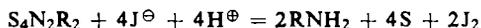


*N.N'*-Di- $\beta$ -phenäthyl-cyclotetraschwefeldiimid (*Ie*): Nach Abdampfen des Äthers verbleibt eine rote Schmiere. Diese wird in Chloroform aufgenommen und mehrmals mit Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Man trocknet die chloroformische Lösung mit Calciumchlorid und dampft das  $\text{CHCl}_3$  i. Wasserstrahlvak. ab. Dann kocht man mit 50 ccm Petroläther (Sdp.  $80^\circ$ ) aus und dampft diese Lösung in einer Porzellanschale langsam auf dem Wasserbad ab. Die auskristallisierte Substanz wird aus Äther umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmp.  $104^\circ$ . Ausb. 2.3 g (25% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_4$  (366.5) Ber. C 52.45 H 4.92 S 35.00 N 7.65

Gef. C 52.29 H 4.96 S 35.24 N 7.48 Mol.-Gew. 357

Die Oxydationszahl des Schwefels wurde nach der von M. GOHRING<sup>13)</sup> ausgearbeiteten Methode durch Umsetzen mit KJ in wasserfreier Ameisensäure bestimmt. Man löst in 100 ccm großen Steilbrustflaschen die eingewogene Substanz in 20 ccm absol. Petroläther. Dann verdrängt man die Luft mit trockenem Stickstoff, gibt 40 ccm wasserfreie Ameisensäure und 1 g trockenes KJ zu und schüttelt 20 Min. auf der Maschine. Das nach dem Verdünnen mit Wasser nach



ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat ausitiert. Durch einen in gleicher Weise durchgeführten Blindversuch bestimmt man jeweils die ohne Substanz ausgeschiedene Jodmenge.

<sup>13)</sup> M. GOHRING, Chem. Ber. **80**, 110 [1947].

## KLAUS BRODERSEN und GÜNTHER RAUSCHER

### Radiochemische Untersuchungen über die Mercurierung von Ammonium-Ionen in wäßrigen Lösungen mit $^{203}\text{Hg}$

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung  
(Eingegangen am 17. Januar 1959)

Um eine Aussage über den Reaktionsmechanismus bei der Mercurierung des Ammonium-Ions in wäßrigen Lösungen machen zu können, wurde Quecksilber-(II)-diamminchlorid,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , mit wäßriger Ammoniumacetat-Lösung zum sog. „unsmelzbaren Präzipitat“,  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ , umgesetzt. Die Lösung enthielt 1 Mol.  $^{203}\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  pro Mol. des Diammoniakates.

Die beiden heterogenen Austauschreaktionen  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2/[^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$  und  $\text{HgNH}_2\text{Cl}/[^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$  wurden in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

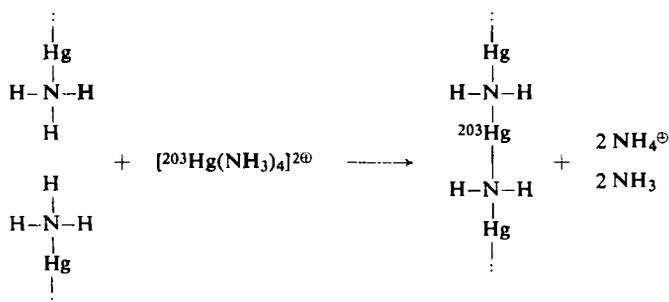
Quecksilber(II)-Salz-Lösungen reagieren mit Ammoniumsalz-Lösungen unter Bildung unlöslicher Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen. Die Fällungsreaktion kann zu den sog. „smelzbaren Präzipitaten“,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  (X = Halogen), oder zu den sog. „unsmelzbaren Präzipitaten“,  $\text{HgNH}_2\text{X}$ , führen. Welche der beiden Verbindungen anfällt, hängt von der Konzentration der Lösung an Ammonium-Ionen ab:



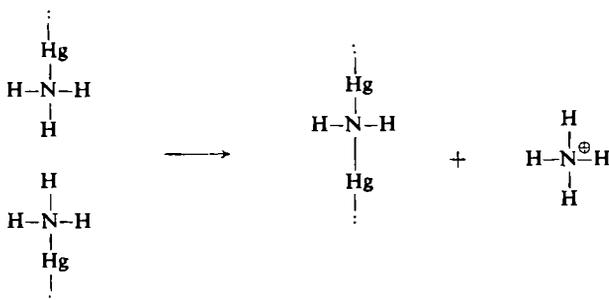
Aus röntgenographischen<sup>1)</sup>, spektroskopischen<sup>2)</sup> und magnetischen<sup>3)</sup> Untersuchungen ist bekannt, daß die Kristallgitter der Diammoniakate,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ , aus Halogen-Ionen und gestreckten  $\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3$ -Gruppierungen, die der „unsmelzbaren Präzipitate“,  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  und  $\text{HgNH}_2\text{Br}$ , aus Halogen-Ionen und  $(-\text{Hg}-\text{NH}_2-)_n$ -Ketten aufgebaut sind.

Wird angenommen, daß sich bei der Mercurierung von Ammonium-Ionen in wäßriger Lösung primär das unlösliche Diammoniakat bildet, so sind zwei Möglichkeiten für die weitergehende Mercurierung zu den ebenfalls unlöslichen Verbindungen  $\text{HgNH}_2\text{X}$  bei entsprechend geringer Ammoniumsalz-Konzentration in der Lösung zu erwarten:

A) Protonen können aus dem Bodenkörper in die Lösung gelangen und dort vom Ammoniak gebunden werden, während sich gleichzeitig  $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindungen unter Ausbildung der  $(-\text{Hg}-\text{NH}_2-)_n$ -Ketten mit  $\text{Hg}$ -Atomen der Lösung knüpfen



B) Protonen können aus dem Bodenkörper zusammen mit  $\text{NH}_3$ -Gruppen desselben als Ammonium-Ionen in die Lösung austreten, wobei die freiwerdenden Valenzen sich zu neuen  $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindungen schließen.



Im Fall A tritt in der unlöslichen Phase keine Aufspaltung von  $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindungen ein, während im Fall B für jede gebildete  $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindung im  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  eine  $\text{Hg}-\text{N}$ -

<sup>1)</sup> C. H. MACGILLAVRY und J. M. BIJVOET, Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr., Abt. A 94, 240 [1936]; W. N. LIPSCOMB, Acta crystallogr. [London] 4, 266 [1951]; W. RÜDORFF und K. BRODERSEN, Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 [1952].

<sup>2)</sup> K. BRODERSEN und H. J. BECHER, Chem. Ber. 89, 1487 [1956]; K. BRODERSEN, Habilitationsschrift, Univ. Tübingen 1957.

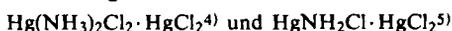
<sup>3)</sup> C. M. DEELEY und R. E. RICHARDS, J. chem. Soc. [London] 1954, 3697.

Bindung im  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  aufgespalten werden muß. In beiden Fällen tritt bei der Bildung einer  $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindung ein Ammonium-Ion in der Lösung auf.

Um zu entscheiden, nach welchem dieser beiden Reaktionsmechanismen die Umsetzung verläuft, sollte diese bei Anwesenheit von radioaktivem  $^{203}\text{Hg}$ -Quecksilbersalz in der Lösung ausgeführt werden. Bei Vorliegen des Falles A wäre nach der Reaktion das Auftreten von Aktivität im Bodenkörper zu erwarten. Voraussetzung ist aber dabei, daß die Aktivitäts-Aufnahme durch Austauschreaktionen zwischen Bodenkörper und Lösung berücksichtigt oder ausgeschlossen werden kann. Es wurden daher zunächst Austauschreaktionen am  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  und am  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  untersucht. Dafür wurden absichtlich die Chloride gewählt, weil bei den analogen Bromiden Mischphasen existieren<sup>1)</sup>, deren Bildung zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen kann.

### 1. Austauschreaktionen

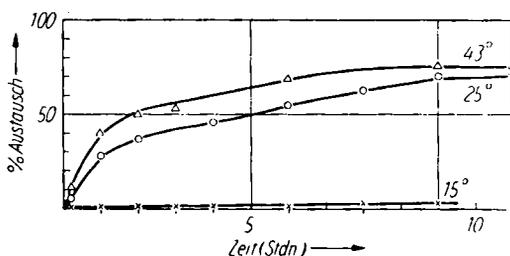
Zu Vorversuchen wurde inaktives  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  mit Ammoniumchlorid-Lösungen, deren jeweilige Konzentration auf die eine bzw. andere Verbindung als Bodenkörper eingestellt war und in jedem Falle 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  pro Mol. des Bodenkörpers enthielt, überschichtet. Nach einer Berührungszeit von über 10 Stdn. bildeten sich die Anlagerungsverbindungen



Um diese Nebenreaktionen auszuschließen, wurden die Austauschreaktionen nicht unter wäßrigen Ammonium-chlorid- sondern unter Ammonium-acetat-Lösungen ausgeführt.

#### a) Austauschreaktion $[\text{}^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}/\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Die Austauschreaktion zwischen Quecksilber(II)-tetrammin-Ionen und dem „schmelzbaren Präzipitat“ kann nur an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen eintreten. Daher müssen alle unlöslichen Präparate die gleiche Oberflächengröße besitzen. Die Herstellung derartiger Präparate und die Ausführung der Reaktionen sind



Abbild. 1. Austauschreaktion zwischen unlöslichem  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  und  $[\text{}^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$  in der Lösung bei verschiedenen Temperaturen

im Versuchsteil ausführlich erläutert. Jedes einzelne Präparat wurde nach Ausführung der Austauschreaktion röntgenographisch auf eine Zersetzung hin kontrolliert. Eine Änderung des Debyeogramms des Diammoniakates konnte bei keinem der Präparate festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt Abbild. 1.

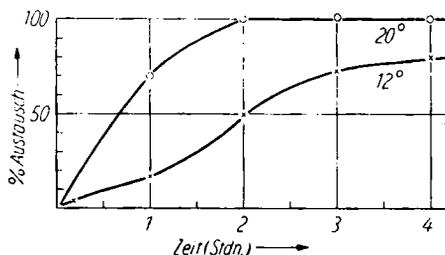
<sup>4)</sup> G. RAUSCHER, Staatsexamens-Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1959.

<sup>5)</sup> E. BALESTRA, Gazz. chim. ital. 21, II, 297 [1891]; D. STRÖMHOLM, Z. anorg. allg. Chem. 57, 87 [1908].

Das unlösliche Diammoniakat,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , nimmt im Anfang der Reaktion relativ schnell Radioaktivität — zunächst offenbar durch Oberflächenadsorption — auf. Nach einer gewissen Zeit, die mit steigender Temperatur abnimmt, stellt sich ein Austauschwert von etwa 75% ein. Gleichen spezifischen Aktivitäten in beiden Phasen entspricht ein Austauschwert von 100%<sup>6,7)</sup>. Es ist anzunehmen, daß dieser Austausch hauptsächlich auf der Umkristallisation des nur sehr wenig löslichen Diammoniakates beruht. Diffusionsvorgänge in der festen Phase werden hier wohl wegen der kovalenten Hg—N-Bindungen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

b) Austauschreaktion  $^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{HgNH}_2\text{Cl}$

Auch diese Versuche wurden mit Präparaten annähernd gleicher Oberflächengröße ausgeführt. Die Debyeogramme der behandelten Präparate ließen vor und nach der Ausführung der Austauschreaktion nur die Interferenzen des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ , also keine Zersetzung erkennen. Die Versuchsergebnisse zeigt die Abbild. 2.



Abbild. 2. Austauschreaktion zwischen unlöslichem  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  und  $^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  in der Lösung bei verschiedenen Temperaturen

Der Austausch des radioaktiven Quecksilbers zwischen der Lösung und dem unlöslichen  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  verläuft rascher als beim  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Da bei 20° die gleiche Form der Austauschkurve gefunden wurde wie beim Diammoniakat liegt die Annahme nahe, daß hier ein ähnlicher Vorgang zum Austausch führt.

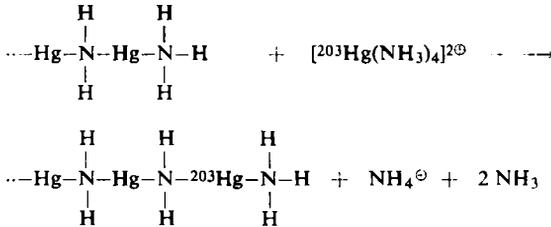
Wie eingangs erwähnt, enthält das Gitter des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  lange  $(-\text{Hg}-\text{NH}_2-)_n$ -Ketten. Da die heterogene Austauschreaktion an der Oberfläche der Kristalle stattfindet, ist zweifellos das an dieser Oberfläche liegende Ende einer derartigen Kette der Ort der Reaktion. (Ein Umbiegen der Ketten an der Kristalloberfläche in das Innere des Kristalles zurück kann ausgeschlossen werden, weil dann zu starke Abwinkelungen der tetraedrisch gerichteten  $\text{sp}^3$ -Valenzen der Stickstoffatome auftreten müßten.) Wahrscheinlich sind an den Kettenenden  $\text{NH}_3$ -Gruppen gebunden. Diese lassen sich chemisch-analytisch allerdings nicht nachweisen. Ein Hinweis auf diese  $\text{NH}_3$ -Gruppen kann aber dem Infrarotspektrum des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  entnommen werden. Letzteres weist neben den intensiven Banden der  $\text{NH}_2$ -Gruppen bei 1540/cm schwach die symmetrische Deformationsfrequenz der  $\text{NH}_3$ -Gruppen auf. Die anderen Banden, die zu  $\text{NH}_3$ -Frequenzen gehören, fallen praktisch mit denen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen zusammen.

An der Grenzfläche zwischen dem Bodenkörper und der Lösung finden sich demnach beim  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  die gleichen  $\text{NH}_3$ -Gruppen wie beim  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Die raschere

<sup>6)</sup> A. C. WAHL und N. A. BONNER, Radioactivity applied to chemistry, John Wiley & Sons, Inc. New York 1951.

<sup>7)</sup> J. M. KOLTHOFF und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 56, 1658 [1934]; 63, 1412 [1941].

Aufnahme des radioaktiven Quecksilbers aus der Lösung in das  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  ist einmal wohl darauf zurückzuführen, daß im  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ -Gitter der Gehalt an Quecksilber größer ist als beim  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , zweitens auch darauf, daß das Gitter des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  an der Kristalloberfläche bis zu einem gewissen Grade weitergebaut werden kann:

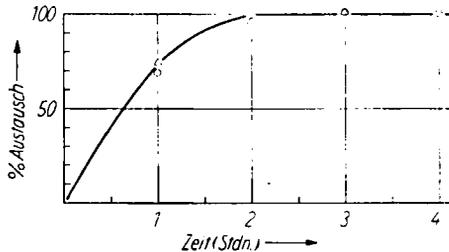


Außerdem ist die Geschwindigkeit der Auflösung des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  wegen des Kontaktes mit weniger konzentrierter Ammoniumacetatlösung kleiner als beim Diammoniakat. Hierauf weisen die Gewichtsänderungen der Präparate<sup>4)</sup> hin.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse der folgenden Umsetzung zur Entscheidung über den Reaktionsmechanismus müssen diese Austauschreaktionen des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  und des  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  berücksichtigt werden.

## 2. Umsetzung des $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ zum $\text{HgNH}_2\text{Cl}$

Vor der Ausführung der Umsetzung des Diammoniakates zum „unsmelzbaren Präzipitat“ wurden  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Präparate annähernd gleicher Oberflächengröße hergestellt und mit einer Ammoniumacetat-Lösung wie bei den Austauschversuchen am Diammoniakat überschichtet. Anschließend wurde durch Verdünnen sofort die Gleichgewichtskonzentration an Ammoniumacetat für das  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  als Bodenkörper eingestellt. Die Umwandlung des Bodenkörpers in „unsmelzbares Präzipitat“



Abbild. 3. Umsetzung des Bodenkörpers  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  in  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  bei Anwesenheit von  $[\text{}^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$  in der Lösung bei  $20^\circ$  ( $\Delta-\Delta-\Delta$ ). Zum Vergleich sind die Meßpunkte der Austauschreaktion von Abbild. 2 für  $20^\circ$  ( $\circ-\circ-\circ$ ) mit aufgeführt

ließ sich mit Hilfe der Debyeogramme nachweisen. Das während der Verdünnung in der Lösung gebildete Ammoniumchlorid setzt sich zwar teilweise mit dem  $^{203}\text{Hg}$  ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ )<sub>2</sub> in der Lösung zu  $^{203}\text{HgCl}_2$  um, es kommt aber während der maximalen Versuchsdauer von 5 Stdn. noch nicht zu einer Abscheidung der Verbindungen  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot ^{203}\text{HgCl}_2$  oder  $\text{HgNH}_2\text{Cl} \cdot ^{203}\text{HgCl}_2$ . Abbild. 3 gibt die Ergebnisse dieser Umsetzungsversuche wieder.

Die Aktivitätswerte der Präparate der Umsetzungsversuche liegen — wie die Abbild. 3 zeigt — auf der Austauschkurve des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ . Da auf Grund der röntgenographischen Untersuchung nach dem Verdünnen schon das  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  als Bodenkörper vorliegt, ist dieses Ergebnis nur mit dem eingangs genannten Reaktionsmechanismus B verträglich. Die Aktivität im Bodenkörper müßte sonst schneller zunehmen als beim Austausch am  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ . Beim Verdünnen der Ammoniumacetat-Lösung wird demnach im Bodenkörper  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  die Hälfte aller Hg—N-Bindungen aufgespalten, und neue Hg—N-Bindungen werden unter Austritt von Ammonium-Ionen in die Lösung gebildet. Die  $[\text{}^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ionen der Lösung greifen nicht gemäß Reaktionsmechanismus A in die Bildung der Ketten des  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ -Gitters ein, sondern führen nur durch Reaktion an der Oberfläche der  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ -Kristalle zu einer Kettenverlängerung.

Herrn Professor Dr. EUGEN MÜLLER, Tübingen, sind wir für die Erlaubnis zur Benutzung von Zählgeräten, die dem Chemischen Institut vom Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft zur Verfügung gestellt wurden, zu großem Dank verpflichtet. — Herrn Prof. Dr. W. RÜDORFF, Tübingen, danken wir herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Fräulein Dipl. Chem. L. KUNKEL danken wir für Mithilfe bei den Versuchen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das aus Harwell (England) bezogene, durch einwöchige Neutronenbestrahlung im Reaktor aktivierte Quecksilbermetall (2 g; spezif. Akt. 7 mC/g) wurde unter Einhaltung der erforderlichen Strahlenschutzmaßnahmen in Salpetersäure gelöst. Die  $^{203}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung konnte, allseitig von 10 cm Blei umgeben, aufbewahrt werden. An einer mit Kalilauge und an einer mit Schwefelwasserstoff gefällten Probe der aktiven Lösung wurde nach Filtration des entstandenen Quecksilber(II)-oxydes bzw. -sulfides die Kontrolle der Halbwertszeit vorgenommen. Der beobachtete Aktivitätsabfall ließ sich über 9 Monate hin als eine Überlagerung der Aktivitäten von  $^{197}\text{Hg}$  (Halbwertszeit 65 Stdn.) und von  $^{203}\text{Hg}$  (Halbwertszeit 46 Tage) darstellen.

Eine weitere Kontrolle der radiochemischen Reinheit des bezogenen Quecksilbers konnte durch das Entgegenkommen des Physikalischen Institutes der Universität Tübingen (Prof. Dr. H. KRÜGER, Dr. H. ANDRESEN, G. MERTENS)<sup>8)</sup> durch die Bestimmung des  $\gamma$ -Spektrums nach Abfall der  $^{197}\text{Hg}$ -Aktivität erhalten werden. Das gefundene  $\gamma$ -Spektrum stimmt gut mit dem für radiochemisch reines  $^{203}\text{Hg}$  zu erwartenden überein.

Zur Ausführung der *Austauschversuche am  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$*  wurde das durch ein feines Kunststoffsieb gebrachte Diammoniakat in einer Lösung von 24 g Ammoniumacetat in 100 ccm Lösung aufgeschlämmt. 10 Sek. nach der Aufschlammung wurde die Suspension durch Dekantieren vom grobteiligen Bodenkörper getrennt und durch Filtration von der Lösung befreit. Um Zersetzungen der Präparate zu vermeiden, wurde nicht gewaschen. Auf jedes Filterpapier von 2 cm Durchmesser wurden 100 mg des Präparates gebracht und in einer Petri-Schale von 2.5 cm Durchmesser mit 2 ccm der obengenannten Ammoniumacetat-Lösung bei den in Abbild. 1 eingetragenen Versuchszeiten und Temperaturen stehengelassen. Die Ammoniumacetat-Lösung enthielt in 2 ccm 1 Mol  $^{203}\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (ca.  $10^5$  Impulse/Min.) pro 1 Mol  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  auf dem Filterpapier. Bei Versuchsende wurden die 2 ccm Lösung durch Filtration vom Präparat getrennt. Das Filter mit dem Präparat wurde getrocknet und die Radioaktivität (Impulse/Min. · mg Quecksilber) mit einem Natriumjodid-

<sup>8)</sup> Dafür sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Kristall-Scintillationszähler bestimmt. Vorher wurde geprüft, daß das Filterpapier keine Radioaktivität aus der aktiven Lösung aufnimmt.

Die *Austauschversuche am HgNH<sub>2</sub>Cl* wurden nach dem gleichen Arbeitsgang aber mit nur 10 mg und mit einer Lösung von nur 2 g Ammoniumacetat/100 ccm ausgeführt.

Zur *Umsetzung des Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu HgNH<sub>2</sub>Cl* wurden die Präparate wie bei den Austauschversuchen am Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorbereitet, mit der aktiven Lösung überschichtet und sofort durch Verdünnen auf eine Konzentration von 2 g Ammoniumacetat/100 ccm eingestellt. Die anderen Arbeitsgänge waren die gleichen wie bei den Austauschversuchen.

WALTER HÜCKEL und WOLFGANG KRAUS<sup>1)</sup>

### Isomere Decalindiole-(1.4)

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. Januar 1959)

Von den sechs möglichen Isomeren des Decalindiols-(1.4) wurden zwei der Reihe des *cis*-Decalins und zwei der Reihe des *trans*-Decalins angehörende Diole durch Reduktion von *cis*- und *trans*-Decalindion-(1.4) sowie durch katalyt. Hydrierung von Naphthohydrochinon-(1.4) und *ar*-Tetralindiol-(5.8) mit Raney-Nickel im Autoklaven erhalten, eindeutig der *cis*- und *trans*-Reihe zugeordnet und durch Derivate charakterisiert.

Die Decalindiole-(1.4) interessierten uns als Ausgangsstoffe für die Darstellung isomerer Hexahydronaphthaline. Obwohl unsere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, berichten wir schon jetzt über Teilergebnisse, weil kürzlich P. BAUMANN und V. PRELOG<sup>2)</sup> bei der mikrobiologischen Reduktion von *cis*- und *trans*-Decalindion-(1.4) optisch aktive Decalindiole-(1.4) und eine *meso*-Form erhalten und beschrieben haben. Unsere Bemühungen waren von vornherein nur auf die Gewinnung inaktiver Diole gerichtet.

Von diesen muß es sechs Isomere geben, drei der *cis*- und drei der *trans*-Decalinreihe. Von den *cis*-Decalindiolen-(1.4) sind zwei unspaltbare *meso*-Formen; im übrigen handelt es sich um Racemate bzw. racemische Gemische, deren Schmelzpunkte nicht mit denen der optischen Antipoden zusammenzufallen brauchen. Im folgenden werden vier Isomere beschrieben, von denen je zwei eindeutig in die *cis*- und die *trans*-Decalinreihe eingeordnet werden können.

Diese Zuordnung ergibt sich eindeutig aus ihren Bildungsweisen aus den beiden isomeren Decalindionen-(1.4), deren Konfiguration feststeht<sup>3)</sup>. Diese wurden katalyt. hydriert, das *trans*-Dion außerdem mit Lithiumaluminiumhydrid sowie mit Natrium und Alkohol reduziert. Diese im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über die Stereospezifität von Reaktionen stehenden Untersuchungen sind noch nicht ab-

<sup>1)</sup> Diplomarbeit Univ. Tübingen 1958.

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **41**, 2362 [1958].

<sup>3)</sup> a) K. ALDER und G. STEIN, Angew. Chem. **50**, 518 links unten [1937]; b) K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **501**, 278 [1933].