

Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 315–323 (1980)

Zur Farbe der *N*-(4'-Nitrophenacyl)-arylamine

Hans-Jörg Kallmayer^{*)**} und Eugen Wagner

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg

Eingegangen am 25. Juni 1979

Die *N*-(4'-Nitrophenacyl)-arylamine **5**, hergestellt aus den Arylaminen **3** und 4-Nitrophenacylbromid (**2**), haben in Abhängigkeit von den Arylsubstituenten eine gelbe, rote oder violette Farbe. Sie wird zurückgeführt auf intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem Nitrobenzoylsystem als Elektronenacceptor und dem Arylaminteil als Elektronendonator. Bei Acetylierung des Aminstickstoffs geht die Farbe verloren. Für ein Gleichgewicht zwischen den Aminen **5** und den *N*-(4'-Nitrostyryl)-arylaminen **7** gibt es keine Hinweise.

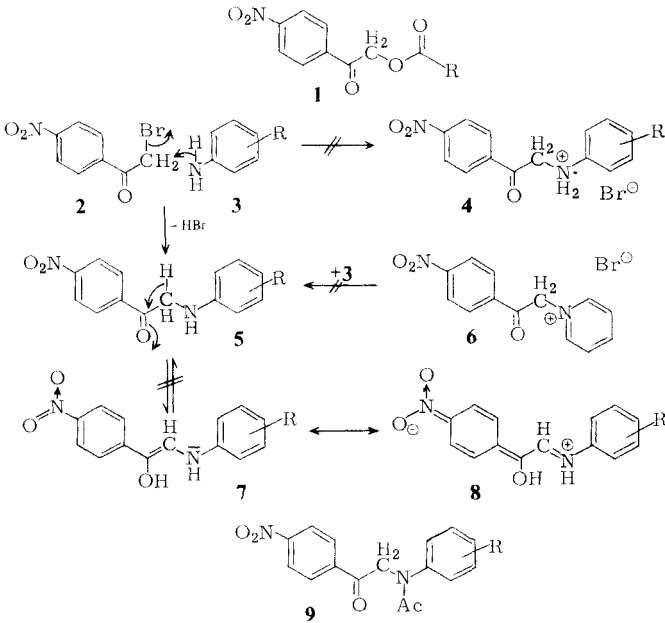
The Color of *N*-(4-Nitrophenacyl)arylamines

The *N*-(4-nitrophenacyl)arylamines **5**, prepared from the arylamines **3** and 4-nitrophenacyl bromide (**2**), have a yellow, red or violet color, depending on the nature of the aryl substituents. The color is explained by intramolecular interaction of the electron accepting nitrobenzoyl group and the electron donating arylamine part of the molecules. On acetylation of the amino group the color is lost. There are no indications for an equilibrium between the amines **5** and *N*-(4-nitrostyryl)-arylamines **7**.

Lösungen der 4-Nitrophenacyl-ester **1** in DMSO oder DMF nehmen bei Zugabe eines Dialkylamines eine intensiv violette Farbe an^{1,2)}. Wir bearbeiten diesen bathochromen Effekt und haben in diesem Zusammenhang Nitrophenacyl-ester, -arylether und -arylamine hergestellt. Dabei fiel auf, daß die Amine im Unterschied zu den Estern und Ethern farbig sind. Die Farbe dieser in Schema 1 allgemein formulierten *N*-(4'-Nitrophenacyl)-arylamine **5** ist Gegenstand der vorliegenden Publikation.

In der Literatur ist eine Reihe arylsubstituierter Nitrophenacyl-arylamine beschrieben, deren Farbe jedoch keine Aufmerksamkeit geschenkt wurde³⁻⁶⁾. Die von uns untersuchten Verbindungen entstehen in methanolischer Lösung aus dem entsprechenden Arylamin **3** und 4-Nitrophenacylbromid (**2**). Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt. **5a**, **j**⁵⁾ und **k**⁶⁾ sind bereits beschrieben. Alle Verbindungen werden als freie Amine **5** isoliert und nicht als Ammoniumsalze **4**. Dies ist erwähnenswert im Hinblick auf die spätere Deutung ihrer Farbe, zumal Möhlau⁷⁾ aus dem unsubstituierten Phenacylbromid und Anilin das **4** entsprechende Salz erhalten hat.

**) Neue Anschrift: Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, 66 Saarbrücken



Tab. 1: UV-Maxima der Verbindungen **5**

	N-(4'-Nitrophenacyl)-	λ_{\max}	(ϵ)
5a	anilin	390 nm	(730)
5b	4-amino-anilin	425 nm	(2600)
5c	2-hydroxy-anilin	370 nm	(805)
5d	3-hydroxy-anilin	370 nm	(1140)
5e	4-hydroxy-anilin	370 nm	(622)
5f	4-ethoxy-anilin	405 nm	(485)
5g	2,5-dimethoxy-anilin	425 nm	(675)
5h	4-chlor-anilin	370 nm	(1100)
5i	4-brom-anilin	365 nm	(900)
5j	4-methyl-anilin	380 nm	(630)
5k	4-acetyl-anilin	370 nm	(770)
5l	4-carboxyethyl-anilin	360 nm	(950)
5m	4-aminosulfon-anilin	350 nm	(1150)
5n	2-amino-naphthalin	410 nm	(780)

In Analogie zur Acylierung mit Säurechloriden bzw. den entsprechenden N-Acyl-pyridiniumchloriden haben wir anstelle von **2** auch N-(4'-Nitrophenacyl)-pyridiniumbromid (**6**) eingesetzt, das aus **2** und Pyridin in guter Ausbeute erhalten wird⁸⁾. Wir haben jedoch auf diese Weise die Amine **5** nicht erhalten.

Die relativ einfachen Strukturen **5** werden durch spektrale Daten exakt belegt. Alle Massenspektren zeigen neben dem Molpeak die Fragmente M-30 und M-46, die in Übereinstimmung mit der Literatur dem Verlust von NO bzw. NO₂ zugeordnet werden^{9,10}. Die intensivsten Signale liefern meist das Nitrobenzoyl-(m/e 150) und das Nitrophenacylfragment (m/e 164). In den IR-Spektren erscheinen die NO₂-Signale bei 1520 und 1340/cm, die NH-Signale bei 3400 und 1500/cm und die Nitrobenzoyl-CO-Banden zwischen 1700 und 1680/cm. In den ¹H-NMR-Spektren absorbieren die Protonen des Nitrophenylrestes bei 8,3 ppm, und die Methylenprotonen zwischen 4,6 und 5,1 ppm. In den Spektren von **5c**, **d**, **i** und **n** erscheint zwischen 5,0 und 5,5 ppm ein austauschbares NH-Signal. Bei den übrigen Verbindungen ist, vermutlich wegen der hohen Polarität des verwendeten Lösungsmittels (CD₃SOCD₃), kein NH-Signal zu erkennen.

In Abhängigkeit vom Arylaminsubstituenten haben die Amine **5** eine gelbe, rote oder violette Farbe. Dieser Substituenteneinfluß ist besonders deutlich zu erkennen, wenn die Amine kristallin vorliegen und das orangefarbene im Anilinteil nicht substituierte *N*-(4'-Nitrophenacyl)-anilin (**5a**) als Bezugssubstanz gewählt wird: Das 4-Ethoxy-Derivat **5f** hat eine rotbraune und das 4-Hydroxy-Derivat **5e** eine dunkelviolette Farbe, während das 4-Chlor- **5h** bzw. 4-Brom-Derivat **5i** zitronengelb und orange sind. Das Nitrophenacylderivat des 4-Acetylanilins **5k** ist hellgelb, die Derivate des 4-Carboxyethyl- und 4-Aminosulfonanilins **5l** und **5m** sind gelb. Die unterschiedlichen Positionen der Hydroxylgruppen bei **5c**, **d** und **e** beeinflussen die Lage der langwelligen Bande nicht erkennbar, führen aber zu verschiedenen Intensitäten. Der Austausch des Phenylrestes von **5a** gegen einen Naphthylrest in **5n** verschiebt die langwellige Bande um 20 nm bathochrom, ohne deren Intensität wesentlich zu erhöhen. Die in Dichlormethan aufgenommenen Elektronenspektren haben alle ein Absorptionsmaximum in oder nahe dem sichtbaren Bereich (Tab. 1). Auffallend ist die hohe Intensität der Absorption von **5b**, das sich auch im Schmp., der über 300° liegt, von den übrigen Aminen **5** unterscheidet. Abb. 1 zeigt als Beispiele die Spektren von **5a**, **b**, **h** und **l**.

Es ist naheliegend, zur Erklärung der langwelligen Absorptionen an das in Schema 1 formulierte Keto-Enol-Gleichgewicht **5** ⇌ **7** zu denken. Die Enole **7** sind nämlich gleichzeitig vinyloge Nitraniline, deren Nitrogruppen über das Styrylsystem mit den aromatischen Aminogruppen in Konjugation stehen. Im Sinne der Formulierung **8** sollten die vinylogenen Nitraniline **7** farbig sein, wobei dahingestellt sei, welcher Einfluß der Anilinsubstituenten auf die Farbe von **7** zu erwarten ist. IR- und NMR-Spektren liefern jedoch keinerlei Hinweis für ein solches Gleichgewicht **5** ⇌ **7**. Nach den Daten dieser Spektren ist ein für sich farbloses Nitrobenzoylsystem über eine Methylenbrücke mit einem für sich alleine ebenfalls farblosen Arylamin verbunden. Die Ursache der Farbe von **5** wird daher in einer Donator-Acceptor-Wechselwirkung gesehen, zwischen dem Nitrobenzoylsystem als Elektronenacceptor und dem Arylaminteil als Elektronendonator. Wie die lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration zeigt, muß diese Wechselwirkung intramolekular sein. Solche intramolekularen Komplexe mit methylenverknüpften Donatoren und Acceptoren sind in letzter Zeit vor allem aus der 1,4-Naphthochinonreihe bekannt geworden¹¹⁻¹⁵.

In welcher Weise die Farbe der Amine **5** von der Nitrogruppe des Phenacylrestes

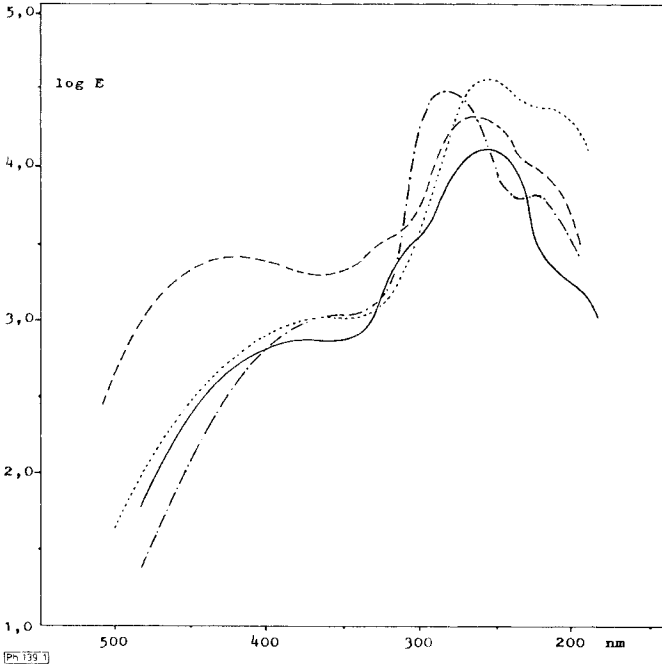


Abb. 1: Elektronenspektren von **5a** ——— **5b** - - - - **5h** **5l** - · - · - in Dichlormethan

abhängt, zeigt deren Ersatz bei **5a** durch CN, H, Br und C_6H_5 . **5a** hat die langwellige Bande bei 390 nm ($\epsilon = 730$), N-(4'-Cyanophenacyl)-anilin bei 360 nm ($\epsilon = 880$), N-(4'-Bromphenacyl)-anilin¹⁶⁾ bei 340 nm ($\epsilon = 720$) und das unsubstituierte N-Phenacyl-anilin¹⁷⁾ bei 350 nm ($\epsilon = 310$). N-(4'-Phenylphenacyl)-anilin ist eine farblose Substanz, deren langwellige Absorptionsbande bei 285 nm erscheint.

Wie Abb. 2 zeigt, lassen sich die räumlichen Verhältnisse der Amine **5** so darstellen, daß sich Nitrophenyl- und Aminophenyl-Teil der Moleküle nahe kommen.

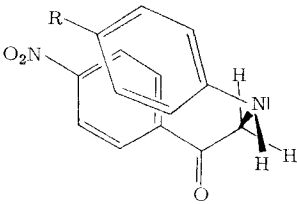


Abb. 2: Räumliches Strukturmodell von **5**

Diese Darstellung läßt erwarten, daß der Arylrest am Aminstickstoff wesentlich an der Donator-Acceptor-Wechselwirkung beteiligt ist. Wir synthetisieren derzeit *N*-Nitrophenacylamine nicht aromatischer Amine und hoffen, an Hand der Farben dieser Verbindungen zeigen zu können, ob die in Abb. 2 wiedergegebene Vorstellung den tatsächlichen Verhältnissen nahekommt und der Arylrest für die Wechselwirkung und damit die Farbe von **5** essentiell ist. Die Nitrophenacylamine **5a**, **f-j** und **n**, die eine einheitliche Acetylierung erwarten lassen, wurden mit Acetanhydrid/Benzol acetyliert. Die dabei entstehenden *N*-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-amine **9** sind farblos und zeigen, daß das freie Elektronenpaar am Aminstickstoff eine Voraussetzung für die Farbe von **5** ist.

Wie wesentlich die intramolekulare Verknüpfung von Donator und Acceptor für die Farbe von **5** ist, zeigt ein Vergleich des Elektronenspektrums von *N*-(4'-Nitrophenacyl)-4-chlor-anilin (**5h**) in Dichlormethan mit dem Elektronenspektrum einer Dichlormethanlösung, die 4-Nitroacetophenon und 4-Chloranilin (**3h**) enthält. Die drei Substanzen waren jeweils in Konzentrationen zwischen $4,92$ und $4,97 \cdot 10^{-4}$ mol/l gelöst. Während das Spektrum von **5h** bei 370 nm die intramolekulare CT-Bande zeigt (Abb. 1), setzt sich das Spektrum von Nitroacetophenon/4-Chloranilin additiv aus den Spektren der Komponenten zusammen und liefert keinen Hinweis auf eine entsprechende intermolekulare Wechselwirkung. Eine hochkonzentrierte Lösung von 4-Nitroacetophenon und 4-Chloranilin in Dichlormethan hat jedoch eine goldgelbe Farbe und zeigt, daß zumindest in sehr hohen Konzentrationen mit einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen 4-Nitroacetophenon als Elektronenacceptor und 4-Chloranilin als Elektronendonator zu rechnen ist.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe ¹⁵⁾.

N-(4'-Nitrophenacyl)-arylamine **5**

Die Lösungen von je 10 mmol 4-Nitrophenacylbromid (**2**) und Arylamin **3** in je 15 ml Methanol werden nach Vermischen 45 min. bei 75° unter Rückfluß erwärmt. Nach Stehen über Nacht werden die ausgefallenen Amine **5** aus Benzol umkristallisiert. Dc-Kontrolle: Dc-Alu-Folien Kieselgel 60 F₂₅₄ „Merck“, Fließmittel: Chloroform/Aceton (95 + 5), Detektion: UV.

N-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-arylamine **9**

5 mmol **5** werden in 30 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 30 mmol Acetanhydrid 1 Std. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren die Amine **9** dc-rein aus.

N-(4'-Nitrophenacyl)-anilin (**5a**)⁶⁾

N-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-anilin (**9a**)

Ausb. 980 mg (66 % d. Th.), Schmp. 104–107°. C₁₆H₁₄N₂O₄ Ber.: C 64,4 H 4,70 N 9,4 Mol.-Masse 298 Gef.: C 64,3 H 4,70 N 9,4 Mol.-Masse 298 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 1,86 (s, 3H, CH₃). IR (KBr): 1645/cm (Amidbande).

N-(4'-Nitrophenacyl)-4-amino-anilin (**5b**)

Ausb. 1,71 g (61 % d. Th.), Schmp. über 300°. C₁₄H₁₃N₃O₃ Ber.: C 62,0 H 4,80 N 15,5 Mol.-Masse 271 Gef.: C 62,0 H 4,79 N 15,4 Mol.-Masse 271 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 4,68 (s, 2H, CH₂); 6,58 (s, 4H, C-2,3,5,6); 8,20–8,3 (m, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3400, 1695, 1605, 1540, 1520, 1505, 1345, 1315/cm.

N-(4'-Nitrophenacyl)-2-hydroxy-anilin (**5c**)

Ausb. 1,74 g (64 % d. Th.), Schmp. 161–164°. C₁₄H₁₂N₂O₄ Ber.: C 61,8 H 4,41 N 10,3 Mol.-Masse 272 Gef.: C 61,7 H 4,40 N 10,3 Mol.-Masse 272 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 4,78 (s, 2H, CH₂); 5,3 (1H, NH); 6,4–6,9 (m, 4H, C-3,4,5,6); 8,32 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3480, 3410, 1680, 1610, 1510, 1470, 1445, 1420, 1400, 1340, 1320/cm.

N-(4'-Nitrophenacyl)-3-hydroxy-anilin (**5d**)

Ausb.: 1,93 g (71 % d. Th.), Schmp. 152–154°. C₁₄H₁₂N₂O₄ Ber.: C 61,8 H 4,41 N 10,3 Mol.-Masse 272 Gef.: C 61,8 H 4,40 N 10,3 Mol.-Masse 272 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 4,66 (s, 2H, CH₂); 5,2 (1H, NH); 5,96–6,25 (m, 3H, C-4,5,6); 6,78–7,04 (m, 1H, C-2); 8,13–8,48 (m, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3450, 3380, 1680, 1615, 1600, 1580, 1515, 1500, 1400, 1335, 1315/cm.

N-(4'-Nitrophenacyl)-4-hydroxy-anilin (**5e**)

Ausb. 1,90 g (70 % d. Th.), Schmp. 156–158°. C₁₄H₁₂N₂O₄ Ber.: C 61,8 H 4,41 N 10,3 Mol.-Masse 272 Gef.: C 61,7 H 4,41 N 10,2 Mol.-Masse 272 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 4,65 (s, 2H, CH₂); 6,52 (s, 4H, C-2,3,5,6); 8,28 (s, 4H, C-2',3',5',6'); 8,45 (s, 1H, OH). IR (KBr): 3520, 3400, 1690, 1600, 1520, 1505, 1440, 1340, 1310/cm.

N-(4'-Nitrophenacyl)-4-ethoxy-anilin (**5f**)

Ausb. 2,28 g (76 % d. Th.), Schmp. 118–121°. C₁₆H₁₆N₂O₄ Ber.: C 64,0 H 5,33 N 9,33 Mol.-Masse 300 Gef.: C 64,0 H 5,32 N 9,31 Mol.-Masse 300 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 1,13–1,44 (t, 3H, CH₃); 3,7–4,1 (q, 2H, OCH₂); 4,7 (s, 2H, CH₂); 6,66 (s, 4H, C-2,3,5,6); 8,32 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3420, 1695, 1625, 1615, 1570, 1530, 1470, 1440, 1355, 1325, 1220/cm.

N-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-4-ethoxy-anilin (**9f**)

Ausb. 906 mg (53 % d. Th.), Schmp. 102–104°. C₁₈H₁₈N₂O₅ Ber.: C 63,2 H 5,26 N 8,2 Mol.-Masse 342 Gef.: C 63,1 H 5,24 N 8,2 Mol.-Masse 342 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 1,78 (s, 3H, CH₃). IR (KBr): 1655/cm (Amidbande).

***N*-(4'-Nitrophenacyl)-2,5-dimethoxy-anilin (5g)**

Ausb. 1,93 g (61 % d. Th.), Schmp. 132–135°. C₁₆H₁₆N₂O₅ Ber.: C 60,8 H 5,06 N 8,9 Mol.-Masse 316 Gef.: C 60,7 H 5,05 N 8,9 Mol.-Masse 316 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 3,65 (s, 3H, OCH₃ an C-2); 3,78 (s, 3H, OCH₃ an C-5); 4,78 (s, 2H, CH₂); 6,02–6,32 (m, 2H, C-3,4); 6,64–6,8 (d, 1H, C-5); 8,32 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3400, 1695, 1605, 1525, 1520, 1470, 1460, 1425, 1345, 1320, 1210/cm.

***N*-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-2,5-dimethoxy-anilin (9g)**

Ausb. 1,1 g (61 % d. Th.), Schmp. 106–109°. C₁₈H₁₈N₂O₆ Ber.: C 60,3 H 5,03 N 7,8 Mol.-Masse 358 Gef.: C 60,2 H 5,02 N 7,8 Mol.-Masse 358 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 1,72 (s, 3H, CH₃). IR (KBr): 1665/cm (Amidbande).

***N*-(4'-Nitrophenacyl)-4-chlor-anilin (5h)**

Ausb. 1,92 g (66 % d. Th.), Schmp. 156–159°. C₁₄H₁₁ClN₂O₃ Ber.: C 57,7 H 3,78 Cl 12,4 N 9,6 Mol.-Masse 291 Gef.: C 57,7 H 3,76 Cl 12,2 N 9,6 Mol.-Masse 291 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 4,77 (s, 2H, CH₂); 6,6–7,18 (q, 4H, C-2,3,5,6); 8,35 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3400, 1680, 1595, 1515, 1505, 1435, 1340, 1310, 1250, 1210/cm.

***N*-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-4-chlor-anilin (9h)**

Ausb. 1,23 g (74 % d. Th.), Schmp. 108–110°. C₁₆H₁₃ClN₂O₄ Ber.: C 57,7 H 3,90 Cl 10,8 N 8,4 Mol.-Masse 333 Gef.: C 57,7 H 3,88 Cl 10,8 N 8,4 Mol.-Masse 333 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 1,80 (s, 3H, CH₃). IR (KBr): 1650/cm (Amidbande).

***N*-(4'-Nitrophenacyl)-4-brom-anilin (5i)**

Ausb. 2,28 g (68 % d. Th.), Schmp. 139–141°. C₁₄H₁₁BrN₂O₃ Ber.: C 50,2 H 3,28 Br 23,9 N 8,4 Mol.-Masse 335 Gef.: C 50,2 H 3,26 Br 23,7 N 8,4 Mol.-Masse 335 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 4,78 (s, 2H, CH₂); 5,22 (1H, NH); 6,62–7,20 (m, 4H, C-2,3,5,6); 8,34 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3400, 1680, 1595, 1570, 1515, 1505, 1435, 1340, 1310/cm.

***N*-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-4-brom-anilin (9i)**

Ausb. 1,14 g (61 % d. Th.), Schmp. 111°. C₁₆H₁₃BrN₂O₄ Ber.: C 50,9 H 3,45 Br 21,2 N 7,4 Mol.-Masse 377 Gef.: C 50,9 H 3,44 Br 21,0 N 7,4 Mol.-Masse 377 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 1,75 (s, 3H, CH₃). IR (KBr): 1645/cm (Amidbande).

***N*-(4'-Nitrophenacyl)-4-methyl-anilin (5j)**

Ausb. 1,62 g (60 % d. Th.), Schmp. 147–150°. C₁₅H₁₄N₂O₃ Ber.: C 66,7 H 5,19 N 10,4 Mol.-Masse 270 Gef.: C 66,5 H 5,19 N 10,3 Mol.-Masse 270 (ms).

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 2,12 (s, 3H, CH₃); 4,68 (s, 2H, CH₂); 6,40–7,02 (m, 4H, C-2,3,5,6); 8,28 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3400, 1675, 1600, 1575, 1515, 1505, 1420, 1405, 1335, 1320, 1260, 1215/cm.

***N*-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-4-methyl-anilin (**9j**)**

Ausb. 1,05 g (67 % d. Th.), Schmp. 118–119°. $C_{17}H_{16}N_2O_4$ Ber.: C 65,4 H 5,13 N 9,0 Mol.-Masse 312 Gef.: C 65,4 H 5,12 N 8,9 Mol.-Masse 312 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3) δ (ppm) = 1,82 (s, 3H, CH_3). IR (KBr): 1650/cm (Amidbande).

N*-(4'-Nitrophenacyl)-4-acetyl-anilin (**5k**)⁵⁾**N*-(4'-Nitrophenacyl)-4-carboxyethyl-anilin (**5l**)⁶⁾*****N*-(4'-Nitrophenacyl)-4-aminosulfon-anilin (**5m**)**

Ausb. 1,91 g (57 % d. Th.), Schmp. 185–188°. $C_{14}H_{13}N_3O_5S$ Ber.: C 50,2 H 3,88 N 12,5 Mol.-Masse 335 Gef.: C 50,2 H 3,86 N 12,5 Mol.-Masse 335 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3) δ (ppm) = 4,86 (s, 2H, CH_2); 6,7 (d, 2H, $J = 9$ Hz, C-2,6); 6,90 (s, 2H, NH_2); 6,48 (d, 2H, $J = 9$ Hz, C-3,5); 8,30 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3380, 3280, 1690, 1600, 1510, 1350, 1315, 1220, 1150/cm.

***N*-(4'-Nitrophenacyl)-2-amino-naphthalin (**5n**)**

Ausb. 2,11 g (69 % d. Th.), Schmp. 173–176°. $C_{18}H_{14}N_2O_3$ Ber.: C 70,6 H 4,58, N 9,2 Mol.-Masse 306 Gef.: C 70,5 H 4,55 N 9,2 Mol.-Masse 306 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3) δ (ppm) = 4,82 (s, 2H, CH_2); 5,22 (1H, NH); 6,44–6,62 (q, 1H, C-3); 7,18–8,28 (m, 6H, C-1,4,5,6,7,8); 8,32 (s, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3380, 1690, 1625, 1600, 1530, 1520, 1500, 1430, 1400, 1345, 1315, 1220/cm.

***N*-Acetyl-*N*-(4'-nitrophenacyl)-2-amino-naphthalin (**9n**)**

Ausb. 1,35 g (78 % d. Th.), Schmp. 145–147°. $C_{20}H_{16}N_2O_4$ Ber.: C 68,9 H 4,60 N 8,1 Mol.-Masse 348 Gef.: C 68,9 H 4,59 N 8,0 Mol.-Masse 348 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3) δ (ppm) = 1,82 (s, 3H, CH_3). IR (KBr): 1650/cm (Amidbande).

4-Cyano-phenacyl-bromid

Hergestellt aus 4-Cyano-acetophenon und Brom analog Phenacylbromid¹⁸⁾. Ausb. prakt. quantitativ, Schmp. 89–92°. C_9H_6BrNO Ber.: C 48,2 H 2,68 Br 35,7 N 6,3 Mol.-Masse 224 Gef.: C 48,2 H 2,65 Br 35,5 N 6,2 Mol.-Masse 224 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3) δ (ppm) = 5,06 (s, 2H, CH_2); 5,80–6,28 (q, 4H, C-2,3,5,6). IR (KBr): 2230, 1720, 1410, 1395, 1275/cm.

***N*-(4'-Cyanophenacyl)-anilin**

Hergestellt analog **5** bei gleichen Ausgangsmengen. Ausb. 1,27 g (54 % d. Th.), Schmp. 125–128°. $C_{15}H_{12}N_2O$ Ber.: C 76,3 H 5,08 N 11,9 Mol.-Masse 236 Gef.: C 76,0 H 5,06 N 11,9 Mol.-Masse 236 (ms).

1H -NMR (CD_3SOCD_3) δ (ppm) = 4,66 (s, 2H, CH_2); 6,36–7,32 (m, 5H, C-2,3,4,5,6); 7,32–8,30 (q, 4H, C-2',3',5',6'). IR (KBr): 3400, 2220, 2205, 1705, 1615, 1515, 1410, 1365, 1330/cm.

N-(4'-Phenylphenacyl)-anilin

Hergestellt analog **5** bei gleichen Ausgangsmengen. Ausb. 2,12 g (74 % d. Th.), Schmp. 160–164°. C₂₀H₁₇NO Ber.: C 83,6 H 5,92 N 4,9 Mol.-Masse 287 Gef.: C 83,6 H 5,90 N 4,9 Mol.-Masse 287 (ms). ¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ (ppm) = 4,70 (s, 2H, CH₂); 5,10 (s, 1H, NH); 6,45–8,38 (m, 14H, Aromatenprotonen). IR (KBr): 3400, 1675, 1595, 1580, 1505, 1500, 1480, 1350, 1305/cm.

Literatur

- 1 J. Bartos, *Talanta* **8**, 556 (1961).
- 2 H. J. Kallmayer, *Sci. Pharm.* **46**, 289 (1978).
- 3 G. Filacchoni, M. Artico, E. Brosio und F. Conti, *Farmaco Ed. Sci.* **33**, 48 (1978).
- 4 G. Y. Sarkis und Al-Azawe, *J. Chem. Eng. Data* **18**, 102 (1973).
- 5 B. G. Chatterjee und R. F. Abdulla, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 181 (1970).
- 6 R. F. Abdulla, *Z. Naturforsch.* **27 b**, 1465 (1972).
- 7 R. Möhlau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **15**, 2466 (1882).
- 8 F. Kröhnke und W. Heffe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 873 (1937).
- 9 J. Moniguy, *Bull. Soc. R. Sci. Liege* **25**, 93 (1956).
- 10 J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, *Ind. Chim. Belge* **1964**, 311.
- 11 J. Dregeris, L. Berzina, J. Popelis, L. G. Ignatovich und J. Freimanis, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser.* **1977**, 449; *C. A.* **88**, 6592h (1978).
- 12 J. Dregeris, I. Liepina und J. Freimanis, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser.* **1977**, 460; *C. A.* **88**, 6593i (1978).
- 13 J. Dregeris, L. G. Ignatovich und J. Freimanis, *Zh. Org. Khim.* **13**, 116 (1977); *C. A.* **86**, 188903z (1977).
- 14 E. Liepins, J. Freimanis und J. Dregeris, *Zh. Obsch. Khim.* **1977**, 2117; *C. A.* **88**, 21553q (1978).
- 15 H. J. Kallmayer, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **312**, 230 (1979).
- 16 A. Collet, *Bull. Soc. Chim. Fr. III Ser.* **21**, 65 (1899); *C.* **1899**, 525.
- 17 R. Möhlau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **14**, 171 (1881).
- 18 *Organicum*, 9. Aufl., S. 532, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1970.

[Ph 139]

Nach Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von folgender Publikation, die einen Teil unserer Ergebnisse bereits enthält: E.A. Smirnov und T.I. Yakovenko, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1969** 1375; *C.A.* **72** 101840r (1970).