
E M	+ 0.05	+ 0.07	\pm 0	— 0.01
E Σ	+ 0.04	+ 0.05	\pm 0 %	— 1 %

Königsberg, Chem. Laboratorium d. Universität.

¹⁷⁾ vergl. Leroux, l. c.