

89. Eiji Ochiai und Morio Ikehara : Polarisierung der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXIV.¹⁾ Über eine Umlagerung von Isochinolin-N-oxyl mittels Tosylchlorids.

(Pharm. Institut d. Mediz. Fakultät d. Universität Tokyo*)

Es wurde schon gezeigt, dass das Chinolin-N-oxyl beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid²⁾ oder beim Behandeln mit Tosylchlorid nach Schotten-Baumann in Carbstyryl übergeht.³⁾ Die zweite Reaktion verläuft mit mehr als 80%iger Ausbeute und ist zur Darstellung von Carbstyryl sehr geeignet. Nun haben wir einen analogen Versuch mit dem Isochinolin-N-oxyl durchgeführt und festgestellt, dass sich das letztere gegen Essigsäureanhydrid ganz analog wie beim Chinolin-N-oxyl verhält, während die Reaktion mit Tosylchlorid eine andere Umlagerung begleitet.

Isochinolin-N-oxyl gibt nämlich Isocarbstyryl mit ca. 60%iger Ausbeute, wenn man dasselbe mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Behandelt man jedoch dasselbe mit einer äquivalenten Menge Tosylchlorid nach Schotten-Baumann, so entsteht eine kristallinische Base, die beim Umkristallisieren aus Methanol Würfel vom Schmp. 92~93°(A) bildet. Die Mutterlauge der letzteren gibt beim Stehenlassen unter Zusatz von Aceton lange Nadeln vom Schmp. 184~185°(B). Die letzte Verbindung kann man noch besser in der Weise herstellen, wenn man das Isochinolin-N-oxyl mit ca. 2 molen Tosylchlorid in Chloroform erhitzt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine syrupöse Masse, die beim Behandeln mit wenig Methanol kristallinisch erstarrt. Durch Absaugen und Umkristallisieren der letzteren aus Methanol kann man die Verbindung B mit einer Ausbeute von ca. 70% erhalten. Aus ihrer Mutterlauge wurde Isocarbstyryl mit ca. 10%iger Ausbeute isoliert. Die Verbindung B geht in die Base A mit praktisch quantitativer Ausbeute über, wenn man ihre Suspension auf 10%iger Soda-Lösung bei Zimmertemperatur stark umschüttelt. Es wurde noch bemerkt, dass die Verbindung B beim Kochen mit Wasser in die Verbindung A übergeht.

Die Base A, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{13}O_3NS$ entspricht, ist eine tertiäre Base, wie aus der Bildung von Jodmethylat (Zers. Pkt. 151°) bzw. N-Oxyl (Schmp. 141~142°) ersichtlich ist, und geht bei der katalytischen Reduktion mit Pd-Kohle in Äthanol-Lösung in Isochinolin über. Ihre Konstitution wurde, wie unten bewiesen wird, als 4-Tosyloxyisochinolin festgestellt.

Diese Base ist gegen die saure Hydrolyse ziemlich beständig und bleibt beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure ganz unverändert. Erst durch längeres Erhitzen mit 38%iger Schwefelsäure auf 150~160° erhielt man eine Phenolbase vom Schmp. 223~224° als das Hauptprodukt und daneben Isocarbstyryl im Mengenverhältnis von ca. 5:1. Beim Erhitzen mit 20%iger Natronlauge entstanden die beiden Verbindungen in einem Verhältnis von 6:1. Bei Behandlung mit 10%iger äthanolischer Kali-Lösung entstand eine Zunahme der Isocarbstyryl-Menge, und die beiden Verbindungen wurden in einem Verhältnis von 1:2 verseift.

Die Phenolbase vom Schmp. 223~224° besitzt die Zusammensetzung C_9H_7ON , stimmt mit einem Monoxyisochinolin überein, und wurde durch den direkten Vergleich mit dem aus 4-Aminoisochinolin durch Diazostufe abgeleiteten 4-Oxyisochinolin identifiziert. Andererseits wurde 4-Oxyisochinolin in Pyridin-Lösung mit

* Hongo, Tokyo (落合英二, 池原森男).

1) CXIII. Mitteilung. E. Ochiai, K. Harasawa : Dieses Bulletin, 3, 369(1955).

2) E. Ochiai, K. Okamoto : J. Pharm. Soc. Japan, 68, 88(1948).

3) E. Ochiai, T. Yokokawa : *Ibid.*, 75, 213(1955).

Tosylchlorid behandelt und die entstandene Tosyloxybase mit der Base A identifiziert. Gleichzeitig haben wir N-Tosylisocarbostyryl durch Einwirkung von Tosylchlorid auf das Natriumsalz des Isocarbostyryls in Toluol hergestellt. Das entstandene isomere Produkt bildete Nadeln vom Schmp. 154~155° und ist nicht mehr basisch. Hiermit wurde es festgestellt, dass die Base A 4-Tosyloxyisochinolin ist und beim Verseifen derselben 4-Oxyisochinolin und Isocarbostyryl entstehen.

Die Verbindung B ist chlorhaltig und ihre Analysenzahlen stimmen mit dem Chlortosylat von A ($C_{23}H_{20}O_5NCIS_2$) beinahe überein. Bei der katalytischen Reduktion der letzteren mit Pd-Kohle in Äthanol-Lösung erhielt man *Py*-Tetrahydroisochinolin und *cis*-Dekahydroisochinolin, während 4-Tosyloxyisochinolin, wie schon erwähnt, bei analoger Reduktion Isochinolin gibt.

Ihr UV-Absorptionsspektrum zeigt, dass die Lagen der Absorptionsmaxima mit denen des 4-Tosyloxyisochinolin fast übereinstimmen (Fig. 1).

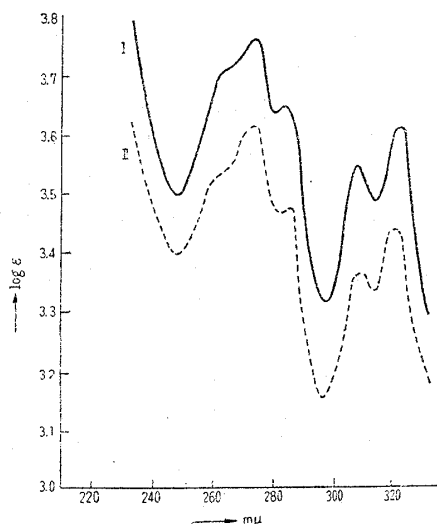
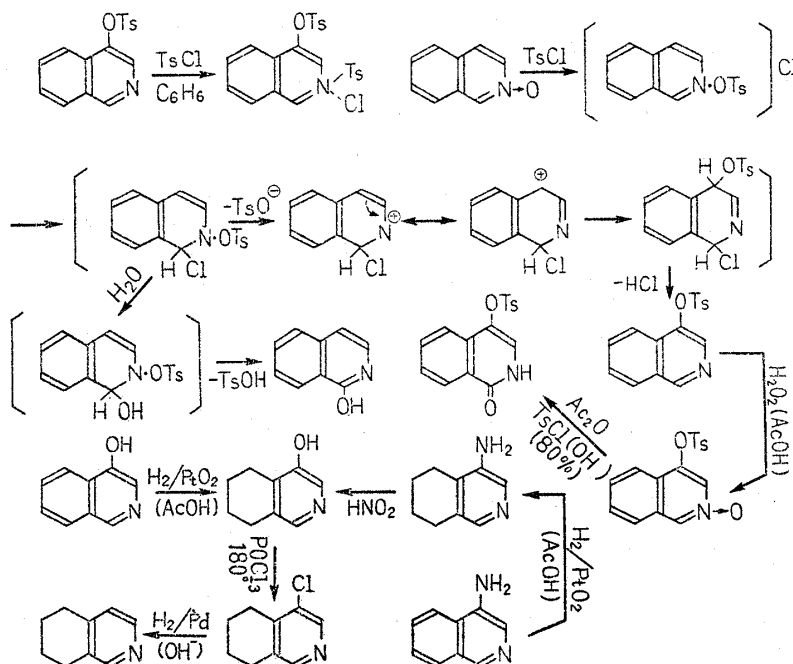


Fig. 1.

I : 4-Tosyloxyisochinolin
 II : Nadeln, Schmp. 184~185°
 $C_{16}H_{15}O_3NS \cdot C_7H_7O_2ClS$
 (Äthanol-Lösung)

Schliesslich wurde bestätigt, dass die Verbindung B in praktisch quantitativer Ausbeute entsteht, wenn man 4-Tosyloxyisochinolin mit einer äquivalenten Menge



Tosylchlorid in Benzol erhitzt. Die letztere stellt also das Chlortosylat des 4-Tosyloxyisochinolins dar.

Die Entstehung von 4-Tosyloxyisochinolin und Isocarbostyryl aus Isochinolin-N-oxyd ist sehr merkwürdig. Zur Erklärung dieser Tatsache schlagen wir eine anionotrope Umlagerung in den Zwischenstufen vor, wie in der Abbildung gezeigt wird. Die wirkliche Entstehung dieser Zwischestufen können wir leider noch nicht bestätigen.

Zur Versicherung dieser Annahme haben wir jedoch die Reaktion von Tosylchlorid auf 4-Tosyloxyisochinolin-N-oxyd weiter versucht, bei welchem keine Umlagerung im Sinne obiger Annahme möglich ist. Eine äquivalente Menge Tosylchlorid und 4-Tosyloxyisochinolin-N-oxyd wurden nämlich analogerweise in Chloroform-Lösung behandelt und ein isomeres nadelförmiges Kristalle vom Schmp. 205° in einer Ausbeute von ca. 80% erhalten. Das letztere ist mit 4-Tosyloxyisocarbostyryl identisch, welches durch Erhitzen von 4-Tosyloxyisochinolin-N-oxyd mit Essigsäureanhydrid hergestellt wurde.

4-Oxyisochinolin gibt bei der katalytischen Reduktion mit Platinoxid in Eisessig-Lösung 4-Oxy-Bz-tetrahydroisochinolin mit ca. 80%iger Ausbeute. Hierbei hat die Hydroxylgruppe auf der 4-Stellung des Isochinolin-Ringes die Hydrierung der Pyridin-Hälfte verhindert. Ein ähnliches Hindernis bei der Hydrierung haben wir schon bei der katalytischen Reduktion von 4-Aminoisochinolin nachgewiesen.⁴⁾

Diese Arbeit wurde Unterstützung des Unterrichtsministeriums zur Förderung der Naturwissenschaften durchgeführt. Die Japan Tar Industry Association, Tokyo, war so freundlich, uns das Ausgangsmaterial dieses Versuches in grosser Menge zur Verfügung zu stellen, wofür wir den besten Dank aussprechen.

Experimental

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isochinolin-N-oxyd—0.5 g N-Oxyd wurden mit 10 ccm Ac₂O unter Rückfluss 6 Stunden lang erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen, Soda-alkalisch gemacht und mit CHCl₃ ausgezogen. Der CHCl₃-Auszug gab beim Umkristallisieren aus Aceton 0.5 g sandartige Kristalle vom Schmp. 207°. Eine Mischprobe mit Isocarbostyryl zeigte keine Depression.

4-Oxyisochinolin—1 g 4-Aminoisochinolin wurde in einer Lösung von 15 ccm konz. HCl und 30 ccm H₂O gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.5 g NaNO₂ in 10 ccm H₂O diazotiert. Diese Lösung wurde auf der siedenden Lösung von 4.5 g konz. H₂SO₄ und 1.2 g Harnstoff in 30 ccm H₂O eingetropft und noch eine Stunde im Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung wurde Soda-alkalisch gemacht, mit CHCl₃ ausgezogen und der CHCl₃-Auszug aus EtOH umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 223~224°. Die Ausbeute: 0.7 g. Pikrat: Zers. Pkt. 238°. Die beiden Daten stimmen mit der Beschreibung von 4-Oxyisochinolin überein.⁵⁾

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isochinolin-N-oxyd—i) 1 g Isochinolin-N-oxyd-Hydrat (Schmp. 58~60°) wurde in 30 ccm CHCl₃ gelöst, mit H₂O-freiem Na₂SO₄ getrocknet und auf ca. 20 ccm eingengt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 1.4 g Tosylchlorid versetzt, wobei es sich unter Wärmeentwicklung auflöste. Hierauf wurde unter kräftigem Umrühren 20 ccm 10%ige Soda-Lösung eingetropft und über Nacht stehen gelassen. Die CHCl₃-Schicht wurde aufgenommen und nach dem Trocknen mit H₂O-freiem Na₂SO₄ das Lösungsmittel abdestilliert. Der syropöse Rückstand, welcher sich bald kristallinisch erstarrte, wurde aus MeOH umkristallisiert und 0.9 g Würfeln vom Schmp. 92~93° (A) erhalten. Sie sind halogenfrei.

C₁₆H₁₃O₃NS—Ber.: C, 64.4; H, 4.4; N, 4.9. Gef.: C, 64.19; H, 4.71; N, 5.06.

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 180°.

Chlorhydrat: Nadeln vom Schmp. 139~140°. C₁₆H₁₃O₃NS·HCl·H₂O—Ber.: C, 54.3; H, 4.5; N, 4.0. Gef.: C, 54.10; H, 4.64; N, 3.46.

Jodmethylat: Gelbe sandartiges Kristalle vom Zers. Pkt. 151°. C₁₆H₁₃O₃NS·CH₃J·½H₂O—Ber.: C, 45.5; H, 3.8; N, 3.1. Gef.: C, 45.39; H, 3.96; N, 3.11.

N-Oxyd: Kurze Prismen aus Aceton, Schmp. 141~142°. C₁₆H₁₃O₄NS—Ber.: C, 61.0; H, 4.2; N, 4.5. Gef.: C, 61.23; H, 4.14; N, 4.75.

4) Ochiai, Ikehara: Dieses Bulletin, 2, 72(1954).

5) Gilman, Grainer: J. Am. Chem. Soc., 60, 1946(1947).

Die Mutterlauge von (A) wurde unter Zusatz von Aceton stehengelassen, wobei lange Nadeln vom Schmp. 184~185° (B) sich ausschieden. Sie sind halogenhaltig. $C_{23}H_{20}O_6NCIS_2$ —Ber.: C, 56.4; H, 4.1; N, 2.9; S, 13.1. Gef.: C, 57.82; H, 4.47; N, 2.99; S, 12.56.

ii) 1 g Isochinolin-N-oxyd-Hydrat wurde in 30 ccm $CHCl_3$ gelöst und analoger Weise wie bei (i) getrocknet. Hierauf wurden 2.48 g Tosylchlorid zugesetzt und unter Rückfluss eine halbe Stunde erhitzt und das Lösungsmittel abgedampft. Der syrupöse Rückstand wurde mit wenigem MeOH behandelt, wobei er sich in kristallinisch erstarrte. Er wurde abgesaugt und aus MeOH umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 184~185°. Die Ausbeute: 2.3 g. Eine Mischprobe mit (B) in (i) schmolz bei 184~185°.

Die Mutterlauge wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Die Lauge-Schicht wurde mit CO_2 gesättigt und mit $CHCl_3$ ausgezogen. Der $CHCl_3$ -Extrakt gab beim Umkristallisieren aus Aceton 0.1 g. Isocarbostyryl vom Schmp. 207°. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 den Äther abdestilliert, der Rückstand aus MeOH umkristallisiert und 0.1 g Würfeln vom Schmp. 92~93° erhalten, die mit (A) in (i) identisch sind. Die Mutterlauge der letzteren wurde zur Trockne verdampft, mit Äther gewaschen und der unlösliche Teil als Pikrat gereinigt. Hiermit wurden 50 mg Pikrat des Isochinolin-N-oxides regeneriert.

Katalytische Reduktion des Kristalls vom Schmp. 92~93°—0.5 g Probe wurden in 10 ccm EtOH gelöst und mit Pd-C (aus 0.1 g Kohle und 5 ccm 1%iger $PdCl_2$ -Lösung bereitet) katalytisch reduziert. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Absaugen des Katalysators und Abdestillieren vom EtOH mit ein wenig 10%iger Soda-Lösung behandelt und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde nach dem Trocknen mit K_2CO_3 den Äther abdestilliert und der ölige Rückstand in Pikrat übergeführt. Nadeln aus EtOH, Schmp. 218~220°. Eine Mischprobe mit dem Pikrat des Isochinolins zeigte keine Depression.

Verseifung des Kristalls vom Schmp. 92~93°—i) 1.5 g Probe wurden in 30 ccm 38%iger H_2SO_4 gelöst und 8 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit H_2O verdünnt, Soda-alkalisch gemacht und die ausgeschiedenen Kristalle aus Aceton umkristallisiert. Kurze Nadeln vom Schmp. 223~224°. Die Ausbeute: 0.5 g.

C_9H_7ON —Ber.: C, 74.4; H, 4.9; N, 9.6. Gef.: C, 74.83; H, 4.87; N, 9.86.

Pikrat: Nadeln, Zers. Pkt. 238°.

Eine Mischprobe der freien Base bzw. ihres Pikrates mit dem entsprechenden Präparat von 4-Oxyisochinolin zeigte keine Depression.

Die Soda-alkalische Mutterlauge wurde mit $CHCl_3$ ausgezogen und der $CHCl_3$ -Auszug aus Aceton umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 207°. Die Ausbeute: 0.1 g. Eine Mischprobe mit Isocarbostyryl schmolz bei 207°.

ii) 1 g Probe wurde mit 10 ccm 20%iger Natronlauge 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit CO_2 gesättigt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert. 0.3 g 4-Oxyisochinolin vom Schmp. 223~224°. Das Filtrat des rohen 4-Oxyisochinolins wurde mit $CHCl_3$ ausgezogen und bei analoger Aufarbeitung 50 mg Isocarbostyryl erhalten.

iii) 1 g Probe wurde in 10 ccm 10%iger äthanolischer Kali-Lösung gelöst und 3.5 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde vom EtOH befreit und mit CO_2 gesättigt. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und das Filtrat mit $CHCl_3$ ausgezogen. Der kristallinische Teil gab beim Umkristallisieren aus EtOH 0.1 g 4-Oxyisochinolin. Die $CHCl_3$ -Lösung gab bei analoger Aufarbeitung 0.2 g Isocarbostyryl.

Katalytische Reduktion des Kristalls vom Schmp. 184~185°—0.5 g Probe wurden in 20 ccm EtOH gelöst und mit Pd-C (aus 0.1 g Kohle und 5 ccm 5%iger $PdCl_2$ -Lösung bereitet) katalytisch hydriert. Nach ca. 1 Stunde ist die Reduktion mit der H_2 -Aufnahme von ca. 35 ccm fast beendet. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand unter Zusatz von Soda-Lösung mit Äther ausgezogen. Die Äther-Lösung gab nach dem Trocknen mit K_2CO_3 und Abdestillieren des Lösungsmittels 0.2 g ölige Base, die als Pikrat gereinigt wurde. Beim Umkristallisieren des Pikrates aus EtOH schied sich zuerst Prismen vom Schmp. 198° aus, welche mit dem Pikrat von *Py*-Tetrahydroisochinolin identifiziert wurden. Von der Mutterlauge wurden Nadeln vom Schmp. 140° erhalten, die mit dem Pikrat von *cis*-Dekahydroisochinolin identisch sind.

Einwirkung von Tosylchlorid auf 4-Oxyisochinolin—i) 0.7 g 4-Oxyisochinolin und 0.9 g Tosylchlorid wurden in 5 ccm Pyridin gelöst, 3 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt und dann unter vermindertem Druck das Lösungsmittel abdestilliert. Der kristallinische Rückstand gab beim Umkristallisieren aus MeOH Würfeln vom Schmp. 92~93°, die mit den oben beschriebenen Kristall vom Schmp. 92~93° identifiziert wurden.

ii) 0.36 g 4-Oxyisochinolin und 0.96 g Tosylchlorid wurden in 15 ccm $CHCl_3$ gelöst und unter Rückfluss 30 Minuten lang erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle, die abgesaugt und aus

EtOH umkristallisiert wurden. Prismen vom Schmp. 202~203°. Die Ausbeute betrug 40 mg. Sie sind chlorhaltig, zeigen eine rotbraune Färbung mit FeCl_3 und beim Behandeln mit Soda-Lösung wurde 4-Oxyisochinolin regeneriert, in Übereinstimmung mit 4-Oxyisochinolin-Chlortosylat.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NClS}$ —Ber.: C, 57.4; H, 4.2. Gef.: C, 57.45; H, 4.88.

Das Filtrat obiger Kristalle wurde abgedampft, der Rückstand mit wenigem MeOH behandelt und die dabei kristallinisch sich erstarrte Masse aus MeOH umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 184~185°. Die Ausbeute: 0.8 g. Eine Mischprobe mit dem oben beschriebene Kristall vom Schmp. 184~185° zeigte keine Depression.

Einwirkung von Tosylchlorid auf Tosyloxyisochinolin—1.49 g 4-Tosyloxyisochinolin und 0.95 g Tosylchlorid wurden auf 30 ccm Benzol zugesetzt und unter Rückfluss 30 Minuten lang auf 70° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und der Rückstand mit wenigem MeOH behandelt. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle gaben beim Umkristallisieren aus MeOH 2.1 g Nadeln vom Schmp. 184~185°, die mit dem oben beschriebenen Kristall vom Schmp. 184~185° identifiziert wurden.

N-Tosylisocarbostyryl—0.3 g Natriumsalz von Isocarbostyryl und 0.4 g Tosylchlorid wurden in 10 ccm Toluol zugesetzt und 8 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedene Kristalle abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck abgedampft und der kristallinische Rückstand aus EtOH umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 154~155°. Sie lösen sich in verd. HCl nicht mehr auf.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$ —Ber.: C, 64.4; H, 4.4; N, 4.9. Gef.: C, 65.28; H, 4.38; N, 4.68.

Einwirkung von Tosylchlorid auf 4-Tosyloxyisochinolin-N-oxyd—0.5 g N-Oxyd und 0.35 g Tosylchlorid wurden in 10 ccm CHCl_3 gelöst, 3 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, mit 10%iger Soda-Lösung zugesetzt und noch 2 Stunden lang erhitzt. Die CHCl_3 -Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der kristallinische Rückstand gab beim Umkristallisieren aus Aceton 0.4 g Nadelchen vom Schmp. 205°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ —Ber.: C, 61.0; H, 4.2; N, 4.5. Gef.: C, 60.46; H, 4.46; N, 4.12.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 4-Tosyloxyisochinolin-N-oxyd—0.5 g N-Oxyd wurden in 5 ccm Ac_2O gelöst und 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit H_2O zersetzt, Soda-alkalisch gemacht und mit CHCl_3 ausgezogen. Der CHCl_3 -Auszug gab beim Umkristallisieren aus MeOH-Aceton 0.2 g Nadelchen vom Schmp. 203~204°. Eine Mischprobe mit dem oben erhaltenen Kristall vom Schmp. 205° schmolz bei 204~205°.

Katalytische Reduktion von 4-Oxyisochinolin—0.5 g 4-Oxyisochinolin wurden in 10 ccm AcOH gelöst und unter Zusatz von 0.5 g PtO_2 bei 20~25° unter H_2 umgeschüttelt. Nach ca. 1 Stunde ging die Reaktion mit ca. 130 ccm H_2 -Aufnahme ganz langsam vor sich. Hiermit wurde die Reduktion unterbrochen, der Katalysator abfiltriert, nach dem Verdünnen mit H_2O Soda-alkalisch gemacht und mit CHCl_3 ausgezogen. Der CHCl_3 -Auszug gab beim Umkristallisieren aus EtOH 0.4 g schuppenartige Kristalle vom Schmp. 192~193°. Eine Mischprobe mit 4-Oxy-Bz-tetrahydroisochinolin schmolz bei 192~193°.

Zusammenfassung

Isoschinolin-N-oxyd (I) geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Isocarbostyryl (II) über. Die Reaktion von (I) mit Tosylchlorid begleitet eine andere Umlagerung. (I) gibt beim Erhitzen mit Tosylchlorid in Chloroform eine syrupöse Masse, die sich beim Behandeln mit wenig Methanol kristallinisch erstarrt. Sie bildet beim Umkristallisieren aus Methanol Nadeln vom Schmp. 184~185° (III), deren Analysenzahlen mit $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{ClS}$ übereinstimmen. Aus ihrer Mutterlauge wurde (II) isoliert. (III) entsteht dabei in überwiegender Menge. (III) wandelt sich beim Behandeln mit verd. Soda-Lösung in Würfeln vom Schmp. 92~93° um, von der Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$ (IV), welche als 4-Tosyloxyisochinolin identifiziert wurden. (III) entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn man (IV) mit Tosylchlorid in chloroform erhitzt. Für die Entstehung von (IV) bzw. (II) aus (I) schlagen die Verfasser eine anionotrope Umlagerung vor. (IV) gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (38%) oder mit Natronlauge (20%) 4-Oxyisochinolin (V) neben einer kleinen Menge von (II). (V) gibt bei der katalytischen Reduktion mit Platinoxid in Eisessig-Lösung 4-Oxy-Bz-tetrahydroisochinolin mit ca. 75%iger Ausbeute.

(Eingegangen am 13. September, 1955)