

139. Walter Hückel und Günther Stelzer: Über die Bildungsbedingungen der stereoisomeren *cis*- β -Dekalole und Dekalylamine

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 2. Mai 1955)

Herrn Professor Fritz Arndt zum 70. Geburtstage gewidmet

Das Mengenverhältnis der aus *cis*- β -Dekalon und seinem Oxim unter verschiedenen Bedingungen entstehenden stereoisomeren Dekalole bzw. Dekalylamine wird möglichst genau ermittelt. Wenn man daraufhin die relative Konfigurationszuordnung nach dem Prinzip vornimmt, daß unter gleichartigen Bedingungen die vorzugsweise gebildeten Isomeren sich in der Konfiguration entsprechen, gerät man in Widerspruch zu der von Dauben und Hoerger auf anderem Wege ermittelten Konfiguration.

Mit der vorliegenden Arbeit wird das alte Problem der Bildung stereoisomerer cyclischer Alkohole und Amine aus Ketonen bzw. Aminen erneut aufgegriffen¹⁾. Die darüber früher gesammelten Erfahrungen sind in der Auwers-Skita'schen Regel zusammengefaßt, wonach bei der katalytischen Hydrierung in saurer Lösung überwiegend die *cis*-Form, bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol mehr *trans*-Form entsteht. Skita hat bereits darauf hingewiesen, daß diese Regel eine Konfigurationszuordnung mit Sicherheit nur bei Nachbarstellung der Substituenten ermöglicht; für 1.4-Derivate des Cyclohexans gibt sie keine sicheren Anhaltspunkte, für 1.3-Derivate ist ihre Anwendbarkeit auch nach Skita äußerst zweifelhaft, wenn dieser auch provisorisch bei ihnen die Isomeren nach dieser Regel der *cis*- und der *trans*-Reihe zuordnet. In weitem Umfange hat, ungeachtet einer solchen Zuordnung, die Erfahrung gezeigt, daß das Mengenverhältnis *cis:trans* bei der Reduktion von Ketonen und Oximen unter gleichen Bedingungen nicht sehr verschieden ist. Als einzige Ausnahmen hiervon sind bisher das *cis*-Hydrindanon-(5) und sein Oxim bekannt geworden²⁾.

Beim Keton führen katalytische Hydrierung und alkalische Reduktion zu verschiedenen Ergebnissen: Erstere liefert, und zwar sowohl in Eisessig wie in Äther so gut wie ausschließlich, das 5-Oxy-hydrindan vom Schmp. 43°, während bei der alkalischen Reduktion das Isomere vom Schmp. 20°, freilich nicht in so überwiegender Menge, schätzungsweise zu 80% gebildet wird, ein Mengenverhältnis, das dem bei der Umlagerung als Alkoholat erhaltenen Gleichgewichtsgemisch entspricht. Aus dem Oxim wird dagegen bei der Hydrierung mit Platin in Eisessig wie bei der alkalischen Reduktion ein und dasselbe 5-Amino-hydrindan, Benzoylverbindung Schmp. 166°, in überwiegender Menge gebildet, allerdings nicht so ausschließlich, als daß aus den Gemischen nicht auch das zweite Amin, Benzoylverbindung Schmp. 145°, hätte isoliert werden können. Obwohl durch diese Feststellung die Sicherheit der relativen Konfigurationszuordnung herabgemindert erscheint, habe ich damals angenommen, daß das 5-Oxy-*cis*-hydrindan vom Schmp. 43° und das 5-Amino-*cis*-hydrindan mit der Benzoylverbindung vom Schmp. 166° die gleiche Konfiguration besäßen und sie daher mit der Ziffer I gekennzeichnet; von einer absoluten Konfigurationszuordnung habe ich ebenso wie in der Reihe der isomeren

¹⁾ Eingehend diskutiert bei W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. **533**, 5ff. [1937].

²⁾ W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. **533**, 29 [1937]; vergl. dazu W. Hückel, R. Schlüter, W. Doll u. F. Reimer, ebenda **530**, 182 [1937].

β -Dekalole und Dekalylamine Abstand genommen, weil wegen des Versagens der Skita-schen Regel bei 1.3-Derivaten des Cyclohexans mir dafür keine genügend sicheren Unterlagen vorhanden zu sein schienen.

Bei den stereoisomeren *cis*- β -Dekalolen und Dekalylaminen liegen, ungeachtet großer Ähnlichkeiten mit der Hydrindanreihe, die Versuchsergebnisse anders, so daß mir hier die relative Konfigurationszuordnung von Alkoholen und Aminen recht sicher zu sein schien: Die katalytische Hydrierung, die beim Keton mit verschiedenen Katalysatoren in Eisessig, beim Oxim allerdings nur nach Skita in mit Salzsäure versetztem Eisessig und kolloidem Platin unter Druck ausgeführt worden war, lieferte fast einheitliche Reaktionsprodukte; das Amin war sterisch so weit rein, daß seine Acetylverbindung vom Schmp. 153° nach einmaligem Umkristallisieren einheitlich war, während bei Anwesenheit etwas größerer Mengen des isomeren Amins (Acetylverbindung vom Schmp. 88°) das Gemisch zunächst überhaupt nicht zum Kristallisieren zu bringen ist³). Die alkalische Reduktion lieferte beim Keton wie beim Oxim ein Isomerengemisch, in welchem beidemal das bei der katalytischen Hydrierung gewonnene Isomere überwog, schätzungsweise mit 70 %. Danach schien es mir berechtigt, dem *cis*- β -Dekalol vom Schmp. 105° und dem Amin mit der Acetylverbindung vom Schmp. 153° (Benzoylverbindung, Schmp. 204°), die in jedem Falle in überwiegender Menge entstanden waren, die gleiche Konfiguration I zuzuerteilen. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit schien mir dafür zu sprechen, daß dieses die extreme *cis*-Konfiguration sei, vor allem wegen der Analogien des *cis*- β -Dekalols vom Schmp. 105° mit dem *cis*- α -Dekalol vom Schmp. 93°, dessen Konfiguration als 1*c*.9*c*.10*c*-Verbindung, weil 1.2-Derivat, nach Skita recht gut gesichert schien; doch findet sich dieser Gedanke nur in Dissertationen niedergelegt.

Nun glauben W. G. Dauben und E. Hoerger auf Grund neuer Versuche die von mir getroffene relative Konfigurationszuordnung bei den 2-substituierten *cis*-Dekalinen⁴) wie bei den 5-Oxy-*cis*-hydrindanen⁵) umkehren zu müssen. Sie bedienen sich bei ihrer Beweisführung, die von den *cis*-Dekalin-carbonsäuren-(2) bzw. den entsprechenden Verbindungen des *cis*-Hydrindans ausgeht, Reaktionen, bei denen das Zentrum der Stereoisomerie C² bzw. C⁵ betroffen wird, so daß sie durch die Problematik der Waldenschen Umkehrung beeinträchtigt erscheint. Sie halten jedoch die von ihnen benutzten Reaktionen für so ausgesprochen stereospezifisch, daß sie von dieser Problematik glauben absehen zu dürfen. Hier soll auf ihre Beweisführung nicht weiter eingegangen sein. Worauf es hier ankommt, ist einmal der Umstand, daß, falls sie einwandfrei ist, die bisher bis auf einen Ausnahmefall bestätigte Erfahrung, daß Keton und Oxim sich bei verschiedenen Reduktionsverfahren jeweils gleichartig verhalten, erschüttert wird. Dadurch wird es erforderlich, die früheren Untersuchungen hierüber auf eine breitere Grundlage zu stellen. Zweitens greifen die amerikanischen Autoren den Befund des einen von uns über den sterischen Verlauf der Hydrierung des *cis*- β -Dekalon-oxims als unrichtig an.

³) W. Hüchel, R. Mentzel, E. Brinkmann u. E. Kamenz, Liebigs Ann. Chem. 451, 115 [1927]. ⁴) J. Amer. chem. Soc. 73, 1504 [1951].

⁵) W. G. Dauben u. J. Jiu, J. Amer. chem. Soc. 76, 4426 [1954].

Sie behaupten, sie hätten unter den gleichen Bedingungen gearbeitet⁶⁾, finden aber nicht ein annähernd reines Amin mit der Benzoylverbindung vom Schmp. 204⁰, sondern erhalten bei einer recht schlechten Gesamtausbeute an Amin von nur der Hälfte der theoretischen Menge ein Gemisch, in dem das Mengenverhältnis der Isomeren nach einem ziemlich rohen Kristallisationsverfahren der Benzoylverbindungen etwa 1:1 sein soll. In Wirklichkeit haben sie sich aber keineswegs an die früher von dem einen von uns angegebenen Bedingungen gehalten; Eisessig- und Chlorwasserstoffmenge sind zwar gleich, aber da statt mit kolloidem Platin mit Platinoxid und ohne Überdruck gearbeitet wird, verläuft die Hydrierung viel langsamer als beim Skita-Verfahren. Es ist nun schon lange bekannt, daß das sterische Ergebnis der katalytischen Hydrierung keineswegs von der Acidität der Lösung allein, sondern auch von der Art des Katalysators und der Geschwindigkeit der Hydrierung bestimmt ist. Die Ergebnisse von Dauben und Hoerger sind also nicht mit den früher von einem von uns erhaltenen vergleichbar. Deshalb erschien es uns notwendig, erneut die katalytische Hydrierung von *cis*- β -Dekalon und seinem Oxim unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen und auch die Reduktion mit Natrium und Alkohol nochmals durchzuführen, sowie die Analyse der erhaltenen Stereoisomerengemische quantitativer zu gestalten als früher. Leider ließ sich die Skita-Hydrierung nicht wiederholen wegen des Verlustes der dafür notwendigen Apparatur, aber für sie sind die Angaben in der Dissertation des früheren Mitarbeiters R. Mentzel⁷⁾, wie erwähnt, so eindeutig, daß an ihrer Richtigkeit nicht gezweifelt werden kann. Für die Reduktion mit Natrium und Alkohol berechnet sich aus den Angaben in der Dissertation von E. Kamenz⁸⁾ über die Ausbeuten aus reinen Benzoylverbindungen – aus 110 g Benzoylverbindung Schmp. 204⁰: 45 g, Schmp. 128⁰: 26 g ein Verhältnis 65:35, das wegen der viel größeren Löslichkeit des zweiten Isomeren wohl etwas zu dessen Gunsten zu korrigieren ist. Die neuerlich durchgeführte Analyse führte zum Verhältnis 60:40. Bei ihr wurde zunächst wie früher die in Äther sehr schwer lösliche Benzoylverbindung zum allergrößten Teil bei ihrer Darstellung in ätherischer Lösung als Niederschlag erhalten; der Rückstand wurde durch Chromatographie getrennt.

Zur Analyse des durch Hydrierung des Ketons erhaltenen β -Dekalols wurde nach Abtrennung der Hauptmenge des schwerlöslichen Isomeren vom Schmp. 105⁰ der flüssige Rückstand ins Phenylurethan übergeführt und das Mengenverhältnis der Isomeren darin durch den Schmelzpunkt an Hand des Schmelzdiagramms der reinen Isomeren ermittelt.

Die Analysen führten zu folgendem Ergebnis:

Katalytische Hydrierung des Oxims mit Platinoxid nach Adams oder Platinmohr nach Willstätter führt unabhängig von Lösungsmittel und Acidität zum ungefähren Mengenverhältnis 1:1 der stereoisomeren Amine. Im Gegensatz zu Dauben und Hoerger lag aber die Gesamtausbeute an Amin bei 80 % der Theorie und darüber.

⁶⁾ l. c.⁴⁾, S. 1506 rechte Spalte oben: „were subjected to the hydrogenation conditions employed by Hückel“. ⁷⁾ Göttingen 1925. ⁸⁾ Göttingen 1927.

Die Hydrierung von *cis*- β -Dekalon in mit Ammoniak gesättigtem Methanol⁹⁾ gibt, in vollständiger Übereinstimmung mit der früheren Beobachtung, überwiegend (zu 70 %) das Amin mit der Benzoylverbindung vom Schmp. 204°.

Die Reduktion des Oxims mit Natrium in Alkohol gibt das gleiche Amin im Überschuß, der aber hier geringer ist (60 %); auch hier wird durch die genauere Analyse an dem früher erhaltenen Ergebnis nichts geändert.

Die Reduktion des *cis*- β -Dekalons mit Natrium und Alkohol liefert ein Gemisch von *cis*- β -Dekalol, Schmp. 105°, und *cis*- β -Dekalol, Schmp. 18°/31°¹⁰⁾, im gleichen Verhältnis 60:40, wie die Amine mit den Benzoylverbindungen Schmp. 204° und 128° entstehen. Gegenüber den früher vorgenommenen Schätzungen steht dabei das *cis*- β -Dekalol Schmp. 105° etwas ungünstiger da; daran jedoch, daß seine Menge größer ist als die des Isomeren, ist nach wie vor nicht zu zweifeln.

Die katalytische Hydrierung des *cis*- β -Dekalons lieferte in jedem Falle, auch im neutralen Medium, in Alkohol, das Isomere vom Schmp. 105° in wesentlich größerem Überschuß, mit Sicherheit zu 75 % und darüber. Am meisten begünstigt ist seine Bildung in Eisessig mit Platinmohr; bei der diesmal nicht wiederholten Skita-Hydrierung dürfte dies noch weitergehend der Fall sein.

Aus den hier kurz wiedergegebenen Versuchsergebnissen wird man, wenn man sie zu einer relativen Konfigurationszuordnung verwerten will, zu derselben Zuordnung kommen, die der eine von uns früher getroffen hat, wonach *cis*- β -Dekalol vom Schmp. 105° und *cis*- β -Dekalylamin mit der Benzoylverbindung vom Schmp. 204° zusammengehören. Der Umstand, daß Dauben und Hoerger zu einem anderen Ergebnis bei ihrer völlig anderen Methode der Konfigurationsbestimmung kommen, macht es, wie bereits gesagt, notwendig, zu überprüfen, inwieweit das doch auf recht breiter experimenteller Basis beruhende bisherige Verfahren der relativen Konfigurationszuordnung – gleichsinniges Mengenverhältnis der Stereoisomeren aus Keton und Oxim bei gleicher Konfiguration – zuverlässig ist. Untersuchungen darüber sind im Gange.

Als Nebenergebnis der Arbeit wurde das *cis*- β -Dekalonoxim erstmalig kristallisiert erhalten; seine stereoisomeren Formen vom Schmp. 91° und 86.5° wurden gewonnen und durch die Benzoylverbindungen mit den Schmp. 93° und 87.5° charakterisiert.

Beschreibung der Versuche

cis- β -Dekalonoxim

cis- β -Dekalonoxim wurde, wie früher¹¹⁾ beschrieben, aus *cis*- β -Dekalon, Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in methylalkohol-wäßriger Lösung dargestellt. Das bisher nur als zähe Masse erhaltene Oxim wurde im Laufe mehrerer Wochen fest, und zwar sowohl der nach Abdunsten des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wie das i. Vak. destillierte Oxim; Schmp. unscharf 55–60°. Mit Alkalizusatz in Äthanol dargestelltes Oxim verhielt sich ebenso.

⁹⁾ I. c.¹⁾, S. 26; Dissertat. Charlotte Kühn, Breslau 1938/1939.

¹⁰⁾ W. Hüchel u. Ch. Kühn, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2479 [1937].

¹¹⁾ W. Hüchel, Liebigs Ann. Chem. **441**, 15 [1925].

Trennung der Stereoisomeren: Nach der früher für andere Oxime gegebenen Vorschrift¹²⁾ wurde das Oxim mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung benzoyliert; Schmp. der rohen Benzoylverbindung 58–63°. Durch oftmaliges Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther wie aus solchem mit 20% Äther wurden in gleicher Weise zwei Isomere vom Schmp. 93° und 87.5° erhalten; Misch-Schmp. 75°. Die Isomeren waren schätzungsweise in annähernd gleicher Menge entstanden. Eine Trennung durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd führte nicht zum Ziel, da hierbei eine Spaltung unter Bildung des Oxims (Schmp. 55–63°) stattfand. – Eine spontane Spaltung¹²⁾ einer Benzoylverbindung in optische Antipoden, wie sie beim *trans*- β -Dekalnoxim stattfindet, wurde nicht beobachtet.

Die Regenerierung der Oxime aus den beiden Benzoylverbindungen in Methanol mit Natronlauge¹²⁾ lieferte ein Oxim vom Schmp. 91° aus der Benzoylverbindung vom Schmp. 93° (Misch-Schmp. 70–71°), und ein Oxim vom Schmp. 86.5° aus der Benzoylverbindung vom Schmp. 87.5° (Misch-Schmp. 68–70°). Beide Oxime, in ungefähr gleicher Menge gemischt, gaben eine Schmelzpunktsdepression auf 63–67°. Nach mehrmaligem Schmelzen und Wiedererstarren sank der Schmelzpunkt beider Oxime, bis schließlich kein Wiedererstarren mehr eintrat. Aus niedrig siedendem, durch Kochen über Natrium von Säure befreitem Petroläther lassen sich die Oxime unverändert umkristallisieren, das bei 86.5° schmelzende, das bei der Regenerierung nicht immer gleich kristallin herauskommt, weniger leicht.

Benzoyl-*cis*- β -dekalnoxim, Schmp. 93° (I) und 87.5° (II). I 4.631, II 5.040 mg Sbst.: I 12.790, II 13.925 mg CO₂; I 3.250, II 3.540 mg H₂O; I 3.093, II 3.425 mg Sbst.: I 0.144, II 0.157 ccm N₂ (21°, 728 Torr).

C₁₇H₂₁O₂N (271.3) Ber. C 75.25 H 7.80 N 5.16
Gef. C I 75.36 II 75.38 H I 7.85 II 7.86 N I 5.18 II 5.10

Reduktion des *cis*- β -Dekalnoxims mit Natrium

Die Reduktion in absol. Äthanol und Methanol hatte das gleiche Ergebnis. Beispiel eines Ansatzes zur Benzoylierung des Amins: 6.2 g Amin, in 30 ccm trockenem Äther gelöst, wurden unter Kühlung tropfenweise zu 6.2 g Benzoesäureanhydrid, in 30 ccm Äther gelöst, gegeben. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Kristalle wurden abgenutscht und mit kaltem Äther gewaschen. Erhalten unreine schwerlösliche Benzoylverbindung I 5.2 g vom Schmp. 180–190°. Das Filtrat wurde nach Abdampfen des Äthers zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Benzoesäureanhydrids und benzoesauren Salzes 2 Stdn. mit 10-proz. Natronlauge erwärmt und dann ausgeäthert. Der Äther wurde zweimal mit Wasser, dreimal mit *n*-HCl zur Entfernung freien Amins, dann nochmals mit Wasser gewaschen, über Kaliumhydroxyd getrocknet und abdestilliert. Erhalten 3.4 g unreine, leicht lösliche Benzoylverbindung vom Schmp. 110–115, die aber nicht gleich kristallisierte.

Aufarbeitung von I: Zur Zersetzung etwa anhaftenden benzoesauren Salzes wurde mit 10-proz. Lauge erwärmt, abgesaugt, gründlich mit Wasser, dann kurz mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 4.45 g Benzoylverbindung vom Schmp. 202°, deren Menge ohne weiteres gleich der der reinen Verbindung vom Schmp. 204° gesetzt werden darf.

Aufarbeitung von II durch chromatographische Adsorption: In Äther suspendiertes Aluminiumoxyd „Woelm“, Aktivitätsstufe I, wurde in eine 25 cm lange Säule von 1 cm Durchmesser eingefüllt. Lösungs-, Entwicklungs- und Elutionsmittel: Äther mit 0.2% wasserfreiem Essigsäure-äthylester.

Es wurden 100.3 mg chromatographiert; bei der Elution durch im ganzen 450 ccm wurden Fraktionen von 25 ccm aufgefangen. Diese hinterließen nach Abdampfen des Lösungsmittels:

| | 1–4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 + 18 |
|--------|-----|------|------|------|------|------|--------|--------|------|------|------|-----|------|---------|
| mg | 0 | 1.5 | 10.5 | 30 | 15 | 7 | 8.4 | 5.5 | 6 | 4 | 0.5 | 0.5 | 1 | 0 |
| Schmp. | – | 128° | 128° | 128° | 127° | 128° | 126.5° | 126.5° | 125° | 125° | 120° | 88° | 186° | – |

¹²⁾ W. Hückel u. M. Sachs, Liebigs Ann. Chem. 498, 178 [1932].

Es hatte also eine sehr scharfe Trennung stattgefunden. Rechnet man die Fraktionen mit Schmelzpunkten von 128 bis herab zu 125° als praktisch reine, niedrig schmelzende Benzoylverbindung (rein Schmp. 128°), so waren davon 88 mg vorhanden, umgerechnet auf die Gesamtmenge von II 3.04 g in 3.4 g Rohprodukt. Die Frakt. 16 war ziemlich reine Benzoylverbindung vom Schmp. 204°. Die in weitgehend reinem Zustand isolierten Mengen der Isomeren waren also:

Benzoylverbindung vom Schmp. 204°, 4.45 g = 59.4%, vom Schmp. 128°, 3.04 g = 40.6%.

Katalytische Hydrierungen von *cis*- β -Dekalonoxim

| Ansätze: | Oxim | Lösungsmittel | Katalysator | Dauer |
|----------|-------|---|-------------------------|-------------------------------------|
| Ia | 3.0 g | Äthanol, 60 ccm | Raney-Nickel | 8–10 Stdn. |
| Ib | 3.0 g | Methanol, 60 ccm | „ | 8–10 Stdn. |
| II | 8.0 g | Methanol, 60 ccm | PtO ₂ 0.4 g | 8 Stdn. |
| III | 7.0 g | Eisessig, 50 ccm | Pt-Mohr 0.4 g | 10 Stdn. (1 mal aktiviert) |
| IV | 9.2 g | Eisessig, 50 ccm | PtO ₂ 0.45 g | 5 Stdn. |
| V | 10 g | Eisessig, 50 ccm 5% Chlorwasserstoff | PtO ₂ 0.5 g | nach 5 Stdn. aktiviert; 10 Stdn. |

Wasserstoff wurde in jedem Falle zu 95–100% der theoretisch für 2 Moll. berechneten Menge aufgenommen.

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde bei den Hydrierungen in Methanol und Äthanol das Lösungsmittel an einer kleinen Kolonne weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mehrmals mit *n* HCl ausgeschüttelt. Dann wurde alkalisch gemacht, das Amin ausgeäthert und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Bei den Hydrierungen in Eisessig wurde dieser weitgehend mit krist. Natriumcarbonat unter Zugabe von etwas Wasser neutralisiert, die noch saure Lösung einmal mit wenig Äther ausgeschüttelt; aus diesem wurden eine geringe Menge Amin, die infolge Hydrolyse seines Acetats in den Äther übergeht, mit *n* HCl herausgeholt. Diese wurde ebenso wie die essigsäure Lösung mit Alkali vollends neutralisiert und darüber hinaus alkalisch gemacht, ausgeäthert und aus der über Kaliumhydroxyd getrockneten ätherischen Lösung das Amin durch Destillation gewonnen.

Bei allen Versuchen wurde das so erhaltene, von Begleitstoffen befreite Amin (1) benzoxyliert. Die Benzoylverbindung wurde auf die bei der alkalischen Reduktion beschriebene Weise analysiert: Erst Ausfällen der Hauptmenge der hochschmelzenden Benzoylverbindung (2) aus der äther. Lösung bei der Darstellung, dann Chromatographie der im Äther verbliebenen Benzoylverbindung (3) nach Abdampfen des Äthers (4). Aus den Reaktionsprodukten, die aus den salzsauren Lösungen erhalten wurden, kristallisierte nach Abdampfen des Äthers *cis*- β -Dekalol vom Schmp. 105° aus, das nach kurzem Auswaschen mit Petroläther gewogen wurde, in geringer Menge nebenher entstandenes *cis*- β -Dekalol vom Schmp. 18° und gegebenenfalls auch Dekalylacetat wurden nicht gesondert bestimmt.

cis- β -Dekalylamin aus *cis*- β -Dekalon durch katalytische Hydrierung in mit Ammoniakgas gesättigtem Methanol⁹⁾ (VI)

5.0 g *cis*- β -Dekalon wurden in 100 ccm bei 25° mit Ammoniak gesättigtem Methanol in Gegenwart von Raney-Nickel 2 Tage hydriert und wie bei I aufgearbeitet.

Bei den Hydrierungen in Eisessig wurde der Gehalt des Reaktionsproduktes an Dekalylacetat durch die Verseifungszahl ermittelt. In den im Petroläther bei 0° verbliebenen flüssigen Anteilen waren noch erhebliche Mengen *cis*- β -Dekalol vom Schmp. 105° neben Dekalol vom Schmp. 18° und Dekalylacetat enthalten, während das auskristallisierte Dekalol, mit eiskaltem Petroläther nachgewaschen, praktisch rein war. Die angegebenen

Prozentzahlen für *cis*-Dekalol Schmp. 105° stellen daher Mindestwerte dar, die, um auf den wahren Gehalt zu kommen, um 15–20% erhöht werden dürften. An einem starken Überwiegen des *cis*- β -Dekalols ist daher kein Zweifel möglich.

Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

| | 1 | 2 | 3 | 4 | nicht basisch (hauptsächlich Dekalol 105°) |
|-------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|--|
| | Amin inges. | Benzoylverb. Schmp. 204° | Benzoylverb. Schmp. 118° | % | |
| | | roh/rein | roh/rein | 204° 118° | |
| Ia, b | 1.6 | 1.2/1.03 | 1.04/0.94 | 52.4 47.7 | 0.45 |
| II | 4.8 | 3.4/3.13 | 3.8/3.46 | 47.4 52.5 | 0.92 |
| III | 4.3 | 3.5/2.92 | 3.0/2.73 | 51.7 48.3 | 0.43 |
| IV | 5.9 | 3.3/3.09 | 3.95/3.32 | 48.2 51.8 | 1.03 |
| V | 8.3 | 6.5/5.9 | 6.4/6.0 | 49.6 50.4 | 0.81 |
| VI | 4.55 | 4.0/3.60 | 2.6/2.31 | 60.9 39.1 | — |

Katalytische Hydrierungen von *cis*- β -Dekalon

| | β -Dekalon | Lösungsmittel | Katalysator | Dauer | Aus 15 ccm Petroläther pro 3 g Dekalol Schmp. 104.5° |
|-----|------------------|-----------------|-------------------------|----------|--|
| I | 3 g | 30 ccm Äthanol | 0.15 g PtO ₂ | 5 Stdn. | 1.98 g |
| II | 4 g | 40 ccm Eisessig | 0.2 g PtO ₂ | 4½ Stdn. | 2.9 g |
| III | 7.5 g | 50 ccm Eisessig | 0.5 g Ptmoor | 3 Stdn. | 5.25 g |

Prozentuale Zusammensetzung:

cis- β -Dekalol 105° flüssige Anteile Dekalylacetat
I > 66% II > 73% III > 70% I 34% II 17% III 20% I— II 10% III 10%

Da das Dekalylacetat bei der Verseifung überwiegend ebenfalls Dekalol 105° ergibt, ist dessen Bildung bei der Hydrierung in Eisessig mehr begünstigt als bei der Hydrierung in Alkohol.

Reduktion von *cis*- β -Dekalon (10 g) durch Natrium (10 g) in absol. Methanol und Äthanol (100 ccm)

In beiden Alkoholen war das Ergebnis dasselbe. Aus 3.4 g Reaktionsprodukt wurden mit 10 ccm eiskaltem Petroläther 1.34 g Dekalol vom Schmp. 105° (39.4%) als ungelöster Rückstand erhalten.

Der Gehalt an Dekalol 105° war aber erheblich höher, wie die Analyse mit Hilfe der Phenylurethane ergab. Das durch kurzes Erhitzen von 1 g Reaktionsprodukt mit 0.8 g Phenylisocyanat auf 105° erhaltene Gemisch schmolz nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Benzol bei 107–109°. Dieser Schmelzpunkt entspricht nach dem durch Mischen von reinem Phenylurethan des Dekalols vom Schmp. 105° (Schmp. 134°) und des Dekalols 18° (Schmp. 102°) erhaltenen Schmelzpunktsdiagramm einem Gehalt von etwa 60% *cis*- β -Dekalol vom Schmp. 105°.