

#### 416. Walter Hückel und Charlotte Kühn: Die optischen Antipoden des *cis*- $\beta$ -Dekalols. (Ein Beitrag zum Problem Racemat und racemisches Gemisch.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 13. November 1937.)

Bei den Untersuchungen über die Stereoisomerie des Dekahydro-naphthalins und seiner Derivate waren bei einem der beiden stereoisomeren *cis*- $\beta$ -Dekalole, und zwar dem niedriger schmelzenden, auffallende Schmelzpunktsanomalien beobachtet worden<sup>1)</sup>. Durch thermische Analyse wurden an geeigneten Präparaten zwei scharfe Schmelzpunkte festgestellt, 18° bei einem durch rasches Abkühlen aus der Schmelze erhaltenen Präparat, 31° bei einem daraus durch längeres Verweilen bei etwa 25° hergestellten Präparat. Außerdem war die geringe Krystallisationsgeschwindigkeit der Schmelze auffallend. Als wahrscheinlichste Erklärung wurde die Vermutung ausgesprochen, daß es sich bei den beiden Schmelzpunkten um die Schmelzpunkte des racemischen Gemisches und des Racemats handele. Es blieb aber auch die Möglichkeit offen, daß hier eine Isomerie des Dekalinringssystems auf Grund der verschiedenen möglichen Formen des Kohlenstoffgerüsts vorlag. Gewöhnliche Polymorphie erschien deshalb ausgeschlossen, weil die Umwandlung eines bei 18° schmelzenden Präparates in das bei 31° schmelzende nicht durch die Gegenwart des letzteren beeinflußt wurde, eine Impfwirkung mithin nicht festzustellen war, und überdies die Umwandlung sehr viel mehr Zeit beanspruchte als gewöhnlich die Verwandlung einer instabilen Krystallmodifikation in eine stabile bei organischen Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit hat sich durch die Herstellung der optischen Antipoden des niedrig schmelzenden *cis*- $\beta$ -Dekalols die Frage eindeutig dahin beantworten lassen, daß tatsächlich der Schmp. 18° dem racemischen Gemisch, der Schmp. 31° der racemischen Verbindung zukommen muß. Die beiden reinen Antipoden schmelzen bei 38°. Sie zeigen die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes auch nach verschiedener Vorbehandlung der Schmelze nicht und besitzen eine große Krystallisationsgeschwindigkeit. Die geringe Umwandlungsgeschwindigkeit des Gemisches in die Verbindung ist bemerkenswert; es geht daraus hervor, daß unter Umständen die Bildung eines Racemats erhebliche Zeit beanspruchen kann. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die man an einem teilweise flüssigen Präparat bei etwa 25° beobachtet, ist vermutlich auf einen sehr kleinen sterischen Faktor (der in verdünnter Lösung, die hier aber nicht vorliegt, der Aktionskonstante entspricht) zurückzuführen, denn es ist nicht anzunehmen, daß zur Bildung des Racemats eine Aktivierungsenergie für die Einzelmoleküle erforderlich ist, die der Größenordnung nach den Aktivierungsenergien für chemische Reaktionen mit bequem meßbarer Geschwindigkeit entspricht.

Mischt man die beiden Antipoden innig bei 20°, so verflüssigen sie sich gegenseitig völlig; beim Eintauchen in Eis tritt alsbald wieder völliges Erstarren ein. Ein Gemisch von gröberen Krystallen verflüssigt sich bei 20° nur sehr langsam, rascher bei 26° und 28°; es zeigt also einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Das ist auch zu erwarten.

<sup>1)</sup> W. Hückel u. K. Kumetat, B. 67, 1890 [1934].

Im ganzen ist also das Bild beim Krystallisieren und Schmelzen des flüssigen (*d* + *l*)-Dekalols folgendes: Bei raschem Abkühlen [a])<sup>2)</sup> erstarrt es ziemlich langsam zu einem Eutektikum vom Schmp. 18°, in dem die *d*- und *l*-Form nebeneinander in feinen Krystallen ausgeschieden sind. Wegen der innigen Vermischung der beiden Antipoden schmilzt dieses Eutektikum scharf [a) und b)]. Oberhalb des Schmelzpunktes des Eutektikums bildet sich in der Schmelze bei Temperaturen, die unterhalb der Schmelzpunkttemperatur des Racemats liegen, langsam das Racemat [d) und f)]. Die Schmelze des Racemats läßt, wenn sie nach kurzer Zeit wieder zum Krystallisieren gebracht wird, das Racemat nicht unverändert, sondern zusammen mit dem Eutektikum der Antipoden herauskommen [e)]. Daß, wie seinerzeit angegeben, die Modifikation +18° zuerst auskrystallisiert, ist nicht erwiesen; es ist vielmehr anzunehmen, daß zunächst aus der Schmelze Racemat herauskommt. Ist die Schmelze des Racemats längere Zeit flüssig gehalten worden [g)], so kommt bei Zimmertemperatur kein Racemat mehr heraus, sondern es erscheinen die einzelnen Antipoden. Bilden sich dabei größere Krystalle, so ist, wie bei dem künstlich aus größeren Krystallen der Antipoden bereiteten Gemisch, der Schmelzpunkt unscharf.

Bewahrt man das feinkrystalline Eutektikum dicht unterhalb seines Schmelzpunktes auf, so scheint eine Bildung des Racemats in geringem Umfange schon nach kurzer Zeit einzusetzen [c)].

Eine neuerliche Untersuchung über den Schmelzpunkt des Racemats zeigte, daß Polymorphie eine weitere Komplikation bedingt: Das bei jahrelangem Aufbewahren erhalten gebliebene Racemat schmilzt, wenn es in ein Bad von 32° eingetaucht wird, vollkommen auf; erwärmt man es dagegen langsam, so beginnt es bei 31° zu schmelzen, um aber alsbald bei weiterer sehr langsamer Temperatursteigerung wieder zu erstarren; es schmilzt dann erst bei 37°. Dieser Schmelzpunkt war auch schon früher einmal an einem aus dem Präparat g nach längerer Zeit herausgelesenen Krystall von Kumet a beobachtet worden.

Auf die gleiche Weise wie der hier beim *cis*- $\beta$ -Dekalol beobachtete doppelte Schmelzpunkt wird auch der beim *cis*-4-Oxy-hydrindan festgestellte doppelte Schmelzpunkt — 16° frisch nach der Destillation, 31° nach längerem Aufbewahren<sup>3)</sup> — zu erklären sein<sup>4)</sup>. Allerdings ist hier die Krystallisationsgeschwindigkeit nicht so gering wie beim *cis*- $\beta$ -Dekalol. Es ist bemerkenswert, daß bezüglich der Krystallisationsgeschwindigkeit ein Zusammenhang mit der Konfiguration zu bestehen scheint: Zwei dem *cis*- $\beta$ -Dekalol konfigurationsanaloge Alkohole mit *cis*-Verknüpfung der Ringe, die durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus den zugehörigen Ketonen entstehen, nämlich das *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol mit der Hydroxylgruppe im Fünfring (Phthalat Schmp. 140°) und das *cis*-4-Oxy-hydrindan mit der Hydroxylgruppe im Sechsring (Phthalat Schmp. 146°) haben bisher trotz einer Reinigung bis zum äußersten überhaupt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden können; das dem *cis*- $\beta$ -Dekalol entsprechende Amin und dessen Acetylverbindung krystalli-

<sup>2)</sup> Bezeichnung der Versuche a. a. O., S. 1892—1893.

<sup>3)</sup> A. 530, 170 [1937].

<sup>4)</sup> Die Beobachtung, daß man je nach den Versuchsbedingungen einmal ein Racemat, das andere Mal das racemische Gemisch erhält, ist übrigens auch bei der Benzoylverbindung des einen *trans*- $\beta$ -Dekalonoxims (Schmp. 103° *racem.* Gemisch, 109° Racemat) gemacht worden; A. 498, 178 [1932].

sieren außerordentlich langsam. Eine Reihe von Derivaten des *cis*- $\beta$ -Dekalols krystallisieren dagegen gut, vor allem das saure Phthalat, das als Racemat, Schmp. 153<sup>o</sup>, optisch aktive Formen, Schmp. 146<sup>o</sup>, krystallisiert. Das im Laufe der Arbeit hergestellte aktive *cis*- $\beta$ -Dekalylamin I ist übrigens dem hier beschriebenen *cis*- $\beta$ -Dekalol II nicht konfigurationsanalog, sondern dem *cis*- $\beta$ -Dekalol I, Schmp. 105<sup>o</sup> <sup>5)</sup>.

Im einzelnen seien hier noch die bei der vorliegenden Untersuchung hergestellten optisch aktiven Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten neben die entsprechenden inaktiven gestellt; dabei ist erwähnt, ob es sich bei der inaktiven Form um ein Racemat oder ein racemisches Gemisch handelt. Inwieweit Mischkrystallbildung eintreten kann, ist nicht untersucht worden. Die Drehwerte der erhaltenen Verbindungen sind nicht mit angegeben, da sie teilweise erheblich vom Lösungsmittel und von der Konzentration abhängen; sie sind aus dem Versuchsteil zu entnehmen. Hier soll nur Erwähnung finden, daß das aktive *cis*- $\beta$ -Dekalol II entgegengesetzt dreht wie sein saurer Phthalsäure-ester.

Schmelzpunkt des	aktiv:	inaktiv:
<i>cis</i> - $\beta$ -Dekalylamins I <sup>5)</sup> .....	30.5 <sup>o</sup>	15 <sup>o</sup> (Racemat)
Benzoylverbindung .....	205 <sup>o</sup>	202 <sup>o</sup> (Racemat)
Acetylverbindung .....	173 <sup>o</sup>	153 <sup>o</sup> (Racemat)
<i>cis</i> - $\beta$ -Dekalols II <sup>5)</sup> .....	38 <sup>o</sup>	{ 31 u. 37 <sup>o</sup> (Racemat) 18 <sup>o</sup> (racem. Gemisch)
Saures Phthalat .....	146 <sup>o</sup>	153 <sup>o</sup> (Racemat)
Methyl-phthalat .....	50 <sup>o</sup>	61 <sup>o</sup> (Racemat)

### Beschreibung der Versuche.

Da es kein einfaches Verfahren zur Spaltung von Alkoholen in ihre optischen Antipoden gibt, und weiter Vorversuche gezeigt hatten, daß eine ganze Reihe von Salzen der sauren Phthalsäure-ester der Dekalole mit Alkaloiden schlecht krystallisieren, wurde die Spaltung an dem *cis*- $\beta$ -Dekalylamin, Schmp. 15<sup>o</sup>, vollzogen. Aus diesem Amin wird bei der Umsetzung mit salpetriger Säure unter fast vollständiger Waldenscher Umkehrung der gewünschte Alkohol gebildet, allerdings außerdem noch zu etwa 20% Oktalin.

Zur Spaltung wurde das aufs sorgfältigste über seine Benzoylverbindung vom Schmp. 202<sup>o</sup> gereinigte Amin, für das der Schmp. +15<sup>o</sup> gefunden wurde, mit Camphersulfonsäure umgesetzt; nach erfolgter Spaltung wurden die reinsten Fraktionen der Antipoden als Bromcamphersulfonate noch weiter gereinigt. Weinsäure hatte sich unter verschiedenen Versuchsbedingungen als ungeeignet zur Spaltung erwiesen.

95 g Amin, gelöst in 150 ccm 96-proz. Alkohol, wurden mit einer Lösung von 145 g *d*-Campher-sulfonsäure in 150 ccm Alkohol versetzt. Das nach dem Abdampfen des Alkohols erhaltene rohe Salz,  $[\alpha_D]^{18.5}$ : +21.9<sup>o</sup> in Alkohol, wurde aus Wasser umkrystallisiert, aus dem es in weichen, seidigen, zu Büscheln angeordneten Nadelchen herauskommt.

Endwert der Drehung in Alkohol nach mehrmaligem Umkrystallisieren: 0.3681 g in 5 ccm Lösung bei 20.5<sup>o</sup> im 2-dm-Rohr.

$$\alpha_D: +4.63^o; \text{ daraus } [\alpha_D]_{C_2H_5OH}^{20.50}: +31.45^o.$$

<sup>5)</sup> Die Bezeichnungen I und II sind dieselben wie in der Arbeit: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung, A. im Druck.

Das ganz ähnlich aussehende, leichter lösliche Camphersulfonat besaß nach oftmaligem Umkrystallisieren die Drehung:

0.3797 g in 5 ccm Lösung bei 18.5° im 2-dm-Rohr.

$\alpha_D$ : +2.30°; daraus  $[\alpha_D]_{C_2H_5OH}^{18.5^\circ}$ : +15.14°.

Aus den Salzen wurden die Amine in Freiheit gesetzt und durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung in die Hydrochloride übergeführt.

Drehungen in Wasser: Hydrochlorid aus dem schwer löslichen Salz: 0.2162 g in 5 ccm Lösung, 20.5°.

$\alpha_D$  im 1-dm-Rohr: +0.67°; daraus  $[\alpha_D]_{H_2O}^{20.5^\circ}$ : +15.49°.

Hydrochlorid aus dem leichter löslichen Salz: 0.2156 g in 5 ccm Lösung, 20.5°.

$\alpha_D$  im 1-dm-Rohr: -0.67°; daraus  $[\alpha_D]_{H_2O}^{20.5^\circ}$ : -15.53°.

Benzoylverbindungen: Schmp. 205°. Mischschmelzpunkt mit inaktiver Benzoylverbindung vom Schmp. 202° (gleiche Teile) 198—200°; in der inaktiven Verbindung liegt also ein Racemat vor.

Drehungen in Chloroform: Aus schwerer löslichem Salz: 0.1449 g in 5 ccm Lösung, 20.5°.

$\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: +0.10°; daraus  $[\alpha_D]_{CHCl_3}^{20.5^\circ}$ : +1.72°.

0.1488 g in 5 ccm Lösung, 21.5°.

$\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: -0.10°; daraus  $[\alpha_D]_{CHCl_3}^{21.5^\circ}$ : -1.68°.

Um sicher optisch reine Amine zu erhalten, wurden die aktiven Amine nochmals über die  $\alpha$ -Brom- $\pi$ -camphersulfonate<sup>6)</sup> gereinigt.

Aus 42 g (+)-Amin<sup>7)</sup> wurden 85 g reinstes Bromcamphersulfonat, daraus 27 g reinstes (+)-Amin erhalten; aus 33 g (-)-Amin 70 g Bromcamphersulfonat; daraus 22 g reinstes (-)-Amin erhalten.

Drehungen der Bromcamphersulfonate nach dem Umkrystallisieren aus 10-proz. Alkohol: Vom Amin aus rechtsdrehendem Hydrochlorid  $[\alpha_D]_{C_2H_5OH}^{20^\circ}$ : +73.4°; vom Amin aus linksdrehendem Hydrochlorid  $[\alpha_D]_{C_2H_5OH}^{19^\circ}$ : +61.5°.

Die aus den Bromcamphersulfonaten regenerierten Amine zeigten beide den gleichen Schmelzpunkt von +30.5°. Ihre Drehung konnte, da sie sehr stark Kohlensäure aus der Luft anziehen, nicht bestimmt werden<sup>7)</sup>. Die Hydrochloride zeigten praktisch dieselben Drehwerte wie vorher:

0.2135 g in 5 ccm Lösung bei 19°,  $\alpha_D$  (1-dm-Rohr): +0.66°,  $[\alpha_D]_{H_2O}^{19^\circ}$ : +15.45°.

0.2175 g in 5 ccm Lösung bei 20.5°,  $\alpha_D$  (1-dm-Rohr): -0.67°,  $[\alpha_D]_{H_2O}^{20.5^\circ}$ : -15.40°.

Acetylverbindungen: Schmp. 173°. Feine, glänzende Nadeln, aus diesen Aminen. Mischschmelzpunkt mit inaktiver Acetylverbindung, Schmp. 153°, Mengenverhältnis etwa 1 : 5, 148—150°.

Drehungen im Alkohol: 0.0408 g in 5 ccm Lösung bei 21°,  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: +0.35°, daraus  $[\alpha_D]_{C_2H_5OH}^{21^\circ}$ : +21.44°; 0.0562 g in 5 ccm Lösung bei 23°,  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: -0.48°; daraus  $[\alpha_D]_{C_2H_5OH}^{23^\circ}$ : -21.35°.

Umsetzung des (+)-*cis*- $\beta$ -Dekalylamins I mit salpetriger Säure: 17 g Amin, in 80 ccm 10-proz. Essigsäure gelöst, wurden mit einer konzentrierten wäbr. Lösung von Natriumnitrit in der üblichen Weise<sup>8)</sup> umgesetzt.

<sup>6)</sup> Die verwandte Bromcamphersulfonsäure, im 2-dm-Rohr in destilliertem Wasser: 0.3680 g Sbst. in 5 ccm, 21°,  $\alpha_D$ : 12.42°;  $[\alpha_D]_{H_2O}^{21^\circ}$ : +85°, war nach H. Regler u. F. Hein (Journ. prakt. Chem. [2] 148, 1 [1937]) dargestellt worden.

<sup>7)</sup> Der Kürze halber sind die Amine nach dem Drehsinn ihrer Hydrochloride, der mit dem der übrigen dargestellten Derivate übereinstimmt, benannt worden.

<sup>8)</sup> s. die Arbeit: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung, A. im Druck.

4 g Oktalin, Sdp.<sub>16</sub> 84°, 10 g  $\beta$ -Dekalol, Sdp.<sub>16</sub> 130°.

Nach der Destillation über Natrium besaß das Oktalin, Sdp.<sub>760</sub> 188°, in Substanz ein  $\alpha_D$  22°: +23.6°. Aus dem Dekalol wurde der saure Phthalsäure-ester durch Erhitzen mit Phthalsäure-anhydrid dargestellt, in Chloroform aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Er war verhältnismäßig leicht auf den konstanten Schmp. 146° zu bringen. Mischschmp. mit inaktivem Ester, Schmp. 151°, zu gleichen Teilen 141—142°.

Drehung in absol. Alkohol im 2-dm-Rohr 0.0955 g Subst. in 5 ccm Lösung,  $\alpha_D$ : -0.68°, daraus  $[\alpha_D]^{20}_{16}$ : -17.80°.

Nach der Reinigung über den Methylester zeigte das saure Phthalat genau die gleiche Drehung.

*akt.-cis*- $\beta$ -Dekalyl-II-methyl-phthalat, mit Diazomethan hergestellt, zeigte einen Schmp. von 50° (aus Petroläther, Sdp. 30—50°, bei 0°).

0.1051 g in 5 ccm Lösung bei 20°,  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: -0.43°; daraus  $[\alpha_D]^{20}_{16}$ : -10.22°.

4.412 mg Subst.: 11.699 mg CO<sub>2</sub>, 3.003 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.16, H 7.60. Gef. C 72.33, H 7.62.

8.387 g, in 70 ccm Methanol gelöst, wurden mit 0.756/10-n. KOH in der Kälte während mehrerer Tage partiell verseift. Das saure Phthalat wurde mit Schwefelsäure ausgefällt und umkrystallisiert.

Das *inakt.-cis*- $\beta$ -Dekalyl-II-methylphthalat schmilzt bei 61°, ist also ein Racemat.

4.745 mg Subst.: 12.551 mg CO<sub>2</sub>, 3.223 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.16, H 7.60. Gef. C 72.20, H 7.65.

Daraus durch partielle Verseifung inaktives Phthalat, Schmp. 152.5° (aus Benzol-Petroläther).

(+)-*cis*- $\beta$ -Dekalol II: 7 g des über sein Methylderivat gereinigten linksdrehenden Phthalesters wurden durch Kochen mit 20-proz. Kalilauge verseift. Das im Vak. destillierte  $\beta$ -Dekalol II erstarrte bald, Schmp. 38°. Nach 10 Min. langem Verweilen bei 50° oder  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei 60°, raschem oder langsamem Abkühlen war der Schmp. unverändert.

Drehung in Alkohol (2-dm-Rohr): 0.2086 g in 5 ccm Lösung bei 21°.  $\alpha_D$ : +1.05°, daraus  $[\alpha_D]^{21}_{16}$ : +12.5°; 0.1046 g in 5 ccm Lösung bei 21°,  $\alpha_D$ : +0.52°, daraus  $[\alpha_D]^{21}_{16}$ : +12.42°.

In Benzol: 0.2092 g in 5 ccm Lösung bei 21°.  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: +0.33°, daraus  $[\alpha_D]^{21}_{16}$ : +3.94°.

In Cyclohexan: 0.1060 g in 5 ccm Lösung bei 22.5°.  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: +0.18°, daraus  $[\alpha_D]^{22.5}_{16}$ : +4.24°.

Die Drehung ist mithin stark vom Lösungsmittel abhängig.

Die Umsetzung des (-)-*cis*- $\beta$ -Dekalylamins I mit salpetriger Säure lieferte aus 20 g Amin 6 g Oktalin und 11 g  $\beta$ -Dekalol.

Die Reinigung des Dekalols gestaltete sich hier unerwarteterweise viel schwieriger als beim optischen Antipoden. Der saure Phthalsäure-ester besaß einen Schmp. von etwa 140°,  $[\alpha_D]^{21}_{16}$ : +9.7°; er war durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Benzol, Toluol, Hexahydro-toluol, Petroläther und Mischun-

gen dieser Lösungsmittel nur sehr langsam auf höheren Schmelzpunkt und höhere Drehwerte zu bringen. Die Darstellung des methylierten Phthalesters aus den bis auf  $[\alpha_D]$  etwa 13—14° gebrachten Fraktionen<sup>9)</sup> gestattete endlich doch eine vollständige Reinigung; sie ließ gleichzeitig erkennen, daß eine Beimengung des Esters vom diastereomeren *cis*- $\beta$ -Dekalol I die Trennung erschwert hatte. Möglicherweise ist hier dessen Phthalester, der zunächst ölig ist und dann leicht abgetrennt werden kann, bei der Aufarbeitung krystallisiert und dem Phthalester des Isomeren beigemischt geblieben, während er beim optischen Antipoden noch in der nicht krystallinen Form abgetrennt werden konnte.

Der methylierte Phthalester wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Beim Abkühlen auf 0° kamen langsam Krystallplatten vom Schmp. 46° heraus; sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren auf den Schmp. 50° gebracht.

Drehung in absol. Alkohol (2-dm-Rohr) bei 19°: 0.1413 g in 5 ccm Lösung bei 19°.  $\alpha_D$ : +0.57°; daraus  $[\alpha_D]_{C_8H_8OH}^{19}$ : +10.1°.

Aus den Mutterlaugen kamen neben den Krystallplatten noch kleine Kryställchen heraus. Sie wurden ausgelesen und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 58°.

Drehung in absol. Alkohol: 0.0752 g in 5 ccm Lösung bei 20°.  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: -0.05°; daraus  $[\alpha_D]_{C_8H_8OH}^{20}$ : -1.66°.

1.96 g des bei 50° schmelzenden Esters wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 7.98 ccm 0.756/10-n. KOH partiell verseift und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Der erhaltene saure Phthalester wurde noch einige Male aus einem Gemisch von Benzol-Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 146°.

Drehung in absol. Alkohol: 0.0887 g in 5 ccm Lösung bei 20.5°.  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: +0.62; daraus  $[\alpha_D]_{C_8H_8OH}^{20.5}$ : +17.47°.

Die Verseifung des Phthalsäure-esters gab das (—)-*cis*- $\beta$ -Dekalol II; Schmp. nach der Destillation im Vak. +38°.

Drehung des (—)-*cis*- $\beta$ -Dekalols II in absol. Äthylalkohol: 0.0524 g in 5 ccm Lösung bei 22.5°.  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr: -0.26°.  $[\alpha_D]_{C_8H_8OH}^{22.5}$ : -12.41°.

Geruch: Die *d*-Form riecht schwächer als die *l*-Form und das Racemat, schwach kratzend, ein wenig an Dekalon erinnernd. Die *l*-Form riecht süßlich mild, ziemlich intensiv, dem Racemat-Geruch ähnlich.

Über die Einzelheiten des Schmelzens von Mischungen der beiden Antipoden s. die Dissertation Ch. Kühn, Breslau 1937.

<sup>9)</sup> Die Methylierung eines etwa +10° drehenden Esters ergab keinen krystallisierenden Methyl-phthalester, sondern nur eine zähe Masse.