

THEODOR SEVERIN und BERND BRÜCK

Umsetzungen mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen¹⁾

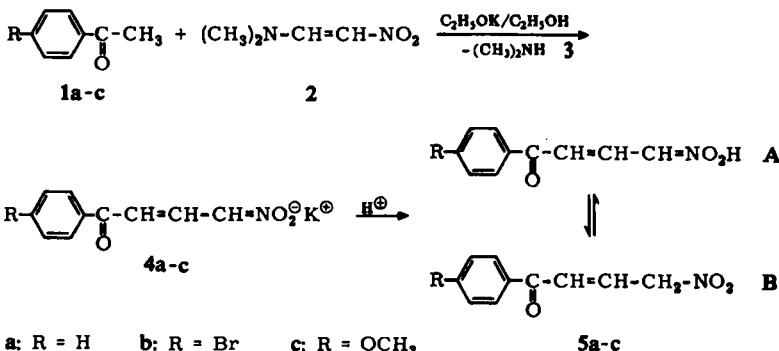
Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg

(Eingegangen am 8. Juni 1965)

Ketone mit α -ständiger Methyl- oder Methylen-Gruppe lassen sich mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen zu Nitro-acyl-propenen umsetzen. Durch Reduktion dieser Nitroketone kann man sowohl Pyrrole als auch Nitrobutadiene darstellen. Mit Diazomethan erhält man *O*-Alkyl-*ac*-nitro-Verbindungen, die beim Erhitzen in Oxime übergehen.

Die Reaktion CH-acider Verbindungen mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2)¹⁾ erwies sich als allgemein brauchbar zur Einführung der Nitrovinyl-Gruppierung in Verbindungen mit aktiviertem Wasserstoff. Hier sollen zunächst Umsetzungen mit einer Reihe von Ketonen beschrieben werden.

Erhitzt man je ein Mol Acetophenon (**1a**), Kaliummäthylat und 2 einige Minuten in Äthanol, so fällt das Kaliumsalz des 4-Nitro-1-phenyl-buten-(2)-ons-(1) (**4a**) in 85-proz. Ausbeute fast rein aus. Dabei wird Dimethylamin (**3**) abgespalten. Analog reagieren *p*-Brom- und *p*-Methoxy-acetophenon (**1b** und **1c**).

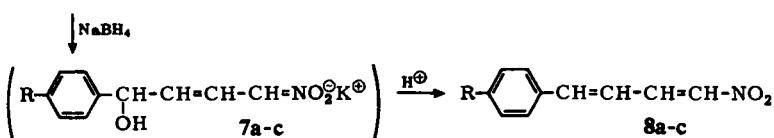
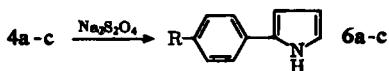


Aus den wäßrigen Lösungen der Salze 4a – c erhält man mit Salzsäure annähernd quantitativ die kristallinen Nitroketone 5a – c. Ob diese in Lösung in Form A oder B vorliegen, ist stark vom Lösungsmittel abhängig. In Methanol zeigt z. B. 5a ein starkes Absorptionsmaximum bei 400 m μ ($\log \epsilon = 3.82$). In Methylchlorid dagegen liegt ein starkes Maximum bei 258 m μ ($\log \epsilon = 4.04$), während die Absorption bei 400 m μ nur gering ist. Zieht man das Spektrum des 1-Phenyl-buten-(2)-ons-(1) (λ_{\max} 256 m μ , $\log \epsilon = 4.24$, in Äthanol²⁾) zum Vergleich heran, so ist der Schluß erlaubt, daß in Methanol weitgehend A. in Methylchlorid B vorliegt.

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: *Th. Severin* und *B. Brück*, Angew. Chem. 76, 993 (1964).

2) *Correlation Tables*, Part B, Vol. II, and D. B. Kier, *Angew. Chem.* 71, 350 (1959);
 2) *M. J. Kamlet*, *Organic Electronic Spectral Data*, Vol. I, Interscience Publishers Inc.,
 New York 1960.

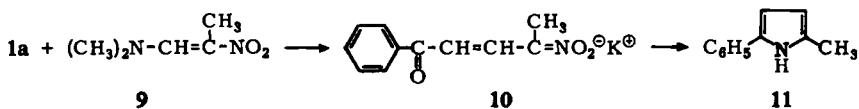
Gibt man zu den orangefarbenen wässrigen Lösungen der Salze 4a – c Natriumborhydrid, so verschwindet die Farbe innerhalb von etwa 30 Minuten. Nach Ansäubern erhält man in guter Ausbeute die Nitrobutadiene 8a – c.



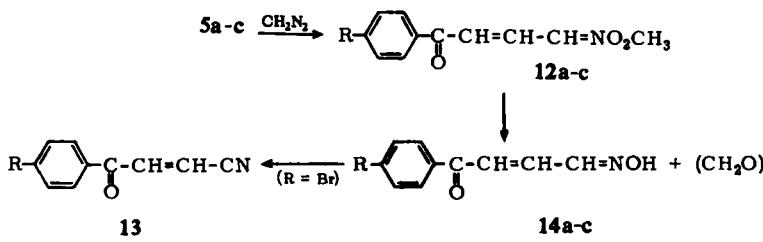
a: R = H b: R = Br c: R = OCH₃

Der Reaktionsverlauf ist einfach zu erklären, wenn man annimmt, daß das Borhydrid die Keto-Gruppe in 4 zum Alkohol reduziert. Durch Säuren wird dann die Hydroxyl-Gruppe abgespalten. Das aus Zimtaldehyd und Nitromethan erhaltene 4-Nitro-1-phenyl-butadien-(1,3) (8a)³ ist mit dem von uns synthetisierten Produkt identisch (IR-Spektrum, Misch-Schmp.).

Während Natriumborhydrid in den Salzen **4a–c** nur die Keto-Gruppe angreift, lässt sich die *aci*-Nitro-Gruppe mit Natriumdithionit reduzieren. Dabei erhält man die Pyrrole **6a–c**; **6b** und **6c** sind noch nicht beschrieben. In einer analogen Reaktionsfolge erhält man aus **1a** und 2-Nitro-1-dimethylamino-propen-(1) (**9**) 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol (**11**), identisch mit einem aus 1-Phenyl-pentandion-(1.4) und Ammoniak synthetisierten Vergleichspräparat⁴⁾ (IR-Spektrum, Misch-Schmp.).



Aus den Verbindungen **5a – c** erhält man mit Diazomethan die *O*-Methyl-*acido-nitro*-Verbindungen **12a – c**.



a: R = H b: R = Br c: R = OCH₃

O-Substituierte *aci*-Nitro-Verbindungen werden als in der Hitze instabile Verbindungen beschrieben, die unter Abspaltung von Formaldehyd in die entsprechenden Oxime übergehen⁵⁾. Auch aus den Verbindungen 12a – c erhält man bei der Subli-

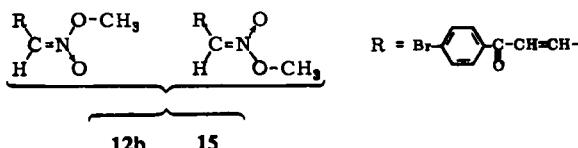
3) N. K. Kotschetkow und N. V. Dudykina, J. allg. Chem. (russ.) 28, 2399 (1958), C. 1959, 17086.

4) C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 370 (1885).

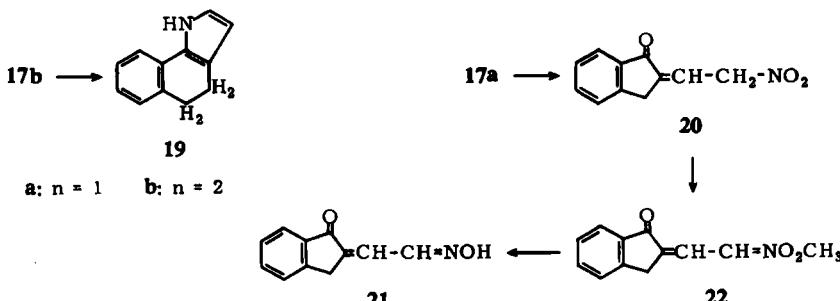
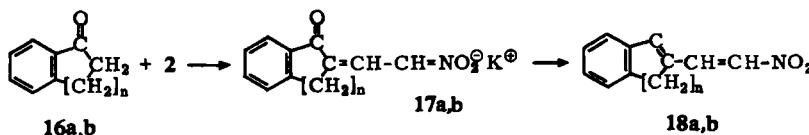
⁵⁾ E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Vol. I, S. 361, Elsevier Publishing Co., New York 1951.

mation oder durch mehrstündiges Kochen in Äthanol in guter Ausbeute die Oxime **14a** – **c**. Dies ist zugleich ein Beweis für die Struktur der mit Diazomethan erhaltenen Reaktionsprodukte **12a** – **c**. **14b** läßt sich mit Benzolsulfochlorid in Pyridin oder durch Kochen mit Ameisensäure und Natriumformiat⁶⁾ zu dem Nitril **13** (IR-Bande bei 2220/cm, in KBr) umsetzen. **13** wurde bereits aus [2-Chlor-vinyl]-[4-brom-phenyl]-keton mit Kaliumcyanid erhalten⁷⁾.

Bei der Darstellung von **12b** entsteht eine zweite Verbindung gleicher Zusammensetzung (**15**), die im Gegensatz zu **12b** bei mehrstündigem Kochen in Äthanol größtenteils unverändert bleibt. Der Schmelzpunkt von **15** liegt scharf bei 114°, der von **12b** dagegen ist unscharf infolge der beschriebenen Umwandlung in das Oxim. Erhitzt man jedoch **15** in Toluol, so entsteht das gleiche Oxim **14b** wie aus **12b**. Es ist daher naheliegend, **12b** und **15** als *cis-trans*-Isomere *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindungen zu formulieren, wobei offen bleibt, welche der beiden Verbindungen in der *cis*- bzw. *trans*-Form vorliegt.



Auch die IR-Spektren sind ähnlich. Sowohl **12b** als auch **15** zeigen eine CO-Bande bei 1645/cm. Die im experimentellen Teil angegebenen schlechten Ausbeuten bei der Synthese der *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindungen sind dadurch bedingt, daß jeweils nur das schwerer lösliche Isomere isoliert wurde.



cis-trans-Isomerie bei *O*-substituierten *aci*-Nitro-Verbindungen wurde erst kürzlich von Kornblum und Brown NMR-spektroskopisch entdeckt⁸⁾.

6) *T. van Es*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1564.

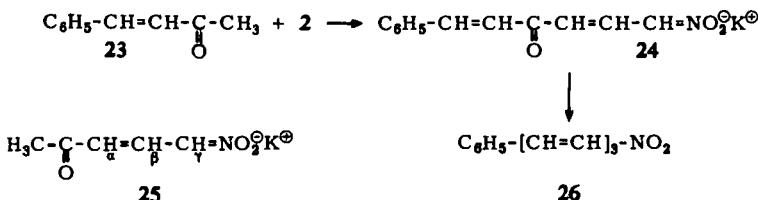
7) *A. N. Nessmejanow* und *M. I. Rybinskaja*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **115**, 315 (1957), C. **1958**, 12080.

8) *N. Kornblum* und *R. A. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1359 (1963).

Wie Acetophenon und seine Derivate reagieren auch andere Ketone mit 2. So sind aus Indanon-(1) (16a) und Tetralon-(1) (16b) in hoher Ausbeute die Salze 17a und b darstellbar.

Während die Borhydrid-Reduktion zu den erwarteten Verbindungen 18a und b führt, gelingt die Pyrrol-Synthese nur mit 17b. 20 lässt sich in der beim Acetophenon beschriebenen Weise zum *O*-Methyl-*aci*-nitro-Derivat (22) und Oxim (21) umsetzen.

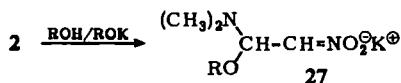
Aus Benzalaceton (23) ist über das Salz 24 mit Borhydrid das bisher nicht beschriebene 6-Nitro-1-phenyl-hexatrien-(1.3.5) (26) zugänglich.



Auch Aceton reagiert unter den hier gewählten Bedingungen mit nur einem Mol. 2 zu dem Salz 25. Dessen Konstitution folgt aus dem NMR-Spektrum: in Deuterium-oxid erscheint die Methyl-Gruppe als Singulett bei 8.00τ (Tetramethylsilan als externer Standard). Für H_α und H_γ findet man je ein Dublett zentriert bei 4.12 und 3.33τ , für H_β vier Banden zentriert bei 2.55τ . Weitere Umsetzungen mit den aus rein aliphatischen Ketonen darstellbaren Salzen müssen noch ausgeführt werden.

Das für die Reaktionen benötigte 2 ist aus Nitromethan und Dimethylformamid-dimethylacetal leicht zugänglich. Letzteres erhält man durch Umsetzung des Komplexes aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat mit Methylat. Eine Darstellungs-vorschrift, die sich an diese von Meerwein und Mitarb.⁹⁾ und Bredereck und Mitarb.¹⁰⁾ gefundenen Synthesen anlehnt, ist im experimentellen Teil wiedergegeben. Analog erhält man 9.

Bei Durchführung der geschilderten Umsetzungen ist zu beachten, daß 2 schon mit Alkoholat allein unter Bildung eines salzartigen Niederschlages reagiert. Vermutlich entsteht ein Addukt der Struktur 27. Die Reinigung und weitere Umsetzung von



27 bereitete jedoch bisher noch Schwierigkeiten. In Gegenwart von Ketonen jedenfalls reagiert 27 in der Hitze rasch weiter zu den Salzen der entsprechenden Nitroketone.

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

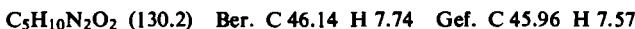
⁹⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 27 (1961).

¹⁰⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2): Zu einer Lösung von 2.3 g *Natrium* in 100 ccm *Äthanol* gibt man 20 g *Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplex*¹⁰⁾ und 6.1 g *Nitromethan*. Dann wird 1–2 Min. zum Sieden erhitzt, anschließend auf etwa 20° abgekühlt und i. Vak. eingedampft. Man extrahiert das Reaktionsprodukt mit CH₂Cl₂, dampft erneut i. Vak. ein, wäscht mit kaltem Isopropylalkohol und kristallisiert aus Isopropylalkohol um. Man kann auch durch Chromatographie mit CH₂Cl₂ an Al₂O₃ (neutral) reinigen. Ausb. 60%, Schmp. 104°.

2-Nitro-1-dimethylamino-propen-(1) (9) erhält man analog 2. Ausb. 55%, Schmp. 78° (CCl₄).



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Salze 4a–c, 17a, 17b, 24 und 25: Man löst erst 0.40 g *Kalium*, dann 10 mMol des betreffenden *Ketons* in 20 ccm *Äthanol*, erhitzt auf 60–70° und fügt eine ebenfalls heiße Lösung von 1.16 g 2 in 10 ccm *Äthanol* hinzu. Unter kräftigem Schütteln wird etwa 3 Min. unter Rückfluß gekocht. Der zunächst entstehende orangefarbene Niederschlag muß sich in einen gelben kristallinen Niederschlag umwandeln. Anschließend kühlte man auf 0°, saugt ab und wäscht das Reaktionsprodukt mit *Äthanol*. Die so mit 80–85% Ausb. erhaltenen *Salze* sind für die weiteren Versuche genügend rein. Man kann aus *Äthanol*, *Methanol* oder *Acetonitril* umkristallisieren. Abweichend von dieser Vorschrift werden bei der Umsetzung von *Acetophenon* (1a) nur insgesamt 20 ccm *Äthanol* als Lösungsmittel verwendet. Die Darstellung von 24 gelingt besser im *Äthanol*/Isopropylalkohol (1:1). Zur Synthese von 25 löst man 2 in 10 ccm *Aceton* anstatt in *Äthanol*.

4-aci-Nitro-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (4a): IR: CO-Bande bei 1642/cm (KBr).



4-aci-Nitro-1-[4-brom-phenyl]-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (4b)



4-aci-Nitro-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (4c)



2-[2-aci-Nitro-äthyliden]-indanon-(1), Kalium-Salz (17a)



2-[2-aci-Nitro-äthyliden]-tetalon-(1), Kalium-Salz (17b)



6-aci-Nitro-1-phenyl-hexadien-(1,4)-on-(3), Kalium-Salz (24)



1-aci-Nitro-penten-(2)-on-(4), Kalium-Salz (25)



Umsetzung der Salze 4a–c und 17a zu den freien Nitroverbindungen 5a–c und 20: Man löst das betreffende *Salz* in Wasser und fügt langsam unter Eiskühlung konz. *Salzsäure* im Überschuß hinzu. Dabei fällt die *Nitroverbindung* als gelber kristalliner Niederschlag sehr rein an; Ausb. um 90%. Man trocknet i. Vak. bei etwa 20° über P₂O₅ oder rascher für die weitere Methylierung, indem man in CH₂Cl₂ löst und mit CaCl₂ durchschüttelt. Das Umkristallisieren ist verlustreich.

4-Nitro-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (5a): Schmp. 70°, aus CCl₄. IR: CO-Bande bei 1672/cm (KBr).



4-Nitro-1-[4-brom-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (5b): Schmp. 91°, aus CHCl_3 . IR: CO-Bande bei 1690/cm (KBr).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_3$ (270.1) Ber. C 44.47 H 2.99 N 5.19 Gef. C 43.93 H 3.65 N 5.05

4-Nitro-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (5c): Schmp. 76°, aus Isopropylalkohol. IR: CO-Bande bei 1670/cm (KBr).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (221.2) Ber. C 59.72 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.44 H 4.91 N 6.15

2-[2-Nitro-äthyliden]-indanon-(1) (20): Schmp. 83°, aus Äthanol.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ (203.2) Ber. C 65.02 H 4.47 N 6.89 Gef. C 64.83 H 4.28 N 6.89

Darstellung der O-Methyl-aci-nitro-Derivate 12a–c und 22 aus 5a–c und 20: Man löst die zu methylierende Verbindung in Tetrahydrofuran und gibt äther. Diazomethan-Lösung hinzu (pro 1 Mol Nitroverbindung 2–3 Mol Diazomethan). Nach 15 Min. dampft man i. Vak. ein und wäscht die erhaltenen Kristalle mit Methanol. Die Darstellung von 12a gelingt besser, wenn auf 1 Mol 5a 4–5 Mol Diazomethan zur Anwendung gelangen. Beim Umkristallisieren der O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen darf nur kurz erhitzt werden.

4-[O-Methyl-aci-nitro]-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (12a): Ausb. 28%. Schmp. 118°, aus Methanol. IR: CO-Bande bei 1645/cm (KBr).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (205.2) Ber. C 64.38 H 5.40 Gef. C 64.21 H 5.40

4-[O-Methyl-aci-nitro]-1-[4-brom-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (12b): Ausb. 35%. Schmp. unscharf ab etwa 128°, aus Methanol oder aus THF mit Petroläther.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$ (284.1) Ber. C 46.48 H 3.55 N 4.93 Gef. C 46.27 H 3.40 N 4.78

4-[O-Methyl-aci-nitro]-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (12c): Ausb. 32%. Schmp. 111–118°, aus Isopropylalkohol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (235.2) Ber. C 61.28 H 5.57 N 5.96 Gef. C 61.18 H 5.49 N 5.82

2-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-indanon-(1) (22): Ausb. 40%. Schmp. 132°, aus Methanol. IR: CO-Bande bei 1685/cm (KBr).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (217.2) Ber. C 66.35 H 5.11 N 6.45 Gef. C 66.46 H 5.18 N 6.38

4-[O-Methyl-aci-nitro]-1-[4-brom-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (15): Die bei der Darstellung von 12b mit Diazomethan erhaltene methanol. Waschlösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit CHCl_3 an Al_2O_3 (neutral) chromatographiert. 15 erscheint als rasch wandernde gelbe Zone. Ausb. 27%. Schmp. 114°, aus CCl_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$ (284.1) Ber. C 46.48 H 3.55 N 4.93 Gef. C 46.67 H 3.46 N 4.65

Darstellung der Oxime 14a–c und 21: Die vorstehenden O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen werden in Äthanol 3–4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach verdampft man das Lösungsmittel und kristallisiert aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ (etwa 1:1) um. Ausb. 70–80%.

4-Oximino-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (14a): Schmp. 140°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ (175.2) Ber. C 68.56 H 5.18 Gef. C 68.43 H 5.18

4-Oximino-1-[4-brom-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (14b): Schmp. 164°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_2$ (254.1) Ber. C 47.26 H 3.17 N 5.51 Gef. C 47.20 H 3.08 N 5.39

4-Oximino-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (14c): Schmp. 142°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (205.2) Ber. C 64.38 H 5.40 Gef. C 64.54 H 5.40

2-[2-Oximino-äthyliden]-indanon-(1) (21): Schmp. 195°.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187.2) Ber. C 70.57 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.28 H 4.82 N 7.28

1-Cyan-3-[4-brom-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (13)

a) 250 mg **14b** und 800 mg *Natriumformiat* werden in 10 ccm Ameisensäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach versetzt man mit Wasser und schüttelt mit CH_2Cl_2 aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die erhaltenen Kristalle chromatographiert man mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral). Das rasch wandernde **13** wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 156° , Ausb. 55%.

b) 400 mg **14b** werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 0.36 ccm *Benzolsulfochlorid* versetzt. Man läßt 2 Stdn. bei etwa 20° stehen und gießt anschließend in überschüss. 10-proz. Schwefelsäure. Der entstandene Niederschlag wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und wie unter a) weiter gereinigt. Schmp. 156° , Ausb. 65%.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNO}$ (236.1) Ber. C 50.87 H 2.56 N 5.93 a) Gef. C 50.64 H 2.41 N 5.99
b) Gef. C 50.74 H 2.59 N 5.85

Darstellung der Nitrobutadien-Derivate 8a – c, 18a, 18b und 26: Die aus den Ketonen und 2 erhaltenen Salze werden in Wasser gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge *Natriumborhydrid* versetzt. Bei 20° tritt innerhalb von etwa 30 Min. Entfärbung ein. Danach säuert man langsam mit verd. Salzsäure an, wobei sich die gelben Nitrobutadien-Derivate kristallin abscheiden. Rohausbb. 75 – 80%.

4-Nitro-1-phenyl-butadien-(1.3) (8a): Schmp. 46° , aus Äthanol oder Isopropylalkohol.
 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ (175.2) Ber. C 68.56 H 5.18 N 7.99 Gef. C 68.36 H 5.17 N 7.85

4-Nitro-1-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) (8b): Schmp. 103° , aus Äthanol.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_2$ (254.1) Ber. C 47.26 H 3.17 N 5.51 Gef. C 47.44 H 2.99 N 5.25

4-Nitro-1-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (8c): Schmp. 105° , aus Äthanol.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (205.2) Ber. C 64.38 H 5.40 N 6.83 Gef. C 64.12 H 5.29 N 6.64

2-[2-Nitro-vinyl]-inden (18a): Schmp. 167° , aus Äthanol.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187.2) Ber. C 70.57 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.72 H 5.02 N 7.35

2-[2-Nitro-vinyl]-3,4-dihydro-naphthalin (18b): Schmp. 62° , aus Isopropylalkohol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96 Gef. C 71.38 H 5.56 N 6.75

6-Nitro-1-phenyl-hexatrien-(1.3.5) (26): Schmp. 107° , aus Isopropylalkohol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 Gef. C 71.75 H 5.60

Darstellung der Pyrrole 6a – c, 11 und 19: 0.75 g des aus dem betreffenden Keton und 2 (bzw. 9) erhaltenen Salzes werden in 20 ccm Wasser mit 10 g *Natriumdithionit* 5 – 10 Min. zum Sieden erhitzt. Dabei tritt Entfärbung ein, und nach dem Erkalten fallen die Pyrrole kristallin aus.

2-Phenyl-pyrrol (6a): Schmp. 127° , aus Äthanol/Wasser und Petroläther. Ausb. 35%.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (143.2) Ber. C 83.87 H 6.33 N 9.80 Gef. C 84.13 H 6.32 N 9.63

2-[4-Brom-phenyl]-pyrrol (6b): Schmp. 158° , aus Isopropylalkohol/Wasser und Petroläther. Ausb. 40%.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}$ (222.1) Ber. C 54.08 H 3.63 N 6.31 Gef. C 53.71 H 3.53 N 6.07

2-[4-Methoxy-phenyl]-pyrrol (6c): Schmp. 154° , aus Ligroin. Ausb. 42%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ (173.2) Ber. C 76.27 H 6.40 N 8.09 Gef. C 76.55 H 6.62 N 7.75

2-Methyl-5-phenyl-pyrrol (11): Schmp. 99° , aus Petroläther. Ausb. 30%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ (157.2) Ber. C 84.05 H 7.05 N 8.90 Gef. C 84.34 H 7.15 N 8.68

4,5-Dihydro-1H-benz[g]indol (19): Schmp. 118° , Ausb. 30%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ (169.2) Ber. C 85.18 H 6.55 Gef. C 84.93 H 6.39