

## Wissenschaftlicher Teil.

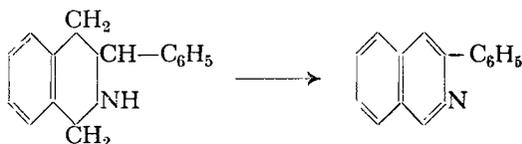
691. Benno Reichert und Walter Hoffmann:

### Über die katalytische Dehydrierung von 3-Phenyl-tetrahydroisochinolin.

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

Eingegangen am 18. November 1935.

Wir haben früher gezeigt, daß man geeignet substituierte  $\alpha,\beta$ -Diaryl-äthylamine bequem in 3-Phenyl-tetrahydroisochinoline überführen kann<sup>1)</sup>. An zwei Beispielen wurde ferner dargetan, daß diese Phenyl-tetrahydroisochinoline von Permanganat zu Phenylisochinolin dehydriert werden.



Die Ausbeuten waren aber recht mäßig. Wir wandten damals diese Art der Dehydrierung nur zum Zwecke einer Konstitutionsaufklärung an. Da nun allgemein die Isochinolinbasen oft wertvolle Arzneimittel darstellen, beabsichtigen wir, die 3-Phenyl-tetrahydroisochinoline in geeigneter Weise zu dehydrieren.

Von den zahlreichen Dehydrierungsmethoden erschien uns das elegante Verfahren von E. Späth<sup>2)</sup> am zweckmäßigsten. Späth dehydrierte Di- und Tetrahydroisochinoline durch Erhitzen mit Palladiummohr oder -asbest mit durchschnittlich 80—99%iger Ausbeute zu den entsprechenden Isochinolin.

Die Übertragung dieser Methode auf die 3-Phenyl-tetrahydroisochinoline brachte den gewünschten Erfolg. Es zeigte sich, daß der in 3-Stellung befindliche Phenylrest die Dehydrierung durchaus begünstigt. Die Wasserstoffabspaltung ging leicht vonstatten, obwohl wir verhältnismäßig niedrige Temperaturen, kurze Reaktionsdauer und geringe Mengen Katalysator anwandten. Bei schnellem Erhitzen war die Wasserstoffabspaltung sogar eine stürmische. Auf

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. 274, 153, 217 (1936).

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 704 (1927); M. Chem. 51, 190 (1929); Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 134 (1930).

diese Weise ließen sich mono- und dialkoxylierte 3-Phenyl-tetrahydroisochinoline mit quantitativen Ausbeuten zu den entsprechenden Isochinolinen dehydrieren.

### Beschreibung der Versuche.

Die Dehydrierung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von E. Späth<sup>3)</sup> Die Tetrahydroisochinolinbasen wurden mit dem Palladiummohr fein verrieben und in einem Reagenzglas im Sandbade erhitzt. Meist begann die Wasserstoffabspaltung zwischen 140 bis 150°. Die Temperaturen wurden bis 170° gesteigert, mit Ausnahme von Versuch II (siehe unten); hier mußte die Temperatur wegen des hohen Schmelzpunktes der entstehenden Isochinolinbase auf 210° erhöht werden. Der beim Abkühlen schnell kristallin erstarrende Schmelzfluß wurde mit heißem Chloroform ausgezogen und vom Katalysator abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde eingedunstet und das in quantitativer Ausbeute zurückbleibende Phenylisochinolin-derivat aus Alkohol umgelöst.

Im folgenden geben wir eine tabellarische Übersicht der Versuchsdaten:

Nr.	Tetrahydro-isochinolin-Base	Menge	Menge des Pd-Mohr %	Dauer des Erhitzens Minuten	Temperatur °	Ausbeute
I	{ 3-Phenyl-6,7-methylen-dioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin }	0.74	25	25	170	quantitativ
II	{ 3-(4',5'-Methylen-dioxy-phenyl)-6,7-methylen-dioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin }	1.61	20	30	allmählich bis 210	quantitativ
III	{ 3-Phenyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin }	0.12	10	20	170	quantitativ
IV	{ 3-Phenyl-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin }	0.59	12,5	35	170	quantitativ

3-Phenyl-6,7-methylen-dioxy-isochinolin. Schmp. 129°.

Der Mischschmelzpunkt mit der früher durch Behandlung mit Permanganat aus I erhaltenen dehydrierten Base<sup>5)</sup> ergab keine Depression.

3-(4',5'-Methylen-dioxy-phenyl)-6,7-methylen-dioxy-isochinolin. Schmp. 211 bis 212°.

Der Mischschmelzpunkt mit der aus II durch Einwirkung von Permanganat erhaltenen Base<sup>5)</sup> zeigte keine Depression.

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> l. c.

3-Phenyl-6,7-dimethoxy-isochinolin. Schmp. 128°.  
 4.350 mg Sbst.: 12.245 mg CO<sub>2</sub>; 2.215 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber.: C 76.94, H 5.70.  
 Gef.: C 76.8, H 5.7.

3-Phenyl-6-methoxy-isochinolin. Schmp. 101°.  
 3.744 mg Sbst.: 11.235 mg CO<sub>2</sub>; 1.880 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber.: C 81.66; H 5.57.  
 Gef.: C 81.86, H 5.6.

---

## 692. Hermann Düll:

### Die Bestimmung von o-Kresol in Kresolgemischen.

Nach der Methode von F. M. Potter und H. B. Williams<sup>1)</sup>.

(Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Hannover.  
 Leitung: Professor Dr. P. W. Danckwortt.)

Eingegangen am 6. März 1936.

Vor einigen Jahren wurde von F. M. Potter und H. B. Williams eine Methode zur Bestimmung von o-Kresol beschrieben, die es gestattet, in Kresolgemischen den Gehalt an o-Kresol viel genauer zu bestimmen, als es mit Hilfe anderer bisher beschriebener Methoden möglich ist. Die Bestimmung des o-Kresolgehaltes hat für die Bewertung kresolhaltiger Desinfektionsmittel insofern große Bedeutung gewonnen, als P. Uhlenhuth und E. Remy<sup>2)</sup> festgestellt haben, daß die keimabtötende Wirkung bei tuberkulösem Sputum nur dem o-Kresol in Form der alkalischen Seifenlösung, nicht aber den beiden Isomeren zukommt.

Durch diese Erkenntnis kann auch die bisher im Deutschen Arzneibuch aufgeführte Bestimmung des m-Kresolgehaltes bei Cresolum crudum und Liquor Cresoli saponatus nach Raschig zur Beurteilung der Wirksamkeit dieser Desinfektionsmittel nicht mehr herangezogen werden. Dies gab uns am hiesigen Institut die Veranlassung, nach einer möglichst genauen o-Kresolbestimmung zu suchen, und ließ uns auch die Angaben der englischen Autoren nachprüfen. Wir glauben durch die Mitteilung unserer Ergebnisse einem weitgehenden Interesse Rechnung zu tragen, zumal bei der Bestimmung nur eine einfache Apparatur benötigt wird, deren Handhabung leicht zu erlernen ist.

<sup>1)</sup> F. M. Potter und H. B. Williams, The Determination of o-Cresol, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51, 59 (1932).

<sup>2)</sup> P. Uhlenhuth und E. Remy, Neuere Untersuchungen über die keimabtötende Wirkung der drei isomeren Kresole sowie von Di- und Trikresolgemischen in Form alkalischer Seifenlösungen bei tuberkulösem Sputum. Arch. Hyg. Bakteriol. 111, 127 (1934).