

dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Benzol gelöst, durch eine Alumina-Schicht filtriert und mit Petrolbenzin nachgewaschen. Das gesamte Filtrat gab beim Abdestillieren vom Lösungsmittel 3.3 g schwach gelb gefärbte syrupöse, Masse, die sich noch nicht kristallisieren liess.

3 g von diesem syrupösen Ester wurden in 30 ccm wasserfreiem Äther gelöst und einer Lösung von 0.6 g Lithiumaluminiumhydrid in 70 ccm wasserfreiem Äther eingetropt und unter Rückfluss 2.5 Stunden im Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung wurde nun mit wasserhaltigem Äther zersetzt, mit 10%iger Natronlauge behandelt und die ätherische Schicht mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure zugesetzt. Das hierbei ausgeschiedene Oxalat wurde aus Methanol-Essigester umkristallisiert. Kleine Nadeln vom Schmp. 141~142° (u. Schäumen). Die Ausbeute 1.1~1.2 g.  $C_{27}H_{39}O_3N_2 \cdot (C_2H_2O_4)_2 \cdot H_2O$ —Ber.: C, 58.5; H, 6.9; N, 4.4. Gef.: C, 58.21; H, 7.02; N, 4.27.

Drehung: 0.123 g. Probe wurden in Äthanol zu 5 ccm gelöst.

$l=1$  dm,  $\alpha = +0.04^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{29} : +1.63^\circ$ .

### Zusammenfassung

Die isomere Base, die bei der Druckydrierung von 2'-Oxydihydrochinin mit Raney-Nickel neben 2'-Oxohexahydrochinin erhalten wurde, deren Entstehung auf dem neu entstandenen asymmetrischen Zentrum in der 4'-Stellung des Ruban-Skelettes beruhen soll, wurde als Allo-2'-oxohexahydrochinin genannt. Die letztere bildet ein leicht kristallisierbares Monobenzoat, mit welchem sie leicht getrennt werden kann. Die so gereinigte gesamte Menge der Allo-Base wurde insgesamt etwa auf die Hälfte des 2-Oxohexahydrochinins geschätzt. Das Dibenzoylderivat der Allo-Base wurde durch Behandlung mit äthanolischer Salzsäure sein Lactamring aufgespalten und der entstandene Äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid in dem entsprechenden Alkohol reduziert. Die Eigenschaften der Verbindungen beider isomeren Reihe wurden in einer Tabelle zusammengestellt.

(Eingegangen am 24. Dezember 1953)

## 20. Eiji Ochiai und Morio Ikehara: Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CI<sup>1)</sup>. Eine neue Synthese von Bz-Tetrahydroisochinolin aus Teer-Isochinolin.

(Aus d. Pharmaz. Institute d. Universität Tokyo.\*)

Bei der katalytischen Druckhydrierung von Chinolin und seinen Homologen hatten v. Braun und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup> bemerkt, dass die Alkylgruppe auf die Hydrierung der Ringhälfte, auf welcher sie steht, einen störenden Einfluss ausübt. Diese Daten sowie andere führten einem von uns<sup>3)</sup> zu der Ansicht, dass sich Wasserstoff bei der Hydrierung nukleophil-aktiv verhält und der +I Effekt der Alkylgruppe die nukleophile Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung hindern würde<sup>4)</sup>. Haftet sie auf der Pyridinhälfte des Chinolinkerns, so würde sie die Hydrierung der Pyridinhälfte in solchem Masse deaktivieren, dass Bz-Tetrahydrid entsteht<sup>5)</sup>. Ein analoger Einfluss der

\* Hongo, Tokyo (落合英二, 池原森男)

1) C. Mitteilung: T. Ishii: J. Pharm. Soc. Japan, 72, 1317 (1952).

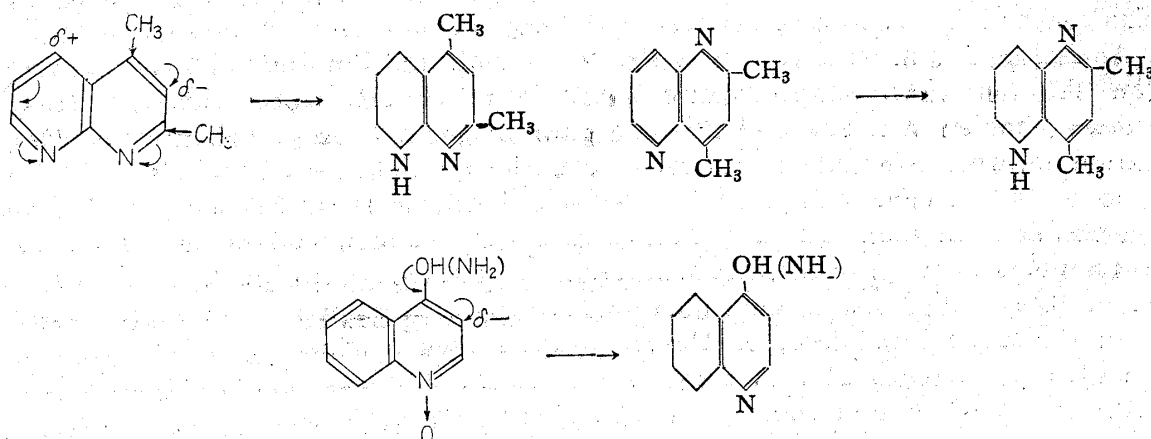
2) v. Braun, Petzold, Seemann: Ber., 55, 3779 (1922); v. Braun, Schultheiss: *Ibid.*, 56, 1338, 1347 (1923).

3) E. Ochiai: J. Pharm. Soc. Japan, 61, 88 (1941).

4) Den sterischen Einfluss der Alkylgruppe auf dem aktiven Zentrum könnte man dabei auch nicht vernachlässigen.

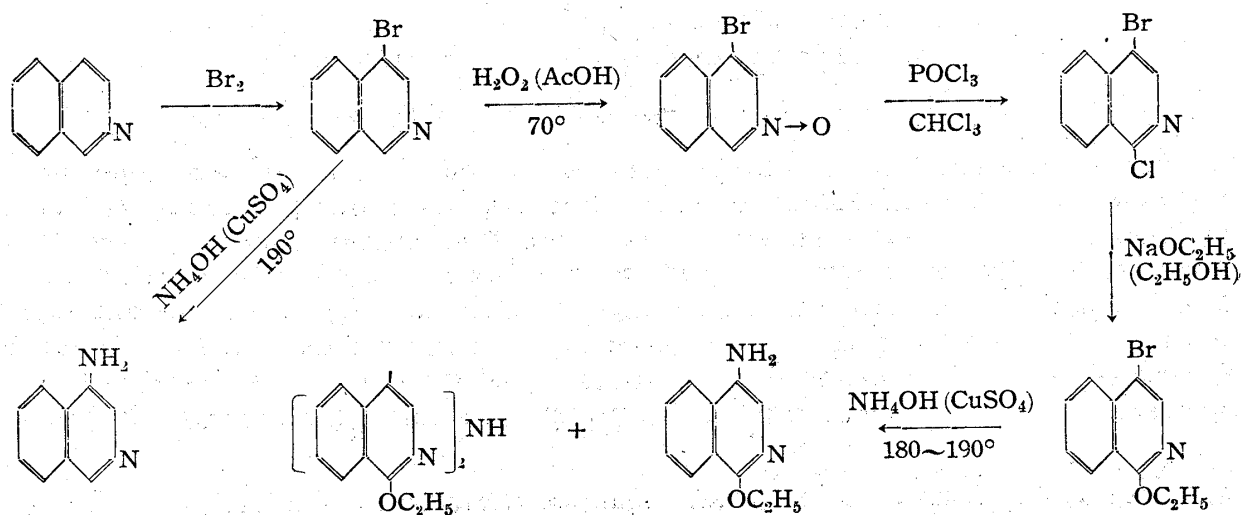
5) Ausserdem würde die Benzolhälfte wegen ihrer naphthoiden Aktivität leichter polarisierbar werden, sodass sie hydriert wird.

Methylgruppe wurde dann bei der katalytischen Reduktion von Methylhomologen des 1,8- und 1,5-Naphthyridins nachgewiesen. Hierbei wird die Pyridinhälfte, die keine Methylgruppe trägt, vorzüglich hydriert<sup>6)</sup>. Zur weiteren Bestätigung dieser Ansicht wurde neuerdings die Druckhydrierung von 4-Oxy- bzw. 4-Aminoquinolin-N-oxd durchgeführt, dessen Pyridinhälfte je mit einem Substituent vom grossen +E Effekt ist. Hierbei wurde 4-Oxy- bzw. 4-Amino-Bz-tetrahydrochinolin mit guter Ausbeute erhalten<sup>1)</sup>.



Diese Erfahrungen liessen uns nun auf eine weitere Annahme kommen, dass Isochinolin, welches bei der katalytischen Reduktion, wobei zuerst seine Pyridinhälfte hydriert wird, in das Bz-Tetrahydrid hydriert werden muss, wenn man dasselbe zuvor auf seiner Pyridinhälfte mit irgend einem passenden Substituent vom grossen +E Effekt blockiert. Diese Vermutung wurde tatsächlich bei der katalytischen Reduktion von 4-Aminoisochinolin und 1-Äthoxy-4-aminoisochinolin bestätigt.

Ausgehend von Isochinolin haben wir nach Bergstrom und Rodda<sup>7)</sup> über 4-Bromderivat 4-Bromisochinolin hergestellt. Andererseits wurde 4-Bromisochinolin nach unten angegebenen Reaktionsstufen in 1-Äthoxy-4-aminoisochinolin übergeführt.



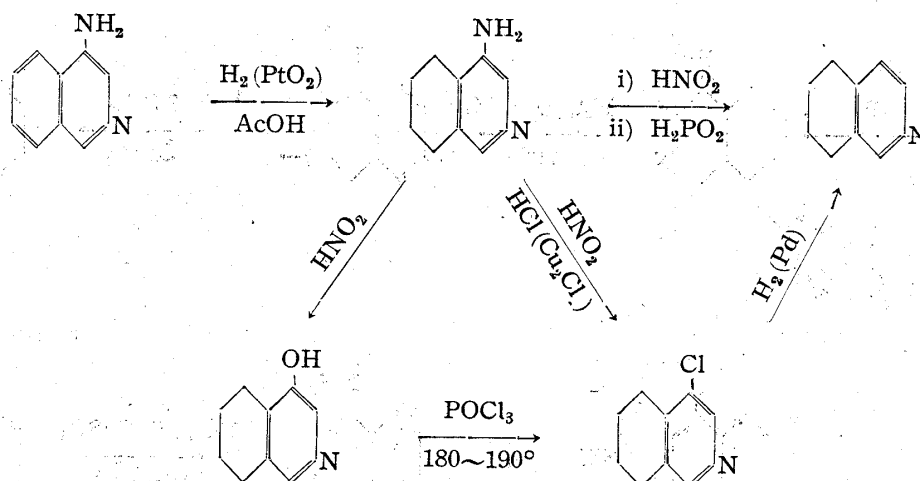
4-Bromisochinolin wurde nämlich durch Erwärmen mit 30 proz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung in das N-Oxyd (sandartige Kristalle vom Schmp.  $169^\circ$ ) und dann durch

6) K. Miyaki: J. Pharm. Soc. Japan, 62, 26, 257 (1942).

7) J. Am. Chem. Soc., 62, 3030 (1940).

Behandlung des letzteren mit Phosphoroxychlorid in Chloroform-Lösung in 1-Chlor-4-bromisochinolin (kleine Nadeln vom Schmp. 98°) übergeführt. Bei der Umsetzung des letzteren mit Natriumäthylat in abs. Alkohol liess sich die Reaktion nur auf dem Halogenatom der 1-Stellung erfolgen. Das entstandene 1-Äthoxy-4-bromisochinolin (Nadeln vom Schmp. 63~64°) gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak bei Gegenwart von Kupfersulfat auf 180~190° 1-Äthoxy-4-aminoisochinolin (gelbe sandartige Kristalle vom Schmp. 72°) als das Hauptprodukt und daneben gelbe Prismen vom Schmp. 208° in sehr kleiner Menge, welche als Bis-4-(1-äthoxyisochinoly)-amin vermutet wurde.

4-Aminoisochinolin wurde nach Witkop<sup>8)</sup> mit Platinoxid in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure katalytisch hydriert, wobei sich die Reaktion nach etwa 2 molen Wasserstoff-Aufnahme ganz langsam vollzog. Hiermit wurde die Reduktion unterbrochen und das basische Reduktionsprodukt gereinigt. Es bildet lange rhombische Nadeln vom Schmp. 126°, weist eine deutliche Diazoreaktion auf, und seine Analysenzahlen stimmen mit dem Tetrahydrid gut überein, sodass es als *Bz*-Tetrahydro-4-aminoisochinolin aufgefasst wurde. Zur weiteren Bestätigung wurde es noch weiter in *Bz*-Tetrahydroisochinolin übergeführt. Es wurde nämlich in verd. Salzsäure bei 0° zu 5° diazotiert und dann mit Unterphosphorigesäure reduziert. Das Reaktionsprodukt stellt ein basisches Öl vom Sdp<sub>15</sub> 145~150° dar und bildet ein nadelförmiges Pikrat vom Schmp. 142~143° und von der Zusammensetzung  $C_9H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ , welches mit der Angabe<sup>9)</sup> von *Bz*-Tetrahydroisochinolin übereinstimmt. Falls bei der Diazotierung die Reaktionstemperatur über 5° steigt, so entsteht nebenbei das 4-Oxy-*Bz*-tetrahydroisochinolin. Das letztere kann man als das Hauptprodukt erhalten, wenn man die diazotierte Lösung in verd. Schwefelsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat erhitzt. Es bildet Nadeln vom Schmp. 192~195° und geht beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 180~190° in 4-Chlorderivat über. Es ist ölig, bildet aber ein nadelförmiges Pikrat vom Schmp. 200~202° und wurde mit dem aus 4-Amino-*Bz*-tetrahydroisochinolin nach Sandmeyer abgeleiteten Präparat identifiziert. Das letztere wurde durch katalytische Reduktion mit Pd-Kohle enthalogeniert und das Reduktionsprodukt mit dem oben erhaltenen *Bz*-Tetrahydroisochinolin identifiziert.

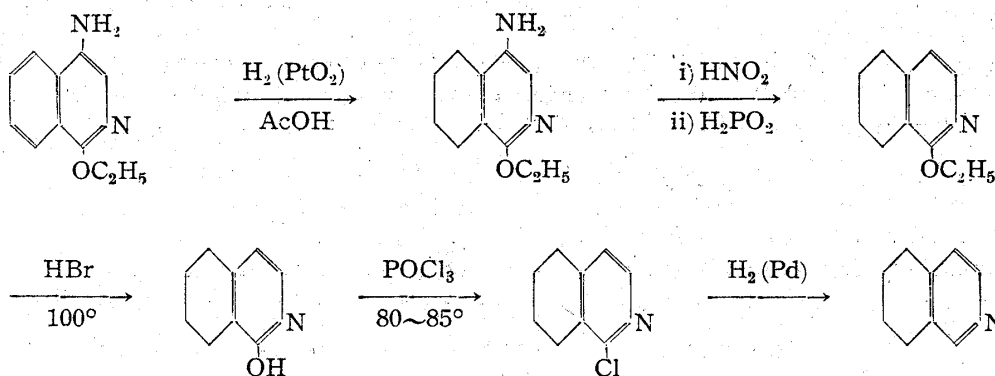


1-Äthoxy-4-aminoisochinolin wurde analogerwise katalytisch reduziert und ein prismatisches Tetrahydroderivat vom Schmp. 78° mit deutlicher Diazoreaktion erhalten, sodass es 1-Äthoxy-4-amino-*Bz*-tetrahydroisochinolin sein muss. Seine Konstitution wurde nach unten angegebenen Reaktionsstufen durch Überführung in *Bz*-Tetrahydro-

8) J. Am. Chem. Soc., 70, 2613 (1948).

9) Grewe, Mondon: Ber., 81, 279 (1948).

isochinolin weiter bestätigt.



Das letztere wurde nämlich analogerweise über die Diazostufe desamidiert. Das entstandene 1-Äthoxy-*Bz*-tetrahydroisochinolin wurde durch Erhitzen mit 48 proz. Bromwasserstoffsäure auf 90~100° in 1-Oxyderivat (Nadeln, Schmp. 202~203°) verseift und dann durch Behandlung des letzteren mit Phosphoroxchlorid in 1-Chlorderivat übergeführt. 1-Äthoxy- bzw. 1-Chlorderivat ist ölig und wurde als ein nadelförmiges Pikrat vom Schmp. 137° bzw. 135~136° charakterisiert. 1-Chlor-*Bz*-tetrahydroisochinolin wurde analogerweise enthalogeniert und das Reaktionsprodukt mit dem aus 4-Aminoisochinolin abgeleiteten *Bz*-Tetrahydroisochinolin identifiziert.

Hiermit haben wir einen neuen Weg zur direkten Überführung von Isochinolin in *Bz*-Tetrahydroisochinolin entwickelt. Da das Isochinolin aus Teer-Base nach der von uns schon mitgeteilten Methode<sup>10)</sup> ziemlich leicht und rein getrennt werden kann, kann man den obigen Weg zur Synthese von *N*-Methylmorphinan anwenden.

Die Fraktionierung von Teer-Base bei der Herstellung von Isochinolin verdanken wir Herrn Dr. Tōzō Amamiya von „Resources Research Institute“. Die Kosten der Versuche wurden dank der Unterstützung des Gesundheitsministeriums in 1952 und des Unterrichtsministeriums in 1953 behoben.

#### Beschreibung der Versuche

**4-Bromisochinolin-N-oxyd**—15 g 4-Bromisochinolin wurden in 45 ccm Eisessig gelöst, mit 5 ccm 30 proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und 8 Stunden lang auf 70° erwärmt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingeeengt, mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt bildet eine ölige Masse, die sich beim Anreiben mit Glasstab sich kristallinisch erstarrte. Sandartige Kristalle aus Aceton, Schmp. 169°. Die Ausbeute, 10 g. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NOBr—Ber.: C, 48.2; H, 2.7; N, 6.3. Gef.: C, 48.53; H, 2.65; N, 5.92.

Die acetonische Mutterlauge wurde abgedampft und im Vakuum destilliert. Sdp<sub>30</sub> 140~160° (ca. 3 g). Es bildet ein nadelförmiges Pikrat vom Zers. Pkt. 273° und wurde mit dem Ausgangsmaterial identifiziert.

**1-Chlor-4-bromisochinolin**—1 g N-Oxyd wurde in 10 ccm wasserfreiem Chloroform gelöst, mit 1 g Phosphoroxchlorid versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss digeriert. Die Reaktionsmischung wurde auf ca. 20 g Eiswasser gegossen, Soda-alkalisch gemacht und mit 30 ccm Chloroform ausgezogen. Der Chloroform-Auszug, welcher sich kristallinisch erstarrte, wurde aus Aceton umkristallisiert. Kleine Nadeln vom Schmp. 98°. Die Ausbeute, 0.8 g. C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NClBr—Ber.: C, 44.6; H, 2.1; N, 5.8. Gef.: C 45.03; H, 2.28; N, 6.18.

**1-Äthoxy-4-bromisochinolin**—0.5 g 1-Chlor-4-bromisochinolin wurden in einer Lösung von 0.05 g Natrium (1.1 mol, äquivalent) in 10 ccm abs. Alkohol gelöst und unter Rückfluss 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, das Filtrat abgedampft und der Rückstand aus Petroläther-Aceton umgelöst. Nadeln vom Schmp. 63~64°. Die Ausbeute, 0.4 g. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ONBr—Ber.: C, 52.4; H, 4.0; N, 5.6. Gef.: C, 52.32; H, 4.31; N, 6.28.

Pikrat: Nadeln aus Athanol. Zers. Pkt. 273°.

10) Ochiai, Ikehara, Kato, Ikekawa: J. Pharm. Soc. Japan, 71, 1388 (1951).

**1-Äthoxy-4-aminoisochinolin**—2 g 1-Äthoxy-4-bromisochinolin wurden mit 30 ccm 28-proz. Ammoniak und 2 g Kupfersulfat in einem Autoklaven 16 Stunden lang auf 180~190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Benzol ausgezogen. Die wässrige Schicht wurde nochmals mit Chloroform extrahiert. Die in violett fluoreszierende Benzol-Lösung gab beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine orange gefärbte, kristallinische Masse, die aus Äther-Petroläther umkristallisiert wurde. Gelbe sandartige Kristalle vom Schmp. 72°. Die Ausbeute, 1 g.  $C_{11}H_{12}N_2O$ —Ber.: C, 70.3; H, 6.4; N, 14.9. Gef.: C, 69.90; H, 6.40; N, 14.92. Die grünlich fluoreszierende Chloroform-Lösung gab beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine orange gelbe, kristallinische Masse, die aus Aceton umkristallisiert wurde. Gelbe Prismen vom Schmp. 208°. Die Ausbeute, 0.1 g. Die letzteren sind gegen Diazoreaktion negativ und zeigen mit Eisenchlorid keine Färbung.  $C_{22}H_{21}O_2N_3$ —Ber.: N, 11.7. Gef.: N, 10.50.

**4-Amino-Bz-tetrahydroisochinolin**—1 g 4-Aminoisochinolin wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, 10 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 g Platinosyd zugesetzt und unter Wasserstoff umgeschüttelt. Nach ca. 5 Stunden ging die Reaktion mit ca. 300 ccm Wasserstoff-Aufnahme ganz langsam vor sich. Hiermit wurde die Reduktion unterbrochen, der Katalysator abfiltriert, Soda-alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung gab 1 g kristallinischen Rückstand, welcher aus Äther-Petroläther umkristallisiert wurde. Farblose, lange rhombische Prismen vom Schmp. 126°. Die Ausbeute, 0.8 g.  $C_9H_{12}N_2$ —Ber.: C, 72.9; H, 8.1; N, 18.9. Gef.: C, 72.51; H, 7.91; N, 18.90.

**Bz-Tetrahydroisochinolin aus 4-Amino-Bz-tetrahydroisochinolin**—0.5 g 4-Amino-Bz-tetrahydrid wurden in einer Mischung von 6.5 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser gelöst, auf 0° zu 5° gekühlt, mit einer Lösung von 0.25 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser diazotiert.<sup>11)</sup> Andererseits wurde eine Lösung von 2.5 g Natriumhypophosphit, 3.5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Wasser bereitet und auf 0° gekühlt. Hierauf wurde die obige diazotierte Lösung eingetropft und 24 Stunden lang im Eisschrank bei 0° zu 2° stehen gelassen. Die Reaktionslösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.  $Sdp_{15}$  145~150°. Die Ausbeute, 0.3 g.

Pikrat: kleine Nadeln aus Aceton, Schmp. 142~143°.  $C_9H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ —Ber.: C, 49.7; H, 3.9; N, 15.5. Gef.: C, 49.39; H, 3.92; N, 15.92.

**4-Oxy-Bz-tetrahydroisochinolin**—1 g 4-Amino-Bz-tetrahydroisochinolin wurde mit 0.5 g Natriumnitrit diazotiert. Andererseits wurde eine Lösung von 18.9 g Kupfersulfat, 1.2 g Harnstoff und 4.5 g konz. Schwefelsäure in 30 ccm Wasser bereitet und im Sieden gehalten. Hierauf wurde die obige diazotierte Lösung in der Weise gegossen, dass die Temperatur der Lösung bei 100° gehalten wird. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung Soda-alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroform-Auszug gab beim Umkristallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 192~193°. Die Ausbeute, 0.5 g.  $C_9H_{11}NO$ —Ber.: C, 72.4; H, 7.4; N, 9.4. Gef.: C, 73.11; H, 7.19; N, 9.66.

**4-Chlor-Bz-tetrahydroisochinolin**—i) 2.3 g 4-Oxy-Bz-tetrahydrid wurden mit 20 g Phosphorylchlorid in einem Rohr 12 Stunden lang auf 180~190° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei 2 g schwach gelbes Öl hinterblieben.

Pikrat: Nadeln aus Äthanol, Schmp. 200~202°.  $C_9H_{10}NCl \cdot C_6H_3N_3O_7$ —Ber.: C, 45.5; H, 3.3. Gef.: C, 45.57; H, 3.34.

ii) 0.5 g 4-Amino-Bz-tetrahydroisochinolin wurden mit 0.25 g Natriumnitrit diazotiert. Andererseits wurden 2.5 g Kupfersulfat, 1 g Zinkspäne, 5 ccm konz. Salzsäure und 1 ccm Wasser zusammen unter Rückfluss 1 Stunde lang erhitzt und dann bei 50° gehalten. Hierauf wurde die obige diazotierte Lösung unter Umrühren eingetropft und noch weitere 30 Minuten erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther-Auszug gab nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat und beim Abdunsten des Lösungsmittels 0.3 g gelbes Öl.

Pikrat: Nadeln aus Alkohol, Schmp. 200~201°. Eine Mischprobe mit dem nach (i) erhaltenen Pikrat schmolz bei 200~201°.

**Bz-Tetrahydroisochinolin aus 4-Chlor-Bz-tetrahydroisochinolin**—0.5 g 4-Chlorderivat wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, 0.5 g Natriumacetat zugesetzt und mit Pd-Kohle (aus 5 ccm 1-proz.  $PdCl_2$ -Lösung und 0.1 g Kohle bereitet) katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug ca. 70 ccm nach 5 Stunden. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit verd. Salzsäure zugesetzt, im Vakuum eingeengt, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert.  $Sdp_{15}$  145~150°. Die Ausbeute, 0.3 g.

11) Beim Fall, als die Reaktionstemperatur über 5° stieg, wurde beim Alkalisieren der Reaktionslösung ein in Äther schwer löslicher Niederschlag erhalten (etwa 10 Proz.), welcher beim Umkristallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 192~193° bildete und mit 4-Oxy-Bz-tetrahydroisochinolin identifiziert wurde.

Pikrat: Kleine Nadeln vom Schmp. 142~143°. Eine Mischprobe mit dem oben erhaltenen Pikrat von *Bz*-Tetrahydroisochinolin schmolz bei 142~143°.

**1-Äthoxy-4-amino-*Bz*-tetrahydroisochinolin**—0.7 g 1-Äthoxy-4-aminoisochinolin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und 0.7 g Platinoxid zugesetzt und unter Wasserstoff umgeschüttelt. Nach etwa 50 Minuten war die Reduktion fast beendet. Wasserstoff-Aufnahme betrug ca. 178 ccm. Die Reaktionsmischung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit 10 ccm Wasser verdünnt, Natron-alkalisch gemacht und mit Benzol extrahiert. Der Benzol-Auszug (0.5 g) wurde nochmals in Benzol gelöst und die Lösung durch eine Alumina-Säule chromatographisch gereinigt. Prismen vom Schmp. 78°. Eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmolz bei 60°. Die Ausbeute, 0.35 g.  $C_{11}H_{16}N_2O$ —Ber.: C, 68.6; H, 8.4. Gef.: C, 67.93; H, 8.02.

**1-Äthoxy-*Bz*-tetrahydroisochinolin**—0.1 g 4-Aminoderivat wurde analoger Weise wie beim 4-Amino-*Bz*-tetrahydroisochinolin diazotiert und mit Natriumhypophosphit behandelt. Die Reaktionsmischung wurde Soda-alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgezogen. Der rote syrupöse Chloroformextrakt (0.1 g) wurde mit einer Mischung von Äther und Petroläther gewaschen, wobei eine sehr kleine Menge von roten Nadeln vom Zers. Pkt. 220<sup>o12)</sup> ungelöst bleibt. Die Waschlösung wurde abgedampft und 0.08 g gelbes, dickflüssiges Öl erhalten, welches nadelförmiges Pikrat vom Schmp. 137° bildete.  $C_{11}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ —Ber.: C, 47.1; H, 4.8. Gef.: C, 46.95; H, 5.07.

**1-Oxy-*Bz*-tetrahydroisochinolin**—0.08 g 1-Äthoxy-*Bz*-tetrahydroisochinolin wurden mit 2 ccm 48 proz. Bromwasserstoffsäure in einem Rohr 5 Stunden lang auf 95~100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit 2 ccm Wasser zugesetzt, Soda-alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroform-Lösung gab beim Abdestillieren des Lösungsmittels 0.08 g kristallinische Masse, welche aus Äther-Petroläther umkristallisiert wurde. Nadeln vom Schmp. 202~203°. Mit Eisenchlorid-Lösung färben sie sich rötlich.  $C_9H_{11}NO$ —Ber.: C, 72.4; H, 7.4. Gef. C, 71.45; H, 6.85.

**1-Chlor-*Bz*-tetrahydroisochinolin und seine Entchlorierung**—0.05 g 1-Oxyderivat wurden mit 1 ccm Phosphoroxychlorid 1 Stunde lang auf 80~85° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherextrakt bildete ein farbloses Öl.

Pikrat: Nadeln aus Alkohol, Schmp. 135~136°.  $C_9H_{10}NCl \cdot C_6H_3N_3O_7$ —Ber.: C, 45.5; H, 3.3; N, 14.1. Gef.: C, 46.08; H, 3.66; N, 14.55.

0.1 g 1-Chlorderivat wurde in Äthanol-Lösung mit Pd-Kohle (aus 2 ccm 1 proz. PdCl<sub>2</sub>-Lösung und 0.1 g Kohle bereitet) katalytisch reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde als Pikrat gereinigt. Nadeln vom Schmp. 140~142°. Eine Mischprobe mit dem Pikrat von *Bz*-Tetrahydroisochinolin zeigte keine Depression.

### Zusammenfassung

1-Äthoxy-4-aminoisochinolin wurde aus Isochinolin dargestellt. 4-Aminoisochinolin geht bei der katalytischen Reduktion mit Platinoxid in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in das *Bz*-Tetrahydrid über. Das letztere wurde über die Diazostufe desamidiert und *Bz*-Tetrahydroisochinolin erhalten. Bei der analogen Reduktion von 1-Äthoxy-4-aminoisochinolin wurde das entsprechende *Bz*-Tetrahydrid erhalten, welches durch die analoge Desamidierung in 1-Äthoxy-*Bz*-tetrahydroisochinolin übergeführt wurde. Durch Verseifung des letzteren mit Bromwasserstoffsäure wurde 1-Oxy-*Bz*-tetrahydroisochinolin erhalten. Das letztere wurde über das 1-Chlorderivat in *Bz*-Tetrahydroisochinolin übergeführt.

(Eingegangen am 21. December 1953)

12) Seine Konstitution wurde noch nicht untersucht. Höchstwahrscheinlich mag es einen Azofarbstoff vorstellen, welcher durch Kuppeln des Diazotates an das vermutliche 4-Oxyderivat entstanden sein dürfte.