

0.1357 g Subst.: 0.3562 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 71.64, H 5.07. Gef. C 71.61, H 5.34.

Die Dicarbonsäure schmilzt bei 278° und schäumt dabei auf. Arbeitet man im Vakuum und mit nicht zu großen Mengen, so läßt sich die Decarboxylierung so einheitlich durchführen, daß die Herausarbeitung der reinen, CO<sub>2</sub>-ärmeren Verbindung mit 60% Ausbeute gelingt. Man erwärmt auf 280°, bis die Gasentwicklung aufhört, läßt die Schmelze erkalten, löst in Alkohol, filtriert von geringen Beimengungen, verdunstet den Alkohol zum größten Teil, löst den Rückstand in verd. Salzsäure und neutralisiert möglichst genau mit Soda, wobei die neue Chinolin-carbonsäure in farblosen Flocken ausfällt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol kann sie dann rein vom Schmp. 187° erhalten werden.

0.1234 g Subst.: 0.3536 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.32, H 5.84. Gef. C 78.17, H 6.16.

Daß es die direkt am Pyridin-Kern befindliche 4-Carboxylgruppe ist, die bei der Decarboxylierung eliminiert wird, halten wir auf Grund aller vorhergehenden Beobachtungen für völlig sicher.

Von den Salzen der Säure ist das Na-Salz in Wasser sehr leicht löslich, das Silber-salz licht-empfindlich, der daraus gewonnene Methylester ölig.

## 229. Julius v. Braun und Otto Bayer: Synthese des achthgliedrigen 7.8-Benzo-heptamethylenimins.

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

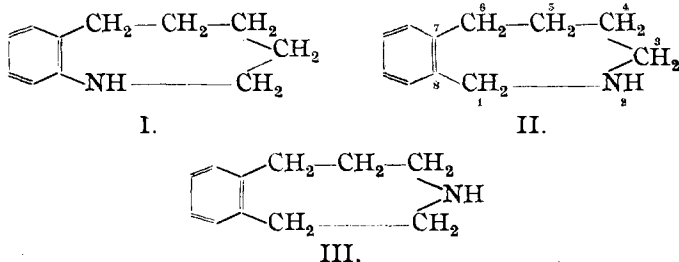
(Eingegangen am 7. April 1927.)

In der monocyclischen Reihe versagen die für die Gewinnung des Pyrrolidins und Piperidins anwendbaren Methoden (intramolekulare Alkylierung von  $\omega$ -Chlor-aminen Cl.[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.NH<sub>2</sub> und Ammoniak-Austritt aus Diaminen NH<sub>2</sub>. [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.NH<sub>2</sub>) dort, wo es sich um die Darstellung des achthgliedrigen Heptamethylenimins, [CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>>NH, handelt<sup>1)</sup>, während sich der Ringschluß zum siebengliedrigen Hexamethylenimin noch in bescheidenem Umfang durchführen läßt<sup>2)</sup>. Nachdem der Vergleich der monocyclischen Ringimine mit einer größeren Zahl ihrer Benzoderivate die empirische Regel ergeben hatte, daß bei dem Ringschluß dieser letzteren Klasse von cyclischen Verbindungen eine in die Kette eingeflochtene Seite des Benzol-Sechsecks mit ihren zwei Kohlenstoffatomen im wesentlichen die Rolle einer einzigen Methylengruppe spielt<sup>3)</sup>, war es sehr wahrscheinlich, daß ein neungliedriges Ring-Homologes des Tetrahydro-chinolins und -isochinolins sich ebensowenig wie das Heptamethylenimin würde gewinnen lassen, daß dagegen diejenigen Methoden, die uns in den letzten Jahren<sup>4)</sup> erlaubt haben die sämtlichen, theoretisch denkbaren, siebengliedrigen Ring-Homologen des Tetrahydro-chinolins und -isochinolins zu fassen, uns wenigstens in bescheidenem Umfang gestatten würden, ihre um ein CH<sub>2</sub>-Glieb reicheren Homologen I bis III zu gewinnen.

<sup>1)</sup> J. v. Braun und C. Müller, B. **39**, 4110 [1906]. Die Frage, ob der in sehr geringem Umfange beim Alkamin CH<sub>3</sub>.CH(OH). [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.NH<sub>2</sub> stattfindende Wasser-Austritt (S. Gabriel, B. **43**, 356 [1910]) zum achthgliedrigen Ringimin führt, ist ungeklärt.

<sup>2)</sup> B. **38**, 3083 [1905], **43**, 2853 [1910]. <sup>3)</sup> B. **58**, 2765 [1925].

<sup>4)</sup> B. **45**, 3376 [1912], **56**, 690 [1923], **58**, 2765 [1925].



Die experimentelle Prüfung bietet bei I und III sehr erhebliche, durch die Herbeischaffung des Ausgangsmaterials bedingte Schwierigkeiten; denn als Ausgangsmaterial kommt für I das gechlorte Amin (1)  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$  (2) in Frage, das wir uns bis jetzt vergebens bemüht haben, im Zustande völliger Reinheit über das  $\epsilon$ -Chloramyl-benzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$ , zu gewinnen, während für III eine der zwei Chlorbasen (1)  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2$  (2) oder (1)  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}_2$  (2) in Betracht kommt, deren Darstellung ähnlich der früher von uns durchgeführten Synthese von  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{Cl}$  zwar im Prinzip möglich, aber ungeheuer mühsam sein dürfte.

Wesentlich günstiger liegt die Sache bei II, denn zum Vergleich mit den niederen Ring-Homologen mit der zwischen Benzolkern und Stickstoff befindlichen  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$  und  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$ -Kette war es nur nötig, das  $\delta$ -Phenyl-*n*-butylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$ , zum Ausgangspunkt zu nehmen und sein Verhalten bei der Glycin-Aluminiumchlorid-Reaktion zu prüfen. Diese Prüfung ergab die Richtigkeit unserer Voraussetzung: die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  wird zwar bei der Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{AlCl}_3$  zum erheblichen Teil zu  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  abgebaut, in geringem Umfange erleidet sie aber unter  $\text{CO}$ -Austritt einen Ringschluß zur Benzolsulfonyl-Verbindung von II, und es war uns durch Verseifung und weitere Reinigung über das Nitrosoderivat möglich, das achthgliedrige Ring-Homologe des Tetrahydro-isochinolins rein zu fassen. Die geringe Ausbeute und die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials zwangen uns zur Überlegung, ob nicht hier — und ebenso bei den niederen Homologen — die Ringschluß-Reaktion vereinfacht werden könne. Eine solche Vereinfachung fanden wir in der Tat, als wir das Phosphor-pentachlorid und Aluminiumchlorid weglassen und auf unsere benzol-sulfonylierten Glycin-Verbindungen Phosphor-pentoxyd in schneller Reaktion einwirken ließen; im Gegensatz zur Propionsäure-Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche unter diesen Bedingungen nach Clemo und Perkin<sup>5)</sup> nur Wasser abspaltet und das *N*-Benzolsulfonyl-Derivat des 4-Keto-tetrahydrochinolins liefert, verlieren die Benzolsulfonyl-glycin-Verbindungen, die sich vom  $\beta$ -Phenyl-äthyl-,  $\gamma$ -Phenyl-*n*-propyl- und  $\delta$ -Phenyl-*n*-butylamin ableiten, gleichzeitig auch Kohlenoxyd und geben Benzolsulfonyl-Abkömmlinge sauerstoff-freier Ringbasen. Die Reaktion erlaubt in dieser Ausführung ganz besonders bequem, das Tetrahydro-isochinolin (mit 100% Ausbeute) und das *asym.*-Homo-tetrahydroisochinolin (mit 80% Ausbeute) zu fassen, und macht auch das Benzo-

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **125**, 1608 [1924], **127**, 2297 [1925].

heptamethylenimin ein wenig leichter zugänglich, als wenn man mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid arbeitet<sup>6)</sup>.

Wendet man die Glycin-Reaktion auf das  $\epsilon$ -Phenyl-*n*-amylamin,  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ , an, so findet, ganz der Erwartung entsprechend, ein Ringschluß auch nicht andeutungsweise statt. Man kommt also zum abschließenden Resultat, daß, während in der monocyclischen Reihe die Bildungsmöglichkeiten von einfachen Iminen unter den in Betracht kommenden, nicht extremen Bedingungen beim Siebenerring ihre Grenze finden, diese Grenze bei den bicyclischen Benzoderivaten dieser Imine noch um ein weiteres Glied hinausgeschoben ist<sup>7)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

$\delta$ -Phenyl-*n*-butylamin (2 Mol.) und Brom-essigester (1 Mol.) liefern, wenn man sie in Benzol erst in der Kälte zusammenbringt, dann noch 40 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, mit verd. Säure ausschüttelt, alkalisch macht und das abgeschiedene Öl im Vakuum fraktioniert, als Vorlauf (bis 140°) die Hälfte der angewandten primären Base; bei 175–197° (16 mm) geht der *N*-[ $\delta$ -Phenyl-*n*-butyl]-glycinester,  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , einen nur geringen, höher siedenden Rückstand hinterlassend, über und destilliert beim nochmaligen Fraktionieren bei 188–194° als farblores, schwach basisch riechendes Öl. Ausbeute 70%.

0.1141 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 767 mm). —  $C_{14}H_{21}O_2N$ . Ber. N 5.96. Gef. N 6.11.

Das Pikrat ist ölig, das Chlorhydrat fest, aber äußerst hygroskopisch. Beim Eindampfen mit Salzsäure bleibt das Chlorhydrat des Phenylbutyl-glycins in Form schöner, farbloser Blättchen zurück, das sich aus Alkohol gut umkrystallisieren läßt, bei 220° schmilzt (Ber. Cl 14.55. Gef. Cl 14.35) und beim Benzolsulfonieren in alkalischer Lösung das feste, aus Benzol-Petroläther gut krystallisierende, bei 95° schmelzende

<sup>6)</sup> Es ist bemerkenswert, daß in der Benzylamin-Reihe die Glycin-Reaktion weder in der Aluminiumchlorid-, noch in der Phosphoroxo-Variante zum Dihydroisindol-Ringschluß führt. Das Benzyl-benzolsulfonyl-glycin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , das man durch Benzolsulfonieren des Benzylglycins als bei 125° schmelzende Krystallmasse erhält ( $C_{15}H_{15}O_4NS$ . Ber. C 58.99, H 4.95. Gef. C 58.80, H 4.71) reagiert in beiden Fällen unter nur schwacher Kohlenoxyd-Entwicklung und wird teils unverändert zurückgewonnen, teils in komplizierter Weise versetzt. Weshalb die CO-Herausspaltung hier ausbleibt, ist einstweilen ebenso unklar, wie die treibende Kraft, die bei den Homologen den CO-Austritt bedingt.

<sup>7)</sup> Es ist vielleicht in historischer Beziehung nicht ohne Interesse, zu überblicken, wie lang der zur Erzielung dieses so einfachen Resultats erforderliche Weg gewesen ist. Er begann im Jahre 1904 mit der Darstellung des 1.5-Dibrom-pentans (nach der Halogenphosphor-Aufspaltungsmethode des Piperidins), das als Ausgangsmaterial für das  $\zeta$ -Chlorhexylamin,  $Cl \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$ , und das  $\eta$ -Chlorheptylamin,  $Cl \cdot [CH_2]_7 \cdot NH_2$  (B. 38, 3083 [1905], 39, 4110 [1906]) gedient hat. Er führte dann zum Studium fett-aromatischer Verbindungen und insbesondere der  $\gamma$ -o-Aminophenyl-buttersäure,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ , dem Ausgangsmaterial für das Homo-tetrahydro-chinolin (B. 45, 3376 [1912]). Er erforderte später ein Studium der katalytischen Hydrierungsmethoden, dessen Frucht die Synthesen des o- $\gamma$ -Chlorpropyl-benzylamins,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot Cl$ , und *asymm.* Homo-tetrahydro-isochinolin (B. 56, 690 [1923]), sowie der o- $\beta$ -Aminoäthyl-phenyl-essigsäure,  $NH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , und des *symm.* Homo-tetrahydro-isochinolin (A. 445, 225 [1925]; B. 58, 2765 [1925]) gewesen sind, und er endete endlich nach zwei Jahrzehnten in der Ausarbeitung der Glycin-Ringschluß-Methode (B. 57, 908 [1924], 60, 102 [1926]), die das in der vorliegenden Abhandlung beschriebene Benzo-heptamethylenimin lieferte.

Benzolsulfonyl-Derivat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in fast quantitativer Ausbeute liefert.

[0.1100 g Subst.: 0.2538 g  $\text{CO}_2$ , 0.0635 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ . Ber. C 62.33, H 6.10. Gef. C 62.83, H 6.46.

Den Ringschluß zum

#### Benzo-heptamethylenimin

mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{AlCl}_3$  führten wir nach einigen Vorversuchen in der Weise durch, daß wir die Verbindung in der 10-fachen Menge reinsten Nitrobenzols lösten, 1 Mol. fein gepulvertes  $\text{PCl}_5$  zfügten, durch Schütteln in der Kälte eine Umsetzung herbeiführten und 1 Mol.  $\text{AlCl}_3$  in der Kälte hinzfügten, wobei unter dauernder Entwicklung von Kohlenoxyd allmählich eine klare, gelbbraune Lösung resultierte. Nachdem die Gas-Entwicklung vorüber war (bei 25 g Substanz etwa 1 Stde.) wurde in Eiswasser gegossen, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der zähe, nicht krystallisierende Rückstand, der zur Lösung sehr viel Äther verlangte, mit Methylenchlorid aufgenommen, mit Natronlauge gut ausgeschüttelt und das Methylenchlorid entfernt. Der zähe, auch durch längeres Abkühlen und Behandlung mit Lösungsmitteln nicht krystallisierende Rückstand (der Menge nach fast  $\frac{2}{3}$  der angewandten Benzolsulfonyl-Verbindung) wurde direkt mit konz. Salzsäure durch 2-stdg. Erwärmen im Rohr auf  $130-140^\circ$  verseift, der schokoladen-farbene Rohr-Inhalt mit Wasser stark verdünnt, das in recht beträchtlicher Menge dabei abgeschiedene Harz abfiltriert, die Lösung stark alkalisch gemacht, ausgeäthert, gut getrocknet und fraktioniert. Unter 16 mm geht bei  $110-130^\circ$  eine das Benzo-heptamethylenimin enthaltende Fraktion (A) über, dann steigt die Temperatur, und es beginnt ein von einer Zersetzung begleitetes Sieden des etwa gleich großen, offenbar höhermolekularen Rückstandes.

Arbeitet man mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , so verfährt man am besten so, daß man das Phenylbutyl-benzolsulfonyl-glycin in der 10-fachen Menge ganz reinen Benzols löst, die 3-fache Menge Phosphorpentoxyd zusetzt, kurz in der Kälte schüttelt, wobei unter Bildung einer fast farblosen, teigigen Masse sofort Kohlenoxyd-Blasen aufzusteigen beginnen, und hinterher  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt dann mit Eiswasser und verfährt ganz wie oben, wobei die Fraktion A in besserer Ausbeute als beim Arbeiten mit  $\text{AlCl}_3$  gewonnen wird: denn sie beträgt dort nur etwas über 8% des angewandten Ausgangsmaterials, hier dagegen 11%.

In ihrer Zusammensetzung stellt die Fraktion in beiden Fällen dasselbe dar. Die Analyse führte zwar zu annähernd auf das Benzo-heptamethylenimin stimmenden Werten, aber der gedehnte Siedepunkt, der auch bei nochmaligem Fraktionieren nicht schärfer wurde, legte von vornherein den Verdacht nahe, daß man es mit einem Gemisch zu tun habe. Die Klärung gelang uns mit Hilfe der erschöpfenden Methylierung. Man erhält dabei ein uneinheitliches Produkt, das durch Alkohol in einen darin sehr schwer und einen leicht löslichen Teil, die beide in annähernd gleichen Mengen auftreten, zerlegt werden konnte. Der leichter lösliche erwies sich in Schmelzpunkt ( $190^\circ$ ) und Zusammensetzung mit dem quartären Jodmethylat des  $\delta$ -Phenyl-*n*-butylamins identisch. Der schwerer lösliche vom Schmp.  $240^\circ$  besaß fast dieselbe Zusammensetzung, mußte sich demnach entweder von einer isomeren primären oder einer um  $\text{CH}_2$  reicheren sekundären

Base — dem Benzo-heptamethylenimin — ableiten. Um letzteres rein zu fassen, wurde das Basen-Gemisch in 10-proz. Essigsäure mit Natriumnitrit versetzt, das nach kurzem Stehen in der Kälte und schwachem Erwärmen unter Stickstoff-Entwicklung sich abscheidende gelbe Öl ausgeäthert, nach dem Abäthern 1 Stde. mit konz. Salzsäure erwärmt, mit Wasser verdünnt, die nicht-basischen Bestandteile durch Ausäthern entfernt und die saure Lösung stark alkalisch gemacht. Das abgeschiedene basische Produkt zeigte nach gutem Trocknen einen sich gut in die Reihe der niederen Homologen<sup>8)</sup> einfügenden Siedepunkt ( $123^0$  bei 13 mm), eine sich ebenso gut einfügende Dichte ( $d_4^{18} = 1.0190$ ) und besaß eine sehr genaue Zusammensetzung:

0.1166 g Sbst.: 0.3509 g  $\text{CO}_2$ , 0.0950 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ . Ber. C 81.92, H 9.38. Gef. C 82.08, H 9.12.

Die Ausbeute beträgt etwa 5% vom Gewicht des angewandten Phenylbutyl-benzolsulfonyl-glycins. In Wasser ist das Benzo-heptamethylenimin nur ganz wenig löslich; es ist farblos und besitzt einen typisch basischen, wenn auch schwachen Geruch. Bei  $-10^0$  erstarrt es auch nach längerer Zeit nicht.

Daß beim Ringschluß nicht etwa die am Benzolkern befindliche Kette in sich zum Ring geschlossen worden ist, folgt aus dem Ergebnis der Oxydation: beim Erhitzen mit 17-proz. Salpetersäure auf  $200-200^0$  konnte reine, von Benzoesäure völlig freie Phthalsäure erhalten werden. Und da man kaum annehmen kann, daß in der Seitenkette  $-(\text{CH}_2)_4\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  der Tetramethyleteil, der von der sich zum Ring schließenden Stelle entfernt steht, unter den milden Bedingungen des Ringschlusses isomerisiert wird, so kann wohl der Base mit sehr großer Sicherheit die Benzo-heptamethylenimin-Formel erteilt werden.

Von ihren Derivaten zeigt das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat den Schmp.  $129-130^0$ , das in Alkohol leicht lösliche Pikrat schmilzt bei  $175^0$ , der Phenylthioharnstoff nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $124^0$ . Die vorhin erwähnte Nitrosoverbindung ist ölig, das ebenfalls erwähnte quartäre Jodmethylat schmilzt, wenn es aus der ganz reinen Base dargestellt wird, bei  $250^0$ .

0.1222 g Sbst.: 0.0908 g AgJ. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NJ}$ . Ber. J 40.02. Gef. J 40.23.

Die den Versuchen mit  $\delta$ -Phenyl-*n*-butylamin analogen Versuche mit

$\epsilon$ -Phenyl-*n*-amylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2$ ,

führten, wie schon einleitend bemerkt, auch nicht spurenweise zu einem Ringschluß. Der ganz wie in der niederen Reihe dargestellte *N*-[ $\epsilon$ -Phenyl-*n*-amyl]-glycinester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , stellt ein farbloses, schwach basisch riechendes Öl dar, siedet unter 14 mm bei  $194^0$  und liefert ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat.

0.1740 g Sbst.: 8.9 ccm N ( $20^0$ , 755 mm). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 5.62. Gef. N 5.91.

Das beim Verseifen mit Salzsäure resultierende Chlorhydrat des *N*-[ $\epsilon$ -Phenyl-*n*-amyl]-glycins ist fest, krystallisiert aber weniger gut als in der Phenylbutyl-Reihe. Es schmilzt nach dem Ausfällen mit Äther aus der alkohol. Lösung bei  $191-193^0$ .

0.1221 g Sbst.: 0.0609 g AgCl. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl}$ . Ber. Cl 13.76. Gef. Cl 13.44.

Mit Benzolsulfochlorid tritt das Phenylamyl-glycin zu einer öligen, auch nach tagelangem Abkühlen nicht krystallisierenden Verbindung zu-

<sup>8)</sup> vergl. B. 58, 2766 [1925].

sammen; zu einem besseren Resultat führt die Einfügung des *p*-Toluolsulfonyl-Restes; denn die *p*-Toluolsulfonyl-Verbindung kann nach 5–6-tägigem Stehen krystallisiert erhalten werden und stellt nach vorsichtigem Ausfällen mit Petroläther aus der benzolischen Lösung schöne, farblose, bei 76–77° schmelzende Nadeln dar.

0.1292 g Subst.: 0.3048 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 64.00, H 6.72. Gef. C 64.36, H 6.74.

Charakteristisch für die Verbindung ist die Leichtigkeit, mit der das Na-Salz schon durch einen kleinen Überschuß an NaCl usw. ausgesalzen wird.

Behandelt man sie in der vorhin beschriebenen Weise mit PCI<sub>5</sub> und AlCl<sub>3</sub> oder mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Benzol bzw. Xylol, so sind die äußeren Erscheinungen, insbesondere die Entwicklung von Kohlenoxyd ganz entsprechend der Phenylbutyl-Reihe. Das nach Abtreiben des Nitro-benzols bzw. Benzols oder Xylols zurückbleibende zähe Reaktionsprodukt liefert aber nach dem Verseifen mit Salzsäure an niedriger siedendem basischem Produkt (neben höher molekularen, zähfesten Stoffen) lediglich  $\epsilon$ -Phenyl-*n*-amylamin, das wir restlos in das bei 180° schmelzende quartäre Jodmethylat verwandeln konnten.

Die

#### Synthese des Tetrahydro- und *asymm.*-Homo-tetrahydro-iso-chinolins

läßt sich unter Verwendung des Phosphorpentoxyds ganz außerordentlich vereinfachen. Wenn man das bei 124° schmelzende *N*-[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-*N*-benzolsulfonyl-glycin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.N(SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, in der 10-fachen Menge Xylol mit der doppelten Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzt und 1/2 Stde. kocht, so bleibt nach dem Abtreiben des Xylols in quantitativer Ausbeute das bei 152° schmelzende, sofort reine *N*-Benzolsulfonyl-tetrahydro-isoquinolin zurück; und wenn man ähnlich mit dem *N*-[ $\gamma$ -Phenyl-*n*-propyl]-*N*-*p*-toluolsulfonyl-glycin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.N(SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, vom Schmp. 100° verfährt, so erhält man eine halbfeste, noch etwas Ausgangsmaterial enthaltende Masse, die nach dem Aufnehmen in Äther, Durchschütteln mit Alkali und Abäthern 80% der Theorie an reinem *N*-*p*-Toluolsulfonyl-*asymm.*-homo-tetrahydro-isoquinolin ergibt. Beim Aluminiumchlorid-Ringschluß betragen die entsprechenden Ausbeuten nur ca. 50% bzw. 60%.

---