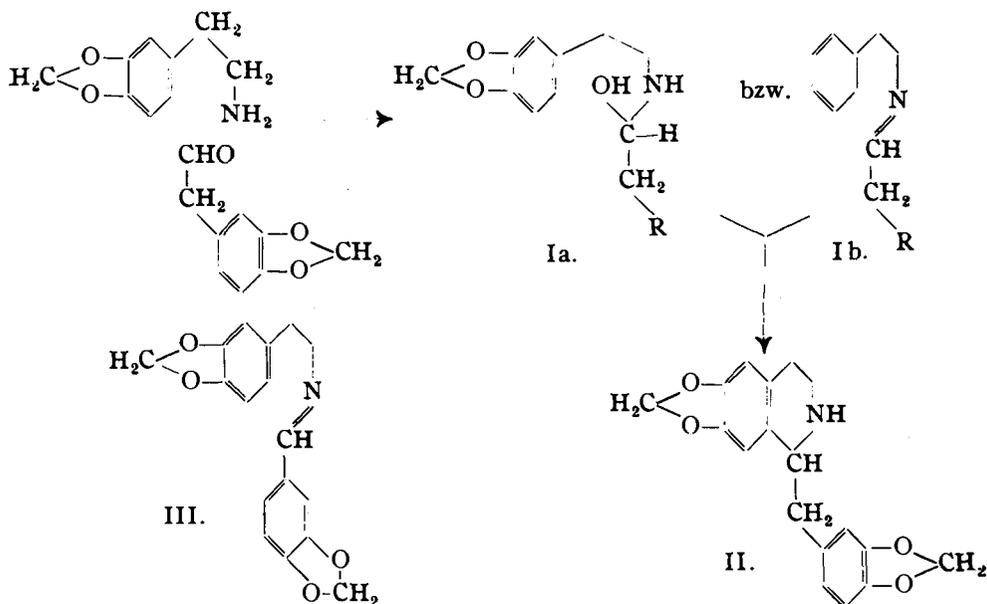


118. Georg Hahn und Otto Schales: Synthese von Benzyl-tetrahydro-isochinolin-Basen unter physiologischen Bedingungen; Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung von E. Späth, F. Kuffner und F. Keszler¹⁾.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Februar 1936.)

G. Hahn und O. Schales²⁾ haben vor einiger Zeit zeigen können, daß die unter physiologischen Bedingungen verlaufende Kondensation von Homo-piperonylamin mit Homo-piperonal in zwei Stufen erfolgt:



In der ersten — die schon stark p_{H} -abhängig ist — bildet sich — bei $p_{\text{H}} = 5.2$ mit 90% Ausbeute — die leicht wieder spaltbare Verbindung Ia bzw. Ib, während in der zweiten Stufe der Ringschluß zum Tetrahydroisochinolin unter den genannten Bedingungen nur zu 5% erfolgt, in Übereinstimmung mit der von R. Robinson geäußerten und von C. Schöpf³⁾ experimentell bestätigten Ansicht, daß dieser Ringschluß nur dann in größerem Ausmaße zu erwarten ist, wenn das am Ringschluß beteiligte Kern-Wasserstoffatom durch eine p -ständige, freie Hydroxylgruppe aktiviert ist.

E. Späth und Mitarbeiter behaupten nun, daß die von uns zu 5% isolierte Base nicht die Konstitution II, sondern III habe, also die Schiff'sche Base aus Piperonal und Homo-piperonylamin darstelle, und erklären das folgendermaßen: 1) Der Schmp. unserer Base (98°) sei höher als der von Buck, Perkin und Stevens⁴⁾ angegebene, die ihre Base nach der Bischler-Napiralski-Methode dargestellt haben. Unsere Base sei als unreine Ver-

¹⁾ B. 69, 378 [1936].

²⁾ B. 68, 24 [1935].

³⁾ Schöpf u. Bagerle, A. 513, 190 [1934].

⁴⁾ Buck, Perkin u. Stevens, Journ. chem. Soc. London 127, 1467 [1925].

bindung III anzusehen, die rein bei 117° schmelze. 2) Die Analysenwerte der Chlorhydrate von II und III seien nicht sehr verschieden voneinander, so daß unsere Analyse keine Beweiskraft habe. 3) Das von uns sowohl, wie auch das von E. Späth und Mitarbeitern benutzte Homo-piperonal sei durch Piperonal verunreinigt gewesen, womit sich die von Späth und Mitarbeitern festgestellte Bildung von III bei ihrem Versuch erkläre.

Obwohl nun E. Späth und Mitarbeiter am Schlusse ihrer Arbeit diese zuerst aufgestellte Behauptung dadurch wieder abschwächen, daß sie sagen: „es ist nicht ausgeschlossen, daß die von Hahn und Schales erhaltene Verbindung mit III identisch ist“, sehen wir uns doch zu folgenden Feststellungen veranlaßt: 1) Der Verlauf des von Späth und Mitarbeitern beschriebenen Versuches ist ein anderer als der von uns beobachtete. Wir erhielten beim Versetzen der Reaktionslösung mit Ammoniak eine voluminöse Fällung, die abgesaugt wurde, während E. Späth und Mitarbeiter nur eine Trübung beschreiben und daraufhin ausäthern. 2) Da die Base II schwer krystallisiert, haben wir der Schmp.-Differenz gegenüber der Angabe von Buck, Perkin und Stevens weiter keine Beachtung geschenkt, sondern die Base sofort in ihr gut krystallisierendes Chlorhydrat übergeführt. 3) Dieses durch Umkrystallisation aus Methanol leicht rein darzustellende Chlorhydrat unserer Base, wurde in dem bekannten mikro-analytischen Laboratorium von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin, analysiert. Der, nach Aussage von Späth und Mitarbeitern kleine Unterschied in den Analysenwerten beträgt für C 1.74%, für H 0.48%. Es berechnet sich nämlich für II C 62.10, H 5.21, für III C 63.84, H 4.73; von A. Schoeller wurde gefunden: C 61.90, H 5.00. Angesichts der seit langem bewährten Exaktheit der Schoellerschen Analysen, haben wir keinen Grund, an der Richtigkeit der Analyse und damit unseres Befundes zu zweifeln. 4) Späth und Mitarbeiter bezeichnen das von ihnen verwendete Homo-piperonal als sehr rein und nur durch Spuren von Piperonal verunreinigt. Es erscheint uns daher merkwürdig, daß Späth und Mitarbeiter unter unseren gelinden Bedingungen so weitgehende Verharzung des Homo-piperonals feststellen, daß sie selbst im Äther-Auszug keines mehr wiederfinden und nur die Spur Piperonal als Kondensat isolieren, während sie — Späth und F. Berger — 6 Jahre vorher⁵⁾ die prinzipiell gleiche Kondensation durch längeres Erhitzen mit konz. Salzsäure vornehmen, hierbei aber 8% Tetrahydro-isochinolin-Base erhalten.

Wie schon eingangs erwähnt, fanden wir in unserem Versuch bei $p_H = 5$ nach 8 Tagen noch 90% des Aldehyds in Form von Ia oder Ib an Homopiperonylamin gebunden vor.

Die Behauptung bzw. Vermutung von Späth und Mitarbeitern gründet sich somit offenbar auf einen wesentlich anders verlaufenden Versuch, dessen Resultate auf unsere Arbeit nicht übertragen werden können.

⁵⁾ B. 63, 2098 [1930].