

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].

nismus ausmachen, während gerade Fett und Fischtran (mit Ausnahme von Haifisch-Tran), also die Teile, aus denen nach Engler vorzugsweise sich Erdöl gebildet hat, nur sehr geringe Mengen Cholesterin aufweisen. Es können sich also sehr wohl Cholesterin-Zersetzungsprodukte dem Erdöl beigemengt haben; es als Muttersubstanz des Erdöls zu betrachten, ist aber kaum zugänglich.

Da Aluminiumchlorid im Erdinnern nicht vorhanden ist, nimmt Zelinsky an, daß auch unter dem Einfluß anderer Mineralsubstanzen die gleiche Zersetzung sich vollziehen kann. Er hat dabei übersehen, daß ich schon vor 7 Jahren²⁾ ausführlich über die katalytische Zersetzung des Cholesterins mit Hilfe von Kieselgur, also einem Mineralstoff, wie er ähnlich im Erdinnern sehr wohl vorhanden gewesen sein kann, berichtet habe und dabei fast zu den gleichen Ergebnissen gekommen bin, nur daß sich dabei der Abbau des Cholesterins stufenweise verfolgen ließ. Primär entstand dabei festes Cholesterylen vom Schmp. 79⁰, bei weiterer Einwirkung bildeten sich Gase, darunter Methan und flüssige Kohlenwasserstoffe von den tiefsiedendsten bis zu solchen vom Siedepunkt und Charakter der Schmieröle. Sie waren teils gesättigt, teils ungesättigt. Das wichtigste Ergebnis war, daß dabei ein bei 257—267⁰ (11 mm) siedendes Gemisch flüssiger Cholesterylene von der hohen Drehung $[\alpha]_D = +49.12^0$ (Kreis) entstand, dessen Siedepunkt in etwa gleicher Höhe lag wie die der am stärksten optisch aktiven Fraktionen aller Erdöle. Trotzdem war der Schluß nicht berechtigt, daß hier der gleiche Körper vorliege, der die Aktivität der Erdöle bedingt. Denn er war ungesättigt, während nach den Arbeiten von Molinari und Fenaroli³⁾, Bobrzynski⁴⁾ und Marcusson⁵⁾ der Träger der optischen Aktivität ein gesättigter Körper sein muß. Ich nahm an, daß im Erdöl durch Wasserstoff-Verschiebung, eine Tatsache, die Zelinsky nach seinem Befunde als charakteristisch für die Reaktion zwischen Aluminiumchlorid und Mineralölen hinstellt, die aber schon von mir und Freund⁶⁾ bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpentinöl betont wurde, ein rechtsdrehendes Cholestan sich gebildet haben wird, das der Träger der optischen Aktivität des Erdöls sein könnte. Die Arbeit Zelinskys liefert also nur einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit der Englerschen Annahme, ist aber ebensowenig ein absoluter Beweis dafür wie meine Arbeit.

Daß linksdrehendes Cholesterin rechtsdrehendes Erdöl liefert, ist übrigens nicht bemerkenswert, denn aus den Arbeiten Englers und seiner Schüler ist längst bekannt, daß Cholesterin bei durchgreifender Zersetzung nur rechtsdrehende Zerfallsprodukte gibt. Daß sich aber bei vorsichtiger Zersetzung auch linksdrehende Produkte bilden, habe ich ebenfalls nachgewiesen²⁾.

Wenn schließlich Zelinsky die Anwesenheit unveränderten Cholesterins in seinem Erdöl mit Sicherheit nicht nachweisen konnte, weil die Öle die Farbreaktionen des Cholesterins beeinträchtigen, so weise ich darauf hin, daß ich schon vor 15 Jahren die Windaussche Digitonin-Probe so ausgearbeitet habe⁷⁾, daß man damit auch in Erdölen sehr geringe Mengen Cholesterins scharf erkennen kann.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **100**, 65 [1920]. ³⁾ B. **41**, 3704 [1903].

⁴⁾ Dissertat., Lemberg 1910. ⁵⁾ Chem.-Ztg. **1913**, 550.

⁶⁾ B. **47**, 411 [1914]. ⁷⁾ Chem.-Ztg. **1912**, 653.