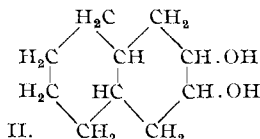
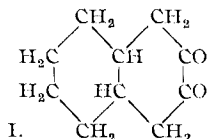


## 228. K. Ganapathi: Die 2.3-Dioxy-*trans*-dekaline und die Konfiguration des Tetralins.

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]  
(Eingegangen am 22. Mai 1939.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde die Reduktion von 2.3-Diketo-*trans*-dekalin (I) zu den beiden isomeren 2.3-Dioxy-*trans*-dekalinen (II) beschrieben. Es wurde gesagt, daß 2.3-Dioxy-*trans*-dekalin in 3 stereoisomeren Formen vorkommen kann, und hinsichtlich ihrer Konfigurationen wurden Folgerungen gezogen, die in der vorliegenden Arbeit auf Grund der Ergebnisse weiterer Untersuchungen revidiert werden.



Bei den drei<sup>2)</sup> möglichen Stereoisomeren des 2.3-Dioxy-*trans*-dekalins (II) befinden sich die Hydroxylgruppen in dem einen Fall in *trans*- in den andern beiden Fällen in *cis*-Stellung. Die drei Projektionsformeln A, B und C zeigen perspektivisch die genauen Lagen der an die Kohlenstoffatome 2 und 3 des *trans*-Dekalins gebundenen Atome oder Gruppen, und zwar so gesehen, daß diese Kohlenstoffatome zusammenfallen. (In den Abbildungen sind die Kohlenstoffatome durch ●, die Wasserstoffatome durch o, die Hydroxylgruppen durch ⊖ und die Valenzen, die von den einzelnen Kohlenstoffatomen 2 und 3 des *trans*-Dekalins ausgehen, durch ausgezogene und gestrichelte Linien dargestellt.)

Diese drei Stereoisomeren sind bereits dargestellt worden, und die ihnen zukommenden Konfigurationen seien hier festgelegt.

Leroux<sup>3)</sup> hat drei 2.3-Dioxy-*trans*-dekaline der Formel II folgendermaßen erhalten: 1) Schmp. 160°, durch Hydrolyse des 2.3-Dibrom-*trans*-dekalins, des entsprechenden 2.3-Jodhydrins und ebenso der 2.3-Oxido-Verbindung; 2) Schmp. 141° und 3) Schmp. 125°, beide durch Hydrolyse der durch Einwirkung von Silberacetat auf 2.3-Dibrom-*trans*-dekalin gewonnenen Acetylderivate. Auf Grund seiner Versuche zog er den Schluß, daß das ersterwähnte Isomere (Schmp. 160°) die Hydroxylgruppen in *cis*-Stellung hätte, das zweite (Schmp. 141°) in *trans*-, und das dritte (Schmp. 125°) hielt er für ein Gemisch der beiden anderen, da es bei der Behandlung mit Acetanhydrid die Acetylverbindungen der andern beiden Glykole lieferte. Alle drei Isomeren gaben bei der Oxydation mit Permanganat *trans*-Cyclohexan-di-essigsäure-(1.2), was dafür sprach, daß sie 2.3-Dioxy-Derivate des *trans*-Dekalins waren. Bei der Wiederholung der Versuche Leroux fanden wir, daß die 3 Glykole bei 166°, 141° und 128–129° schmelzen. Lehmann und Krättschell<sup>4)</sup> erhielten bei der Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf 2-Keto-3-chlor-*trans*-dekalin eine Dioxyverbindung vom Schmp. 168°,

<sup>1)</sup> Ganapathi, Journ. Indian chem. Soc. **15**, 407 [1938].

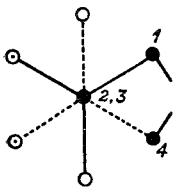
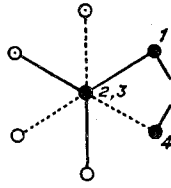
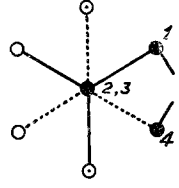
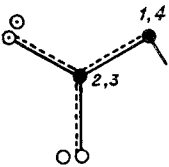
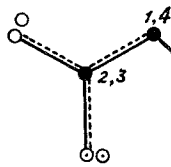
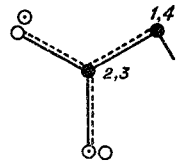
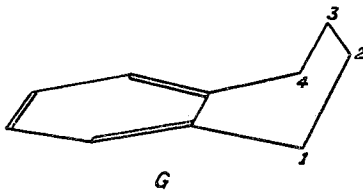
<sup>2)</sup> Bei 2.3-Dioxy-Derivaten unsymmetrisch substituierter Dekaline sind 4 Stereoisomere möglich, bei welchen sich die Hydroxylgruppen in 3 Fällen in *cis*-, in einem Fall in *trans*-Stellung befinden.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. [8] **21**, 471 [1910].

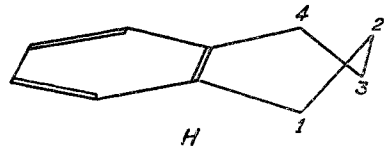
<sup>4)</sup> B. **68**, 360 [1935].

die augenscheinlich mit der vom Schmp. 166° (160°) identisch ist. Die gleichen Autoren<sup>5)</sup> reduzierten 2-Keto-3-oxy-trans-dekalin (Schmp. 134°) zu dem Glykol vom Schmp. 141°.

Wir fanden, daß 2.3-Diketo-trans-dekalin bei der Reduktion 1) mit Natriumamalgam das Isomere vom Schmp. 141°, 2) mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther das vom Schmp. 128—129° und 3) mit Aluminiumamalgam in Alkohol ein Gemisch der Glykole vom Schmp. 128—129° und vom Schmp.

A (*cis*)B (*cis*)C (*trans*)D (*cis*)E (*cis*)F (*trans*)

G



H

166° liefert.  $\Delta^2$ -Oktalin gab bei der Oxydation mit neutralem Permanganat nach dem Verfahren von Straus und Rohrbacher<sup>6)</sup> das Isomere vom Schmp. 141° neben einer kleinen Menge desjenigen vom Schmp. 128—129°. Bei der Behandlung mit Benzopersäure entstand aus  $\Delta^2$ -Oktalin die entsprechende Oxidverbindung, welche bei der Hydrolyse das Glykol vom Schmp. 166° lieferte. Die Schlußfolgerung Leroux's, daß das niedrigst schmelzende Isomere ein Gemisch der beiden andern sei, ist unrichtig (s. den Versuchsteil); dieses Glykol ist gerade das von der Theorie geforderte dritte Isomere. Diese Versuchsergebnisse gestatten, die Konfigurationen der drei Glykole festzulegen.

<sup>5)</sup> B. 67, 1867 [1934].

<sup>6)</sup> B. 54, 40 [1921].

Durch die Untersuchungen von Böeseken und Mitarbeitern<sup>7)</sup> über die cyclischen  $\alpha$ -Glykole weiß man, daß die Hydrolyse der cyclischen Oxyde (besonders der symmetrischen) durch Alkalien und ebenso diejenigen der entsprechenden Jodhydrine immer zu *trans*-Glykolen führt, während die Oxydation der cyclischen Doppelbindung durch Permanganat *cis*-Glykole ergibt<sup>8)</sup>. Das Isomere vom Schmp. 166° ist daher *trans*-2.3-Dioxy-*trans*-dekalin und besitzt die Konfiguration C, die beiden andern sind *cis*-2.3-Dioxy-*trans*-dekaline A und B. Die Titration der drei Isomeren mit Bleiacetat<sup>9)</sup> sicherte diese Schlußfolgerung.

Bekanntlich geben die *cis*-1.2-Glykole mit Aceton nur dann Isopropyliden-Derivate, wenn die Hydroxylgruppen sich in derselben Ebene befinden wie die Kohlenstoffatome, mit denen sie verbunden sind<sup>10)</sup>. Bei den beiden *cis*-Isomeren des 2.3-Dioxy-*trans*-dekalins A und B sitzen die Hydroxylgruppen nicht in derselben Ebene wie die mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome, so daß keine Bildung von Isopropyliden-Derivaten vorausgesetzt werden darf. So blieben die Isomeren von den Schmp. 166° und 141° bei der Behandlung mit trockenem Aceton in Gegenwart von Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen unverändert, während das dritte Isomere quantitativ zu dem vom Schmp. 166° isomerisiert wurde, woraus man ersieht, daß es das unbeständigste ist. Wir erteilen deshalb dem Isomeren vom Schmp. 141° die Konfiguration A und dem vom Schmp. 128—129° die Konfiguration B zu, weil nur dieses letztere infolge der unsymmetrischen Anordnung der Hydroxylgruppen instabiler als A ist und durch eine einfache Waldensche Umkehrung an einem der beiden Kohlenstoffatome 2 oder 3 leicht in A oder C übergehen kann.

Im Zusammenhang damit sei darauf aufmerksam gemacht, daß auch das 2.3-Dioxy-*cis*-dekalin in 3 stereoisomeren Formen D, E und F vorkommen kann, bei welchen sich die Hydroxylgruppen in einem Fall (F) in *trans*- und in den beiden andern (D und E) in *cis*-Stellung befinden, also in derselben Ebene wie die Kohlenstoffatome 2 und 3, mit denen sie verbunden sind. Obwohl diese Glykole noch unbekannt sind, kann vorausgesagt werden, daß bei der Behandlung der *cis*-Formen (D und E) mit Aceton in Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure eine von beiden ein Isopropyliden-Derivat bilden wird, während das instabilste sich dabei zur *trans*-Form (F) isomerisieren wird. Zur Bestätigung dieser Annahmen sind Versuche zur Synthese dieser Glykole im Gang.

Die Erkenntnis der Tatsache, daß bei den 2.3-Dioxy-dekalinen die Bildung der Isopropyliden-Derivate nur dann erwartet werden darf, wenn die beiden Ringe in *cis*-Stellung miteinander verknüpft sind (*cis*-Dekalin-Derivate) und nicht, wenn sie *trans*-geschlossen sind (*trans*-Dekalin-Derivate), gibt uns ein elegantes Verfahren in die Hand, die Natur der Verknüpfung zweier Ringe unbekannter Konfigurationen zu bestimmen. Es ist ausgedehnter Anwendung fähig,

<sup>7)</sup> Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam. wisk. natk. Afd. **23**, 69—73 [1920]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 519, 525, 529, 553 [1921]; B. **56**, 2409 [1923].

<sup>8)</sup> Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 199 [1922]; Criegee, A. **522**, 75 [1936]; Linstead, Annu. Rep. Progr. Chem. **34**, 231 [1937].

<sup>9)</sup> Criegee, l. c.

<sup>10)</sup> Böeseken, l. c.; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 566 [1921]; Jack u. Rule, Journ. chem. Soc. London **1936**, 188.

um die stereochemische Konfiguration vieler Ringsysteme zu bestimmen, und wird gegenwärtig vom Verfasser bei der Aufklärung der Anordnung der Ringe bei Sterin-Derivaten benutzt. Bisher hat es zur endgültigen Entscheidung über die räumliche Konfiguration des Tetralins mit Hilfe der drei bekannten 2.3-Dioxy-tetraline gedient.

Der uniplanare Bau des Tetralins wurde durch das Raman-Spektrum ausgeschlossen, und es gibt zwei mögliche multiplanare Konfigurationen (G und H) für Tetralin. Mills und Nixon<sup>11)</sup> haben auf Grund rechnerischer Überlegungen über die Ringspannung dieser beiden Formen (welche z. Tl. auf willkürlichen Annahmen beruhen) geschlossen, daß die Form H spannungslos und die Form G gespannt sei. Sie haben indes darauf hingewiesen, daß die chemischen Einflüsse auf die Stabilitätsverhältnisse beider Formen und ihrer Derivate eine wichtige Rolle spielen; tatsächlich sind ja bei der Festlegung der Lage der Doppelbindungen nach chemischen Methoden keine eindeutigen Ergebnisse erhalten worden<sup>12)</sup>.

Legt man dem Tetralin die Anordnung H zugrunde, so müssen die drei möglichen 2.3-Dioxy-tetraline bezüglich der an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 sitzenden Atome oder Atomgruppen die Projektionsformeln A, B und C erhalten, wenn man von denselben Grundsätzen ausgeht, wie bei den Dekalinen. Nimmt man für das Tetralin die Form G an, so müssen die Glykole die Konfigurationen D, E und F besitzen. Wenn dem Tetralin die Konfiguration G zukommt, so müssen die *cis*-Formen des 2.3-Dioxy-tetralins Isopropyliden-Derivate geben, vorausgesetzt, daß keine Umkehrung erfolgt, sie dürfen dagegen keine geben, wenn der Kohlenwasserstoff die Konfiguration H besitzt.

Leroux isolierte nach demselben Verfahren wie bei den *trans*-Dekalin-Derivaten drei Stereoisomere 2.3-Dioxy-tetraline: 1) durch Hydrolyse des entsprechenden Jodhydrins, der Oxidoverbindung und des Dibromids das Isomere vom Schmp. 135°, welches wohl die *trans*-Form darstellt, obwohl es Leroux unrichtigerweise für die *cis*-Form hielt; 2) durch Hydrolyse der entsprechenden Acetylderivate (aus den 2.3-Dibrom-tetralin durch Einwirkung von Silberacetat gewonnen) zwei Isomere: eins vom Schmp. 120°, das die *cis*-Form sein muß, von Leroux unrichtig als *trans*-Form bezeichnet, und eins vom Schmp. 140°, das ebenfalls eine *cis*-Form ist, obwohl sie Leroux fälschlich für ein Gemisch der beiden andern hielt. Böeseken und Derr<sup>13)</sup> behandelten das nach Verfahren 2) von Leroux gewonnene Glykolgemisch mit Aceton und 1-proz. Salzsäure und erhielten das Isomere vom Schmp. 135° neben dem Isopropyliden-Derivat (Schmp. 78—79°) des Isomeren vom Schmp. 120°. Im Hinblick auf unsere Erfahrungen ist es wohl sicher, daß bei diesem Versuch das *trans*-Isomere vom Schmp. 135° durch Isomerisation der *cis*-Form vom Schmp. 140° entstanden ist; die Bildung des Isopropyliden-Derivats beweist, daß bei der *cis*-Form des Glykols die Hydroxylgruppen in derselben Ebene liegen wie die Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind.

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London **1930**, 2510.

<sup>12)</sup> Fieser u. Lothrop, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2050 [1936]; Sidgwick u. Springall, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1532; McLeish u. Campbell, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1103.

<sup>13)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 519, 529 [1921].

Infolgedessen besitzt der Tetralinring, zum mindesten in dem 2.3-Dioxy-Derivat, die räumliche Konfiguration G und nicht H. Das Raman-Spektrum des Tetralins<sup>14)</sup> spricht ebenfalls für diese Schlußfolgerung.

### Beschreibung der Versuche.

Reduktion von 2.3-Diketo-*trans*-dekalin: In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß die Reduktion von 2.3-Diketo-*trans*-dekalin mit Natriumamalgam das Glykol vom Schmp. 141° ergibt und daß Aluminiumamalgam in feuchtem Äther das Isomere vom Schmp. 128—129° (früher Schmp. 126°) liefert. Führt man dagegen die letzterwähnte Reduktion in Äthylalkohol aus, so entsteht ein Gemisch der beiden Isomeren vom Schmp. 128—129° und vom Schmp. 166°, deren Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther gelingt. Das letzterwähnte Isomere krystallisiert aus Petroläther in glänzenden Prismen oder dünnen Tafeln.

$C_{10}H_{18}O_2$ . Ber. C 70.59, H 10.59. Gef. C 70.46, H 10.83.

Hydrolyse von 2.3-Dibrom-*trans*-dekalin: *trans*-2.3-Dioxy-*trans*-dekalin. 2.3-Dibrom-*trans*-dekalin, Schmp. 85°, durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf  $\Delta^2$ -Oktalin erhalten, lieferte bei der Hydrolyse mit siedender 5-proz. Kalilauge (Leroux benutzte eine 2-proz. Lösung) das Glykol vom Schmp. 166°, das mit den oben beschriebenen identisch war. Leroux's Schmp. von 160° ist zu niedrig.

*cis*-2.3-Dioxy-*trans*-dekaline: 2.3-Dibrom-dekalin wurde mittels Silberacetats in die Diacetyl-Derivate verwandelt, welche bei der Hydrolyse ein Gemisch der Glykole von den Schmp. 141° und 128—129° gaben. Die Trennung erfolgte durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther.

Das Glykol vom Schmp. 128—129° kann kein eutektisches Gemisch der beiden anderen sein, wie Leroux angenommen hat; denn ein Gemisch gleicher Teile der beiden Glykole (Schmp. 141° und 166°) schmilzt ungefähr bei 123—125° und gibt außerdem mit dem Glykol vom Schmp. 128—129° eine Erniedrigung des Mischschmelzpunktes. Das Gemisch vom Schmp. 123° bis 125° konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser leicht in die Komponenten zerlegt werden, während das Glykol vom Schmp. 128—129° ohne Änderung des Schmelzpunktes aus Petroläther, verd. Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden konnte. Es wird durch 3-stdg. Kochen mit Wasser nicht isomerisiert, die Isomerisation wird aber durch Alkalien oder Säuren katalysiert.

*trans*-2.3-Dioxy-*trans*-dekalin (Schmp. 166°) aus  $\Delta^2$ -Oktalin: Eine aus 7 g Benzoylperoxyd bereitete Benzopersäure-Lösung in Chloroform wurde mit 2 g  $\Delta^2$ -Oktalin versetzt und 24 Stdn. bei 0° stehen gelassen. Die Chloroformlösung wurde 2-mal mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das erhaltene Öl wurde mit 2-proz. Natronlauge gekocht und so das Glykol vom Schmp. 166° erhalten.

Bei einem Versuch wurde ein Stoff vom Schmp. 123° erhalten, der aus Petroläther in dünnen rhombischen Tafeln krystallisierte und, gemischt mit dem Glykol vom Schmp. 128—129°, bei 105—107° schmolz. Er soll weiter untersucht werden.

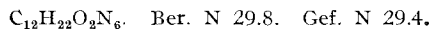
<sup>14)</sup> Saksena, *Proceed. Indian Acad. Science* **3**, 81 [1938].

Oxydation von  $\Delta^2$ -Oktalin zu den *cis*-2.3-Dioxy-*trans*-dekalinen: Eine auf  $-15^\circ$  gekühlte Lösung von  $3\frac{1}{2}$  g  $\Delta^2$ -Oktalin in 175 ccm Äthylalkohol wurde allmählich mit 60 ccm einer 4-proz. Lösung von Kaliumpermanganat, welche 3.2 g Magnesiumsulfat enthielt, versetzt, wobei die Temperatur unterhalb von  $-10^\circ$  gehalten wurde. Nach ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stdn. wurde das Mangandioxyd-hydrat abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Der Alkohol wurde aus den vereinigten Filtraten unter vermindertem Druck unterhalb von  $50^\circ$  abdestilliert, die Restlösung (etwa 70 ccm) schied im Eisschrank über Nacht 0.8 g Krystalle ab. Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere 0.4 g gewonnen werden. Umkrystallisieren aus Petroläther lieferte glänzende rhombische Blättchen vom Schmp.  $141^\circ$ . Die Mutterlaugen ergaben noch 10 mg des isomeren Glykols vom Schmp.  $128-129^\circ$ .

Oxydation mit Bleitetraacetat (*trans*-Cyclohexan-diacetaldehyd-(1.2)): Je etwa 30 mg (genau abgewogen) der 3 isomeren Glykole wurden in ungefähr 5 ccm Eisessig gelöst und mit genau 5 ccm ungefähr  $n_{10}$ -Bleitetraacetat-Lösung in reinem Eisessig behandelt. Nach  $2\frac{1}{2}$  Stdn. wurden ungefähr 10 ccm kalt gesättigte Natriumacetat-Lösung, die ungefähr 1 g Kaliumjodid enthielt, zugesetzt und das in Freiheit gesetzte Jod mit  $n_{50}$ -Natriumthiosulfat gegen Stärke titriert:

Glykole .....	Schmp.	Schmp.	Schmp.	Blind-
	$141^\circ$	$128-129^\circ$	$166^\circ$	versuche
Einwaage .....	33.2 mg	33.6 mg	33.4 mg	I II
ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbr. ....	24.2	24.2	26.3	42.8 42.7

Es besteht ein, wenn auch geringer Unterschied, der anzeigt, daß die ersten beiden Glykole schneller oxydiert worden sind als das dritte, welches deshalb die *trans*-Form darstellen muß. Die Lösungen wurden nach der Titration ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit Alkali und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das hinterbliebene Öl lieferte bei der Behandlung mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat leicht das Disemicarbazon des *trans*-Cyclohexan-diacetaldehyds-(1.2), das nicht gut krystallisierte. Schmp.  $160-162^\circ$ .



Einwirkung von Aceton auf die Glykole: Je ungefähr 50 mg der drei Isomeren wurden in 10 ccm trockenem Aceton gelöst, welche ungefähr 2 Tropfen konz. Schwefelsäure enthielten und 24 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde mit konz. Ammoniak neutralisiert, das ausgefällte Ammoniumsulfat abfiltriert, gewaschen und die vereinigten Filtrate abgedunstet. Die Glykole von den Schmp.  $166^\circ$  und  $141^\circ$  wurden unverändert zurückerhalten, während das dritte, das *cis*-Glykol, quantitativ in die *trans*-Form vom Schmp.  $166^\circ$  umgewandelt worden war.

Der Verfasser dankt Hrn. Prof. Dr. P. C. Guha für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und dem Lady Tata Memorial Trust für die Gewährung eines Stipendiums.