

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 Δ¹-Piperidein annimmt.

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

Subst. (mg)	p (Torr)	Aufgenommener Wasserstoff ccm (korrig.)	Wasserstoff 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)

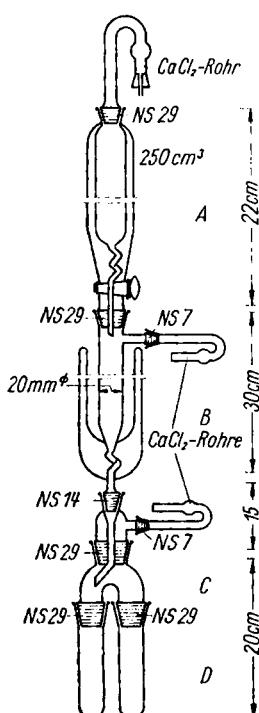
Bei der Chromatographie von Terpenverbindungen zeigte sich, daß infolge der Flüchtigkeit mancher Verbindungen, besonders von Kohlenwasserstoffen, die Verluste beim Verdampfen der gewöhnlich als Elutionsmittel dienenden Flüssigkeiten aus dem Eluat unverhältnismäßig hoch sind; so erreichen sie beim Camphen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

konstruiert, mit deren Hilfe eine Elution mit leicht kondensierbaren Gasen — erprobt wurden bisher Propan, Propen und Dimethyläther — ohne Schwierigkeiten bei -40° und darunter liegenden Temperaturen möglich ist. Die von W. HORNUNG¹⁾ entwickelte Apparatur, die in Einzelheiten von Apotheker P. RIECKMANN und Dipl.-Chem. G. MEINHARDT noch etwas abgeändert wurde, wird durch die Skizze und die nebenstehenden Beschreibung zur Genüge erläutert.

Beispiel: Reinigung eines technischen Isopinocampheols vom Schmp. 52–53°, $[\alpha]_D^{20}$: –31.1° in Alkohol. Einsatz 2.0 g, gelöst in 20 ccm flüssigem Propen, auf die mit Propen beschickte Säule gebracht, erst mit Propen, dann mit Propen und Dimethyläther bei -78° eluiert. Aufgefangen je 15 ccm.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	Zusammen 2 g. Kein Substanzerlust
Menge (mg)	50	90	80	40	160	210	220	
$[\alpha]_D^{20}$	—	—	—	—	-26.5°	-29.3°	-30.1°	
Schmp. °	fl.	fl.	fl.	fl.	51–52	53.5–55	53–55	
Fraktion	8	9	10	11	12	13	14	
Menge (mg)	100	290	230	240	280	10	—	
$[\alpha]_D^{20}$	-30.0°	-29.6°	-31.0°	-31.4°	-32.3°	—	—	

Bei Terpenkohlenwasserstoffen ist ein geringer Verlust unvermeidlich, er bleibt aber unter 10 %.



Beschreibung der Arbeitsweise: Propan, Propen oder Dimethyläther werden in der üblichen Art mit Kohlendioxyd-Aceton-Kältemischung kondensiert. Dann wird das Elutionsmittel in den Tropftrichter A gefüllt, von wo aus es in die mit Al_2O_3 gefüllte Adsorptionssäule B tropft, deren Dewar-Gefäß ebenfalls mit Trockeneis-Aceton-Gemisch angefüllt ist. Das Eluat gelangt über die Spinne in die einzelnen Reagenzgläser der Vorlage, wobei immer 15 ccm Eluat gesammelt werden.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand gewogen und seine Drehung, gegebenenfalls auch der Schmelzpunkt bestimmt.

- A) Doppelwandiger, evakuierter Tropftrichter;
 - B) Adsorptionssäule, in Dewar-Gefäß eingeschmolzen;
 - C) Vorstoß und vierfache Spinne;
 - D) Vorlagen mit Reagenzgläsern.
- Sämtliche Schliffverbindungen sind mit Spiralfedern gesichert.

¹⁾ Aus der Inauguraldissertation W. HORNUNG: Über das Pinenoxyd und seine Reduktionsprodukte. Tübingen 1954.