

10. Walter Hückel und Hedwig Sowa: Optische Aktivität in der Reihe des *trans*-Hydrindans und *trans*-Dekalins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1940.)

Die außergewöhnlich hohe Drehung des optisch aktiven *trans*- β -Hydrindanonans war der Anlaß zu untersuchen, ob ganz allgemein ein symmetrisch gebautes Ringsystem mit *trans*-Verknüpfung der Ringe so hohe Drehwerte ergibt, oder ob der hohe Drehwert ausschließlich auf die im Carbonyl induzierte Asymmetrie zurückzuführen ist. Das optisch aktive *trans*- β -Hydrindanon wurde deshalb einmal in den entsprechenden Alkohol und Kohlenwasserstoff verwandelt und weiter genetisch mit dem optisch aktiven *trans*- Δ^2 -Oktalin und *trans*- β -Dekalon verknüpft. Dabei ergab sich zunächst, daß die räumliche Anordnung der Atome an den ringverknüpfenden Kohlenstoffatomen den Drehsinn eindeutig bestimmt; alle einander entsprechenden bicyclischen Verbindungen haben denselben Drehsinn. Dagegen dreht, wie bereits bekannt, die Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), die durch Oxydation des Oktalins entsteht und aus der durch Ringschluß das *trans*- β -Hydrindanon hervorgeht, in entgegengesetzter Richtung. Die Feststellung hat eine Analogie in der Beobachtung A. Werners, daß die *trans*-Hexahydro-*o*-phthalsäure in entgegengesetzter Richtung dreht wie ihr Anhydrid; dessen Bildung ist übrigens auch mit einer erheblichen Erhöhung der optischen Aktivität verbunden, die Drehung des Anhydrids bleibt aber erheblich hinter der des *trans*- β -Hydrindanonans zurück.

Die außergewöhnlich hohe Drehung kommt, wie sich herausgestellt hat, nur dem *trans*- β -Hydrindanon zu. Das *trans*-Hydrindan hebt sich mit einer Drehung von $[\alpha]_D: 7^\circ$ in keiner Weise von anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen ab; so dreht beispielsweise Fenchan 18° , Isocamphan 8.7° , Pinan gar 22° . Auch das β -Hydrindanol dreht nicht hoch, mit 14° etwa doppelt so hoch wie der Kohlenwasserstoff; sein saures Succinat hat dieselbe molekulare Drehung wie der Alkohol, sein Phenylurethan eine nur wenig höhere. Weiter ist die Drehung des *trans*- Δ^2 -Oktalins, $[\alpha]_D: 26.2^\circ$, ganz normal für einen ungesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoff und vergleichsweise sogar gering gegenüber den Menthenen; auch das *trans*- β -Dekalon fällt mit einer Drehung von etwa 22° nicht aus dem Rahmen anderer Ketone heraus.

Die hohe Drehung des *trans*- β -Hydrindanonans muß also darauf zurückgeführt werden, daß infolge der besonderen Lage der Substituenten eine besonders hohe Asymmetrie in der Carbonylgruppe induziert wird; denn es kann kein Zweifel darüber herrschen, daß hier die Anisotropie der Carbonylbande die Größe der Drehung im Sichtbaren bestimmt. Nun hat W. Kuhn die Voraussetzungen angegeben, die für das Auftreten eines besonders großen Anisotropiefaktors einer Bande erfüllt sein müssen. Bei vorgegebener Lokalisierung der gekoppelten Oszillatoren hat der Anisotropiefaktor ein Maximum, wenn die Schwingungen dieselbe Amplitude haben und nahezu antiparallel gerichtet sind¹⁾. Betrachtet man die Lage der Atome an den beiden die

¹⁾ W. Kuhn u. K. Bein, Ztschr. physik. Chem. Abt. B **22**, 419 [1933]. In früheren Arbeiten von W. Kuhn war Senkrechtstellung der Schwingungsrichtungen angegeben (z. B. Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik III, 8, S. 65). Bei Senkrechtstellung wird aber nur der Zähler des Anisotropiefaktors $g = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_r}{\epsilon}$ am größten (a. a. O. S. 421), nicht der Anisotropiefaktor selber (S. 422).

Ringe verknüpfenden Asymmetriezentren, so sind die Richtungen zwischen den gleich gebauten Symmetriezentren und entsprechenden Atomen bei beiden Zentren antiparallel als Folge der *trans*-Stellung bei praktisch starrem Bau des Gesamtmoleküls. Es ist also gut vorstellbar, daß infolge der dadurch bestimmten Schwingungsrichtungen der Oszillatoren, die mit dem Carbonyl gekoppelt sind, eine besonders starke Anisotropie der Carbonylabsorptionsbande erzeugt wird. Doch hängt die Größe dieser Anisotropie zweifellos auch noch von anderen, nicht näher bekannten Faktoren ab. So dreht beispielsweise das optisch aktive 1-Methyl-cyclopentanon-(3) $+133^{\circ}$ ²⁾, das ihm konfiguratativ entsprechende 1-Methyl-cyclohexanon-(3) nur $+13.4^{\circ}$ ³⁾. Ebenso wie beim *trans*- β -Hydrindanon und *trans*- β -Dekalon ist die Drehung bei im Fünfring stehender Ketogruppe etwa 10-mal so hoch wie bei im Sechsring stehender.

Ferner ist, wie der Vergleich mit dem nicht besonders hoch drehenden *trans*- Δ^2 -Oktalin zeigt, noch die besondere Lage der Elektronen in der Carbonylgruppe relativ zum Molekülrest von Bedeutung. Eine Doppelbindung besitzt ihre höchste Elektronendichte senkrecht zur Ebene, die durch die zwei übrigen Valenzen des doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms gelegt ist; in dieser Ebene besitzt sie ihre größte Polarisierbarkeit. Diese Ebene der größten Polarisierbarkeit liegt nun beim Carbonyl im Hydrindanon und bei der Doppelbindung im Oktalin charakteristisch verschieden zum Rest des Moleküls. Beim Carbonyl des Hydrindanons steht sie senkrecht auf der die beiden Asymmetriezentren verbindenden Linie, bei der Doppelbindung des Oktalins liegt sie parallel zu dieser.

Weitere theoretische Erörterungen an die unterschiedliche Lage der Ebene der Doppelbindung im Hydrindanon und Oktalin zu knüpfen, ist verfrüht. Denn manchmal ist bei gleicher Lage einer C=O- und C=C-Doppelbindung sogar der Drehsinn verschieden, so beim Nopinon ($[\alpha]_D$: $+11^{\circ}$ in Benzol, $+38^{\circ}$ in Alkohol) und β -Pinen $[\alpha]_D$: -22° ; in anderen Fällen dagegen sind bei gleicher Lage die Drehungen gleichsinnig und von derselben Größenordnung, so beim Camphenilon $+61^{\circ}$ und Camphen $+104^{\circ}$ oder beim α -Fenchon -31° und Fenchocamphoron -16.7° . Bei allen diesen Verbindungen handelt es sich um starre Moleküle, bei denen die Drehung nicht durch unterschiedliche Lagen entfernterer Substituenten beeinflußt sein kann.

Bemerkenswert ist die geringe Drehung des β -Hydrindanols und seiner Derivate, die kaum mehr als doppelt so hoch ist wie die Drehung des Kohlenwasserstoffs. Aus dieser Tatsache geht hervor, daß der Beitrag, den die Absorptionsbande der Hydroxylgruppe zur Drehung liefert, verhältnismäßig gering ist. Es ist also einerseits von keiner besonderen Bedeutung, daß diese Bande mit einem Beginn der kontinuierlichen Absorption bei etwa 230 m μ näher am Sichtbaren liegt als die Lichtabsorption des Kohlenwasserstoffs, die bei etwa 200 m μ beginnt; ferner kann die dieser Bande durch Kopplung mit dem restlichen Molekül aufgezwungene Anisotropie nicht erheblich sein. Übrigens sind auch in der aliphatischen Reihe die Drehwerte von Alkoholen, selbst wenn deren Hydroxylgruppe unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoffatom steht, nur wenig höher als die Drehwerte von Kohlenwasserstoffen.

²⁾ O. Wallach, A. **332**, 349 [1904].

³⁾ O. Wallach, A. **332**, 337 [1904].

Beschreibung der Versuche.

(—)-*trans*- β -Hydrindanol und (—)-*trans*-Hydrindanon.

Das als Ausgangsmaterial dienende (—)-*trans*- β -Hydrindanon war nach W. Hückel und M. Sachs⁴⁾ durch Destillation von (+)-Cyclohexandiessigsäure-(1.2) erhalten und über das Semicarbazon gereinigt worden.

Drehung der Cyclohexandiessigsäure: 251 mg, in Alkohol zu 5 ccm gelöst, 1-dm-Rohr, α_D : +2.42°; daraus $[\alpha]_D^{25}$: +48.35° (H. u. S. +48.28°).

Drehung des *trans*- β -Hydrindanons: 100.2 mg, in Benzol zu 5 ccm gelöst, 1-dm-Rohr, α_D : -6.05°; daraus $[\alpha]_D^{25}$: -301.8° (H. u. S. -301.2°); J. W. Barrett u. R. P. Linstead⁵⁾ geben $[\alpha]_D^{5461}$: -337.2 an, während Hückel und Sachs $[\alpha]_{5463}^{21}$: -371.8° gefunden haben. Das Keton der englischen Forscher ist also nicht vollkommen optisch rein gewesen.

2.5 g (—)-*trans*- β -Hydrindanon, in 12 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 0.25 g Platinmohr nach Willstätter hydriert. In 3 Stdn. war die Hydrierung nach einer Wasserstoffaufnahme von 570 ccm (ber. etwa 440 ccm) beendet. Im ganzen wurden 8 g Keton hydriert. Zur Verseifung von etwas entstandenem Hydrindanylacetat wurde nach der Neutralisation des Eisessigs mit Krystallsoda längere Zeit mit Kalilauge erwärmt; dann wurde mit Äther aufgenommen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebene Rückstand wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Bernsteinsäureanhydrid 4 Stdn. auf 130° erwärmt. Aus der sodaalkalischen Lösung des Reaktionsproduktes wurde das Hydrindan mit Äther herausgeholt, dann der saure Bernsteinsäureester mit Schwefelsäure ausgefällt und mit Äther aufgenommen. Erhalten wurden 2.5 g Hydrindan und 7 g saurer Bernsteinsäureester. Das Hydrindan wurde $\frac{1}{2}$ Stde. über Natrium gekocht und destilliert. Sdp.₇₆₀ 159°. Der Bernsteinsäureester wurde aus Petroläther vom Sdp. 40° umkrystallisiert. Schmp. 48--50°.

(—)-*trans*-Hydrindan: Drehung im 1-dm-Rohr, Temp. 21°, d_{20}^{20} : 0.863. α_G : -4.07°, α_D : -5.16°, $\alpha_{Hg\ 5463}^{21}$: -6.15°, α_F : -8.11°, $\alpha_{Hg\ 4358}$: -10.80°; daraus: $[\alpha]_D^{21}$: -4.71°, $[\alpha]_D^{21}$: -5.98°, $[\alpha]_{5463}^{21}$: -7.13°, $[\alpha]_F^{21}$: -9.39°, $[\alpha]_{4358}^{21}$: -12.52°. Nochmaliges Kochen über Natrium mit nachfolgender Destillation änderte an der Drehung nichts.

Ein Vergleich der Zahlen mit der von Barrett und Linstead angegebenen Drehung läßt einen beträchtlichen Unterschied erkennen. Obwohl Barrett und Linstead von einem etwas schwächer aktiven Keton ausgegangen sind, ist der Drehwert ihres Hydrindans merklich höher, $[\alpha]_{5461}^{19}$: -10.8° gegenüber -7.13°. Die englischen Forscher haben aber nur 1.8 g aktives Keton verarbeitet, das sie nach Clemmensen reduziert haben. Nun gibt bekanntlich dieses Reduktionsverfahren nur sehr schwierig zu reinigenden Kohlenwasserstoff. Es ist daher sehr gut möglich, daß trotz der zur Reinigung aufgewandten Mühe nicht alles Keton entfernt worden ist; der höhere Drehwert kann durch Beimengung von nur 1 % Keton hervorgerufen sein. Unklar ist die Angabe $c = 2.129$ neben dem Drehwert insofern, als nicht angegeben ist, ob die Drehung in einem Lösungsmittel bestimmt worden ist.

(—)-*trans*- β -Hydrindanol-succinat: 75 mg, in Alkohol zu 5 ccm gelöst, im 2-dm-Rohr bei 17.5°, α_D : -0.21°; daraus $[\alpha]_D^{17.5}$: -6.9°.

(—)-*trans*- β -Hydrindanol: Durch Verseifung aus dem Bernsteinsäureester, Schmp. +120°⁶⁾.

⁴⁾ A. 518, 182--183 [1935].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1069, 1070.

⁶⁾ Bei der Berechnung von $[\alpha]_D^{21}$ des unverdünnten Hydrindanols ist als Dichte 0.98 eingesetzt. Die Dichte ist nicht gemessen worden, kann aber praktisch der Dichte des entsprechenden Ketens gleich gesetzt werden, wie sich aus dem Vergleich der Dichten anderer cyclischer Alkohole und Ketone mit Fünfring ergibt.

Tafel 1. Optische Drehungen von (—)-*trans*- β -Hydrindanol.

Substanz im 1-dm-Rohr bei 17°:			
α_D	: — 9.32°	$[\alpha]_D^{17}$: — 9.57°
α_D	: — 12.21°	$[\alpha]_D^{17}$: — 12.46°
α_{Hg}	: — 14.66°	$[\alpha]_{Hg}^{17}$: — 14.89°
in Benzol:		in Tetralin:	
347.4 mg auf 5 ccm Lösg. bei 17°		173.8 mg auf 5 ccm Lösg. bei 17°	
im 1-dm-Rohr:			
α_D	: — 0.43°	$[\alpha]_D^{17}$: — 6.13°
α_D	: — 0.57°	$[\alpha]_D^{17}$: — 7.83°
α_{Hg}	: — 0.71°	$[\alpha]_{Hg}^{17}$: — 9.9°
in Cyclohexan		in Äthylalkohol	
257.4 mg auf 5 ccm Lösg. bei 17°		109.8 mg auf 5 ccm Lösg. bei 17°	
im 2-dm-Rohr:			
α_D	: — 0.98°	$[\alpha]_D^{17}$: — 9.53°
α_D	: — 1.23°	$[\alpha]_D^{17}$: — 11.95°
α_{Hg}	: — 1.54°	$[\alpha]_{Hg}^{17}$: — 14.90°
α_D	: — 0.27°	$[\alpha]_D^{17}$: — 7.76°
α_D	: — 0.34°	$[\alpha]_D^{17}$: — 9.77°
α_{Hg}	: — 0.43°	$[\alpha]_{Hg}^{17}$: — 12.37°

Die Drehung in Tetralin ist gleich dem arithmetischen Mittel der Drehungen in Benzol und Cyclohexan.

Phenylurethan des (—)-*trans*- β -Hydrindanols: Schmp. 131—132° aus Petroläther. 83 mg, in Alkohol zu 5 ccm gelöst, 1-dm-Rohr, 18.5°. α_D : — 0.31°; daraus $[\alpha]_D^{17}$: — 18.67°.

0.790 mg Sbst.: 13.03 mg CO₂, 3.3 mg H₂O.

C₁₆H₂₁O₂N. Ber. C 74.08, H 8.17. Gef. C 74.23, H 7.89.

trans- β -Dekalylamin II, Schmp. + 15°.

Da früher festgestellt worden war, daß das durch Reduktion von *trans*- β -Dekalonoxim mit Natrium und Alkohol erhaltene Amin sterisch nicht ganz einheitlich ist, sondern einige Prozente *trans*- β -Dekalylamin I enthält, die bei der Spaltung in optische Antipoden stören können, wurde das *trans*- β -Dekalylamin II über die mit Salzsäure leicht spaltbare Formylverbindung gereinigt.

20 g Amin wurden mit 30 g wasserfreier Ameisensäure 4 Stdn. auf 120° erhitzt und nach Zugabe von weiteren 10 g Ameisensäure noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Das gebildete Wasser und die überschüssige Ameisensäure wurden im Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung versetzt und das ausgefallene, teilweise krystalline Öl in Äther aufgenommen. Der Ätherauszug wurde mit Tierkohle entfärbt, getrocknet, der Äther abdestilliert und die Formylverbindung aus Petroläther, Sdp. 50—70°, umkrystallisiert. Schmp. 84°. Ausb. etwa 12 g.

4.349 mg Sbst.: 11.606 mg CO₂, 4.160 mg H₂O. — 10.638 mg Sbst.: 0.716 ccm N₂ (21°, 758.5 mm).

C₁₁H₁₉ON. Ber. C 72.86, H 10.57, N 7.73. Gef. C 72.76, H 10.62, N 7.71.

Aus der öligen Mutterlauge, die einen charakteristischen, halb keton-, halb esterartigen Geruch hatte, kamen Krystalle vom Schmp. 124° heraus. Sie wurden durch verd. Lauge glatt zerlegt; es lag in ihnen das ameisensaure Salz desamins vor.

4.562 mg Sbst.: 11.045 mg CO₂, 4.303 mg H₂O. — 11.086 mg Sbst.: 0.664 ccm N₂ (22°, 751 mm).

C₁₁H₂₁O₂N. Ber. C 66.28, H 10.62, N 7.02. Gef. C 66.02, H 10.48, N 6.86.

Die Formylverbindung, Schmp. 84°, wurde mit konz. Salzsäure durch 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade gespalten. Aus dem in Freiheit gesetzten Amin wurde die Acetylverbindung hergestellt. Sie war einheitlich und schmolz bei 163°.

Spaltung des *trans*- β -Dekalylamins II in die optischen Antipoden.

155 g Amin, Schmp. +15°, wurden in wenig Aceton gelöst und mit der ber. Menge α -Brom-*d*-Camphersulfonsäure, die in Wasser gelöst war, versetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde das hinterbliebene Salz aus einem Gemisch von Wasser und Aceton (10:1) umkrystallisiert. Die sich ausscheidenden langen Nadeln hatten einen Schmp. von 45—50°; 135.7 mg Sbst. mit Alkohol auf 5 ccm aufgefüllt, α_D (1 dm): +1.54°; $[\alpha]_D^{25}$: +56.7°. Die Krystalle wurden mit Petroläther angerührt, mit Aceton erwärmt und noch mehrfach aus 10-proz. wäßriger Acetonlösung umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg auf 158°, die Drehung auf +71.7°.

210 mg Sbst. mit Alkohol auf 5 ccm aufgefüllt, 2-dm-Rohr, α_D : +6.02°; $[\alpha]_D^{25}$: 71.7°.

4.541 mg Sbst.: 8.57 mg CO₂. — 4.276 mg Sbst.: 2.806 mg H₂O. — 9.855 mg Sbst.: 0.272 ccm N₂ (22°, 751 mm). — 38.344 mg Sbst.: 15.626 mg AgBr. — 21.740 mg Sbst.: 11.285 mg BaSO₄.

C₃₀H₃₄O₄BrS. Ber. C 51.69, H 7.37, N 3.02, Br 17.03, S 6.89.

Gef. „ 51.52, „ 7.34, „ 3.15, „ 17.34, „ 7.12.

Das mit Lauge aus dem Bromcamphersulfonat in Freiheit gesetzte Amin hatte einen Schmp. +10.6°, $[\alpha]_D^{25}$: +2.14° (α_D im 0.5-dm-Rohr: +1.07°).

Hydrochlorid: 300 mg Sbst. in Wasser zu 5 ccm gelöst, 22°, im 2-dm-Rohr, α : +0.11°; daraus $[\alpha]_D^{25}$: +0.92°.

Acetylverbindung: Schmp. 175—176°. 82 mg Sbst. in Alkohol zu 5 ccm gelöst, 23°, 2-dm-Rohr, α : +0.83°; daraus $[\alpha]_D^{25}$: +25.3°. Mischschmelzpunkt von viel inaktiver Acetylverbindung, Schmp. 163°, mit wenig aktiver: keine Erniedrigung. Die inaktive Verbindung ist also ein racemisches Gemisch. Diese Feststellung gestattet eine Erklärung für die unterschiedlichen Schmelzpunktangaben von Leroux (173°) und Kamenz (163°) bei der inaktiven Verbindung⁷⁾. Leroux hat allem Anschein nach zufällig aus dem racemischen Gemisch einen Einzelkrystall ausgelesen und somit den Schmelzpunkt der optisch aktiven Acetylverbindung gefunden.

Benzoylverbindung: Schmp. 174°. 161.2 mg Sbst. in Alkohol zu 5 ccm gelöst, α_D : +0.12°; daraus $[\alpha]_D^{25}$: +1.89°.

Das saure weinsaure Salz desamins, das aus Wasser umkrystallisiert wurde, wies fast gar keine Drehung auf.

Der Antipode des (+)-Dekalylamins II wurde aus der Mutterlauge des bromcamphersulfonsauren Salzes mit Hilfe von Weinsäure in optisch unreinem Zustande herausgearbeitet. Aus den Mutterlauen wurde das Amin in Freiheit gesetzt und in die zur Bildung des sauren Salzes erforderliche Menge *d*-Weinsäure, die in heißem Wasser gelöst war, eingetragen. Es wurde so viel heißes Wasser zugegeben, daß eine klare Lösung entstand. Das beim Erkalten ausgefallene Salz wurde noch 5-mal aus Wasser umkrystallisiert. Dann betrug die Drehung $[\alpha]_D^{25}$: +12.45°.

⁷⁾ H. Leroux, Ann. Chim. [8] **21**, 488 [1910]; R. Mentzel, Dissertat. Göttingen 1925 (D 7); E. Kamenz, Dissertat. Göttingen 1928 (D 7); vergl. A. **451**, 129 [1926].

108.4 mg Sbst., in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2-dm-Rohr, α_D : +0.27°. Daraus Amin und Acetylverbindung, Schmp. 168°.

17.6 mg Sbst., in Alkohol zu 10 ccm gelöst, 21°, 2-dm-Rohr, α_D : -0.38°; daraus $[\alpha]_D^{20}$: -12.9°. Die Drehung entspricht einer Zusammensetzung von 75 % (-)-Amin und 25 % (+)-Amin.

Umsetzung des (+)-*trans*- β -Dekalylamins II mit Salpetriger Säure.

20 g Amin wurden in der früher beschriebenen Weise in 10-proz. Essigsäure mit Natriumnitrit umgesetzt. Das entstandene, bald kristallisierende Dekalol wurde über seinen sauren Phthalester, der aus Benzol umkristallisiert wurde, gereinigt.

Phthalester: Schmp. 173°. 107.0 mg Sbst., in Alkohol zu 5 ccm gelöst, 22°, 2-dm-Rohr, α_D : -0.06°; daraus $[\alpha]_D^{20}$: -1.4°.

Das aus dem Phthalester regenerierte Dekalol hatte nach der Sublimation im Vak. den Schmp. 72°. In Alkohol keine feststellbare Drehung. In Cyclohexen: 74.0 mg Sbst. α_D : -0.01°, $[\alpha]_D^{16.5}$: -2.7°. In Tetrahydrofuran: 106.8 mg Sbst. α_D : -0.08°, $[\alpha]_D^{16.5}$: -1.8°.

Toluolsulfonsäureester: Schmp. 63°. 100 mg in Alkohol zu 5 ccm gelöst, 20°, 2-dm-Rohr: α_D : -0.07°, $[\alpha]_D^{20}$: -1.75°.

(-)-*trans*- Δ^2 -Oktalin.

Der Toluolsulfonsäureester des *trans*- β -Dekalols II wurde in der früher⁸⁾ beschriebenen Weise mit Natriumäthylat umgesetzt. Neben Oktalin entstanden Dekalol und Dekalyläthyläther, die durch Destillation abgetrennt wurden. Das Oktalin, Sdp.₁₃ 72°, wurde durch Kochen über Natrium und Vakuumdestillation gereinigt, ebenso der Dekalyläthyläther, Sdp.₁₅ 100°, nach Abtrennung des auskristallisierten Dekalols. Der Dekalyl-

Tafel 2. Optische Drehungen von Oktalin und Dekalyläthyläther.

Lösungsmittel	c mg i. l.	l dm	α_D = 6563 Å	$[\alpha]_C$	α_D = 5893 Å	$[\alpha]_D$	α_{Hg} = 5463 Å	$[\alpha]_{Hg}$
Oktalin. t = 20°.								
In Substanz	(21°)	1	-18.58	-20.78	-23.43	-26.20	-27.57	-30.83
1) Alkohol.	282.0	2	-1.13	-20.03	-1.42	-25.18	-1.67	-29.6
2) Cyclohexan .	312.0	2	-1.20	-19.23	-1.64	-26.28	-1.88	-30.12
3) Benzol .	468.0	2	-1.98	-21.15	-2.57	-27.45	-3.00	-32.05
Dekalyläthyläther. t = 20°.								
In Substanz		0.1	-0.08	-0.9	-0.11	-1.2	-0.14	-1.6
1) Alkohol.	244.8	2	-0.09	-1.84	-0.11	-2.24	-0.13	-2.65
2) Cyclohexan .	460.8	1	-0.16	-1.73	-0.20	-2.18	-0.22	-2.38
3) Benzol .	332.0	2	-0.10	-1.51	-0.12	-1.81	-0.14	-2.11

⁸⁾ A. 543, 239 [1940].

äthyläther leitet sich, wie früher, festgestellt, vom stereoisomeren *trans*- β -Dekalol I ab. Bei der Berechnung der spezif. Drehung sind die an den inaktiven Verbindungen bestimmten Dichten (Oktalin d_4^{20} : 0.89414, Dekalyläthyläther d_4^{20} : 0.9126) eingesetzt.

Die Oxydation des Oktalins, in der üblichen Weise mit sodaalkalischer Permanganatlösung durchgeführt, gab die bei 151° schmelzende (+)-Cyclohexandiessigsäure nicht ganz optisch rein: 100 mg in Alkohol zu 5 ccm gelöst, 2-dm-Rohr, α_D : +1.62°; daraus $[\alpha]_D^{20}$: +40.5°. Die reine *d*-Säure dreht +48.5°. Danach wären noch etwa 10% *l*-Säure zugegen und die Spaltung des Dekalylamins zu etwa 90% gelungen. Wahrscheinlich ist das Verhältnis noch etwas günstiger, weil die *racem.* Säure viel schwerer löslich ist als die aktive Säure und sich daher beim Umkrystallisieren anreichert.

Ein solches günstigeres Verhältnis ergibt sich auch aus der Drehung der Benzoylverbindung des Dekalnoxims, die aus dem aktiven Dekalol gewonnen wurde; allerdings ist hier umgekehrt die aktive Verbindung schwerer löslich: Schmp. 130—132°; 29.0 mg Sbst. in Äther zu 5 ccm gelöst, 18°, 1-dm-Rohr, α_D : -0.55°; daraus $[\alpha]_D^{20}$: -94.83°. Das reine Benzoyldekalonoxim hat den Schmp. 135°, $[\alpha]_D$: -100.6°⁹⁾.

Das aus dem (-)-*trans*- β -Dekalylamin, Acetylverbindung $[\alpha]_D$: -12.9°, dargestellte Dekalol und sein saurer Plithalsäureester drehten so niedrig, daß eine einwandfreie Bestimmung der Drehung nicht möglich war. Das über den Toluolsulfonsäureester dargestellte Oktalin zeigte ein $[\alpha]_D$: +11.69°, der Dekalyläther: +0.77°. Aus der Drehung der Acetylverbindung und des Oktalins berechnet sich ein Gehalt von rund 70% der im Überschuß vorhandenen aktiven Komponente. Das durch Oxydation des Alkohols erhaltene *trans*- β -Dekalon wies folgende Drehungen auf:

Tafel 3.

Lösungs- mittel	c	l	φ_C	α_C	α_D	$[\alpha]_D$	$\frac{1}{d} \frac{H_g}{\lambda}$	$[\alpha]_{H_g}$
	mg i. l.	dm	= 6563 Å		= 5893 Å		= 5463 Å	
In Substanz	--	1	+ 7.65	+ 7.84	+ 10.44	10.66	13.17	13.51
Alkohol . . .	416.0	2	0.33	3.97	0.34	5.3	0.56	6.73
Cyclohexan.	330.8	2	0.49	7.41	0.67	10.13	0.83	12.55
Benzol	366.0	1	0.31	8.5	0.45	12.3	0.58	15.85

Die Benzoylverbindung des Oxims aus diesem Dekalon schmolz bei 120°. 86.2 mg Sbst., in Äther zu 5 ccm gelöst, 1-dm-Rohr, 20°, α_D : +0.35°; daraus $[\alpha]_D^{20}$: +20.3°.

Die durch Oxydation aus dem Oktalin erhaltene Cyclohexandiessigsäure hatte $[\alpha]_D^{20}$: -13.0°¹⁰⁾.

⁹⁾ A. 498, 179 [1932].

¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten s. H. Sowa, Dissertat. Breslau 1941 (D 2).