

17. Ernst Späth, Franz Berger und Wilhelm Kuntara: Synthese von Isochinolin-Derivaten.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 25. November 1929.)

Bischler und Napieralski¹⁾ haben beobachtet, daß beim Erhitzen von Acylderivaten des [β -Phenyl-äthyl]-amins mit Phosphor-pentoxyd oder Zinkchlorid auf 200° ohne Anwendung eines Lösungsmittels geringe Mengen basischer Stoffe auftreten, die sie als 3,4-Dihydro-isochinoline erkannten. Später wurden diese synthetischen Versuche von Pictet und Kay²⁾ wieder aufgenommen. Sie führten die früheren schlechten Ausbeuten an diesen Ringbasen auf die hohe Temperatur zurück, bei der Bischler und Napieralski den Ringschluß vor sich gehen ließen. Pictet und Kay arbeiteten daher, je nach der Art des verwendeten Säureamids, in kochendem Benzol, Toluol oder Xylol und konnten so immerhin eine Reihe von Dihydro-isochinolininen mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 35% darstellen. Hierbei wurde beobachtet, daß der Ringschluß der Acylderivate von Homo-aminen zu den entsprechenden Dihydro-isochinolininen besonders dann leicht vor sich geht, wenn im Benzolkern Methoxyl- oder Methylendioxy-Gruppen vorhanden sind, daß aber häufig Schwierigkeiten auftreten, wenn der Benzolring keine sauerstoffhaltigen Reste trägt. So konnte Decker³⁾ aus Formyl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amin ein Basengemisch erhalten, aus dem sich das Pikrat des Dihydro-isochinolins nur in geringer Menge gewinnen ließ.

Während Pictet und Kay der Meinung waren, daß die Anwendung von niedrigeren Temperaturen die Bildung der Dihydro-isochinoline begünstigen müsse, hatten wir die Vorstellung, daß in den Fällen, bei welchen der Ringschluß der Acyl-homo-amine mit schlechten Ausbeuten vor sich geht, Erhöhung der Reaktions-Temperatur besonders vorteilhaft sein werde. Wir haben im folgenden eine Anzahl von Acylderivaten von Homo-aminen, bei denen unter Anwendung der früheren Arbeitsvorschriften schlechtere Ausbeuten an Dihydro-isochinolininen zu gewärtigen waren, bei 205° in siedendem Tetralin mit Phosphor-pentoxyd dem Ringschluß unterzogen und auf diese Weise fast durchaus gute Ausbeuten an den zu erwartenden Basen erzielt. Aus dem Formyl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amin haben wir mit 18-proz. Ausbeute 3,4-Dihydro-isochinolin erhalten, während Decker nur Spuren an dieser Base gewann. Bei den meisten Versuchen waren unsere Ausbeuten weitaus höher und lagen zwischen 50 und 80%. Auf diese Weise wurden die folgenden 3,4-Dihydro-isochinoline dargestellt: 3,4-Dihydro-isochinolin, 1-Methyl-, 1-Äthyl-, 1-*n*-Propyl-, 1-*n*-Butyl-, 1-Phenyl-, 1-Benzyl-, 4-Methyl-, 5-Methyl-, 1,4-Dimethyl- und 1,5-Dimethyl-3,4-dihydro-isochinolin. Diese Basen wurden in Form ihrer Pikrate charakterisiert und analysiert, da sie zumeist Flüssigkeiten vorstellten. Die Rückgewinnung der freien Basen aus den Pikraten läßt sich leicht fast quantitativ durchführen.

Die Überführung der Dihydro-isochinoline in die nicht-hydrierten Isochinoline ist von Wichtigkeit. Es gelang wohl Pictet und Kay,

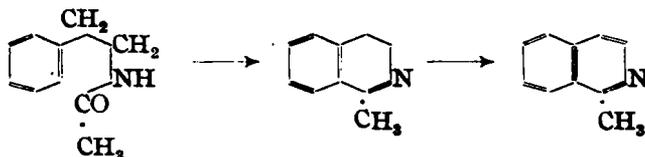
¹⁾ B. 26, 1903 [1893].

²⁾ B. 42, 1973 [1909].

³⁾ A. 395, 302 [1912].

einige der von ihnen erhaltenen Dihydro-basen durch Behandeln mit Kaliumpermanganat in die entsprechenden Isochinoline umzuwandeln, doch versagte dieses Verfahren in mehreren Fällen, so z. B. bei der Dehydrierung des Dihydro-papaverins zu Papaverin. Nun haben Späth und Polgar⁴⁾ in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit gezeigt, daß man imstande ist, aus 3.4-Dihydro-isochinolin, welche im Benzolkern Methoxyl- oder Methylendioxy-Gruppen enthalten, durch Erhitzen mit Palladium-Mohr auf 150–180° in glatter Umsetzung die nicht-hydrierten Isochinoline zu gewinnen. Auch bei den vorliegenden Versuchen haben wir die Dehydrierung der erhaltenen 3.4-Dihydro-isochinoline mit Erfolg vornehmen können. 1–4-stdg. Erhitzen dieser Stoffe mit Palladium-Mohr auf 190° gab in sehr guter Ausbeute die nicht-hydrierten Isochinoline, die mittels der Pikrate rein abgeschieden wurden.

Die leichte Durchführbarkeit der beschriebenen Reaktionen, die wir im Falle des 1-Methyl-isochinolins durch das folgende Reaktionsschema:



ausdrücken können, dürfte auch die Synthese anderer Isochinolin-Derivate besser als bisher ermöglichen.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeine Arbeitsvorschrift.

Die Darstellung der verwendeten Homo-amine erfolgte nach Arbeitsweisen, die der Konstitution des betreffenden Amins angepaßt waren. Die Acylierung dieser Stoffe geschah meist derart, daß die Base mit der um 10–20% erhöhten äquimolekularen Menge der erforderlichen Säure in einem Kugelhörnchen 5 Stdn. auf 170° erhitzt und das gebildete *N*-Acyl-Produkt im Hochvakuum übergetrieben wurde. Die Ausbeute an diesen bereits reinen Verbindungen war fast quantitativ. Zur Durchführung des Ringschlusses wurde das Amid in der 20–50-fachen Menge wasserfreien Tetralins gelöst, die dem Amid entsprechende 3-fache Gewichtsmenge Phosphorpenoxyd eingetragen, 15 Min. im gelinden Sieden erhalten und nach dem Hinzufügen derselben Menge Phosphorpenoxyds die gleiche Zeit weiter gekocht. Das im Niederschlag befindliche Reaktionsprodukt wurde auf freie Base verarbeitet und durch Destillation und Pikratbildung gereinigt. Zur Dehydrierung wurde die Dihydro-base mit der halben Gewichtsmenge Palladium-Mohr 1–4 Stdn. auf 190° erhitzt und die durch Destillation abgetrennten Isochinoline durch Pikratbildung rein erhalten. Bei den meisten Versuchen haben wir mit kleineren Substanzmengen gearbeitet, was unter Verwendung von Kugelhörnchen bei den Destillationen und bei den Dehydrierungen ohne Verluste möglich war.

Dihydro-isochinolin und Isochinolin.

3.29 g reines *N*-Formyl-[[β -phenyl-äthyl]-amin wurden in 50 ccm reinem trockenem Tetralin gelöst und nach dem Hinzufügen von 1.4 g

⁴⁾ Monatsh. Chemie 51, 190 [1929].

Phosphorpentoxyd zuerst 1 Stde. am Wasserbade erhitzt und dann $\frac{1}{2}$ Stde. am Drahtnetz im gelinden Sieden erhalten. Hierbei trat ein deutlicher Geruch nach Blausäure auf, die auch durch die Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen werden konnte. Nach Abtrennung der Hauptmenge des Tetralins wurde in Wasser gelöst und die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung mit Wasserdampf destilliert. Nachdem das vorhandene Tetralin übergegangen war, wurde stark alkalisiert und die so frei gemachten Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das mit Natronlauge versetzte Destillat wurde mit Äther im Extraktions-Apparat ausgezogen. Die Rohbase enthielt [β -Phenyl-äthyl]-amin, welches durch Destillation nicht beseitigt werden konnte. Dagegen führte die Reinigung über die Pikrate zum Ziele. Das Basen-Gemisch wurde in Äthylalkohol gelöst und mit einer gesättigten alkohol. Pikrinsäure-Lösung versetzt. Das Pikrat des 3,4-Dihydro-isochinolins fiel sofort als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus, während das Pikrat des [β -Phenyl-äthyl]-amins in der Lösung verblieb. Durch Umlösen des schwer löslichen Pikrats aus siedendem Äthylalkohol erhielt man feine Nadelchen, die bei $175-176^{\circ}$ schmolzen. Decker fand für den Schmelzpunkt derselben Verbindung $174-176^{\circ}$. Das Gemisch mit dem reinen [β -Phenyl-äthyl]-amin-Pikrat (Schmp. $170-171^{\circ}$) schmolz bei $137-147^{\circ}$ und zeigte die Verschiedenheit der beiden Substanzen. Die Ausbeute an 3,4-Dihydro-isochinolin-Pikrat war 1.41 g, das sind 18% der berechneten Menge.

3.642 mg Sbst.: 6.690 mg CO_2 , 1.074 mg H_2O (Pregl).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 50.00, H 3.36. Gef. C 50.11, H 3.30.

Zur Gewinnung des freien 3,4-Dihydro-isochinolins wurden 1.013 g des Pikrats dieser Base mit 50 ccm 10-proz. Natronlauge erwärmt, bis das Pikrat unter Zersetzung in Lösung gegangen war. Dann wurde in einen Schliff-Extraktor eingefüllt und mit Äther vollständig ausgezogen. Im Extraktions-Kölbchen befand sich etwas gesättigte, wäßrige Natronlauge, um geringe Mengen von Pikrinsäure, die durch den Äther aufgenommen worden waren, zu binden. Die nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende Base wurde im Vakuum destilliert, wobei sie bei 10 mm und $120-140^{\circ}$ Luftbad-Temperatur übergang. Die Ausbeute war 0.36 g, das sind 99% der berechneten Menge.

Zur Durchführung der Dehydrierung wurden 0.36 g des 3,4-Dihydro-isochinolins mit 0.12 g Palladium-Mohr im Kugelröhrchen 4 Stdn. im Metallbade auf 190° erhitzt. Das gebildete Isochinolin wurde durch Vakuum-Destillation vom Palladium getrennt und so 0.263 g, das sind 75% der berechneten Menge, erhalten. Das Pikrat schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei $225-226^{\circ}$ und gab beim Vermischen mit Isochinolin-Pikrat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3.246 mg Sbst.: 6.006 mg CO_2 , 0.817 mg H_2O (Pregl). --- 2.352 mg Sbst.: 0.330 ccm N (21° , 747 mm) (Pregl).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 50.27, H 2.81, N 15.64. Gef. C 50.47, H 2.82, N 15.69.

1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin und 1-Methyl-isochinolin.

0.5 g *N*-Acetyl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amin wurden in 25 ccm Tetralin mit 3.8 g Phosphorpentoxyd 15 Min. im Sieden erhalten und nach Hinzufügen von weiteren 3.8 g Phosphorpentoxyd noch 15 Min. gekocht. Bei

der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielten wir 0.37 g (83%) 1-Methyl-3.4-dihydro-isochinolin, das bei 10 mm und 130° Luftbad-Temperatur rasch überging.

Das Pikrat dieser Base schied sich aus methylalkoholischer Lösung sogleich rein in Krystallen vom Schmp. 188—190° aus, Pictet und Kay fanden 188—190°.

3.570 mg Sbst.: 6.705 mg CO₂, 1.174 mg H₂O (Pregl).

C₁₈H₁₄O₇N₄. Ber. C 51.33, H 3.77. Gef. C 51.24, H 3.68.

Die Gewinnung der freien Base aus dem Pikrat des 1-Methyl-3.4-dihydro-isochinolins erfolgte wie beim vorangehenden Versuch. Zur Dehydrierung wurden 0.23 g der Dihydro-base mit 0.11 g Palladium-Mohr 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 190° erhitzt. Die Ausbeute an fast reinem 1-Methyl-isochinolin war 0.21 g, das sind 93% der berechneten Menge.

Das aus methylalkoholischer Lösung gewonnene Pikrat war rein und schmolz nach 1-maligem Umlösen bei 225—226°.

5.459 mg Sbst.: 10.354 mg CO₂, 1.565 mg H₂O (Pregl). — 2.756 mg Sbst.: 0.368 ccm N (19°, 751 mm) (Pregl).

C₁₈H₁₈O₇N₄. Ber. C 51.60, H 3.25, N 15.06. Gef. C 51.72, H 3.21, N 15.11.

1-Äthyl-3.4-dihydro-isochinolin und 1-Äthyl-isochinolin.

Zur Darstellung des für die Synthese dieser Basen erforderlichen *N*-Propionyl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amins wurden 2.54 g $[\beta$ -Phenyl-äthyl]-amin mit 2.21 g Propionsäure 4 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Die Vakuum-Destillation ergab bei 12 mm und 190—200° Luftbad-Temperatur ein krystallin erstarrendes Öl, das durch Umlösen aus niedrig siedendem Petrol-äther Krystalle vom Schmp. 50—51° gab. Die Ausbeute war 92% der berechneten.

4.367 mg Sbst.: 0.310 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₁H₁₆ON. Ber. N 7.91. Gef. N 8.05.

Zur Gewinnung der Dihydro-base wurden 3.56 g des *N*-Propionyl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amins in 50 ccm Tetralin mit 11 g Phosphor-pentoxyd 15 Min. gekocht und nach dem Eintragen von weiteren 11 g Phosphor-pentoxyds noch 15 Min. erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhielten wir 1.62 g, das sind 50%, an 1-Äthyl-3.4-dihydro-isochinolin.

Das Pikrat schmolz im Vakuum bei 190—192°.

3.842 mg Sbst.: 7.414 mg CO₂, 1.422 mg H₂O (Pregl).

C₁₇H₁₆O₇N₄. Ber. C 52.55, H 4.16. Gef. C 52.64, H 4.14.

0.247 g des aus dem Pikrat gewonnenen 1-Äthyl-3.4-dihydro-isochinolins wurden mit 0.13 g Palladium-Mohr 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 190° erhitzt. Die Ausbeute an 1-Äthyl-isochinolin war 0.220 g, das sind 90%.

Das Pikrat schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol im Vakuum bei 209—210° unter Zersetzung.

3.267 mg Sbst.: 6.323 mg CO₂, 1.076 mg H₂O (Pregl). — 2.219 mg Sbst.: 0.290 ccm N (19°, 738 mm) (Pregl).

C₁₇H₁₄O₇N₄. Ber. C 52.83, H 3.66, N 14.51. Gef. C 52.78, H 3.69, N 14.54.

1-*n*-Propyl-3.4-dihydro-isochinolin und 1-*n*-Propyl-isochinolin.

Zunächst wurde *N*-*n*-Butyryl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amin durch 5-stdg. Erhitzen von 2.1 g $[\beta$ -Phenyl-äthyl]-amin mit 1.84 g *n*-Buttersäure

auf 160—170° erhalten. Das Destillat erstarrte und schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 49—50°. Die Ausbeute betrug 89%.

2.899 mg Sbst.: 0.189 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.40.

Zur Durchführung des Ringschlusses wurden 2.42 g des erhaltenen Säure-amids in 50 ccm Tetralin gelöst, 10 g Phosphorpentoxyd in 2 Portionen zugefügt und jedesmal 15 Min. gekocht. Die im Vakuum destillierte Rohbase wog 1.77 g und lag demnach in einer Ausbeute von 80% vor.

Das Pikrat schmolz sogleich bei 173—174°.

2.827 mg Sbst.: 5.602 mg CO_2 , 1.109 mg H_2O (Pregl).

$C_{18}H_{18}O_7N_4$. Ber. C 53.71, H 4.51. Gef. C 54.06, H 4.39.

Dann wurden 0.219 g der Dihydro-base mit 0.12 g Palladium-Mohr 2 Stdn. auf 190° erhitzt. Die Ausbeute an der dehydrierten Base, die bei 10 mm und einer Luftbad-Temperatur von 140—160° übergang, war 0.199 g, das sind 92%.

Das Pikrat schmolz bei 200—201°.

3.217 mg Sbst.: 6.349 mg CO_2 , 1.157 mg H_2O (Pregl). — 3.966 mg Sbst.: 0.496 ccm N (19°, 743 mm) (Pregl).

$C_{18}H_{16}O_7N_4$. Ber. C 53.98, H 4.03, N 14.00. Gef. C 53.83, H 4.03, N 14.01.

1-n-Butyl-3.4-dihydro-isochinolin und *1-n*-Butyl-isochinolin.

N-n-Valeryl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amin: 2.25 g $[\beta$ -Phenyl-äthyl]-amin wurden mit 2.28 g *n*-Valeriansäure 4 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Bei 12 mm und 215—220° Luftbad-Temperatur destillierte ein farbloses Öl, das nach dem Abkühlen erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 44—46° schmolz. Die Ausbeute war 89% der berechneten.

2.747 mg Sbst.: 0.167 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{19}H_{19}ON$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.90.

1-n-Butyl-3.4-dihydro-isochinolin: 2.92 g des gewonnenen Amids wurden in 50 ccm Tetralin gelöst, 14 g Phosphorpentoxyd in 2 Portionen eingetragen und jedesmal 15 Min. im Sieden erhalten. Bei der Destillation gingen 1.87 g der Dihydro-base (70%) bei 10 mm und 170—180° Luftbad-Temperatur über.

Das Pikrat schmolz bei 153—154° und gab stimmende Analysenzahlen.

4.239 mg Sbst.: 8.477 mg CO_2 , 1.709 mg H_2O (Pregl)

$C_{19}H_{20}O_7N_4$. Ber. C 54.78, H 4.84. Gef. C 54.56, H 4.51.

1-n-Butyl-isochinolin: 0.294 g *1-n*-Butyl-3.4-dihydro-isochinolin wurden mit 0.15 g Palladium-Mohr 2 Stdn. auf 190° erhitzt. Die Ausbeute war 0.228 g, das sind 78%.

Das Pikrat schmolz bei 185—186°.

5.050 mg Sbst.: 10.169 mg CO_2 , 1.994 mg H_2O (Pregl). — 1.795 mg Sbst.: 0.220 ccm N (21°, 740 mm) (Pregl).

$C_{19}H_{18}O_7N_4$. Ber. C 55.04, H 4.38, N 13.53. Gef. C 54.92, H 4.41, N 13.58.

1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin und *1*-Phenyl-isochinolin.

1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin: 1.4 g *N*-Benzoyl- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amin gaben bei der Kondensation mit 8 g Phosphorpentoxyd

in 50 ccm Tetralin 0.86 g (67%) 1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin, das bei 12 mm und 190–200° Luftbad-Temperatur überging.

Das Pikrat dieser Base schmolz bei 173–175°, während Bischler und Napieralski, ferner Pictet und Kay 164° angeben.

3.775 mg Sbst.: 8.013 mg CO₂, 1.227 mg H₂O (Pregl).

C₂₁H₁₆O₇N₄. Ber. C 57.77, H 3.70. Gef. C 57.91, H 3.64.

1-Phenyl-isochinolin: 0.32 g der Dihydro-base wurden mit 0.17 g Palladium-Mohr 1 Stde. auf 190° erhitzt. Bei 1 mm und 120–140° Luftbad-Temperatur gingen 0.309 g = 97% an ziemlich reinem 1-Phenyl-isochinolin über. Nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 95–96°. C. Pomeranz⁵⁾ bestimmte den Schmelzpunkt dieser Base zu 87–88°, Pictet und Kay fanden 93–94°.

4.874 mg Sbst.: 15.666 mg CO₂, 2.319 mg H₂O (Pregl). — 3.913 mg Sbst.: 0.243 ccm N (21°, 744 mm) (Pregl).

C₁₈H₁₁N. Ber. C 87.76, H 5.41, N 6.83. Gef. C 87.68, H 5.32, N 6.86.

Das Pikrat schmolz bei 165–166°, Pictet und Kay fanden 164°.

1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin und 1-Benzyl-isochinolin.

1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin: 2.66 g *N*-[Phenyl-acetyl]-[β-phenyl-äthyl]-amin gaben in 50 ccm Tetralin mit 10 g Phosphor-pentoxyd 1.59 g = 65% an 1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin, das bei 12 mm und 220° Luftbad-Temperatur überdestillierte.

Das Pikrat schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol in Übereinstimmung mit Pictet bei 173–175°, während Decker 182° angibt.

3.196 mg Sbst.: 6.857 mg CO₂, 1.111 mg H₂O (Pregl).

C₂₂H₁₈O₇N₄. Ber. C 58.64, H 4.03. Gef. C 58.53, H 3.89.

Das 1-Benzyl-isochinolin, das wir durch 1-stdg. Erhitzen der Dihydro-base mit der halben Gewichtsmenge Palladium-Mohr auf 190° darstellten, ging bei 1 mm und 140–150° Luftbad-Temperatur über und lieferte ein bei 182° schmelzendes Pikrat.

4.354 mg Sbst.: 9.387 mg CO₂, 1.394 mg H₂O (Pregl). — 2.414 mg Sbst.: 0.273 ccm N (20°, 740 mm) (Pregl).

C₂₂H₁₈O₇N₄. Ber. C 58.89, H 3.60, N 12.50. Gef. C 58.79, H 3.58, N 12.57.

Das Gemisch der beiden Pikrate zeigt eine Depression des Schmelzpunktes.

4-Methyl-3.4-dihydro-isochinolin und 4-Methyl-isochinolin.

N-Formyl-1-amino-2-phenyl-propan: Zur Darstellung dieses Säure-amids wurden 1.98 g 1-Amino-2-phenyl-propan⁶⁾ mit 0.83 g wasser-freier Ameisensäure 5 Stdn. auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ging mit 99-proz. Ausbeute bei 0.35 mm und 140–160° Luftbad-Temperatur als dickliche Flüssigkeit über.

3.735 mg Sbst.: 0.285 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. N 8.59. Gef. N 8.59.

⁵⁾ Monatsh. Chem. 18, 5 [1897].

⁶⁾ Freund, König, B. 26, 2875 [1893].

Beim Ringschluß dieses Amids mit Phosphorpentoxyd wurde mit 37-proz. Ausbeute 4-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin erhalten und durch das bei 132—133° schmelzende Pikrat charakterisiert.

3.315 mg Sbst.: 6.247 mg CO₂, 1.106 mg H₂O (Pregl). — 3.384 mg Sbst.: 0.455 ccm N (20°, 740 mm) (Pregl).

C₁₆H₁₄O₇N₄. Ber. C 51.33, H 3.77, N 14.97. Gef. C 51.40, H 3.73, N 14.95.

Die Dehydrierung der Dihydro-base erfolgte durch 2-stdg. Erhitzen derselben mit Palladium-Mohr auf 190° mit 90-proz. Ausbeute.

Das Pikrat des 4-Methyl-isochinolins schmolz bei 202—203°.

3.369 mg Sbst.: 6.375 mg CO₂, 1.024 mg H₂O (Pregl). — 2.154 mg Sbst.: 0.299 ccm N (20°, 738 mm) (Pregl).

C₁₆H₁₂O₇N₄. Ber. C 51.60, H 3.25, N 15.06. Gef. C 51.59, H 3.40, N 15.11.

1,4-Dimethyl-3,4-dihydro-isochinolin und 1,4-Dimethyl-isochinolin.

N-Acetyl-1-amino-2-phenyl-propan: 2.09 g 1-Amino-2-phenyl-propan und 1.05 g Eisessig wurden 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Das Säureamid ging mit 99-proz. Ausbeute bei 0.4 mm und 160—180° Luftbad-Temperatur über.

4.318 mg Sbst.: 0.302 ccm (21°, 752 mm).

C₁₁H₁₅ON. Ber. N 7.91. Gef. N 7.88.

Aus 2.31 g des erhaltenen Säure-amids entstanden 1.68 g = 81% an 1,4-Dimethyl-3,4-dihydro-isochinolin, dessen Pikrat bei 167—168° schmolz.

3.144 mg Sbst.: 6.065 mg CO₂, 1.157 mg H₂O (Pregl). — 2.893 mg Sbst.: 0.369 ccm N (19°, 750 mm) (Pregl).

C₁₇H₁₆O₇N₄. Ber. C 52.55, H 4.16, N 14.43. Gef. C 52.59, H 4.12, N 14.45.

Zur Dehydrierung wurde die Dihydro-base 2 Stdn. mit der halben Gewichtsmenge Palladium-Mohr auf 190° erhitzt. Bei 12 mm und 140—160° gingen 99% über.

Das Pikrat schmolz bei 221—222°.

3.066 mg Sbst.: 5.937 mg CO₂, 1.018 mg H₂O (Pregl). — 2.685 mg Sbst.: 0.345 ccm N (19°, 750 mm) (Pregl).

C₁₇H₁₄O₇N₄. Ber. C 52.83, H 3.66, N 14.51. Gef. C 52.81, H 3.71, N 14.53.

5-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin und 5-Methyl-isochinolin.

N-Formyl-Produkt des α-o-Tolyl-β-amino-äthans: 2.01 g des Amins⁷⁾ wurden mit 0.91 g wasser-freier Ameisensäure 5 Stdn. auf 170° erhitzt. Bei 0.25 mm und 160—180° Luftbad-Temperatur destillierte ein dickes Öl in einer Ausbeute von 90%, welches das erwartete Säureamid vorstellte.

4.285 mg Sbst.: 0.328 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. N 8.59. Gef. N 8.62.

⁷⁾ C. 1907, I 1788.

Beim Ringschluß dieser Verbindung durch Phosphorpentoxyd bildete sich in 34-proz. Ausbeute 5-Methyl-3.4-dihydro-isochinolin, dessen Pikrat bei 182—183° unt. Zers. schmolz.

3.092 mg Sbst.: 5.796 mg CO₂, 1.033 mg H₂O (Pregl). — 2.514 mg Sbst.: 0.343 ccm N (23°, 740 mm) (Pregl).

C₁₄H₁₄O₇N₄. Ber. C 51.33, H 3.77, N 14.97. Gef. C 51.12, H 3.74, N 15.01.

Die Dehydrierung verlief bei 3-stdg. Erhitzen auf 190° mit 88-proz. Ausbeute.

Das Pikrat des erhaltenen 5-Methyl-isochinolins schmolz bei 235—236°.

3.383 mg Sbst.: 6.391 mg CO₂, 1.025 mg H₂O (Pregl). — 2.836 mg Sbst.: 0.385 ccm N (24°, 749 mm) (Pregl).

C₁₄H₁₂O₇N₄. Ber. C 51.60, H 3.25, N 15.06. Gef. C 51.52, H 3.39, N 15.07.

1.5-Dimethyl-3.4-dihydro-isochinolin und 1.5-Dimethyl-isochinolin.

N-Acetyl-Derivat des α -o-Tolyl- β -amino-äthans: Diese Verbindung wurde durch 5¹/₂-stdg. Erhitzen von 2.45 g Amin mit 2.45 g wasserfreier Essigsäure auf 160—170° und darauffolgende Hochvakuum-Destillation als farbloses Öl in 96-proz. Ausbeute gewonnen.

3.412 mg Sbst.: 0.236 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₁H₁₆ON. Ber. N 7.91. Gef. N 7.81.

Der Ringschluß des Amids zum 1.5-Dimethyl-3.4-dihydro-isochinolin verlief mit 59-proz. Ausbeute.

Das Pikrat dieser Base schmolz bei 182—184° unter vorangehendem Sintern.

3.290 mg Sbst.: 6.343 mg CO₂, 1.272 mg H₂O. — 2.750 mg Sbst.: 0.353 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₇H₁₆O₇N₄. Ber. C 52.55, H 4.16, N 14.43. Gef. C 52.58, H 4.33, N 14.46.

Die Dehydrierung der Dihydro-base zum 1.5-Dimethyl-isochinolin erfolgte mit 96-proz. Ausbeute.

Das Pikrat zeigte den Schmp. 230—231° (unt. Zers.).

2.995 mg Sbst.: 5.808 mg CO₂, 0.995 mg H₂O. — 2.565 mg Sbst.: 0.342 ccm N (22°, 733 mm).

C₁₇H₁₄O₇N₄. Ber. C 52.83, H 3.66, N 14.51. Gef. C 52.81, 3.72, N 14.62.

Die aus dem Pikrat gewonnene freie Base schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 97—98°.

18. Otto Erbacher:

Löslichkeits-Bestimmungen einiger Radiumsalze.

[Ausd. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, chem.-radioakt. Abteil., Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 26. November 1929.)

1. Einleitung.

Die Trennung des Radiums von Barium, mit dem zusammen es aus Uran-Mineralien gewonnen wird, erfolgt gewöhnlich durch fraktionierte Krystallisation der Bromide¹⁾ oder der Chloride²⁾, wobei sich das

¹⁾ F. Giesel, Wied. Ann. **69**, 92 [1899].

²⁾ M. Curie, Die Radioaktivität, übersetzt von B. Finkelstein, Leipzig 1912, Bd. 1, S. 155.