

Verreiben mit Methanol fest wird. Diese Krystallisation wurde 2-mal mit verd. Natronlauge ausgezogen, die Laugen-Lösung gab beim Ansäuern Phenyl-thiourazol-methyläther, Schmp. und Misch-Schmp. 207—208° (vergl. Formel III). Zum Teil ist hier also nicht die Umwandlung in V eingetreten, sondern eine Zersetzung unter Rückbildung der Hydrazoverbindung, die dann unter Ammoniak-Abspaltung in das Triazol übergegangen ist; hierdurch ist der Zusammenhang der Azoverbindung mit II erneut hergestellt. Die der Rückbildung der Hydrazogruppe entsprechende oxydative Gegenleistung besteht offenbar in einer tiefgreifenden Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung, vergl. die thermische Zersetzung ähnlich gebauter Azoverbindungen⁶⁾. — Der in Lauge unlösliche Krystallrückstand erwies sich als Gemisch von V und VI, die mit Äther getrennt wurden.

Zersetzung der Azoverbindung X: Die Hydrazoverbindung¹⁰⁾ wurde statt aus Benzol aus Methanol umkrystallisiert und bildet dann farblose Tafeln vom Zers.-Pkt. 158—159° (Übergang in 4-Phenyl-guanazol, das dann erstarrt). Die Azoverbindung fällt zuerst als rote, ölige Trübung aus, die dann zu einem orangefarbenen Krystallbrei erstarrt. Aus Essigester orangefarbene Nadelchen, Zers.-Pkt. 110°. Nach Kochen in Lösungsmitteln wurde nur Hydrazoverbindung und aus dieser entstandenes 4-Phenyl-guanazol isoliert; eine Isomerisation wie bei IV ist hier also in Lösungen nicht nachgewiesen, wohl aber beim Erhitzen für sich:

Die Azoverbindung wurde in einem Probierglase, in dessen Mitte sich ein Wattebausch befand, bei Atm.-Druck vorsichtig erhitzt, bis plötzliche heftige Zersetzung stattfand. Dann wurde im Ölbad bei 14 mm allmählich auf 200° erhitzt: Im kalten Teil des Glases wurde eine gelbe Sublimation erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol mit einem vorrätigen Präparat von Amino-3-benzotriazin-1.2.4 (XI) durch Schmp. und Misch-Schmp. 207° identifiziert wurde.

455. Julius v. Braun, Otto Bayer und Leberecht Cassel: Die relative Bildungsleichtigkeit von Ringen (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. November 1927.)

Während die Frage nach der relativen Festigkeit eines fertig gebildeten Ringsystems sich, wenigstens im Gebiete N-haltiger cyclischer Verbindungen, mit Hilfe mehrerer, voneinander unabhängiger Methoden heute bereits beantworten läßt¹⁾ — für O- und S-haltige Ringverbindungen, und vor allem für carbocyclische Ringsysteme fehlt es allerdings leider noch an einwandfreien, zum gleichen Ziele führenden Arbeitsmethoden —, ist die umgekehrte Frage, die Frage nach der relativen Leichtigkeit, mit der sich ein gegebenes Ringsystem im Vergleich zu anderen, ihm mehr oder weniger nahe stehenden bildet, auf breiterer Grundlage und in einwandfreier Form bis jetzt noch nicht in Angriff genommen worden.

Der zu diesem Zweck manchmal benutzte Vergleich der Ausbeuten, die bei gleichartigen Cyclisierungsvorgängen (z. B. bei der α -Tetralon-Bildung aus $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot Cl$ und Benzosuberone-Bildung aus $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot Cl$) erzielt werden, liefert, da absolut identische Reaktionsbedingungen kaum innegehalten werden können, kein vollkommen sicheres Resultat, abgesehen davon, daß vielfach (z. B. bei der Pyrrolidin-Bildung aus $Cl \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$ und

¹⁾ vergl. J. v. Braun und Mitarbeiter B. **42**, 2219 [1909], **44**, 1252 [1911], **49**, 2629 [1916], **51**, 96, 255 [1918], **55**, 3803, 3818 [1922], **56**, 936, 1570, 1786 [1923], **59**, 2330 [1926], **60**, 339 [1927].

Piperidin-Bildung aus $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$) die Endausbeuten in zwei zu vergleichenden Fällen gleich quantitativ sind. Wesentlich weiter würde man kommen, wenn es möglich wäre, die Geschwindigkeiten der Ringbildung in miteinander zu vergleichenden Fällen zu messen: die experimentellen Schwierigkeiten, die sich hier entgegenstellen, sind aber so groß, daß bis auf einen Ausnahmefall, den Vergleich der intramolekularen Alkylierungsgeschwindigkeit von $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$ ²⁾, von dieser Methode unseres Wissens kaum bis jetzt Gebrauch gemacht worden ist.

Erfolgversprechend erscheint uns nun ein Weg, der einer der von dem einen von uns bei der Bestimmung der Ringfestigkeit N-haltiger Verbindungen benutzten Methoden in der Idee entspricht: wie die Feststellung der Richtung, in der eine Verbindung $\text{R} \langle \text{N}(\text{Hlg}) \rangle \text{R}'$ bei dem Hofmannschen Abbau bzw. bei der Einwirkung von Ammoniak oder von organischen Basen gesprengt wird, einen Maßstab für die relative Festigkeit der zwei im Spirangebilde vereinigten Ringe gibt, so muß umgekehrt die Feststellung, ob in einer Verbindung, in der zwei gleichartige Ringschlüsse an sich möglich sind, der eine oder der andere eintritt, bzw. überwiegt, eine geeignete Grundlage für einen Vergleich der relativen Bildungsleichtigkeit der beiden Ringgebilde geben.

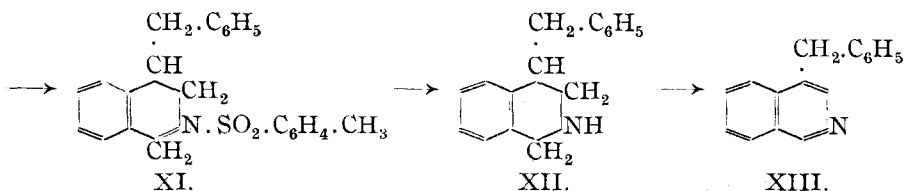
Es gibt außerordentlich viele Ringschluß-Methoden, die hier prinzipiell Verwendung finden können, und es dürfte möglich sein, recht viele Stoffarten synthetisch darzustellen, die mit ihrer Hilfe geprüft werden können; sie müssen nur der Grundbedingung genügen, daß die für den Ringschluß in Betracht kommenden Atomgruppen vollkommen gleichartig sind; das ist z. B. nicht der Fall bei dem einzigen unseres Wissens in der Literatur verzeichneten Beispiel, das bei näherer Betrachtung sich in unseren Gedankengang einfügt, der von Willstätter³⁾ vor mehr als 25 Jahren untersuchten 2-fach gebromten Base $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$: der Schluß, daß der Pyrrolidinring eine größere Bildungstendenz als der Piperidinring besitzt, weil das zum N δ -ständige Bromatom vor dem ϵ -ständigen mit dem Stickstoff reagiert, ist noch mit einer Unsicherheit behaftet, weil das eine Bromatom sekundär, das andere primär gebunden ist; eine Verbindung etwa der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \langle \begin{matrix} [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{Br} \\ [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Br} \end{matrix} \right\rangle$ würde für den Vergleich der beiden Ringe weit geeigneter erscheinen.

Wir haben nun auf recht breiter Grundlage die experimentelle Bearbeitung des oben ausgesprochenen Gedankens in Angriff genommen und möchten im Folgenden zunächst zwei Beispiele schildern; sie sind einerseits der carbocyclischen, andererseits der heterocyclischen Reihe entnommen und betreffen erstens die Frage, mit welcher relativen Leichtigkeit an den Benzolkern eine vier- und eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette ringförmig angegliedert wird, und weiterhin, mit welcher relativen Leichtigkeit der Tetrahydro-isochinolin- und der Homo-tetrahydro-isochinolin-Komplex sich bildet.

Zur Prüfung der ersten Frage gingen wir aus von der β -Benzyl-adipinsäure (III), für die wir eine verhältnismäßig einfache Darstellungsmethode

²⁾ Freundlich und Krestownikow, Ztschr. physikal. Chem. **67**, 79 [1911].

³⁾ B. **33**, 372 [1900].



Auch dieser Versuch zeigt also überzeugender, als der Vergleich der oben mitgeteilten zwei Ausbeute-Zahlen, daß die Bildungstendenz des Tetrahydro-isochinolin-Ringes ganz zweifellos größer als die seines asymmetrischen Ringhomologen ist, und wir hoffen, daß es möglich sein wird, durch Heranziehung noch zahlreicher anderer Ringschluß-Methoden und Verwendung eines nach mannigfaltigen Gesichtspunkten zusammengesuchten Materials die Frage der relativen Bildungsleichtigkeit von carbo- und heterocyclischen Verbindungen auf recht breiter Grundlage zu beantworten.

Beschreibung der Versuche.

p-Benzyl-cyclohexanol (II).

p-Benzyl-phenol kann bei einer etwas über 200° liegenden Temperatur in Gegenwart von Nickel im Druck-Autoklaven sehr leicht hydriert werden, und zwar greift der Wasserstoff, wenn man nicht rechtzeitig drosselt, nachdem der hydroxyl-haltige Kern hydriert ist, auch den hydroxyl-freien an. Wir haben infolgedessen, da die Befreiung des Benzyl-cyclohexanols von noch beigemengtem Benzyl-phenol leicht, von schon gebildetem Hexahydrobenzyl-cyclohexanol kaum möglich ist, bei der Gewinnung des Benzyl-cyclohexanols uns mit einer Zufuhr von 4–5 Atomen Wasserstoff begnügt, wobei bemerkenswerterweise *p*-Benzyl-cyclohexanon nicht auftrat. Nach beendeter Hydrierung, die man am besten ohne Lösungsmittel durchführt, wurde mit Äther verdünnt, vom Ni filtriert und mit Lauge gut ausgeschüttelt. Das neue Produkt geht dann sofort analysenrein bei 171° (14 mm) als ziemlich zähes, farbloses, angenehm, aber schwach riechendes Öl über.

0.1082 g Sbst.: 0.3244 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.06, H 9.59. Gef. C 81.77, H 9.46.

Das Benzyl-cyclohexanol stellt ein Gemisch von zwei raumisomeren Verbindungen dar und liefert dementsprechend ein unscharf bei 154–157° schmelzendes Phenyl-urethan. Durch längeres Stehen bei 0° krystallisiert der Alkohol etwa zur Hälfte, aber der feste Teil scheint noch nicht einheitlich zu sein, denn er schmilzt auch nach sorgfältigem Abpressen noch in den Grenzen von 35–40°. Beide Anteile, sowohl der feste wie der flüssige, geben, wenn man sie mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, dasselbe Keton. Das *p*-Benzyl-cyclohexanon siedet, nachdem es durch die Bisulfit-Verbindung hindurch (die sich langsam bildet) gereinigt worden ist, unter 14 mm bei 165–166° und erstarrt beim Abkühlen restlos zu einer farblosen, bei 46–47° schmelzenden Krystallmasse.

0.1006 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0781 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.93, H 8.58. Gef. C 82.74, H 8.68.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Äther-Petroläther in kleinen Nadeln vom Schmp. 145–147°.

p-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$, das durch weitere Wasserstoff-Zufuhr zum *p*-Benzyl-cyclohexanol oder durch ergiebigere Reduktion des *p*-Benzyl-phenols erhalten werden kann, siedet merklich tiefer (158° , 14 mm) als die Benzyl-cyclohexanol-Verbindung.

0.1539 g Sbst.: 0.4482 g CO_2 , 0.1707 g H_2O .

$C_{13}H_{24}O$. Ber. C 79.59, H 12.34. Gef. C 79.46, H 12.41.

Es besitzt gleichfalls schwachen Geruch und war nicht zum Erstarren zu bringen. Das zugehörige Phenyl-urethan zeigte den Schmp. $153-155^{\circ}$. Oxydiert man den Alkohol, so gewinnt man leicht das *p*-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon als nicht erstarrendes, farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₄ 155° .

0.1074 g Sbst.: 0.3157 g CO_2 , 0.1080 g H_2O .

$C_{13}H_{22}O$. Ber. C 80.33, H 11.43. Gef. C 80.17, H 11.25.

β -Benzyl-adipinsäure (III).

Die Oxydation des *p*-Benzyl-cyclohexanols zur Benzyl-adipinsäure gelingt mit Salpetersäure, wie wir durch eine Reihe von Versuchen feststellten, nicht in merklichem Umfang. Man kann das Ziel mit Permanganat erreichen, wenn man dieses in theoretischer Menge in Gegenwart von 1.5 Mol. KOH verwendet, muß aber in großer Verdünnung (0.03-proz. Lösung) und möglichst bei 0° arbeiten. Wird namentlich der letztere Punkt außer acht gelassen, so erhält man in der Regel lediglich die bereits bekannte β -Benzyl-glutarsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Man schüttelt den Alkohol auf der Maschine unter dauernder Zugabe von Eis mit $KMnO_4$ bis zur Entfärbung, was bei 5 g 6—7 Stdn. beansprucht, filtriert vom Braunstein, dampft ein, säuert an und zieht erschöpfend mit Äther aus. Das nach dem Abäthern zurückbleibende Öl wird beim Zerreiben mit Petroläther fest. Durch Umkrystallisieren aus Wasser gewinnt man die β -Benzyl-adipinsäure rein vom Schmp. $110-111^{\circ}$. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von 5 g Benzyl-cyclohexanol ca. 35% d. Th., bei Anwendung von 15 g sinkt sie bereits auf 20%.

0.990 g Sbst.: 0.2390 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.06, H 6.93. Gef. C 65.84, H 7.07.

Die Säure, die sich leicht in Äther, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löst, ist nicht ohne Veränderung destillierbar; sie spaltet Wasser ab und liefert das unter 16 mm bei $245-250^{\circ}$ siedende Anhydrid, als dickes Öl, das beim Erkalten erstarrt und dann um 90° schmilzt. Ihr Äthylester ist ölig, siedet unter 14 mm bei 220° und besitzt einen wenig angenehmen Geruch.

0.1128 g Sbst.: 0.2876 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

$C_{17}H_{24}O_4$. Ber. C 69.80, H 7.90. Gef. C 69.54, H 7.74.

ac.- α -Tetralon- γ -propionsäure (IV).

Das Chlorid der β -Benzyl-adipinsäure ist nicht ohne Zersetzung destillierbar. Die Umsetzung zu der in der Überschrift genannten Verbindung führten wir daher so aus, daß wir die Säure in Nitro-benzol-Lösung mit 2 Mol. PCl_5 umsetzten, das Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 50° absaugten und dann unter Kühlung 2 Mol. $AlCl_3$ zufügten; nachdem die lebhaftere Reaktion

nachgelassen hatte, erwärmt wir 1 Stde. auf dem Wasserbade, gossen die dunkle Flüssigkeit auf Eis, leiteten Wasserdampf durch, zogen die schwarze, im Rückstand bleibende Masse mit Soda warm aus, schüttelten mit Tierkohle und fällten mit Salzsäure. Die Ketosäure scheidet sich fast rein weiß aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 136–137°. Die Ausbeute beträgt 55% d. Th.

0.1418 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₃. Ber. C 71.53, H 6.47. Gef. C 71.59, H 6.48.

In Wasser ist die Säure schwer löslich; in alkoholisch-wäßriger Lösung scheidet sie beim Stehen mit Semicarbazid ein in Alkohol sehr schwer lösliches, bei 260° schmelzendes Semicarbazon (ber. N 15.26, gef. N 15.11) ab; mit Hydroxylamin wird in Alkohol glatt das Oxim gebildet, das sich leicht in Holzgeist löst; es schmilzt bei 148° (ber. N 6.01, gef. N 6.24); mit Phenylhydrazin endlich tritt die Säure in Eisessig zum Phenylhydrazon zusammen, das sich in schwach rötlich gefärbten Krystallen vom Schmp. 152° abscheidet (ber. N 9.12, gef. N 9.01).

ac.-β-Tetralyl-propionsäure (VI).

Nach Clemmensen läßt sich die Ketosäure glatt reduzieren. Die Reindarstellung der Tetralyl-propionsäure wird dadurch vereinfacht, daß sie sich unzersetzt destillieren läßt. Wenn man das bei der Zn-HCl-Behandlung erhaltene, zähe, gelbe Öl in Äther aufnimmt und im Vakuum fraktioniert, so erhält man bis 195° einen nur sehr geringen Vorlauf. Die Hauptmenge geht farblos bei 200–205° als dickes Öl über, das schnell erstarrt, bei 73° schmilzt und sofort rein ist. Ausbeute: fast 70%.

0.1008 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₂. Ber. C 76.42, H 7.90. Gef. C 76.22, H 7.83.

Die Tetralyl-propionsäure ist in Wasser sehr schwer löslich. Ihr Äthylester siedet unter 14 mm bei 188–190° und zeigt in seiner Molekularrefraktion bereits an, daß dem Molekül ein Tetralin- und kein Benzosuberan-Ring zu Grunde liegt⁶⁾.

0.1110 g Sbst.: 0.3168 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 77.52, H 8.68. Gef. C 77.83, H 8.59.

$d_4^{22} = 1.040$, $n_D^{22} = 1.5153$, Mol.-Refr. ber. 67.32, gef. 67.35.

Das Amid der Säure ist schwer löslich in Wasser und schmilzt bei 130° (ber. N 6.89, gef. N 7.11).

Leitet man den Äthylester im CO₂-Strom bei schwacher Rotglut über Bleioxyd-Bimstein, so tritt im Destillat reines Naphthalin auf. Bei einem mit 1 g Sbst. ausgeführten Versuch konnten wir 0.3 g, also etwas mehr als die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge, fassen.

β-Benzyl-β-phenyl-äthylamin (IX.).

Die Reduktion des α-Phenyl-zimtsäurenitrils mit Natrium und Alkohol, die bereits vor längerer Zeit von Freund und Remse⁷⁾ durchgeführt worden ist, liefert sehr schlechte Ausbeuten (12–15% d. Th.). Sehr bequem läßt sich das Amin erhalten, wenn man das Nitril mit Ni + H₂, am besten

⁶⁾ vergl. J. v. Braun und E. Rath, B. **60**, 1182 [1927].

⁷⁾ B. **23**, 2859 [1890].

ohne Lösungsmittel, unter Rühren bei ca. 210° reduziert, wobei die Reaktion in kurzer Zeit zu Ende geht. Der flüssige Autoklaven-Inhalt wird mit Äther verdünnt, vom Nickel abfiltriert, die basischen Bestandteile mit ätherischer HCl ausgefällt, freigemacht und fraktioniert. Man erhält in 60% Ausbeute das unter 12 mm bei 182° siedende gesuchte Amin, während sich rund 100° höher in geringerer Menge das sekundäre Amin $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2]_2\text{NH}$ verflüchtigt.

β , γ -Diphenyl-propylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$.

Wir haben bei Gelegenheit der im Folgenden beschriebenen Versuche, für die wir eine größere Menge desamins bereit hatten, festgestellt, daß der Chlorphosphor-Abbau sich auch bei diesem schon recht komplizierten Molekül durchführen läßt, wenn auch die Ausbeute geringer als bei einfacher gebauten Aminen ist. Die Benzoylverbindung von IX stellt ein dickes, unter 11 mm um 280° siedendes Öl dar, das nach dem Verschmelzen mit 1 Mol. PCl_5 ein von 70° bis über 200° siedendes, benzonitril-haltiges Destillat liefert. Nach dem Ausäthern wird nochmals destilliert. Die unter 11 mm um 160° siedende Fraktion, die beim nochmaligen Rektifizieren bei 150° als schwach gelbe, wenig riechende Flüssigkeit übergeht, stellt das reine Chlorid dar. Ausbeute 25%.

0.1557 g Sbst.: 0.0980 g AgCl. — $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Ber. Cl 15.37. Gef. Cl 15.57.

N-*p*-Toluolsulfonyl-*N*-[β -benzyl- β -phenyl-äthyl]-glycin (X).

2 Mol. der Base IX wurden in Benzol-Lösung mit 1 Mol. Brom-essigester umgesetzt und, nachdem sich gezeigt hatte, daß der Ester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ nicht ohne Zersetzung destillierbar ist, das Ganze mit verd. HCl ausgeschüttelt, zwecks Verseifung des Esters 2-mal mit konz. Salzsäure eingedampft, alkalisch gemacht, die abgeschiedene primäre Base ausgeäthert und die alkalische Flüssigkeit mit *p*-Toluolsulfonylchlorid umgesetzt. Während die Benzolsulfonylverbindung nur ölig erhalten werden konnte, ist die *p*-Toluolsulfonylverbindung fest und läßt sich aus verd. Alkohol gut umkrystallisieren. Schmp. 135°.

0.1906 g Sbst.: 5.8 ccm N (15°, 754 mm). — $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NS}$. Ber. N 3.31. Gef. N 3.58.

4-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (XII).

Um den Ringschluß zu erzielen, löst man die Glycin-Verbindung X in der 10-fachen Menge siedenden Xylols und setzt die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge P_2O_5 zu, wobei lebhafte Gasentwicklung (Kohlenoxyd) eintritt. Ohne weiter zu erhitzen, wird erkalten gelassen, mit Eis zersetzt und das Xylol mit Dampf abgeblasen, wobei das *p*-Toluolsulfonyl-Derivat XI als wenig gefärbter Krystallklumpen zurückbleibt, der nach dem Zerreiben mit verd. Natronlauge und Trocknen um 155° schmilzt, nach dem Auskochen mit Holzgeist den Schmp. 158—160° zeigt (Mischprobe mit X: ca. 120°) und analysenrein ist.

0.1610 g Sbst.: 5.3 ccm N (16°, 751 mm). — $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 3.71. Gef. N 3.84.

Die Ausbeute beträgt fast 100%, und die Operation kann bequem mit Mengen bis zu 20 g auf einmal durchgeführt werden.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° und der üblichen weiteren Aufarbeitung erhält man aus dem *p*-Toluolsulfonyl-Derivat das 4-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin als dickes, farbloses, unter 15 mm bei 204° bis 205° siedendes Öl, das zu einer einheitlich bei 49–50° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

0.1380 g Sbst.: 0.4359 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86.06, H 7.62. Gef. C 86.19, H 7.75.

Die Base ist farblos, riecht ähnlich dem Tetrahydroisochinolin und ist außer in kaltem Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Das Chlorhydrat (Schmp. 155°) wird von kaltem Wasser nicht allzu reichlich gelöst, das Pikrat schmilzt bei 150°, die Acetylverbindung ist ölig, fest dagegen die Nitrosoverbindung, die gut aus Holzgeist krystallisiert (Schmp. 100°), und der in Alkohol fast unlösliche Phenyl-thioharnstoff (Schmp. 166°); das quartäre Jodmethylat bildet farblose Blättchen vom Schmp. 186°.

4-Benzyl-isochinolin (XIII).

Der Übergang von der Tetrahydroverbindung zum Benzyl-isochinolin kann besonders glatt durch Erwärmen mit etwas reduziertem Nickel erreicht werden, wenn man im Eierkölbchen langsam zum Sieden erhitzt und, nachdem die heftige Gasentwicklung zu Ende ist, bei gewöhnl. Druck überdestilliert⁸⁾. Es geht fast quantitativ um 350° ein gelbliches, sofort erstarrendes Öl über, das um 115° schmilzt und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther den für das 4-Benzyl-isochinolin⁹⁾ bekannten Schmp. 119° erreicht.

0.1524 g Sbst.: 0.4889 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₆H₁₃N. Ber. C 87.67, H 5.98. Gef. C 87.53, H 6.06.

Es wurde damit durch das bei 190° schmelzende Jodmethylat und namentlich durch das charakteristische, in Alkohol äußerst schwer lösliche Pikrat vom Schmp. 159° identifiziert.

456. Wilhelm Steinkopf: Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 19. November 1927.)

Unter obigem Titel hat N. D. Zelinsky¹⁾ vor kurzem eine Arbeit veröffentlicht, nach der Cholesterin mit Aluminiumchlorid in ein Gemisch gasförmiger und flüssiger, in den höheren Fraktionen rechtsdrehender Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Erdöls übergeht. Er sieht darin den Beweis für die Englersche Annahme, daß zur Hauptsache Cholesterin bzw. dessen Zersetzungsprodukte die optische Aktivität der Erdöle bedingen, und schließt weiter, daß Cholesterin auch als Muttersubstanz für das Erdöl in Betracht kommt, eine Anschauung, die er durch Angabe der Cholesterin-Mengen in den verschiedenen Teilen des tierischen Organismus zu stützen sucht. Daraus geht indessen hervor, daß nur die Teile (Gehirn, Nervus ischiadicus, Galle) erheblichere Mengen davon aufweisen, die den weit kleinsten Teil des Orga-

⁸⁾ Wir glauben auf Grund einiger orientierender Versuche, daß sich in der Tetrahydro-isochinolin-Reihe Nickel für die Dehydrierung mindestens ebenso gut eignet, wie nach Späth (B. 60, 274 [1927]) Pd-Asbest.

⁹⁾ Beilstein (4. Aufl.) Bd. IV, S. 260.

¹⁾ B. 60, 1793 [1927].