

Wilhelm Flitsch und Egbert Gerstmann \*)

Cyclische Verbindungen mit Heterobrückenatomen, VIII<sup>1)</sup>

## Benzoylindolizine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.

(Eingegangen am 29. Februar 1972)

1-Phenacyl-2-picoliniumsalze und 1-Phenacyl-2.6-lutidiniumsalze reagieren mit Benzoylchloriden unter Bildung 1-benzoylierter Indolizine **3** und **5**. Die isomeren 3-Benzoyl-indolizine **7** konnten durch Acylierung der Indolizine erhalten werden. Aus 5-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-indolizin (**3**) entsteht mit Acetanhydrid 1.1-Bis-[5-methyl-2-phenyl-1-benzoyl-indoliziny]äthylene (**12**).

Cyclic Compounds Containing Hetero-Bridge Atoms, VIII<sup>1)</sup>

### Benzoylindolizines

Salts of 1-phenacyl-2-picoline and 1-phenacyl-2.6-lutidine react with benzoyl chlorides to form 1-benzoyl derivatives of indolizines **3** and **5**. The isomeric 3-benzoylindolizines **7** were obtained by acylation of the indolizines. 5-Methyl-2-phenyl-1-benzoylindolizine (**3**) reacts with acetic anhydride to form 1.1-bis(5-methyl-2-phenyl-1-benzoyl-3-indoliziny)ethylene (**12**).

### Darstellung der Benzoylindolizine

1-Phenacyl-2.6-lutidiniumbromid (**1a**)<sup>2)</sup> reagiert mit Benzoylchlorid unter Bildung des Enolesters **2a**, der mit Alkali zum 5-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-indolizin (**3**) umgesetzt werden konnte.

1-Phenacyl-2-picoliniumbromid (**1b**) bildet mit Benzoylchlorid 1-Dibenzoylmethyl-2-picolinumenolbetain (**4**)<sup>3)</sup>, welches durch Alkali nicht verändert wird. Das Hydrochlorid **2b** bildet mit Alkali **4** und kein Indolizin.

Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Bande findet sich im Enolester **2a** erwartungsgemäß bei hohen Wellenzahlen; im Enol **2b** und Enolat **4** ist sie gegenüber den Benzoylpyridiniumsalzen **1** nach kleinen Wellenzahlen verschoben. Die UV-Spektren (Tab. 1) der Verbindungen **1** und **2a** sind sehr ähnlich und deutlich von denen der Verbindungen **2b** und **4** unterschieden.

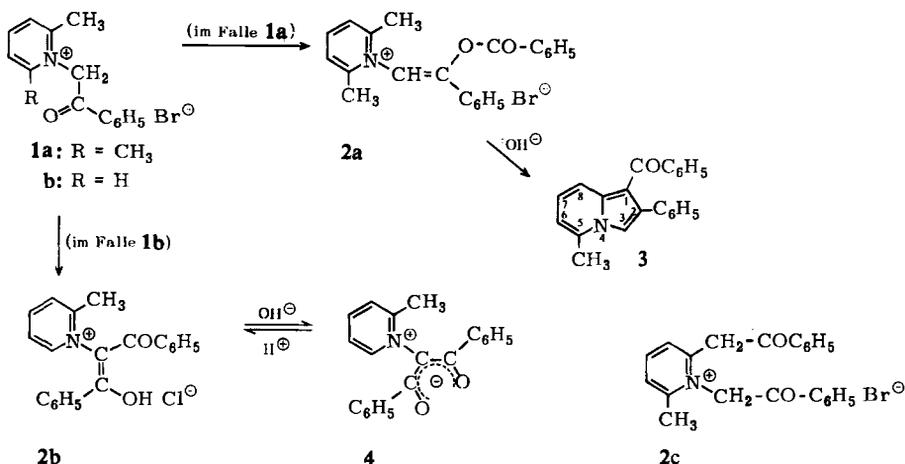
Die Darstellung von **2a** gelingt nur in der Kälte. Erwärmt man die Reaktionsmischung, so entsteht direkt **3**. Zwischenstufe der Reaktion könnte **2c** sein.

\*) Aus der Dissertation E. Gerstmann, Univ. Münster 1968.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: W. Flitsch und U. Neumann, Chem. Ber. **104**, 2170 (1971).

<sup>2)</sup> R. J. Windgassen jr., W. H. Saunders jr. und V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1459 (1959).

<sup>3)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1177 (1935).

Tab. 1. IR- und UV-Spektren der Pyridiniumsalze **1**, **2** und **4**

	IR (in KBr): $\text{cm}^{-1}$		UV: $\lambda_{\text{max}}$ in nm (log $\epsilon$ )	Solvens
	$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{CO}}$		
<b>1a</b>	—	1695	252 (4.4), 276 (4.0)	Äthanol
<b>1b</b>	—	1700	249 (4.2), 275 (3.7)	Äthanol
<b>2a</b>	—	1755	238 (4.1), 275 (4.4)	Äthanol
<b>2b</b>	2200 (breit)	~1600 (breit)	269 (4.3), 312 (4.1) 414 (4.0) 275 (4.6), 300 (4.4) 412 (4.1)	1 <i>n</i> HCl in Äthanol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>4</b>	—	1490 1390	256 (4.1), 312 (4.2)	Äthanol

Mit Mineralsäuren gelingt die Hydrolyse von **3** zu 5-Methyl-2-phenyl-indolizin<sup>2)</sup> und Benzoesäure. Die Stellung der Benzoylgruppe folgt aus dem NMR-Spektrum der Verbindung (Tab. 2). Gegenüber dem 5-Methyl-2-phenyl-indolizin ist das 8-ständige Proton in **3** unter dem Einfluß der benachbarten Benzoylgruppe um  $\tau$  0.84 nach tieferem Feld verschoben.

Mit den isomeren Nitrobenzoylchloriden reagieren sowohl **1a** als auch **1b** direkt zu den Indolizinen **5**. Zwischenprodukte des Typs **2** wurden ebensowenig wie Isomere **6** beobachtet.

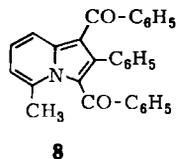
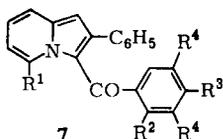
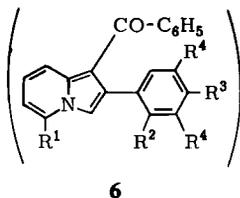
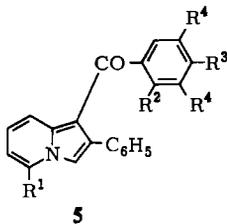
Die saure Hydrolyse von **5a**, **5c** und **5e** führt zu 2-Phenyl-indolizin<sup>4)</sup> und den entsprechenden Nitrobenzoesäuren, aus **5b**, **5d** und **5f** entsteht 5-Methyl-2-phenyl-indolizin<sup>2)</sup>.

Die Synthese der zu **5** isomeren 3-Acyl-indolizine **7** gelang erwartungsgemäß<sup>5)</sup> durch Umsetzung von 2-Phenyl-indolizin bzw. 5-Methyl-2-phenyl-indolizin mit nitrierten Benzoylchloriden. 5-Methyl-2-phenyl-indolizin<sup>2)</sup> reagiert mit Benzoyl-

<sup>4)</sup> A. E. Tschitschibabin, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1607 (1927).

<sup>5)</sup> E. T. Borrows und D. O. Holland, Chem. Reviews **42**, 626 (1948); W. L. Mosby, Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms, Bd. I, S. 257, Interscience Publishers, Inc., New York 1961.

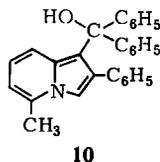
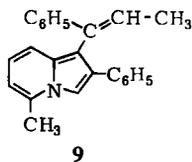
5,6,7	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	H	NO <sub>2</sub>	H	H
b	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H
c	H	H	NO <sub>2</sub>	H
d	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H
e	H	H	H	NO <sub>2</sub>
f	CH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>



chlorid ebenso wie mit Oxalesterchlorid<sup>6)</sup> in 1- und 3-Stellung zu **8**. Die Indolizine **7d**, **7f** und **8** konnten auch aus **3** erhalten werden. Im Verlauf der Reaktion wird die 1-Benzoylgruppe abgespalten.

### Reaktionen der Benzoylindolizine

Äthylmagnesiumbromid reagiert an der Carbonylgruppe von **3** unter nachfolgender Wasserabspaltung zu **9**; mit Phenylmagnesiumbromid oder Phenyllithium entsteht **10**.



Tab. 2. NMR-Daten ( $\tau$ -Werte) von 5-Methyl-2-phenylindolizin, **3**, **11** und **12** (Kopplungskonstanten in Hz)<sup>7)</sup>

	1-H	3-H	5-CH <sub>3</sub>	6-H	7-H	8-H	10-H	Solvens
5-Methyl-2-phenylindolizin	3.22 (1)	2.58 (1)	7.56 (3)	3.69 (1)	3.35 (1)	2.70 (1)	—	CDCl <sub>3</sub>
<b>3</b>	—	2.85 (1)	7.39 (3)	3.30 (1)	2.83 (1)	1.86 (1)	—	CDCl <sub>3</sub>
<b>11</b>	—	3.93 (2)	6.94 (3)	2.28 (1)	1.92 (1)	1.89 (1)	—	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
<b>12</b>	—	—	8.13 (3)	3.52 (1)	2.88 (1)	1.83 (1)	4.68 (1)	CDCl <sub>3</sub>

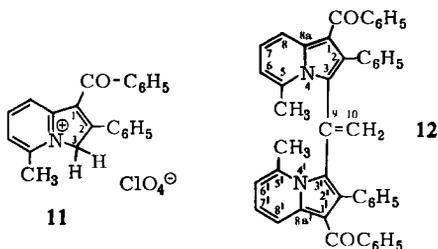
<sup>\*</sup>) Durch Doppelresonanzversuche ermittelt.

<sup>6)</sup> W. K. Gibson, D. Leaver, J. E. Roff<sup>†</sup> und C. W. Cumming, Chem. Commun. 1967, 214.

<sup>7)</sup> NMR-Spektren von Indolizinen: P. J. Black, M. L. Heffernan, L. M. Jaekman, Q. N. Porter und G. R. Underwood, Austral. J. Chem. 17, 1128 (1964).

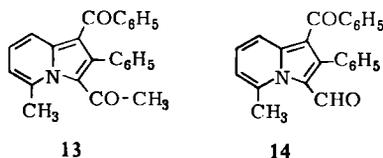
Eine Protonierung von **3** erfolgt überwiegend in 3-Stellung, wie die NMR-Spektren (Tab. 2) lehren. Strukturbeweisend für **11** ist ein Singulett für zwei Protonen bei  $\tau$  3.93. Die Protonierung von **3** in 1- und 2-Stellung ist dadurch ausgeschlossen. Bei einer Protonierung im Sechsring, die nach Untersuchungen über die Protonierung anderer Indolizine<sup>8)</sup> unwahrscheinlich ist, sollte eine Aufspaltung des Signals erfolgen.

In Acetanhydrid entsteht aus **3** unter dem Einfluß geringer Mengen Mineralsäure eine Verbindung der Summenformel  $C_{46}H_{34}N_2O_2$ . Dieser kommt aufgrund einer röntgenographischen Analyse die Struktur **12** zu<sup>9)</sup>.



**3** und **12** zeigen sehr ähnliche IR- und UV-Spektren. Mit der Struktur ist das NMR-Spektrum in Übereinstimmung (Tab. 2).  $\tau$ -Werte und Kopplungskonstanten (durch Doppelresonanzversuche gesichert) der Protonen 6-H, 7-H und 8-H sind in **12** gegenüber der Ausgangsverbindung **3** unverändert.

Das Methylgruppen-Signal ist in **12** gegenüber **3** um  $\tau$  0.74 nach höherem Feld verschoben. Eine Hydrierung der Brückendoppelbindung in **12** ist nicht gelungen.



Wir nehmen an, daß aus 5-Methyl-2-phenyl-1-benzoylindolizine (**3**) mit Acetanhydrid in einer langsamen Reaktion 5-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-1-benzoylindolizine (**13**) entsteht, das mit noch vorhandenem **3** schnell zu **12** reagiert.

Mit Ameisensäure-essigsäure-anhydrid reagiert **3** unter Bildung von **14**, das nicht mit einem zweiten Molekül **3** umgesetzt werden konnte.

Die Cyclisierung der Indolizine **7**, **8** und **14** zu Cycl[3.2.2]azinen<sup>2)</sup> gelang bisher nicht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>8)</sup> M. Fraser, A. Melva, B. B. Molloy und D. H. Reid, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3288; W. L. F. Armarego, ebenda **1964**, 4226.

<sup>9)</sup> E. Oeser, Chem. Ber. **105**, 2351 (1972), nachstehend. Wir danken Herrn Dr. Oeser für die Strukturbestimmung.

## Beschreibung der Versuche

*Enolbenzoeat des 1-Phenacyl-2.6-lutidiniumbromids (2a)*: 3.11 g *1-Phenacyl-2.6-lutidiniumbromid (1a)*<sup>2)</sup> in 30 ccm Wasser, 1.41 g *Benzoylchlorid* in 50 ccm Chloroform und 2.82 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser wurden im Scheidetrichter 15 Min. geschüttelt. Die tiefrote organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die mit Kohle geklärte äthanol. Lösung des Rückstandes wurde eingedampft und kristallisierte aus Essigester. Ausb. 2.80 g (68 %); Schmp. 178–179° (aus Methyläthylketon).

$C_{22}H_{20}NO_2]Br$  (410.3) Ber. C 64.45 H 4.92 N 3.42 Gef. C 64.47 H 4.81 N 3.39

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  238 nm (log  $\epsilon$  4.08), 275 (4.41).

*5-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-indolizin (3)*: 2.05 g **2a** und 2.0 g *Natriumhydrogencarbonat* in 30 ccm Wasser wurden 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. **3** schied sich als dunkles Öl ab und erstarrte beim Erkalten. Seine Chloroformlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Ausb. 1.08 g (69 %); Schmp. 133–134° (aus Methanol).

$C_{22}H_{17}NO$  (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50 Gef. C 84.85 H 5.35 N 4.54

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  245 nm (log  $\epsilon$  4.73), 360 (4.22), 375 (4.28).

NMR ( $CDCl_3$ ): *o*-ständige Phenylprotonen  $\tau$  2.2–2.4; 3-H, 7-H zusammen mit den restlichen Phenylprotonen  $\tau$  2.6–2.9; 6-H d  $\tau$  3.30 (1)  $J_{6,7} = 6.5$  Hz; 8-H d  $\tau$  1.86 (1)  $J_{7,8} = 9.0$  Hz; 5- $CH_3$  s  $\tau$  7.37 (3).

*Perchlorat 11*: Aus **3** und 70proz. *Perchlorsäure* bei 0° in Äthanol. Schmp. 241–242° (Zers.).

$C_{22}H_{18}NO]ClO_4$  (412.0) Ber. N 3.40 Gef. N 3.56

NMR ( $CF_3CO_2H$ ): 3-H s  $\tau$  3.93 (2); 5- $CH_3$  s  $\tau$  6.94 (3).

Alle übrigen Protonen zeigen Signale zwischen  $\tau$  1.8 und 2.5.

*1-Dibenzoylmethyl-2-picoliniumenolbetain (4)*<sup>3)</sup>: Dargestellt nach I. c.<sup>3)</sup>

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  223 nm (log  $\epsilon$  4.38), 256 (4.10), 312 (4.20); (in  $H_2SO_4$ ): 275 (4.55), 300 (4.37), 412 (4.11).

*Hydrochlorid 2b*: Aus **4** und gesätt. methanol. *Salzsäure*. Aus *n*-Butanol Schmp. 194°.

$C_{21}H_{18}NO_2]Cl$  (351.9) Ber. Cl 10.07 N 3.98 Gef. Cl 9.71 N 4.03

UV (1 *n* HCl in  $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  269 nm (log  $\epsilon$  4.27), 312 (4.06), 4.14 (4.00).

*Nitrobenzoyl-indolizine 5*: Die Darstellung erfolgte wie bei **2a**. Umkristallisiert wurde aus *n*-Butanol. Die dargestellten Nitrobenzoyl-indolizine sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Analytische Daten und UV-Spektren der Verbindungen 5

-indolizin	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	UV-Spektren in $CHCl_3$ $\lambda_{max}$ in nm (log $\epsilon$ )
2-Phenyl-1-[2-nitrobenzoyl]-	227° (5a) (67)	$C_{21}H_{14}N_2O_3$ (342.4)	Ber. 73.67 4.12 8.18 Gef. 73.58 4.14 7.92	242 (4.46), 358 (4.16), 372 (4.11)
5-Methyl-2-phenyl-1-[2-nitrobenzoyl]-	211° (5b) (70)	$C_{22}H_{16}N_2O_3$ (356.4)	Ber. 74.14 4.53 7.86 Gef. 74.12 4.19 7.75	242 (4.50), 356 (4.25), 370 (4.27)
2-Phenyl-1-[4-nitrobenzoyl]-	224° (5c) (62)	$C_{21}H_{14}N_2O_3$ (342.4)	Ber. 73.67 4.12 8.18 Gef. 73.50 4.21 8.18	240 (4.42), 268 (4.47), 336 (3.96), 383 (3.71)
5-Methyl-2-phenyl-1-[4-nitrobenzoyl]-	205° (5d) (73)	$C_{22}H_{16}N_2O_3$ (356.4)	Ber. 74.14 4.53 7.86 Gef. 74.45 4.44 7.95	245 (4.65), 273 (4.59) 334 (3.99), 386 (3.95)
2-Phenyl-1-[3.5-dinitrobenzoyl]-	255° (5e) (63)	$C_{21}H_{13}N_3O_5$ (387.4)	Ber. 65.11 3.38 10.85 Gef. 64.94 3.51 11.10	243 (4.77), 330 (4.00), 383 (4.17)
5-Methyl-2-phenyl-1-[3.5-dinitrobenzoyl]-	237° (5f) (60)	$C_{22}H_{15}N_3O_5$ (401.4)	Ber. 65.83 3.77 10.47 Gef. 65.87 3.70 10.49	246 (4.86), 344 (4.18), 386 (4.22)

*Hydrolyse von 3, 5, 7 und 8* erfolgte durch Erhitzen (2–4 Stdn.) in 4*n* HCl auf dem Dampfbad. Anschließend wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und über NaOH getrocknet. Die Trennung der Hydrolysenprodukte an der Säule (Aluminiumoxid Woelm, neutral) lieferte mit Essigester/Benzol/Benzin (1 : 1 : 3) *2-Phenyl-indolizin*<sup>4)</sup> bzw. *5-Methyl-2-phenyl-indolizin*<sup>2)</sup>, mit Methanol anschließend die *Benzoessäure*. Ausb. 60–70%.

*Benzylierung von 2-Phenyl-indolizin*<sup>6)</sup> und *5-Methyl-2-phenyl-indolizin*<sup>2)</sup>: 10 mMol des Indolizins wurden mit 10 mMol des *Aroylchlorids* und 15 mMol *Aluminiumchlorid* in 50 ccm absol. Schwefelkohlenstoff 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde in Natriumhydrogencarbonatlösung eingetragen, der Schwefelkohlenstoff verdampft und mit Chloroform ausgezogen, dieses über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand brachte man mit Essigester/Methanol (1 : 1) zur Kristallisation. Umkristallisiert wurde aus *n*-Butanol, **7e** jedoch aus Eisessig. Die synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

**7d**, **7f** und **8** waren in gleicher Weise in 4–5 Stdn. aus **3** erhältlich. Die Verbindungen wurden aus dem Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid Woelm, neutral, Elution mit Benzol) isoliert. Ausbeuten der auf diesem Wege gewonnenen Produkte in der Tab. 4 in eckigen Klammern.

Tab. 4. Analytische Daten und UV-Spektren der Verbindungen **7** und **8**

-indolizin	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	UV-Spektren in CHCl <sub>3</sub> λ <sub>max</sub> in nm (log ε)
2-Phenyl-3-[2-nitro-benzoyl]-	210° (63)	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (342.4)	Ber. 73.67 4.12 8.18 Gef. 73.70 3.97 8.19	242 (4.48), 265 (4.42), 358 (4.10), 378 (4.22)
5-Methyl-2-phenyl-3-[2-nitro-benzoyl]-	172° (67)	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (356.4)	Ber. 74.14 4.53 7.86 Gef. 73.82 4.55 7.74	243 (4.58), 270 (4.36), 367 (4.04), 382 (4.15)
2-Phenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-	173° (37)	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (342.4)	Ber. 73.67 4.12 8.18 Gef. 73.89 4.39 7.90	243 (4.52), 260 (4.61), 339 (3.86), 396 (3.92)
5-Methyl-2-phenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-	179° (44) [38]	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (356.4)	Ber. 74.14 4.53 7.86 Gef. 73.92 4.59 7.95	242 (4.64), 262 (4.52), 340 (4.10), 420 (3.61)
2-Phenyl-3-[3,5-dinitro-benzoyl]-	253° (76)	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (387.4)	Ber. 65.11 3.38 10.85 Gef. 65.10 3.25 10.75	242 (4.72), 269 (4.41), 325 (3.93), 400 (4.11)
5-Methyl-2-phenyl-3-[3,5-dinitro-benzoyl]-	199° (73) [44]	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (401.4)	Ber. 65.83 3.77 10.47 Gef. 65.84 3.85 10.54	243 (4.67), 291 (3.90), 326 (3.72), 427 (3.76)
5-Methyl-2-phenyl-3,5-dibenzoyl-	204° (51) [45]	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (415.5)	Ber. 83.83 5.09 3.37 Gef. 83.69 5.15 3.40	246 (4.77), 348 (4.19), 368 (4.31) in Methanol

*5-Methyl-1-[1-phenyl-propenyl]-2-phenyl-indolizin (9)*: Eine äther. Grignard-Lösung aus 1.5 g Magnesium und 6 g *Äthylbromid* wurde mit 3.1 g **3** versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Anschließend wurde unter Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zersetzt wurde unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure. Die wäbr. Phase wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Natriumsulfat, dampfte ein, klärte den Rückstand in Äthanol mit Kohle und kristallisierte aus *n*-Butanol um. Ausb. 2.60 g (79%), Schmp. 186°.

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N (323.5) Ber. C 89.12 H 6.55 N 4.33 Gef. C 89.10 H 6.51 N 4.70

*5-Methyl-2-phenyl-1-[α-hydroxy-benzhydryl]-indolizin (10)* wurde wie **9** aus **3** und *Phenylmagnesiumbromid* oder *Phenyllithium* erhalten. **10** kam aus Äther/Petroläther mit Schmp. 191–192°, Ausb. 75%.

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NO (389.5) Ber. C 86.34 H 5.95 N 3.60 Gef. C 86.26 H 5.95 N 3.61

*1,1-Bis-[5-methyl-2-phenyl-1-benzoyl-indolizinyl-(3)]-äthylen (12)*: 1.0 g **3** wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 0.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Nach Trocknen der Chloroformphase über Natriumsulfat wurde i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit n-Butanol angerieben und die ausgefallenen Kristalle aus n-Butanol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (19%), Zers.-P. 220°.

$C_{46}H_{34}N_2O_2$  (646.8) Ber. C 85.42 H 5.30 N 4.33

Gef. C 85.05 H 5.34 N 4.18

Mol.-Gew. 610 (kryoskop. in Campher)

690 (osmometr. in Essigsäure)

646 (massenspektroskop.)

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  242 nm (log  $\epsilon$  4.82), 383 (4.46).

NMR ( $CDCl_3$ ): 5- $CH_3$ , 5'- $CH_3$  s  $\tau$  8.13 (3); 6-H, 6'-H d 3.52 (1),  $J_{6,7} = J_{6',7'} = 6.5$  Hz; 7-H, 7'-H dd 2.88 (1),  $J_{7,8} = J_{7',8'} = 9$  Hz; 8-H d 1.83 (1); 10-H s 4.68 (1); *o*-ständige Protonen der Benzoylgruppe m 2.2–2.4 (2); restliche Phenylprotonen bei 2.6–3.2.

5-Methyl-2-phenyl-3-formyl-1-benzoyl-indolizin (14): 1.30 g 3 wurden in 10 ccm Ameisensäure-essigsäure-anhydrid<sup>10)</sup> 50 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und erneut eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie (Kieselgel Merck, 0.08; Benzol/Essigester/Benzin 1 : 1 : 3) gereinigt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.69 g (49%), Schmp. 126°.

$C_{23}H_{17}NO_2$  (339.4) Ber. C 81.39 H 5.05 N 4.13

Gef. C 81.61 H 5.05 N 4.14 Mol.-Gew. 325 (osmometr. in Benzol)

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  250 nm (log  $\epsilon$  4.44), 358 (4.26).

NMR ( $CDCl_3$ ): 1-CHO s  $\tau$  0.50 (1); 5- $CH_3$  s 7.14 (3); 6-H d 3.02 (1)  $J_{6,7} = 6.5$  Hz; 7-H dd 2.61 (1)  $J_{7,8} = 9.0$  Hz; 8-H d 1.83 (1); *o*-ständige Protonen der Benzoylgruppe m 2.2–2.6; restliche Phenylprotonen 2.6–3.0.

Hydrolyse von 14 geschah durch 1 stdg. Erhitzen in Eisessig auf dem Dampfbad. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft, über Natronlauge getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. 87% 3, identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

<sup>10)</sup> C. Weygand und G. Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, 3. Aufl., S. 460, J. A. Barth Verlag, Leipzig 1964.