

2. 0.9 g *Tetrahydrothiophen* und 1.2 g *Dibromessigester* wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen begann die Ausscheidung von Kristallen, die abgetrennt und aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. 162–163°, Ausb. 1.4 g (55 % d. Th.).

$C_{12}H_{22}O_2Br_2S_2 \cdot 2C_2H_5OH$ (514.5) Ber. C 37.36 H 6.66 Br 31.07 S 12.47
Gef. C 37.82 H 6.44 Br 30.90 S 12.24

WALTER HÜCKEL und GERHARD GRANER

Reduktionen in flüssigem Ammoniak, XI¹⁾

ISOCHINOLIN

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. April 1957)

Isochinolin gibt mit Natrium und flüssigem Ammoniak und nachfolgender Zersetzung der metallorganischen Verbindung primär 1.2-Dihydro-isochinolin. Dieses kann in Enamin-Ketimid-Tautomerie auch als 1.4-Dihydro-isochinolin reagieren, indem es zwei stereoisomere Trimere davon, die *symm.* Hexahydro-triazin-Abkömmlinge sind, bildet.

Für die Reduktion des Isochinolins durch Natrium in flüssigem Ammoniak waren von vornherein Unterschiede gegenüber den anderen, bisher untersuchten kondensierten bicyclischen Ringsystemen vom Naphthalintypus zu erwarten. Beim Naphthalin besitzen die Stellungen 1 und 4 die größte Elektronenaffinität; beim Chinolin erscheint zunächst wenigstens die durch den Stickstoff eingenommene Stellung 1 bevorzugt geeignet für eine Elektronenaufnahme, während der Ort für die Aufnahme des zweiten Elektrones, ob in 2 oder 4, bisher von der Theorie nicht mit Sicherheit anzugeben ist. Im Isochinolin ist nun die Stellung 2, die der Stickstoff besetzt, als die für die Aufnahme des ersten Elektrons geeignetste anzusehen. Deshalb ist hier eine primäre 1.4-Addition, die beim Chinolin grundsätzlich möglich ist (wenn sie auch nicht erfolgt¹⁾), unwahrscheinlich. Ein 1.4-Dihydro-isochinolin sollte also erst sekundär aus einer primär gebildeten 1.2-Dinatriumverbindung durch Bindungs- und Ladungsverschiebung bzw. durch prototrope Umlagerung im Hydrolyseprodukt entstehen, falls nicht unerwarteterweise dem Stickstoff im Isochinolin die vermutete Elektronenaffinität fehlen würde. In diesem Falle müßte auch mit einer primären 3.4-Addition gerechnet werden. Erfolgt aber die Aufnahme des ersten Elektrons am Stickstoff, so ist für den Eintritt des zweiten die Stellung 1 der gegebene Ort, da beim Eintritt in 3 das aromatische System des zweiten Ringes aufgehoben werden müßte. Als primäres Produkt der Reaktion mit 2 Atomen Natrium bei nachfolgender Zersetzung der metallorganischen Verbindung ist also das bislang noch unbekannte 1.2-Dihydro-isochinolin (I) zu erwarten.

¹⁾ X. Mitteil.: W. HÜCKEL und L. HAGEDORN, Chem. Ber. 90, 752 [1957].

Derivate des 1.2-Dihydro-isochinolins sind vereinzelt teils beschrieben²⁾, teils mit gutem Grund als labile Zwischenprodukte bei Reaktionen angenommen worden³⁾. Sie erscheinen danach als sehr instabile Verbindungen, die sauerstoffempfindlich, starke Reduktionsmittel sind und sich im Licht und bei höherer Temperatur verändern; auch von einer Verharzung bei Säurezusatz ist die Rede⁴⁾. Damit unterscheiden sie sich von den besser bekannten Derivaten des 3.4-Dihydro-isochinolins, deren Stammsubstanz auch bekannt geworden ist⁵⁾.

Bei der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak mußte demnach in Stickstoffatmosphäre gearbeitet und bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes stark saure Reaktion vermieden werden.

Das unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln isolierte Reaktionsprodukt, das bei der Zersetzung der metallorganischen Verbindung entsteht, ist zunächst ölig, neigt aber außerordentlich stark zur Polymerisation, die zu einer in der Kälte spröden, in der Wärme plastischen Masse führt; danach kann also jedenfalls kein 3.4-Dihydro-isochinolin vorliegen. Für ein 1.2-Dihydro-isochinolin, ein substituiertes Vinylamin, in welchem die Lage der Doppelbindung dieselbe ist wie im Styrol, ist aber in Analogie zu diesem eine starke Neigung zur Polymerisation durchaus verständlich. Außerdem unterliegt das Reaktionsprodukt auch noch anderen Veränderungen, die sich beim Aufbewahren bei -20° zu erkennen geben. Die Hochvakuumdestillation, die beim frischen Reaktionsprodukt fast nur Polymerisat nebst geringen Mengen von Isochinolin ergibt, liefert dann neben diesem ein ungefähr äquimolekulares Gemisch von Isochinolin und 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin, letzteres allerdings nur dann, wenn jeder Zutritt von Luft vermieden worden war. Das Tetrahydro-isochinolin muß also durch Disproportionierung aus dem primären Reaktionsprodukt entstanden sein.

Eine solche Disproportionierung dürfte, da sie so außerordentlich leicht erfolgt, wohl auch bei der Reduktion von Isochinolin durch Natrium und Alkohol⁶⁾ zur Bildung von Tetrahydro-isochinolin führen, das in guter Ausbeute entsteht, ohne daß ein Dihydro-isochinolin als Zwischenprodukt gefaßt werden kann. Dann würde hier die Tetrahydroverbindung — jedenfalls überwiegend — auf anderem Wege gebildet werden als das 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin, das über die isolierbaren Zwischenstufen des Δ^2 - und Δ^1 -Dihydro-naphthalins entsteht.

Freilich ist auch eine Weiterhydrierung des isolierten Reaktionsproduktes zum Tetrahydro-isochinolin in guter Ausbeute möglich, indem man es, wieder unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff, zu einer Lösung von 2 Atomen Natrium in flüssigem Ammoniak gibt und die entstehende tiefrote, metallorganische Verbindung durch Ammoniumchlorid zersetzt. Schlechter sind die Ausbeuten, wenn man unmittelbar nach Zersetzung der Dinatriumverbindung des Isochinolins durch Ammo-

2) H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. chim. Acta* **32**, 960 [1949].

3) K. ZIEGLER und H. ZEISER, *Liebigs Ann. Chem.* **485**, 174 [1931].

4) Ob die von M. FREUND und G. BODE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 1750 [1909], beschrieben und als 1.2-Dihydro-isochinolin-Derivate angesprochenen Verbindungen wirklich alle solche sind, ist zweifelhaft. Vgl. S. 2019. Sicherer dürfte die Konstitution des 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolins sein, das A. REISSERT, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **38**, 3427—3428 [1905], beschreibt: J. J. PADBURY und H. G. LINDWALL, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1268 [1945]. Für das 2-Methyl-1-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin von FREUND und BODE ist diese Konstitution durch P. R. BROCK und P. KARRER sichergestellt worden (*Helv. chim. Acta* **40**, 260 [1957]).

5) E. SPÄTH, F. BERGER und W. KUNTARA, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 134 [1931].

6) E. BAMBERGER und W. DIECKMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **26**, 1206 [1893].

niumchlorid nochmals 2 Atome Natrium zugibt. Diese werden erneut addiert, aber das anwesende Natriumchlorid hemmt die von der Oberfläche des Metalls ausgehende Reaktion. Die in jedem Falle aber einsetzende Bildung einer metallorganischen Verbindung, die bei der Zersetzung 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin liefert, beweist jedoch die Anwesenheit einer hydrierbaren, also zum Benzolring konjugierten Doppelbindung und damit die Konstitution des Reaktionsproduktes als *1.2-Dihydro-isochinolin*.

Einen weiteren Beweis liefert das Ergebnis der Methylierung der aus Isochinolin und Natrium gebildeten roten metallorganischen Verbindung mit Methylbromid in flüssigem Ammoniak; sie ist möglich, weil Methylbromid und flüssiges Ammoniak bei -60° nur sehr langsam miteinander reagieren⁷⁾. Mit einem Mol. Methylbromid entsteht ein Stoff, der sich genau so verhält wie das von H. SCHMID und P. KARRER²⁾ beschriebene 2-(*N*)-Methyl-1.2-dihydro-isochinolin, das nach der von ihnen gegebenen Vorschrift aus dem *N*-Methyl-isochinoliniumjodid mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt wurde. Beide Präparate zeigen starkes Reduktionsvermögen, blaue Fluoreszenz im UV und ein Absorptionsmaximum bei $235\text{ m}\mu$; wegen der außerordentlich leichten Veränderlichkeit der Substanz war die Höhe des Absorptionsmaximums nur größenordnungsmäßig zu bestimmen; sie lag für beide Präparate bei $\epsilon \sim 10000$. Eine kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts war wegen der raschen Veränderung der Lösung, die sich in einer Rotfärbung zu erkennen gab, nicht möglich. Dagegen gelang eine solche bei dem etwas beständigeren Dimethylderivat, das mit 2 Moll. Methylbromid entsteht; sie weist auf eine monomere Verbindung. Die Herstellung eines Salzes mit Gold- oder Platinchlorwasserstoffsäure gelang in keinem Falle, da diese sofort zu Metall reduziert werden. Deswegen muß es mehr als zweifelhaft erscheinen, ob FREUND und BODE⁴⁾ das 1.2-Dimethyl-dihydro-isochinolin in Händen gehabt haben, da sie ein Salz mit Platinchlorwasserstoffsäure beschreiben.

Das 1.2-Dihydro-isochinolin erleidet nun aber auch Veränderungen, welche mit seiner Formel I nicht übereinstimmen. In Methanol als Lösungsmittel polymerisiert es nicht zu glasigen Hochpolymeren, sondern es trimerisiert nur zu zwei Trimeren mit den wohldefinierten Schmelzpunkten von 137° und 187° , die als α - und β -Trimeres unterschieden werden sollen. Welches von beiden gebildet wird, hängt in vorläufig noch unkontrollierbarer Weise von den Versuchsbedingungen ab. Diese Trimerisierung erinnert an diejenige des α -Piperideins⁸⁾, das ebenfalls zwei isomere Trimeres unter im einzelnen nicht genau festliegenden Bedingungen bildet. Die Struktur des α -Piperideins als einer innermolekularen Schiffschen Base entspricht aber nicht dem 1.2-, sondern dem 1.4-Dihydro-isochinolin. Theoretisch denkbar ist eine Trimerisierung bei beiden Dihydro-isochinolin. Doch besteht ein Unterschied darin, daß bei der 1.2-Dihydroverbindung an der Zusammenlagerung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-, bei der 1.4-Dihydroverbindung eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung beteiligt ist. Deshalb sollte ein aus dem 1.2-Dihydro-isochinolin entstandenes Trimeres noch wasserstofftragenden Stickstoff besitzen. — Es ist freilich auch eine Formel für trimeres 1.2-Dihydro-isochinolin denkbar, bei der dieser fehlt; diese enthält dann aber eine reaktionsfähige Doppelbindung. Bei dem aus 1.4-Dihydro-isochinolin hervor-

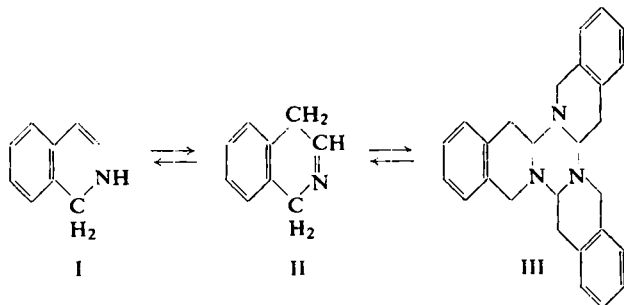
7) W. HÜCKEL und R. SCHWEN, Chem. Ber. **89**, 482 [1956].

8) C. SCHÖPF und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **559**, 1 [1948].

gehenden Hexahydro-triazin-Derivat fehlen diese Merkmale. Die beiden isomeren Trimerisierungsprodukte tragen nun keinen Wasserstoff am Stickstoff, denn sie reagieren bei einer Zerewitinoff-Bestimmung negativ und sind auch nicht acetylier- oder benzoyleierbar; ferner ist in ihnen keine reaktionsfähige Doppelbindung nachzuweisen. Infolgedessen muß es sich bei ihnen wie bei den zwei trimeren Δ^1 -Piperideinen um stereoisomere symmetrische Hexahydro-triazin-Derivate handeln; wie die von CH. GRUNDMANN und Mitarbeitern⁹⁾ beschriebenen *s*-Triazinderivate sind diese Hexahydro-triazin-Abkömmlinge in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und erleiden in vielen Lösungsmitteln Veränderungen.

Solche Veränderungen geben sich bei den Molekulargewichtsbestimmungen zu erkennen. In Camphen, Benzol und Eisessig besitzen die Verbindungen vom Schmp. 137° und 187° das dreifache Molekulargewicht $(C_9H_9N)_3$, in Campher und Campheñilon dagegen das einfache, C_9H_9N . In den Lösungsmitteln mit Ketoncharakter reagiert das Trimere unter Depolymerisation, wohl indem das 1.4-Dihydro-isochinolin mit der Ketogruppe reagiert.

Führt man eine katalytische Hydrierung in Eisessig mit Platinoxid nach ADAMS ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durch, so werden wechselnde Mengen Wasserstoff aufgenommen, und man erhält nach dem Alkalisichmachen ein im Gegensatz zum Trimeren in Äther lösliches Produkt, das nach dem Abdampfen des Äthers als braunes, teilweise verharzendes Öl erscheint. Arbeitet man jedoch genau bei 23–24° und bricht die Hydrierung nach der Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff ab, so erhält man quantitativ 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin, charakterisiert und bestimmt als mit Schwefelkohlenstoff gebildetes Dithiocarbaminat vom Schmp. 174°. Die beiden Isomeren vom Schmp. 137° und 187° verhalten sich dabei völlig gleich; es muß sich



also um Stereoisomere handeln. Alle anderen denkbaren Trimeren aus 1.2-Dihydro- oder aus 1.2- + 1.4-Dihydro-isochinolin könnten nicht 3 Moll. Tetrahydro-isochinolin liefern. Den Trimeren muß also die Struktur III zukommen. Das primär gebildete 1.2-Dihydro-isochinolin (I) zeigt also *Enamin-Ketimid-Tautomerie* zum 1.4-Dihydro-isochinolin (II), welches, als Monomeres unbeständig, sich zum symmetrischen Hexahydro-triazin-Derivat, einem trimeren Aldehydammoniak, trimerisiert und als solches stabilisiert erscheint.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 632, 1948, 5646 [1954]; 77, 44, 6559 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Reduktion von Isochinolin

1. *Mit 2 Atomen Natrium:* In 400 ccm flüss. Ammoniak werden bei -70° 4.6 g Natrium gelöst; darauf wird das Reaktionsgefäß kurz evakuiert. Nun werden 12.9 g Isochinolin, gelöst in 50 ccm wasserfreiem Äther, tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort grün. Unter langsamem Durchleiten von sauerstofffreiem Stickstoff wird 2 Stdn. bei -70° gerührt. Bei genau stöchiometrischen Mengen geht die grüne Farbe in ein leuchtendes Rot über; bei geringem Natriumüberschuß kann der Farbumschlag durch einige Tropfen Isochinolinlösung bewirkt werden. Nach beendeter Reaktion wird mit 11.0 g feingepulvertem Ammoniumchlorid zersetzt, das Ammoniak abgedampft, der Rückstand mit peroxydfreiem Äther ausgezogen und dieser i. Vak. entfernt. Werden alle diese Operationen in Stickstoffatmosphäre vorgenommen, so erhält man 11 g eines gelben, andernfalls eines roten Öles. Mit dem gelben Öl wurden folgende Versuche angestellt:

1. Hochvakuumdestillation: Sdp._{0.2} 45° , Isochinolin, charakterisiert durch sein Pikrat; Rückstand rote, harzige, bei 40° etwas plastische Masse.

2. Weiterhydrierung des kurze Zeit unter Stickstoff bei -50° aufbewahrten Öles (11 g) in dem gleichen Ansatz (aber nur 4 g Natrium) wie beim Isochinolin und entsprechende Aufarbeitung: 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin, Dithiocarbaminat, Schmp. 173° .

3. Versuche einer Benzoylierung mit Benzoylchlorid a) in Pyridin, b) mit wäßr. Lauge ergaben nur eine plastische, in Äther und anderen Lösungsmitteln kaum lösliche Masse.

4. Mit Äthylnitrit und Salzsäure ist kein Nitrosamin zu erhalten.

5. Kaliumpermanganat und ammoniakal. Silbernitratlösung werden augenblicklich reduziert.

6. Methanol löst zu einer gelben Lösung. Bei -20° verändert sie sich innerhalb von 24 Stdn. nicht sichtlich. Bei $+20^{\circ}$ scheidet sich innerhalb von 4 Stdn. ein weißer, krist. Niederschlag ab, der abfiltriert wird. In dem sich rasch rot färbenden Filtrat sind neben einer geringen Menge von Polymerisationsprodukten Tetrahydro-isochinolin und Isochinolin in gleichen Mengen nachzuweisen. Aus 11 g Öl wurden erhalten: 5.0 g Kristalle vom Schmp. 137° , 2.0 g Isochinolin, 2.2 g Tetrahydro-isochinolin, 1.0 g Polymerisat bzw. polymere Oxydationsprodukte.

Während bei mehreren Versuchen Kristalle vom Schmp. 137° erhalten wurden, lieferten andere solche vom Schmp. 187° . Weiteres s. Abschnitt C.

11. *Mit 4 Atomen Natrium:* 1. In einem Reaktionsgang. 9.2 g Natrium in 500 ccm flüss. Ammoniak werden mit 12.9 g Isochinolin in 50 ccm Äther umgesetzt; Reaktionsdauer 16 Stdn. bei -70° . Zersetzung durch 22.0 g Ammoniumchlorid. Die Hochvakuumdestillation des erhaltenen roten Öls liefert 7.5 g Isochinolin, Sdp._{0.2} 45° , jedoch *kein* Tetrahydro-isochinolin; als Rückstand bleiben 4.2 g eines Harzes.

2. In zwei Reaktionsstufen. Zunächst Ansatz wie unter 1; zur grünen Lösung gibt man nach 2 Stdn. einige Tropfen Isochinolinlösung bis zum Farbumschlag nach Rot. Dann wird durch 11.0 g Ammoniumchlorid zersetzt; die Lösung ist nach 10 Min. nur noch schwach hellgelb. Jetzt werden nochmals 4.6 g Natrium zugesetzt; es erfolgt Farbumschlag nach Grün (Mischfarbe von Rotorange und Blau). Nach 6 Stdn. wird durch 11.0 g Ammoniumchlorid zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Etwa 25% Isochinolin sind unverändert geblieben, der größte Teil ist zum Tetrahydro-isochinolin hydriert worden. Dithiocarbaminat,

Schmp. 174°; mit Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung Tetrahydro-isochinolin-*N*-carbonsäureamid, Schmp. und Misch-Schmp. 169°.

III. *Reduktion in Glykoldimethyläther mit 2 Atomen Natrium*: 1.61 g Isochinolin in 50 ccm Glykoldimethyläther¹⁰⁾ wurden bei 20° mit 0.57 g Natrium in Stickstoffatmosphäre (sonst bleibt das Isochinolin unverändert) versetzt. Nach 1 Stde. färbte sich die Lösung ockerfarben, nach 2 Stdn. rötlichbraun und später allmählich grün. Nach 8 Stdn. wurde durch langsames Zutropfen von 20 ccm Methanol zersetzt; nach 1/2 Stde. war die Lösung hellgelb geworden. Nun wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, wobei ein gelber Rückstand blieb. Dieser gab in äther. Lösung mit Schwefelkohlenstoff zunächst unreines *Dithiocarbaminat* des *Tetrahydro-isochinolins*, 3 mal aus Äthanol kristallisiert, Schmp. 174°. Das Reaktionsprodukt scheint sich hier disproportioniert zu haben.

IV. *Reduktion nach A. J. BIRCH* läßt das Isochinolin unverändert, die Methode versagt hier also ebenso wie beim Dibenzothiophen, das aber genau so wie Isochinolin mit Natrium und Alkohol sowie nach HÜCKEL-BRETSCHNEIDER reduziert werden kann¹¹⁾.

V. *Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid*: 9.0 g Isochinolin wurden in insgesamt 200 ccm Äther durch 3.8 g Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Das erhaltene gelbe Öl, einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, disproportionierte sich zu Tetrahydro-isochinolin, isoliert als Dithiocarbaminat und Phenylharnstoffderivat, und Isochinolin, isoliert als Pikrat. Wurde das Reaktionsprodukt sofort in Methanol aufgenommen, so schieden sich nach einigen Stunden Kristalle vom Schmp. 133–137° ab. Also war auch hier zunächst 1.2-Dihydro-isochinolin entstanden.

B. Reduktion von Isochinolin mit 2 Atomen Natrium und Umsetzung mit Methylbromid

1. *Mit 1 Mol.* 12.9 g Isochinolin wie nach A. I. umgesetzt. Nach 2 Stdn. werden in die rote Lösung 10.0 g Methylbromid eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird dabei zunächst tief dunkelrot, nach 1/2 Stde. hellrot. Nach 1 Stde. werden in kleinen Portionen 5.0 g Ammoniumchlorid zugegeben; nach 1/4 Stde. ist die Lösung hellgelb. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand mit Eiswasser und peroxydfreiem Äther versetzt, die äther. Schicht mit Natriumsulfat getrocknet, nach Zugabe eines Körnchens Hydrochinon der Äther abgesogen und der hellrote Rückstand i. Hochvak. destilliert, Sdp._{0.2} 60–63°. Das Reaktionsprodukt ist eine hellgelbe, leichtbewegliche, im UV blau fluoreszierende Flüssigkeit. Unter Stickstoff ist sie bei –50° mindestens 2 Tage lang haltbar. Silbernitratlösung, Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure, Brom- und Jodlösung werden rasch reduziert. An der Luft und auf Zusatz von Säure färbt sie sich rot, verharzt und wirkt dann nicht mehr reduzierend. Im UV Absorptionsmaximum bei 235 mμ. Der nach der Vorschrift von H. SCHMID und P. KARRER²⁾ aus *N*-Methyl-isochinoliniumjodid mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellte Stoff besaß an der gleichen Stelle ein Absorptionsmaximum; er siedete bei 65°/0.2 Torr ohne Vorlauf, nur unter Hinterlassung eines geringen roten Rückstandes. Karrer und Schmid geben fast den gleichen Siedepunkt, nämlich 60–65°, allerdings unter 0.03 Torr, an.

2. *Mit 2 Moll. Methylbromid*, sonst gleiche Arbeitsweise. Das Reaktionsprodukt geht ohne Vorlauf i. Hochvak. bei 68°/0.2 Torr. über. Es ist merklich beständiger als das nach 1. hergestellte Produkt, färbt sich aber auch mit Säuren sofort rot und läßt sich nicht in ein Salz überführen.

C₁₁H₁₃N (159.2) Mol.-Gew. gef. 179 (0.12 g Subst., kryoskop. in Benzol (17.60 g), Δ*t* = –0.19°)

¹⁰⁾ N. D. SCOTT, J. F. WALKER und V. L. HANSLEY, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2442 [1936].

¹¹⁾ W. HÜCKEL und I. NABIH, Chem. Ber. **89**, 2117 [1956].

C. Trimeres 1,4-Dihydro-isochinolin: α -Form Schmp. 137°, β -Form Schmp. 187°

(C₉H₉N)₃ (393.6) Ber. C 82.39 H 6.91 N 10.68 Gef. C 81.32 H 6.86 N 10.59 (α)

Gef. C 81.40 H 6.88 N 10.59 (β)

Molekulargewichtsbestimmungen

mg Subst.	mg Lösungsmittel	-- Δt°	Mol.-Gew.
α -: 1.50	11.2 Campher	42.7	125.5
nach Erstarren erneut geschmolzen		40.5	132.2
1.98	11.3 Camphenilon	13	135
1.35	11.5 Camphen	9.2	394
0.145	20.10 Eisessig	0.08	360
0.0991	13.2 Benzol	0.09	420
β -: 0.1217	17.6 Benzol	0.09	390

Das α -Isomere hält sich monatelang an der Luft unverändert, während das β -Isomere nach etwa 10 Tagen ein Absinken des Schmelzpunktes, allmählich bis 135° herab, erkennen läßt. Künstliche Mischungen von α - und β -Form schmelzen bis 100° herab, so daß eine allmähliche Umlagerung der β - in die α -Form anzunehmen ist, ein Vorgang, den auch Schöpf beim trimeren Δ^1 -Piperidein annimmt.

Hydrierung mit 0.1 g Platindioxyd nach ADAMS in 20 ccm Eisessig bei 24°

Subst. (mg)	p (Torr)	Aufgenommener Wasserstoff ccm (korr.)	Moll.
α 117	720	25.0	3.12
β 180	722	38.4	3.10

Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wird alkalisch gemacht, ausgeäthert und nach dem Trocknen tropfenweise mit Schwefelkohlenstoff versetzt: Weißer Niederschlag, Roh-Schmp. 150°, aus Äthanol 174°. Neben dem so charakterisierten 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin ist kein anderes Reaktionsprodukt nachzuweisen.

Bei anderen Temperaturen und mit anderen Katalysatoren schwanken die Mengen des aufgenommenen Wasserstoffs; die carbocyclischen aromatischen Kerne können dabei teilweise hydriert werden.

WALTER HÜCKEL und WALTER HORNUNG

EINE APPARATUR ZUR CHROMATOGRAPHIE BEI TIEFEN TEMPERATUREN

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Bei der Chromatographie von Terpenverbindungen zeigte sich, daß infolge der Flüchtigkeit mancher Verbindungen, besonders von Kohlenwasserstoffen, die Verluste beim Verdampfen der gewöhnlich als Elutionsmittel dienenden Flüssigkeiten aus dem Eluat unverhältnismäßig hoch sind; so erreichen sie beim Camphen und Äther als Elutionsmittel 50% und darüber. Deswegen wurde eine Apparatur