

ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTROMETRISCHER FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN—IX:*

STERISCHE EFFEKTE IN DEN MASSENSPEKTREN DER STEREO- ISOMEREN VON DECALIN-2,3-DIOLEN, DECALIN-1,4-DIOLEN UND IHREN DIMETHYLÄTHERN

HANS-FRIEDRICH GRÜTZMACHER und KARL-HEINZ FECHNER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, 2 Hamburg 13,
Papendamm 6, Germany

(Received 12 September 1972; accepted 23 October 1972)

Abstract—The mass spectra of all stereoisomers of decalin-2,3-diol, decalin-1,4-diol, the corresponding dimethyl ethers and of some deuterated derivatives are discussed. The mass spectra of isomeric decalin-2,3-diols differ only slightly in ion intensities. The mass spectra of the stereoisomeric 2,3-dimethoxy-decalins are nearly identical within the series of *trans*- and *cis*-derivatives. A mass spectrometric identification of the stereoisomers of these compounds is therefore difficult. Stereoselective eliminations from the molecular ions are not observed.

The mass spectra of stereoisomeric decalin-1,4-diols show characteristic differences in the intensities of the $[M - H_2O]^{+\cdot}$ -ions, which can be related to the geometry of the molecules in a similar mode as was the case with cyclohexane-1,4-diols. The stereochemical control of the elimination of H_2O from the molecular ions has been confirmed by deuterium labelling.

The mass spectra of the stereoisomeric 1,4-dimethoxy-decalins also differ characteristically in the intensities of the $[M - CH_3OH]^{+\cdot}$ -ions. Furthermore peaks due to the $[M - CH_2O]^{+\cdot}$ -ions are only observed in the mass spectra of those stereoisomers, which have at least one conformation with a short distance between the two methoxy groups. The stereospecificity of the CH_3OH - and CH_2O -eliminations has also been determined by deuterium labelling.

Zusammenfassung—Die Massenspektren aller Stereoisomeren des Decalin-2,3-diols und des Decalin-1,4-diols sowie ihrer Dimethyläther und einiger spezifisch deuterierter Derivate dieser Verbindungen werden diskutiert. Bei den Decalin-2,3-diolen werden nur geringe quantitative Unterschiede in den Ionenintensitäten gefunden. Die Massenspektren der stereoisomeren 2,3-Dimethoxy-decaline sind innerhalb der *cis*- und *trans*-Reihe nahezu gleich, so daß eine massenspektrometrische Identifizierung der Stereoisomeren schwerfällt. Stereoselektive Eliminierungsreaktionen in den Molekül-Ionen können nicht nachgewiesen werden.

In den Massenspektren der Decalin-1,4-diole treten charakteristische Unterschiede in den Intensitäten der Ionen $[M - H_2O]^{+\cdot}$ auf, die in übersichtlicher Weise wie bei den Cyclohexan-1,4-diolen mit der Molekülgeometrie der einzelnen Stereoisomeren in Beziehung gesetzt werden können. Die sterische Kontrolle der H_2O -Abspaltung aus den Molekül-Ionen wird durch Deuterium-Markierungen bewiesen. Die Massenspektren der Stereoisomeren der 1,4-Dimethoxydecaline zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede in den Intensitäten der $[M - CH_3OH]^{+\cdot}$ -Ionen. Weiterhin treten Peaks von $[M - CH_2O]^{+\cdot}$ -Ionen nur in den Massenspektren derjenigen Isomeren auf, bei denen in irgendeiner der Molekülkonformationen ein kurzer Abstand zwischen den Methoxygruppen erreicht werden kann. Die Stereoselektivität der CH_3OH - und CH_2O -Eliminierungen wird gleichfalls durch Deuterium-Markierungen bewiesen.

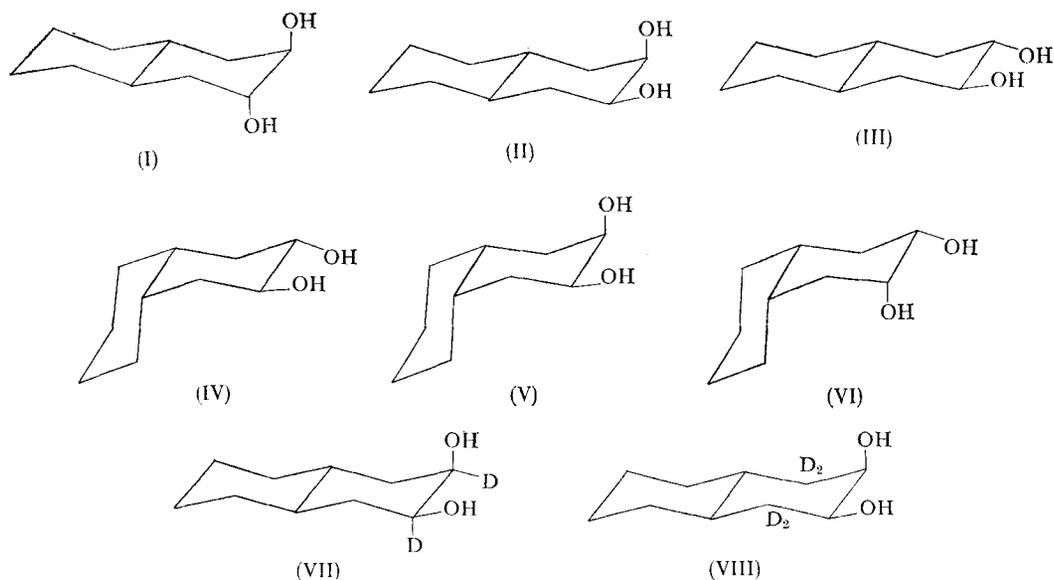
DIE MASSENSPEKTREN cyclischer Polyole und die ihrer Methyläther zeichnen sich durch stereospezifische Eliminierungen aus.^{2,3} So lassen sich die Intensitätsunterschiede der $[M - H_2O]^{+\cdot}$ -Ionen in den Massenspektren cyclischer Diole und der Mechanismus der H_2O -Abspaltung aus den Molekül-Ionen in übersichtlicher Weise

* Für VIII. Mitteilung, siehe Lit. 1.

zur Molekülgeometrie in Beziehung setzen.^{2,*} In den Massenspektren der *trans*-Dimethoxy-cycloalkane ist die Intensität der Ionen $[M - CH_3OH]^+$ ebenfalls beträchtlich größer als in den Massenspektren der *cis*-Derivate, die sich jedoch durch eine stereospezifische Bildung von $[M - CH_2O]^+$ -Ionen durch Reaktion zwischen beiden Methoxygruppen auszeichnen.³ Eine Ausnahme sind cyclische Polyole und entsprechende Methyläther mit einer vicinalen Glykolgruppe, weil die mittlere Lebensdauer der cyclischen Molekül-Ionen dieser Verbindungen wegen der schnellen Aufspaltung des Ringes durch einen Bruch der schwachen C—C-Bindung in der vicinalen Glykolgruppe zu kurz für den Ablauf sterisch kontrollierter Eliminierungen ist. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Stereoisomeren von Bicyclo-(2,2,1)heptandiolen⁴ und einigen Bicyclo(2,2,2)octanpolyolen und ihren Methyläthern hat ergeben, daß bei diesen Verbindungen trotz der sehr unterschiedlichen Molekülgeometrie keine oder nur geringe sterische Effekte in den Massenspektren auftreten. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob die bei Cycloalkandiolen und Dimethoxy-cycloalkanen beobachteten stereospezifischen Fragmentierungsreaktionen auch in den Massenspektren von Decalindiolen nachgewiesen werden können. Decalin-Verbindungen sind als einfache Modelle für Steroide und Terpene interessant.

Decalin-2,3-diole und ihre Dimethyläther

Von den sechs stereoisomeren Decalin-2,3-diolen konnten I bis IV in reiner Form massenspektrometrisch untersucht werden, die restlichen beiden Isomeren V und VI lagen als 1:1-Gemisch vor. Zur besseren Charakterisierung der Fragmentierungsreaktionen wurden auch die deuterierten Derivate VII und VIII sowie die verschiedenen Decalin-2,3-diole-*o-d*₂ untersucht.



Als Beispiele sind in Abb. 1 die Massenspektren des *trans*-Decalin-2 α ,3 β -diols (III)

* Unveröffentlichte Ergebnisse mit J. Winkler und R. Schubert.

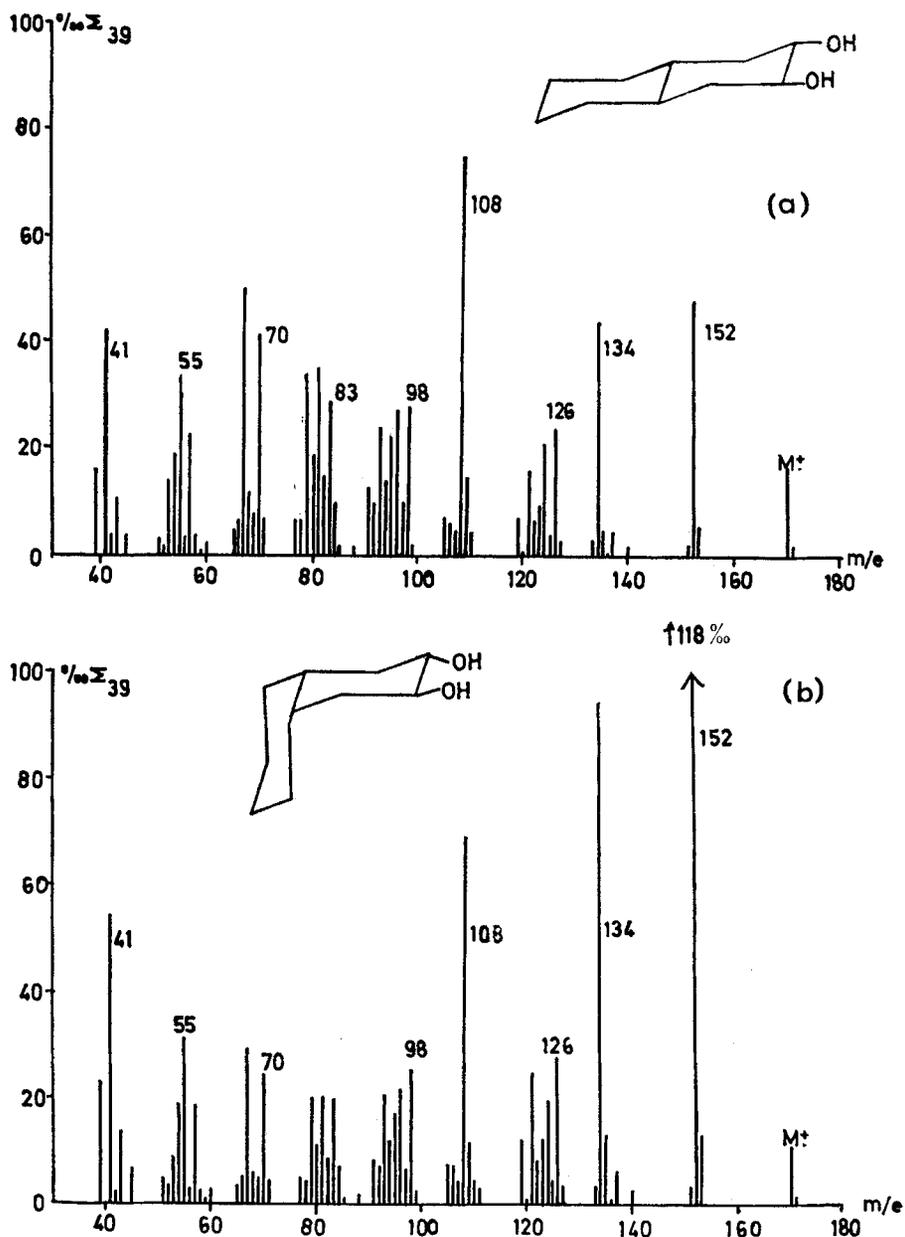


Abb. 1. Massenspektren (a) des *trans*-Decalin-2 α ,3 β -diols und (b) des *cis*-Decalin-2 α ,3 β -diols.

und des *cis*-Decalin-2 α ,3 β -diols (IV) angegeben. Die Massenspektren aller Decalin-2,3-diole zeichnen sich durch deutliche Molekül-Peaks bei m/e 170, Peaks der Ionen $[M - H_2O]^+$ und $[M - 2H_2O]^+$ bei m/e 152 bzw. m/e 134 sowie einen relativ großen Peak von $[C_8H_{12}]^+$ -Ionen bei m/e 108 aus. Metastabile Übergänge beweisen, daß die Ionen m/e 108 aus den Ionen m/e 152 und aus den Ionen m/e 126

entstehen:

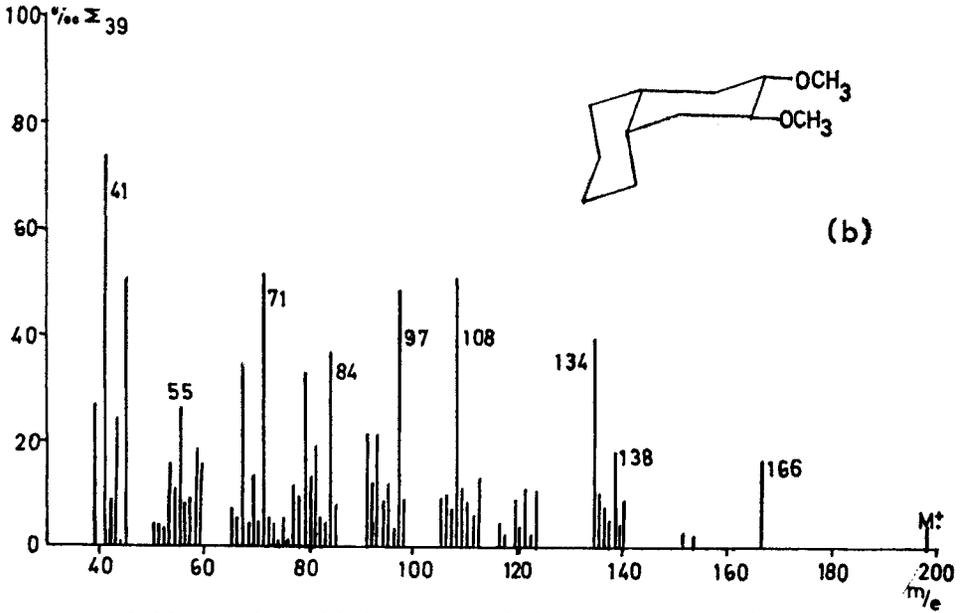
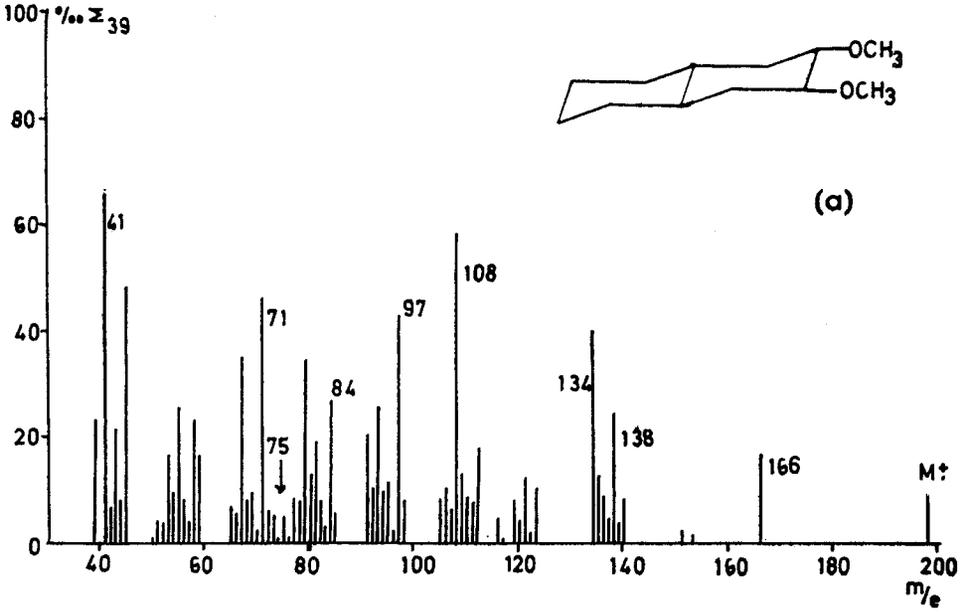
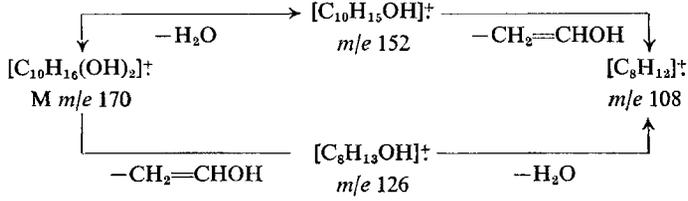


Abb. 2. Massenspektren (a) des *trans*-2 α ,3 β -Dimethoxy-decalins und (b) des *cis*-2 α ,3 β -Dimethoxy-decalins.

Die Verschiebung des Peaks m/e 108 in den Massenspektren der deuterierten Derivate VII und VIII ist nicht einheitlich.

Die Massenspektren der Stereoisomeren der Decalin-2,3-diole sind innerhalb der *cis*- und *trans*-Reihe einander verhältnismäßig ähnlich, wie es wegen der vicinalen Glykolgruppierung in den Molekülen auch erwartet wird. Sie unterscheiden sich jedoch in den Intensitäten der $[M - H_2O]^{+}$ - und $[M - 2H_2O]^{+}$ -Ionen (Tabelle 1).

TABELLE 1. H_2O - BZW. CH_3OH -ELIMINIERUNG AUS DEN MOLEKÜL-IONEN DER DECALIN-2,3-DIOLE UND IHRER DIMETHYLÄTHER

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V) + (VI)
$[M - H_2O]^{+}$ in $\% \Sigma_{39}$	50	75	48	118	91
Anteil $[M - D_2O]^{+}$ in $\%$	28	50	44	37	46
$[M - CH_3OH]^{+}$ in $\% \Sigma_{39}$	15	14	17	16	20

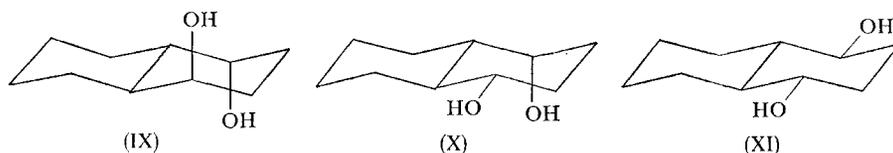
Die höhere Intensität dieser Ionen in den Massenspektren der *cis*-Isomeren läßt sich durch die größere Beweglichkeit und kompakte Gestalt dieser Moleküle erklären, weil dadurch kürzere Abstände zwischen den OH-Gruppen und verschiedenen H-Atomen an den Ringen erreicht werden können. Die Markierungen mit Deuterium zeigen aber, daß ähnlich wie beim Cyclohexan-1,2-diol mehrere H_2O -Abspaltungsreaktionen nebeneinander ablaufen müssen.⁵

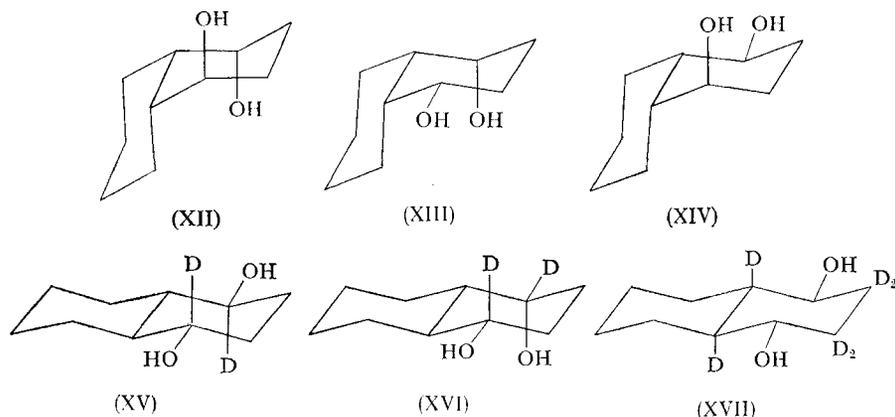
Die Lage der OH-Banden in den I.R.-Spektren der stereoisomeren Decalin-2,3-diole zeigt an,⁶ daß bis auf das Isomere I alle anderen intramolekulare H-Brückenbindungen ausbilden können. Dies spiegelt sich in dem Ausmaß der D_2O -Eliminierung aus den Molekül-Ionen der $O-d_2$ -Derivate wider (Tabelle 1), das bei I deutlich geringer ist als bei den anderen Isomeren.

Die Massenspektren der Dimethyl-äther von I bis VI besitzen ebenfalls größere Peaks der Ionen $[M - CH_3OH]^{+}$ bei m/e 166, der Ionen $[M - 2CH_3OH]^{+}$ bei m/e 134 und der $[C_8H_{12}]^{+}$ -Ionen bei m/e 108 (siehe Abb. 2). Die Massenspektren der *cis*- und *trans*-2,3-Dimethoxy-decaline unterscheiden sich geringfügig, innerhalb einer Reihe sind die Spektren der Stereoisomeren jedoch praktisch identisch. Dies ist verständlich, weil die induktiven Effekte der O-Methylgruppen die Spaltung der C—C-Bindung in der Glykolgruppe erleichtern und eine verschieden starke Stabilisierung der Molekül -Ionen durch intramolekulare H-Brückenbindungen fortfällt.

Decalin-1,4-diole und ihre Dimethyläther

Für Decalin-1,4-diol sind ebenfalls sechs Stereoisomere möglich, je drei in der *trans*-Reihe (IX bis XI) und in der *cis*-Reihe (XII bis XIV). Neben diesen Verbindungen wurden die deuterierten Verbindungen XV, XVI und XVII und die $O-d_2$ -Derivate massenspektrometrisch untersucht.





Die Massenspektren sind in Abb. 3 bis 7 wiedergegeben. Wie in den Spektren der Decalin-2,3-diole werden große Peaks der Ionen $[M - H_2O]^+$ bei m/e 152, der Ionen $[M - 2H_2O]^+$ bei m/e 134 und der $[C_8H_{12}]^+$ -Ionen bei m/e 108 gefunden. Zusätzlich treten im oberen Massenbereich Peakgruppen bei m/e 123 und m/e 124 sowie bei m/e 110 bis m/e 113 auf. Bei den Ionen m/e 124 und m/e 123 handelt es sich um Kohlenwasserstoff-Ionen, die durch Verlust von CO und CHO aus den Ionen $[M - H_2O]^+$ entstehen. Der Verlauf dieser Fragmentierungen bleibt jedoch unklar. So wird z. B. der Peak m/e 123 in den Massenspektren der O- d_2 -Derivate nicht verschoben, in den Massenspektren der Derivate XV und XVI dagegen vorwiegend nach m/e 125 und bei XVII vorwiegend nach m/e 124.

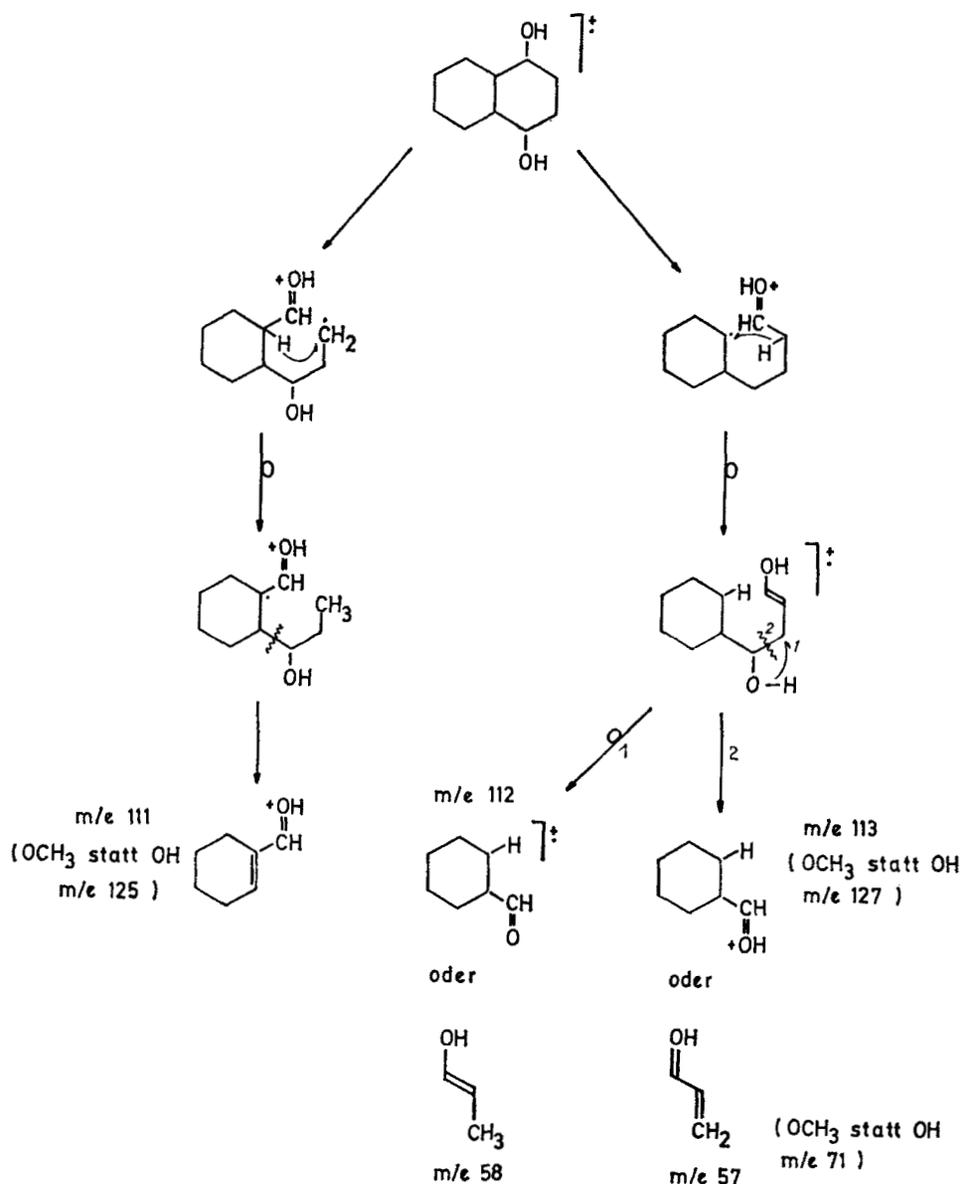
Die Deuteriummarkierungen in den Verbindungen XV bis XVII und den O- d_2 -Derivaten zeigen, daß die Ionen m/e 111 den für cyclische Alkohole typischen Hydroxy-allyl-Ionen entsprechen.⁷ In Konkurrenz zu diesen Ionen werden als Folge der α -Spaltung auch die Ionen m/e 112 und m/e 113 gebildet. Entsprechende Fragmentierungsreaktionen wurden bereits in den Massenspektren von anderen Cycloalkan-1,4-diolen,² 1,4-Dimethoxycycloalkanen³ und 4-Methoxy-cyclohexanolen* beobachtet. Die in den Massenspektren von XV bis XVI und den O- d_2 -Derivaten gefundenen Peakverschiebungen stimmen mit den im Schema 1 formulierten Mechanismen überein.

Die Stereoisomeren IX bis XIV zeigen auffallende Unterschiede in den Intensitäten der $[M - H_2O]^+$ -Ionen (Tabelle 2). In der *trans*-Reihe besitzen die Massenspektren des Isomeren IX mit diaxialer Anordnung der Hydroxygruppen und des Isomeren XI mit di-äquatorialer Anordnung der Hydroxygruppen sehr große Peaks dieser Ionen bei m/e 152, während in der *cis*-Reihe dies nur für das Isomere XII zutrifft. Das Ringsystem des Decalins, insbesondere das des *trans*-Decalins, ist nicht so beweglich wie Cyclohexan. Es ist jedoch auch beim Decalin noch möglich, die Ringe aus der Sessel-Konformation in die Boot-Konformation überzuführen. Geschieht dies mit dem substituierten Ring der Decalin-1,4-diole, so erkennt man an Molekül-Modellen, daß bei den Isomeren IX, XI und XII ein kurzer Abstand zwischen einer OH-Gruppe und dem leicht abspaltbaren H-Atom der Carbinolgruppe in 4-Stellung erreicht wird (Schema 2). Dies sind die gleichen Konformationen, die auch beim *trans*-Cyclohexan-1,4-diol die Eliminierung von H_2O aus den Molekül-Ionen begünstigen.

* Unveröffentlichte Ergebnisse, mit J. Winkler.

TABELLE 2. STEREOSPEZIFISCHE ELIMINIERUNG VON H₂O AUS DEN MOLEKÜL-IONEN DER DECALIN-1,4-DIOLE

	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)
[M - H ₂ O] ⁺ in % Σ ₃₉	88	18	98	74	18	20
Anteil [M - D ₂ O] ⁺ in %	3	92	3	6	78	66



SCHEMA 1

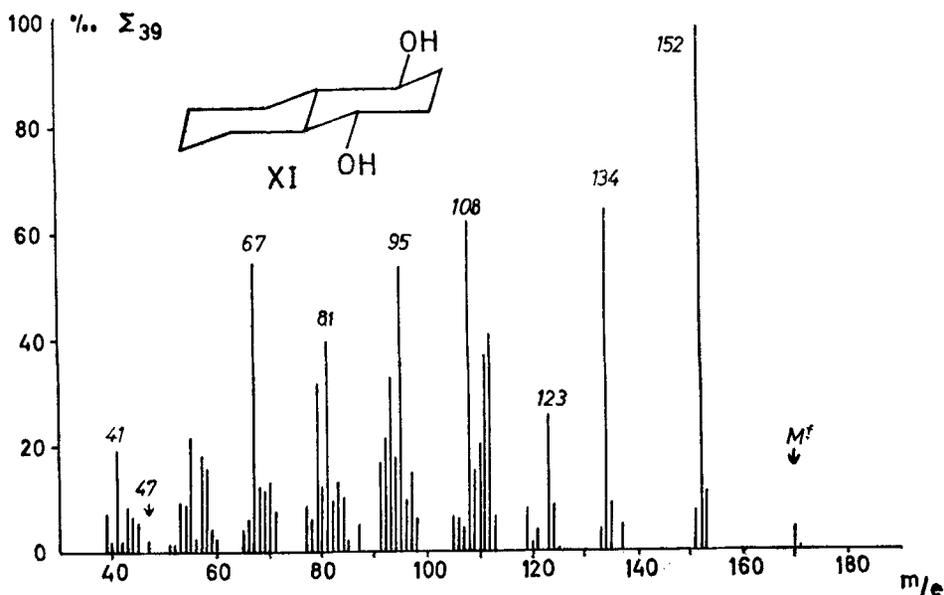


ABB. 3. Massenspektrum des *trans*-Decalin-1,4-diols (XI).

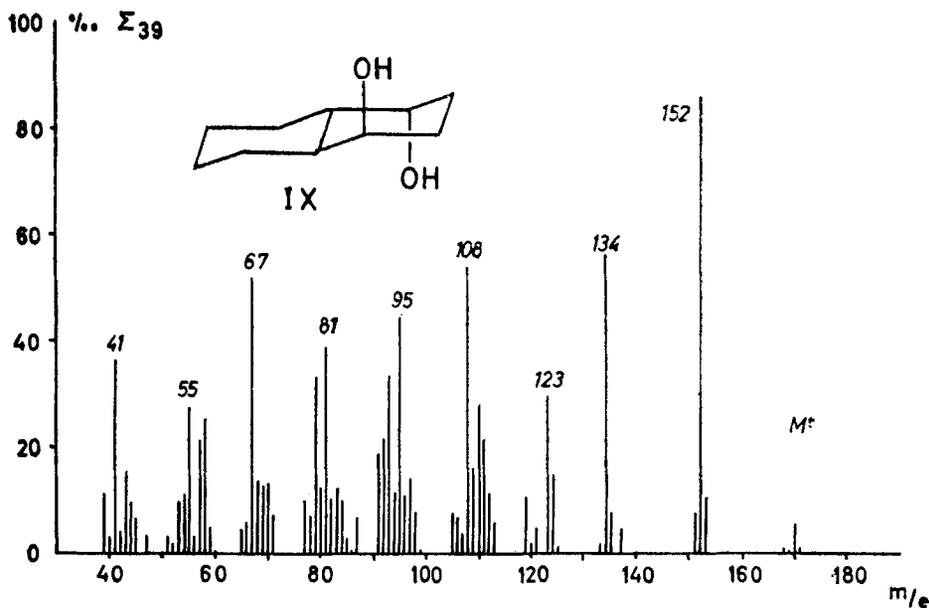
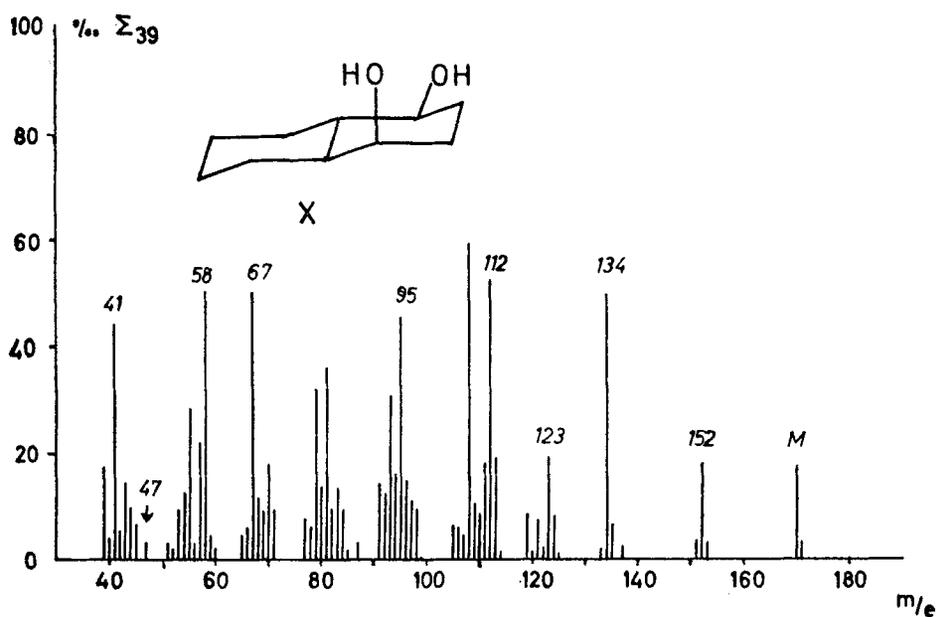
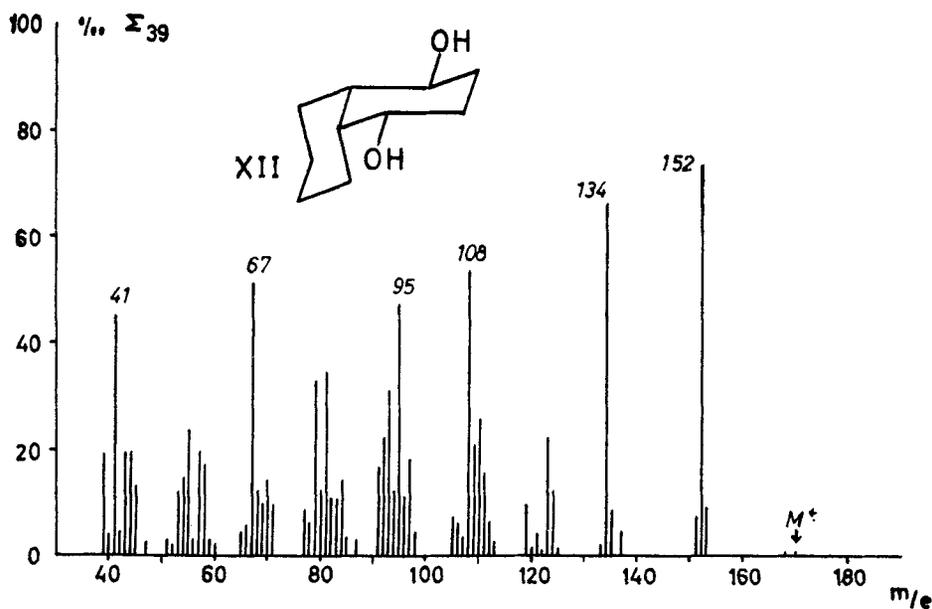


ABB. 4 Massenspektrum des *trans*-Decalin-1,4-diols (IX)

Die starke sterische Kontrolle der H₂O-Abspaltung aus den Molekül-Ionen der Decalin-1,4-diole läßt sich durch die Massenspektren der deuterierten Verbindungen XV und XVI beweisen. Bei XV werden 86% der Intensität des Peaks m/e 152 im Spektrum von XI nach m/e 153 verschoben, entsprechend der energetisch und sterisch günstigen Abspaltung von HOD, und nur 11% nach m/e 154. Der Peak


 ABB. 5 Massenspektrum des *trans*-Decalin-1,4-diols (X)

 ABB. 6. Massenspektrum des *cis*-Decalin-1,4-diols (XII)

m/e 152 im Massenspektrum von X wird beim dazugehörigen Derivat XVI dagegen im Verhältnis *ca.* 1:9 zu den m/e -Werten 153 und 154 verschoben, da bei XVI die Abspaltung von HOD zwar energetisch günstig ist, aus sterischen Gründen aber nicht in einem intakten Molekül-Ion erfolgen kann. Bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Intensitäten der $[M - H_2O]^+$ -Ionen in den Massenspektren von IX und X

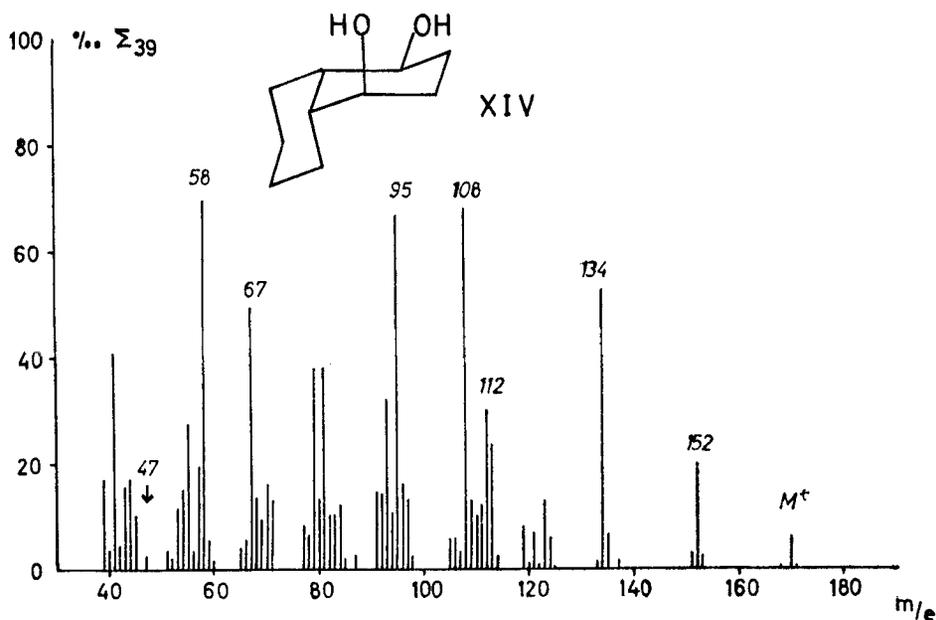


ABB. 7. Massenspektrum des *cis*-Decalin-1,4-diols (XIV)

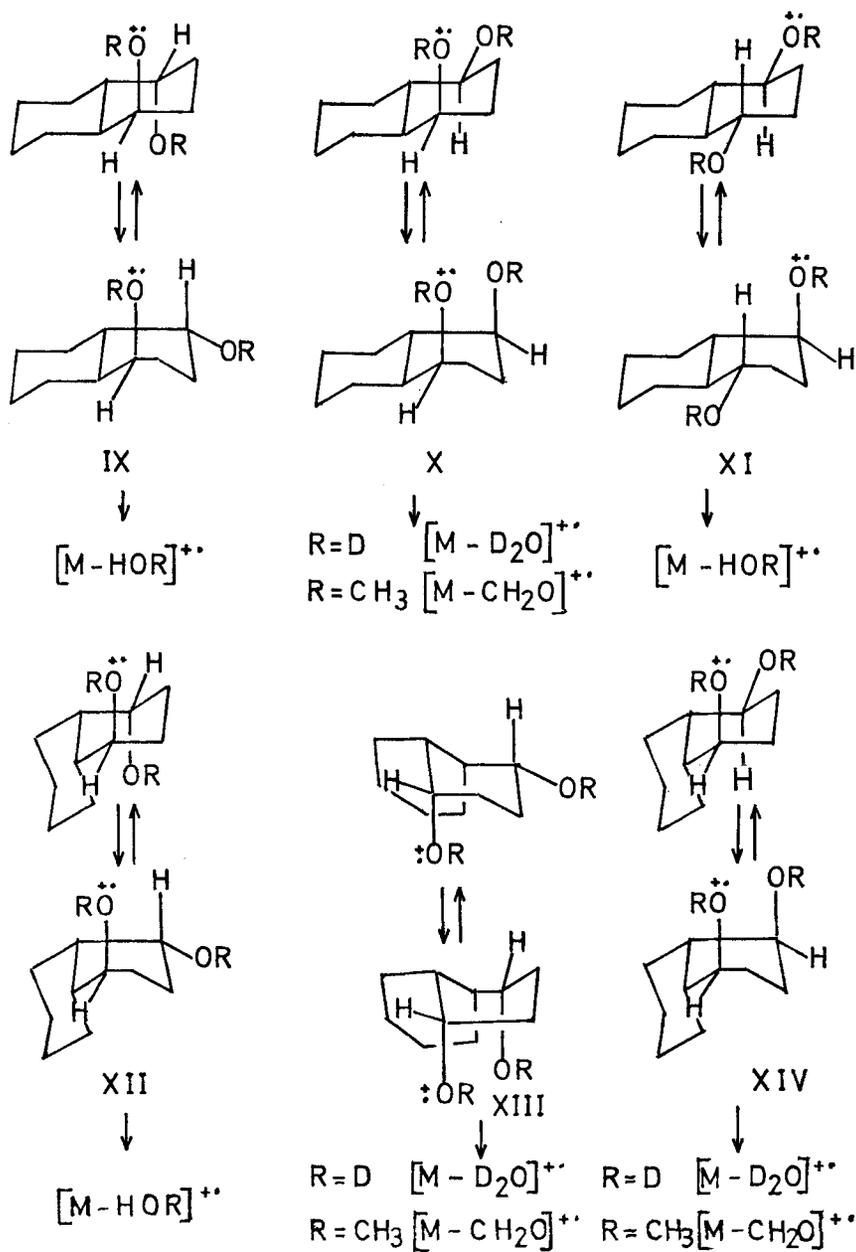
kann berechnet werden, daß *ca.* 80% der Ionen $[M - H_2O]^+$ im Massenspektrum von IX durch eine stereoselektive Eliminierung gebildet werden. Beim Cyclohexanol beträgt der Anteil der durch stereospezifische Eliminierungen gebildeten $[M - H_2O]^+$ -Ionen zum Vergleich *ca.* 60%,⁸ beim *trans*-Cyclohexan-1,4-diol *ca.* 75%* und beim *trans*-1,4-Dimethoxy-cyclohexan für die Ionen $[M - CH_3OH]^+$ etwa 62%.³

Die Molekül-Modelle (Schema 2) für die Stereoisomeren X, XIII und XIV zeigen, daß bei diesen Verbindungen wie beim *cis*-Cyclohexan-1,4-diol ein kurzer Abstand zwischen den beiden Hydroxygruppen erreicht werden kann. Bei einer Übertragung der Ergebnisse des *cis*-Cyclohexan-1,4-diols² auf die Decalin-1,4-diole wird daher erwartet, daß aus den Molekül-Ionen dieser Stereoisomeren H_2O bevorzugt durch eine Reaktion zwischen beiden Hydroxygruppen eliminiert wird. Wie die Werte der Tabelle 2 für die Abspaltung von D_2O aus den Molekül-Ionen der verschiedenen $O-d_2$ -Derivate zeigen, wird diese Erwartung voll bestätigt.

Die Massenspektren der Dimethyläther von IX bis XIV sind in Abb. 8 bis 13 aufgeführt. Zusätzlich wurden die Dimethyläther von XV bis XVII und die Bis-trideuteromethyläther der Decalin-1,4-diole untersucht.

Die massenspektrometrische Fragmentierung der 1,4-Dimethoxy-decaline erfolgt weitgehend analog zum Zerfall der entsprechenden Diole. So werden größere Peaks für die Ionen $[M - CH_3OH]^+$, $[M - 2CH_3OH]^+$ und $[C_8H_{10}]^+$ bei den m/e -Werten 166, 134 und 108 beobachtet. Die Peaks der entsprechend dem Schema 1 (mit OCH_3 statt OH) gebildeten Oxonium-Ionen bei m/e 125 und m/e 127 treten jedoch deutlicher hervor. Ebenso sind im unteren Massenbereich die Peaks der Methoxy-allyl-Ionen bei m/e 71 und der für cyclische Dimethoxyverbindungen typischen Dimethoxy-methyl-Umlagerungsionen⁹ bei m/e 75 gut erkennbar.

* Dieser Wert wurde in diesem Laboratorium bestimmt.



SCHEMA 2

 TABELLE 3. STEREOSPEZIFISCHE ELIMINIERUNGEN VON CH_3OH UND CH_2O AUS DEN MOLEKÜL-IONEN DER 1,4-DIMETHOXYDECALINE

	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)
$[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^{++}$ in $\% \Sigma_{39}$	51	26	59	39	18	30
$[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^{++}$ in $\% \Sigma_{39}$	2	8	2	2	6	12

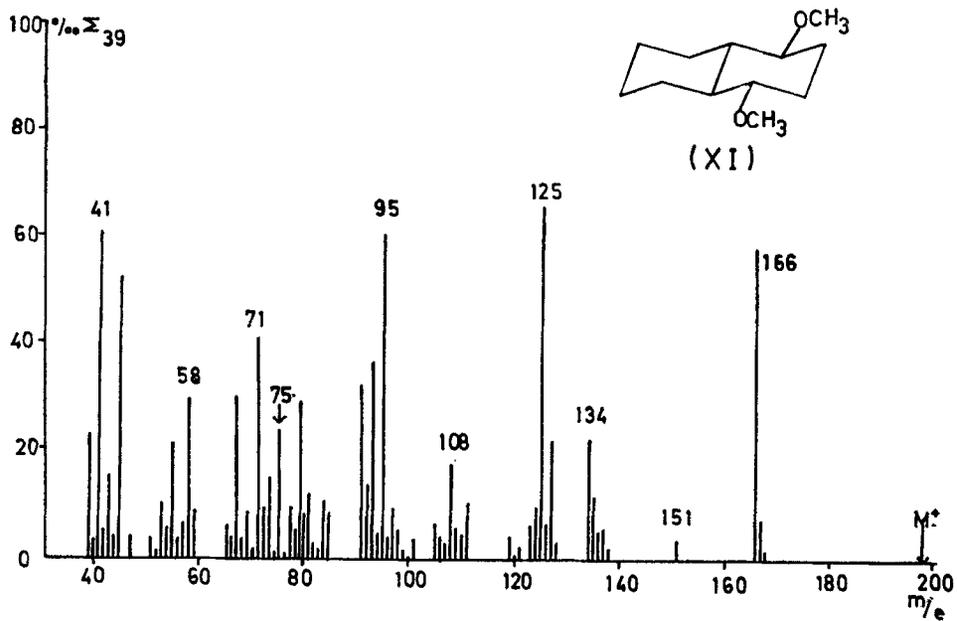


ABB. 8. Massenspektrum des Dimethyläthers von *trans*-1,4-Decalin (XI)

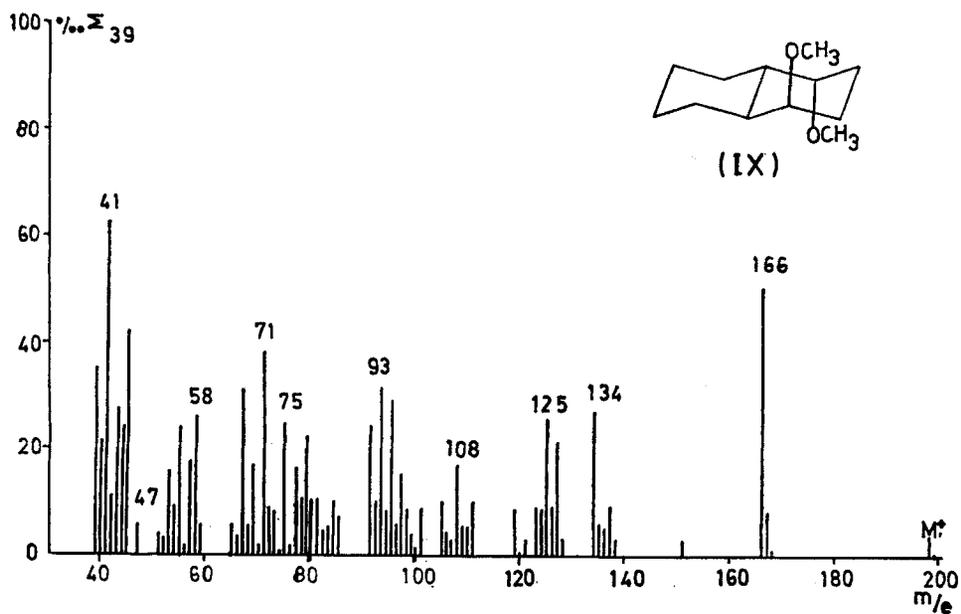


ABB. 9. Massenspektrum des Dimethyläthers von *trans*-Decalin-1,4-diol (IX)

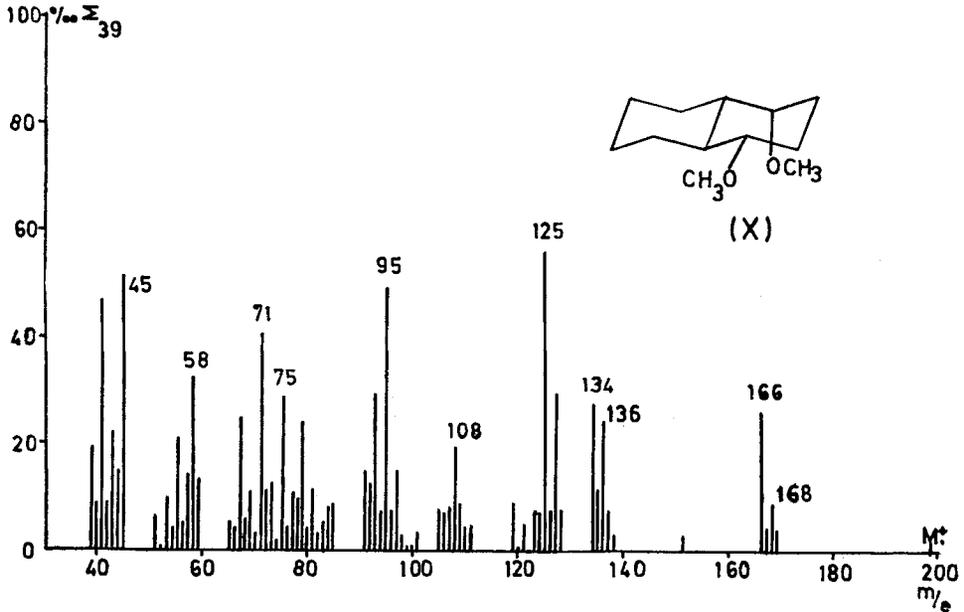


ABB. 10. Massenspektrum des Dimethyläthers von *trans*-Decalin-1,4-diol (X)

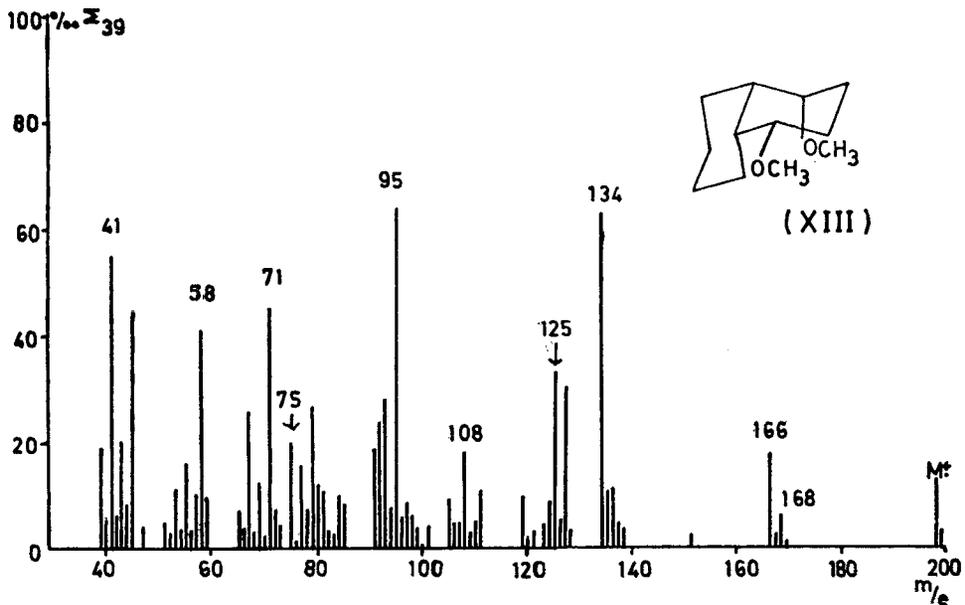


ABB. 11. Massenspektrum des Dimethyläthers von *cis*-Decalin-1,4 diol (XIII)

Die sterische Kontrolle der Eliminierungsreaktionen macht sich wie bei den freien Decalin-1,4-diolen in charakteristischen Unterschieden der $[M - CH_3OH]^+$ -Ionen bemerkbar (Tabelle 3). Auch bei den Dimethoxy-decalinen wird die Stereospezifität der Methanol-Abspaltung durch entsprechende Verschiebungen des Peaks m/e 166 in den Massenspektren der deuterierten Derivate bewiesen. Die Berechnung ergibt, daß im Massenspektrum des Dimethyläthers von XI ca. 51% der $[M - CH_3OH]^+$ -Ionen durch eine stereospezifische Eliminierung aus intakten Molekül-Ionen entstehen. Dies ist etwas weniger als beim *trans*-1,4-Dimethoxy-cyclohexan.³

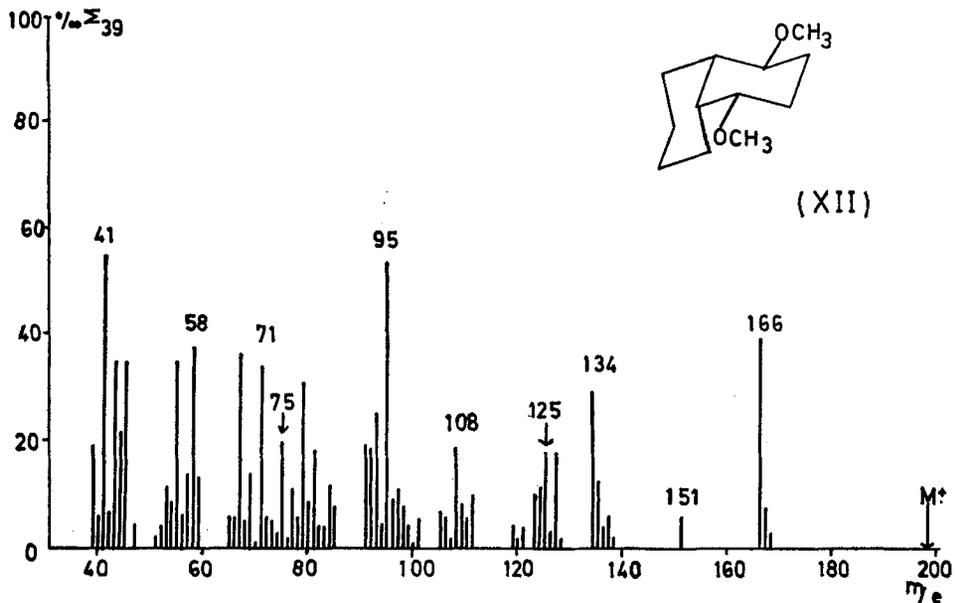


ABB. 12. Massenspektrum des Dimethyläthers von *cis*-Decalin-1,4-diol (XII)

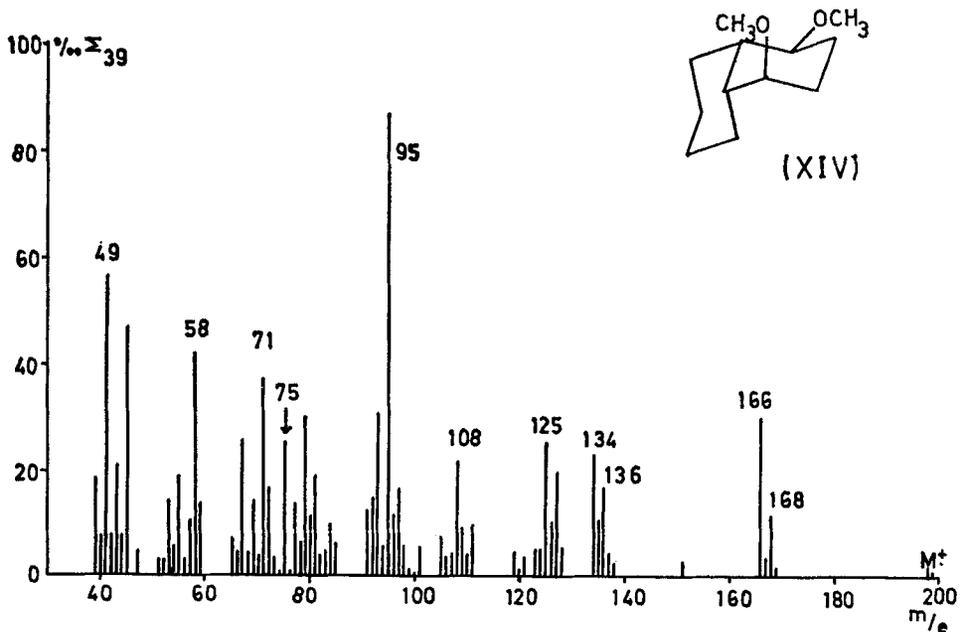


ABB. 13. Massenspektrum des Dimethyläthers von *cis*-Decalin-1,4-diol (XIV)

In den Massenspektren der Dimethyläther der Isomeren X, XII und XIV treten bei m/e 168 die Peaks von $[M - CH_2O]^+$ -Ionen auf, die typisch für die *cis*-1,4-Stellung zweier Methoxysubstituenten am Cyclohexanring sind.³ Auch in dieser Hinsicht treten daher bei den Eliminierungsreaktionen aus den Molekül-Ionen der 1,4-Dimethoxy-decaline die gleichen sterischen Effekte auf wie in den Massenspektren

von 1,4-Dimethoxy-cyclohexanen und -cycloheptanen. Dieser Befund ist bemerkenswert, weil zumindest bei den *trans*-Decalin-Derivaten ein ziemlich starres bicyclisches Ringgerüst vorliegt. Er ist im Hinblick auf eine massenspektrometrische Identifizierung von Stereoisomeren aus den Verbindungsklassen der Steroide und Terpene von erheblichem Interesse.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die *Massenspektren* der Decalin-2,3-diole und Decalin-1,4-diole wurden mit einem Massenspektrometer SM-1B der Varian MAT GmbH aufgenommen. Elektronenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur $120 \pm 20^\circ$, Proben temperatur 30 bis 50° . Die Massenspektren der Dimethoxy-2,3- und -1,4-decaline wurden mit einer g.c./m.s.-Kombination erhalten: Massenspektrometer CH-4 der Varian MAT GmbH, Elektronenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 150° , gaschromatographische Trennung auf 50 m Kapillarsäulen (Polypropylenglycol Ucon LB 500, Serva, Heidelberg). Genaue *Massenbestimmungen* wurden mit dem SM-1B-Massenspektrometer bei einem Auflösungsvermögen $> 12,000$ durchgeführt. Die gefundenen Ionenmassen stimmen auf ± 10 ppm mit den angegebenen Formeln überein.

Metastabile Übergänge wurden mit dem SM-1B-Massenspektrometer nach der Defokussierungstechnik untersucht.

Decalin-2,3-diole: Hydrierung von Naphthalin-2,3-diol mit Raney-Nickel in Methanol bei 170° und 150 atü H_2 liefert ein Gemisch der *cis*-Decalin-2,3-diole, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzol/Aceton 1:1) in *cis*-Decalin-2 α ,3 β -diol und ein 1:1-Gemisch von *cis*-Decalin-2 α ,3 α -diol und *cis*-Decalin-2 β ,3 β -diol aufgetrennt werden konnte. Die Darstellung weiterer Isomere erfolgte durch Raney-Nickel-Isomerisierungen und nach Literaturvorschriften.^{10,11}

Decalin-1,4-diole wurden entsprechend den Vorschriften von W. Hüchel und W. Kraus gewonnen.¹²

Trans-Decalin-2 β ,3 β -diol-2,3-d $_2$ (VII): Reduktion von *trans*-Decalin-2,3-dion¹³ mit $LiAlD_4$ und säulenchromatographische Trennung des Gemisches aus 2 β ,3 β -Diol und 2 α ,3 β -Diol. D-Gehalt (massenspektrometrisch) $\sim 97\%$ d_2 .

Trans-Decalin-2 β ,3 β -diol-1,1,4,4-d $_4$ (VIII): *trans*-Decalin-2,3-dion wurde in D_2O/DCI mehrmals einem H/D-Austausch unterworfen. Das rohe Decalin-2,3-dion-1,1,4,4- d_4 wurde mit $LiAlH_4$ reduziert und wie bei VII aufgearbeitet. D-Gehalt (massenspektrometrisch) 50% d_3 , 50% d_4 .

Trans-Decalin-1,4-diole-1,4-d $_2$ (XV und XVI): *trans*-Decalin-1,4-dion¹⁴ wird mit $LiAlD_4$ zu einem Isomerengemisch von XV und XVI reduziert. Wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzol/Aceton 1:1) liefert XV in einer Isomerenreinheit von $>90\%$ und XVI in einer Isomerenreinheit von etwa 75%. D-Gehalt (massenspektrometrisch) $\sim 95\%$ d_2 .

Trans-Decalin-1,4-diol-2,2,3,3,9,10-d $_6$ (XVII): *trans*-Decalin-1,4-dion wird in D_2O/DCI mehrfach einem H/D-Austausch unterworfen und das rohe Produkt mit $LiAlH_4$ reduziert. Aus dem Gemisch konnte XVII in 90%iger Isomerenreinheit durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzol/Aceton 1:1) abgetrennt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. VIII. Mitteilung: H.-F. Grützmaier und K.-H. Fechner, *Tetrahedron Letters* 2217 (1971).
2. C. G. MacDonald, J. S. Shannon und G. Sugowdz, *Tetrahedron Letters* 807 (1963).
3. H.-F. Grützmaier und J. Winkler, *Org. Mass. Spectrom.* 3, 1139 (1970).
4. H.-F. Grützmaier und K.-H. Fechner, *Tetrahedron* 27, 5011 (1971).
5. M. K. Strong und C. Djerassi, *Org. Mass. Spectrom.* 2, 631 (1969).
6. P. D. Bartlett und G. F. Woods, *J. Chem. Soc.* 2933 (1940).
7. H. Budzikiewicz, D. H. Williams und C. Djerassi, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day Inc, San Francisco, 1967, Seite 107/108.
8. M. M. Green, R. J. Cook, J. M. Schwab und R. B. Roy, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3076 (1970).
9. H.-F. Grützmaier und J. Winkler, *Org. Mass. Spectrom.* 3, 1117 (1970).
10. G. Rüdiger, Diplomarbeit, Hamburg, 1964.
11. E. Ali und L. N. Owen, *J. Org. Chem.* 2019 (1958).
12. W. Hüchel und W. Kraus, *Chem. Ber.* 92, 1158 (1959).
13. K. Ganapatki, *J. Indian Chem. Soc.* 15, 407 (1938).
14. P. A. Robins, *J. Chem. Soc. (London)* 415 (1958).