

Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 897–906 (1978)

Hans Möhrle^{*}) und Marianne Lappenberg

Acylierung bei Hydroxylamin-Hydroxynitron-Gleichgewichten, 2. Mitt.¹⁾

Aus dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin und dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf
(Eingegangen am 2. November 1977)

Bei der Acetylierung von Verbindungen, die im Gleichgewicht einer offenen Hydroxy-Nitron- und einer cyclischen Hydroxylamin-Form auftreten können, werden unter Zusatz von Pyridin andere Produkte als mit Acetanhydrid allein erhalten. **2a**, **1b/2b** und **1f** ergeben Acetylverbindungen aus der Form **2**, **1e** nur den Phenolester und **1c** das Diacylamin.

Die Benzoylierung führt bei den „aromatischen Nitronen“ in starker Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu ringgeschlossenen Hydroxylaminestern, zu offenkettigen Amiden und zu Oxazinderivaten.

Acylation with Hydroxylamine Hydroxynitrone Equilibria, II.

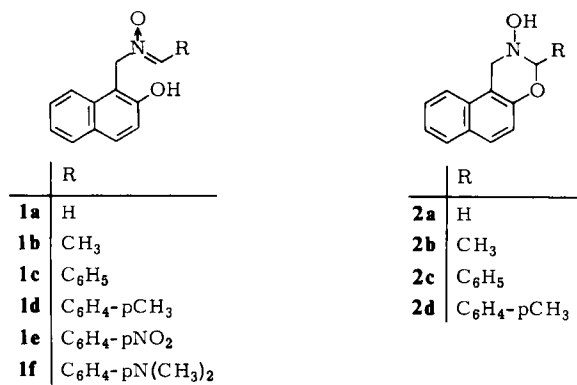
Acylation of compounds, which may exist as equilibria of open-chain hydroxynitrone and cyclic hydroxylamine forms, in the presence of pyridine leads to other products than acylation with acetic anhydride alone. Compounds **2a**, **1b/2b** and **1f** yield acetyl derivatives of type **2**, whereas **1e** yields only the phenol ester and **1c** the diacylamine. The benzylation of "aromatic nitrones" leads to cyclic hydroxylamine esters, open-chain amides and oxazines, with strong dependence of the product distribution on the conditions of the reaction.

Kürzlich wurde über die Acylierung von Verbindungen, die in Gleichgewichten²⁾ der offenen Hydroxy-Nitron-Form **1** und der cyclischen Hydroxylamin-Form **2** auftreten können, berichtet¹⁾. Dabei resultierten aus der Verwendung von Acetanhydrid allein oder in perchlorsaurer Lösung jeweils gleichartige Serien von Reaktionsprodukten.

^{*} Herrn Professor Dr. C. H. Brieskorn zum 65. Geburtstag gewidmet.

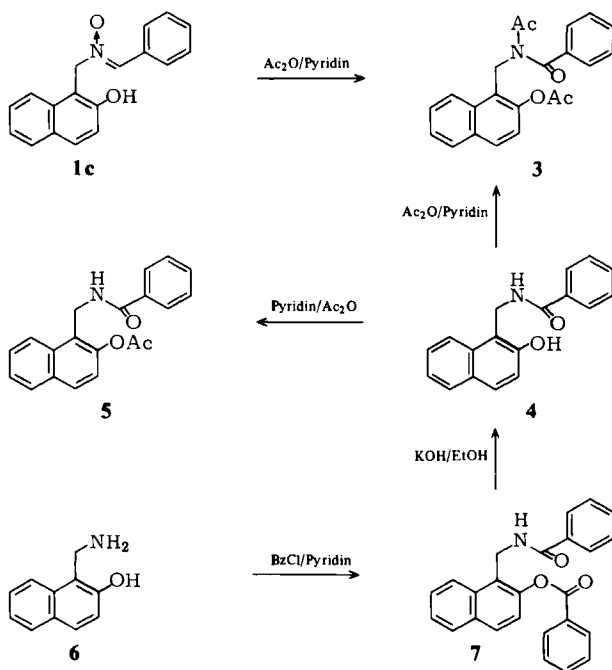
1 H. Möhrle und M. Lappenberg, Arch. Pharm. (Weinheim) **311**, 806 (1978).

2 H. Möhrle, M. Lappenberg und D. Wendisch, Monatsh. Chem. **108**, 273 (1977).

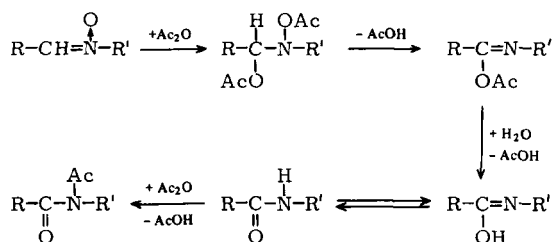


Die Umsetzung mit Acetanhydrid in Pyridin liefert dagegen unterschiedliche Ergebnisse.

Die Acetylierung von **1c** in Pyridin ergibt unter sehr milden Versuchsbedingungen ein Produkt, das aufgrund seiner Elementarzusammensetzung und mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen eindeutig als das Diacylamin **3** identifiziert werden konnte.

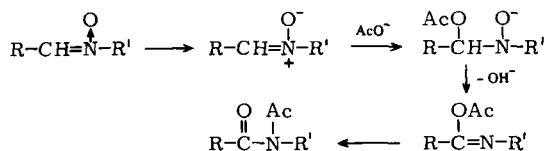


Bereits *Beckmann* hat die Umlagerung von früher als Oxim-N-Äther bezeichneten Nitronen zu Säureamiden beschrieben³⁾, wobei jedoch diese Reaktion nicht im Sinne einer üblichen Beckmann-Umlagerung verstanden werden kann^{4) 5)}.



Mit Acetanhydrid ergeben Nitronen zunächst unter milderen Bedingungen die entsprechenden N-substituierten Amide⁶⁾ und erst nach längerem Erhitzen oder durch Zugabe von Natriumacetat entstehen dann die N-Acetyl-Derivate der substituierten Amide als Sekundärprodukte⁷⁾.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Autoren^{6) 7)} entsteht aber 3 bereits unter sehr milden Versuchsbedingungen aus 1c. Damit wird fragwürdig, ob die Säureamide 4 bzw. 5 als Primärstufen sich überhaupt gebildet haben können. Zur Klärung eines möglichen Reaktionsablaufes wurde 4 auf unabhängigem Wege dargestellt. Die Umsetzung mit Acetanhydrid in Pyridin lieferte dann auch erwartungsgemäß selbst nach längerem Erhitzen im siedenden Wasserbad nicht das Diacylamin 3, sondern das Monoacetyl-Derivat 5, so daß der obige Mechanismus praktisch ausscheidet.



Als weitere Möglichkeit der Erklärung wäre die Umlagerung des Nitrons 1c zum Säureimid 3 aufgrund einer 1,3-O $\rightarrow$ N-Acylwanderung zu diskutieren⁸⁾.

3 E. Beckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 3331 (1890).

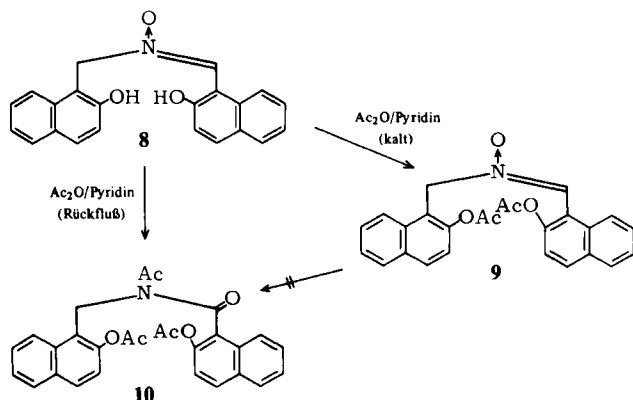
4 P. Sykes, Reaktionsmechanismen, S. 141, Verlag Chemie, Weinheim 1976.

5 F. Kröhnke, Justus Liebigs Ann. Chem. 604, 203 (1957).

6 O. L. Brady und F. P. Dunn, J. Chem. Soc. 130, 2411 (1926).

7 J. Tananescu und J. Nanu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 1083 (1939).

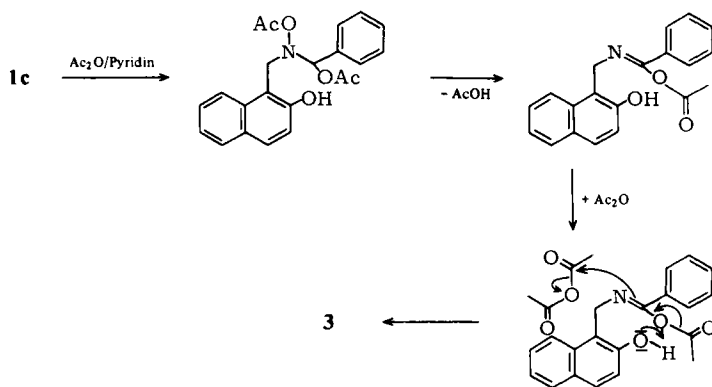
8 F. R. Stermitz und D. W. Neiswander, Tetrahedron 31, 655 (1974).



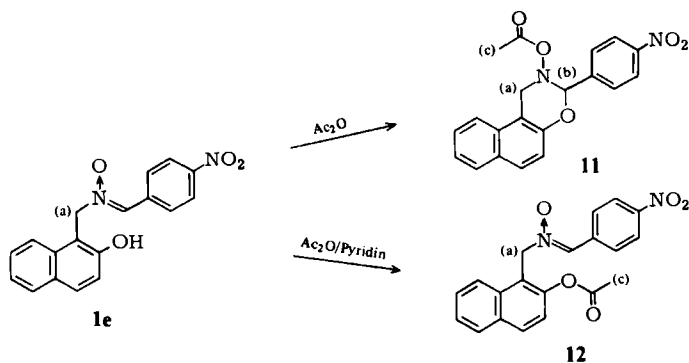
Dies wurde an dem Nitron 8 überprüft, das sich je nach Versuchsbedingungen mit Acetanhydrid und Pyridin in der Kälte zu 9 oder durch Erhitzen im Wasserbad zum Säureimid 10 umsetzen läßt. 9 dagegen kann mit Acetanhydrid und Pyridin nicht mehr zu 10 umgelagert werden, was die Möglichkeit einer O→N-Acylwanderung nach⁸⁾ hier ausschließt.

Damit scheint sicher, daß das freie phenolische Hydroxyl und auch die Nitron-Gruppe als Funktion für den Reaktionsablauf zum Diacylamin notwendig sind.

Ein entsprechender Mechanismus läßt sich folgendermaßen formulieren:



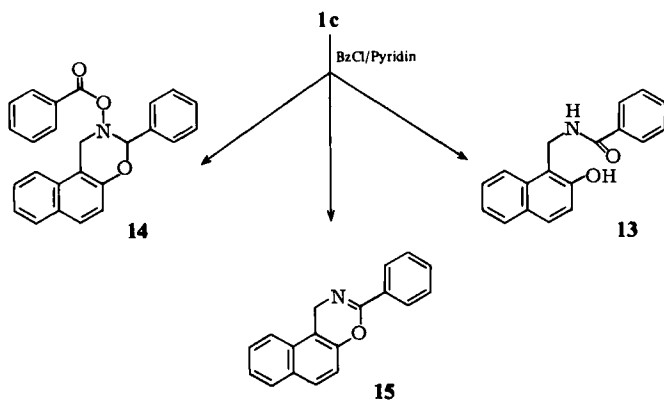
Während sich 1f mit Acetanhydrid in Pyridin zum ringgeschlossenen Acetyl-Produkt aus der Form 2f umsetzt, wird bei 1e unter den gleichen Versuchsbedingungen die phenolische Hydroxyl-Gruppe acetyliert, was ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von 11 und 12 beweist.



Tab. 1: Chemische Verschiebung (δ ppm) charakteristischer Protonen in ^1H -NMR-Spektren in $[D_6]\text{DMSO}$

Nr.	a	b	c
1e	5.70	—	—
11	4.88	6.46	1.82
12	5.75	—	2.45

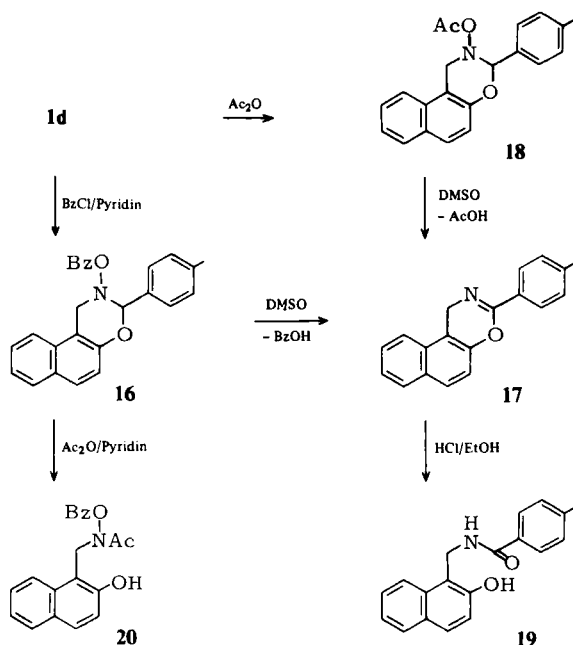
Benzoylierung



Bei der Umsetzung von 1c mit Benzoylchlorid in Pyridin können je nach Versuchsbedingungen 13, 14 und 15 erhalten werden.

Eine Entscheidung über die Herkunft des Phenylrestes bei 13 und 15, nämlich ob aus der Ausgangssubstanz oder dem Reagens stammend, ist hier nicht möglich. Für

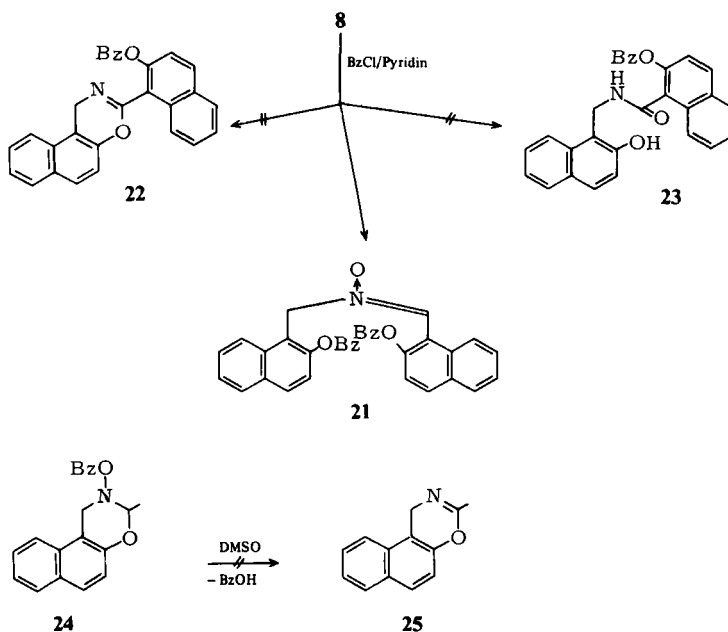
eine Klärung des Reaktionsablaufes und der entsprechenden Zwischenprodukte ist diese Information aber notwendig.



Deshalb wurde das „4-Methylbenzaldehyd-Derivat“ **1d** mit Benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt. In der Kälte gibt **1d** mit Benzoylchlorid nach schonender Aufarbeitung das cyclische Produkt **16**. Kochen in Pyridin allein läßt **16** unverändert, wogegen die Zugabe von überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin das Oxazin **17** liefert. Offensichtlich reicht hier die Basizität des Chlorid-Anions aus, um die Eliminierung von Benzoesäure zu katalysieren. Durch Kochen in einem basischen Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid kann ebenfalls aus **18** wie aus **16** Essigsäure bzw. Benzoessäure abgespalten werden. Die Hydrolyse von **17** wird dagegen durch Säure katalysiert und ergibt das Amid **19**.

Die Umsetzung von **16** mit Acetanhydrid in perchlorsaure Lösung liefert in Analogie zu früheren Untersuchungen¹⁾ das Monoacetyl-Derivat **20**.

Die Benzoylierung von **8** ergibt unter den gleichen Versuchsbedingungen, die bei **1c** und **1d** angewandt wurden, ausschließlich **21**. **22** und **23** können selbst unter drastischen Versuchsbedingungen nicht erhalten werden.



Offensichtlich ist die Abspaltung von Essigsäure bzw. Benzoesäure nur bei den Derivaten mit aromatischem Aldehydanteil möglich. Denn selbst nach mehrstündigem Kochen von **24** in Dimethylsulfoxid konnte nur wieder die Ausgangsverbindung, nicht aber das Oxazin-Derivat **25**, gewonnen werden.

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

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht kor. *IR-Spektren*: Perkin-Spektralphotometer 237, KBr-Preßling. *$^1\text{H-NMR}$ -Spektren*: Varian A 60A in den angegebenen Lösungsmitteln (Int. Stand. TMS). *Massenspektren*: Varian CH-7 A, Ionisierungsspannung 70 eV. DC: DC- Alufolien, Kieselgel 60 F 254 Merck, Laufstrecke 10 cm, Kammersättigung. Fließmittel (Vol.): Chloroform/Aceton 65 + 35. Detektion: Joddampf, Fluoreszenzlöschung unter UV-Licht.

2-Acetoxy-1-[(N-acetyl-N-benzoyl)aminomethyl]naphthalin (**3**)

2.8 g (10 mmol) **1c²** wurden in 20 ml Pyridin gelöst und mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 24 h wurde der Ansatz in 200 ml Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle. Schmp.: 135° (Mettler). Ausb.: 3.1 g (86 %). Rf: 0.63.

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050, 3015, 2925, 1745, 1670, 1590, 1435, 1350, 1315, 1230, 1190. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.34 – 8.84 (m, 11 H, arom. H), 5.77 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 2.38 (s, 3 H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 1.98 (s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$). MS: m/e (rel.Int./%) = M^+ 361 (10), 319 (24), 277 (10), 256 (6), 214 (38), 196 (20), 172 (50), 156 (55), 128 (47), 115 (10), 105 (100) $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (361.4) Ber. C 73.1 H 5.30 N 4.0; Gef. C 73.3 H 5.40 N 4.0.

1-Benzamidomethyl-2-(benzoyloxy)naphthalin (7)

2.1 g (10 mmol) 6 · HCl wurden mit 50 ml Pyridin und 10 g Benzoylchlorid einige min kräftig geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser und Äthanol gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Schmp.: 221° (Mettler). Ausb.: 3 g (78 %). Rf: 0.64.

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3295, 3050, 2925, 1720, 1615, 1515, 1250, 1195, 1160, 1075, 1055. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.27 – 8.49 (m, 16 H, arom. H), 6.72 (t, 1 H, $-\text{NH}-$), 5.15 (d, 2 H, $-\text{CH}_2-$). MS: m/e (rel.Int./%) = M^+ 381 (7), 363 (2), 319 (2), 276 (27), 259 (7), 225 (5), 170 (17), 156 (28), 128 (33), 115 (17), 105 (100). $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (381.4) Ber. C 78.7 H 5.02 N 3.7; Gef. C 78.6 H 5.15 N 3.7.

1-Benzamidomethyl-2-naphthol (4)

1.9 g (5 mmol) 7 wurden in 25 ml 5proz. äthanolischer Kalilauge unter schwachem Erwärmen im Wasserbad gelöst. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde die Lösung mit verd. Salzsäure auf pH 1 gebracht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Phasen wurden mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb eine weißliche kristalline Masse, die aus Chloroform farblose Kristalle gab. Schmp.: 190.5° (Mettler). Ausb. 1 g (72 %). Rf: 0.65.

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3255, 1605, 1585, 1475, 1435, 1390, 1315, 1210, 1145, 1010. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ (ppm) = 10.32 (s, 1 H, austauschbar, $-\text{OH}$), 9.16 (t, 1 H, austauschbar, $-\text{NH}-$), 7.16 – 8.38 (m, 11 H, arom. H), 4.96 (d, 2 H, $-\text{CH}_2-$). MS: m/e (rel.Int./%) = M^+ 277 (40), 172 (15), 156 (96), 145 (6), 144 (7), 128 (75), 121 (34), 115 (15), 105 (100). $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (277.3) Ber. C 78.0 H 5.45 N 5.1; Gef. C 78.1 H 5.54 N 5.0

2-Acetoxy-1-(benzamidomethyl)naphthalin (5)

0.7 g (2.5 mmol) 4 wurden mit Pyridin/Acetanhydrid wie bei der Darstellung von 3 behandelt. Aus Essigester farblose Kristalle. Schmp.: 163.1° (Mettler). Ausb.: 0.7 g (88 %). Rf: 0.61.

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3245, 3060, 1745, 1620, 1535, 1350, 1290, 1185, 1045. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6.97 – 8.25 (m, 11 H, arom. H), 6.60 (t, 1 H, austauschbar, $-\text{NH}-$), 4.94 (d, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 2.31 (s, 3 H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$). MS: m/e (rel.Int./%) = M^+ 319 (9), 277 (56), 259 (3), 172 (17), 170 (16), 156 (60), 145 (4), 144 (5), 128 (100), 115 (12). $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (319.4) Ber. C 75.2 H 5.37 N 4.4; Gef. C 75.2 H 5.49 N 4.4.

2-Acetoxy-[N-(2-acetoxy-1-naphthoyl)-N-(acetyl)aminomethyl]-naphthalin (10)

1.7 g (5 mmol) 8⁹⁾ wurden in 25 ml Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid 30 min im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 3. Aus Chloroform-Petroläther farblose Kristalle. Schm.: 116.7° (Mettler). Ausb.: 1.5 g (64 %). Rf: 0.53.

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050, 1750, 1675, 1500, 1420, 1360, 1300, 1180, 1000. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6.63 – 7.78 (m, 12 H, arom. H), 5.39 (d, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 2.42 (s, 3 H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 2.07 und 2.01 (2 s,

6 H, -CO-CH₃). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺. 469 (2), 427 (3), 410 (2), 385 (4), 213 (37), 171 (100), 170 (60), 156 (47), 128 (68), 115 (40). C₂₈H₂₃NO₆ (469.5) Ber. 71.6 H 4.94 N 3.0; Gef. C 71.3 H 4.93 N 3.0.

2-Acetoxy-1-[N-nitrobenzyliden]aminomethyl]naphthalin-N-oxid (12)

1.6 g (5 mmol) **1e**²) wurden in 50 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 5 ml Acetanhydrid fiel ein weißer Niederschlag aus, der mit Wasser und Äthanol gewaschen und aus Essigester umkristallisiert wurde. Schmp.: 208° (Linström). Ausb.: 1.1 g (61 %). Rf: 0.62.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3095, 3055, 2925, 1740, 1585, 1550, 1500, 1420, 1330, 1190. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.30 – 8.53 (m, 11 H, arom. H und olef. H), 5.75 (s, 2 H, -CH₂-), 2.45 (s, 3 H, -CO-CH₃). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺. 364 (5), 348 (4), 322 (2), 306 (13), 241 (9), 213 (6), 199 (9), 170 (8), 157 (100), 156 (6), 128 (64), 118 (16), 115 (14), 102 (24). C₂₀H₁₆N₂O₅ (364.4) Ber. C 65.9 H 4.43 N 7.7; Gef. C 66.0 H 4.52 N 7.8.

2-Benzoyloxy-3-phenyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin (14)

2.8 g (10 mmol) **1c**²) wurden in 60 ml Pyridin gelöst und mit 1.4 g (10 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 24 h wurde der Ansatz in 250 ml Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde aus Essigester umkristallisiert. Schmp.: 156.3° (Mettler). Ausb.: 3.1 g (81 %). Rf: 0.67.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3005, 1720, 1610, 1590, 1440, 1385, 1210, 1165, 1000. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.25 – 8.02 (m, 16 H, arom. H), 5.96 (s, 1 H, -CH-), 4.97 (q, 2 H, -CH₂-). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺. 381 (2), 259 (39), 230 (15), 202 (4), 182 (6), 156 (62), 128 (75), 122 (32), 105 (100). C₂₅H₁₉NO₃ (381.4) Ber. C 78.7 H 5.02 N 3.7; Gef. C 78.4 H 5.20 N 3.6.

3-Phenyl-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin (15)

1.9 g (5 mmol) **14** wurden in 15 ml DMSO 30 min unter Rückfluß im Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten weiße Nadeln aus, die aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp.: 164.1° (Mettler). Ausb.: 0.6 g (46 %). Rf: 0.64.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3055, 2915, 2840, 1665, 1615, 1500, 1425, 1385, 1350, 1320, 1265, 1210, 1160, 1085. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.00 – 8.21 (m, 11 H, arom. H), 5.06 (s, 2 H, -CH₂-). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺. 259 (16), 170 (5), 156 (86), 144 (2), 142 (2), 128 (100), 115 (5), 114 (8), 102 (22). C₁₈H₁₃NO (259.3) Ber. C 83.4 H 5.05 N 5.4; Gef. C 83.2 H 5.24 N 5.4.

2-Benzoyloxy-3-(4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin (16)

2.9 g (10 mmol) **1d**²) wurden in 60 ml Pyridin mit 1.4 g (10 mmol) Benzoylchlorid wie bei der Darstellung von **14** behandelt. Aus Essigester farblose Kristalle. Schmp.: 165.6° (Mettler). Ausb.: 3 g (76 %). Rf: 0.68.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050, 2910, 1730, 1610, 1590, 1500, 1460, 1440, 1385, 1350, 1220, 1165, 1050. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.05 – 8.02 (m, 15 H, arom. H), 6.40 (s, 1 H, -CH-), 4.94 (q, 2 H, -CH₂-), 2.27 (s, 3 H, -CH₃). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺. 395 (2), 349 (1), 310 (3), 281 (9), 273 (87), 258 (23), 244 (33), 156 (53), 128 (100), 105 (64). C₂₆H₂₁NO₃ (395.5) Ber. C 79.0 H 5.35 N 3.5; Gef. C 78.9 H 5.46 N 3.5.

3-(4-Methylphenyl)-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin (17)

2 g (5 mmol) **16** wurden in 15 ml DMSO wie bei der Darstellung von **15** behandelt. Aus Chloroform/Petroläther farblose Nadeln. Schmp.: 152.1° (Mettler). Ausb.: 0.6 g (44 %). Rf: 0.63.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3020, 2875, 1660, 1615, 1595, 1500, 1455, 1420, 1390, 1350, 1325, 1270, 1215, 1165, 1080. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.04 – 8.16 (m, 10 H, arom. H), 5.10 (s, 2 H, -CH₂-),

2.42 (s, 3 H, -CH₃). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺ 273 (53), 244 (3), 156 (72), 128 (100), 117 (53), 116 (52), 102 (82). C₁₉H₁₅NO (273.3) Ber. C 83.5 H 5.53 N 5.1; Gef. C 83.2 H 5.55 N 5.2.

1-(4-Methylbenzoyl)aminomethyl-2-naphthol (19)

0.5 g (2 mmol) 17 wurden in 10 ml heißem Äthanol unter Zusatz von 3 Tr. konz. Salzsäure gelöst. Nach Zugabe von 100 ml Wasser fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert wurde. Schmp.: 177.2° (Mettler). Ausb.: 0.53 g (92 %). Rf: 0.59.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3350 (breit), 3020, 2910, 1615, 1535, 1490, 1455, 1400, 1340, 1295, 1220, 1150, 1010. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 10.31 (s, 1 H, austauschbar, -OH), 9.06 (t, 1 H, austauschbar, -NH-), 7.06 – 8.27 (m, 10 H, arom. H), 4.85 (d, 2 H, -CH₂-), 2.30 (s, 3 H, -CH₃). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺ 291 (6), 172 (20), 170 (12), 156 (100), 135 (80), 128 (96), 119 (90), 102 (24). C₁₉H₁₇NO₂ (291.4) Ber. C 78.3 H 5.88 N 4.8; Gef. C 78.4 H 6.15 N 4.7.

1-(N-Acetyl-N-benzoyloxy)-aminomethyl-2-naphthol (20)

2 g (5 mmol) 16 wurden in 25 ml Acetylierungsgemisch¹⁰⁾ unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach 1 h wurde der Ansatz in 200 ml Wasser gegossen und 1 h danach die Mischung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Phasen wurden mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen. Als Rückstand blieb eine kristalline weiße Masse, die aus Äthanol farblose Kristalle gab. Schmp.: 178.4° (Mettler). Ausb.: 1.1 g (65 %). Rf: 0.62.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3160, 1740, 1610, 1500, 1435, 1345, 1305, 1260, 1215, 1190, 1120. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 9.24 (s, 1 H, austauschbar, -OH), 7.09 – 8.20 (m, 11 H, arom. H), 5.36 (s, 2 H, -CH₂-), 2.06 (s, 3 H, -CO-CH₃). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺ 335 (2), 256 (91), 199 (18), 171 (33), 170 (27), 156 (35), 128 (56), 122 (54), 115 (27), 105 (100). C₂₀H₁₇NO₄ (335.4) Ber. C 71.6 H 5.11 N 4.2; Gef. C 71.5 H 5.20 N 4.1.

2-Benzoyloxy-1-[N-(2-benzoyloxy-1-naphthylmethyl)aminomethyl]-naphthalin-N-oxid (21)

1.7 g (5 mmol) 8 wurden in 50 ml Pyridin mit 0.7 g (5 mmol) Benzoylchlorid wie bei der Darstellung von 14 behandelt. Aus Chloroform farblose Kristalle. Schmp.: 203.2° (Mettler). Ausb.: 2 g (73 %) Rf: 0.67.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3050, 1720, 1655, 1585, 1500, 1440, 1250, 1200, 1165, 1075, 1055, 1010. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.02 – 8.30 (m, 22 H, arom. H), 6.55 (t, 1 H, -CH-), 5.05 (d, 2 H, -CH₂-). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 9.07 (t, 1 H, -CH-), 7.15 – 8.47 (m, 22 H, arom. H), 4.98 (d, 2 H, -CH₂-). MS: m/e (rel.Int./%) = M⁺ 551 (12), 446 (16), 429 (4), 381 (2), 271 (76), 256 (18), 225 (10), 197 (6), 170 (28), 156 (20), 142 (10), 128 (38), 115 (20), 105 (100). C₃₆H₂₅NO₅ (551.6) Ber. C 78.4 H 4.57 N 2.5; Gef. C 78.5 H 4.83 N 2.5.

10 J. S. Fritz und G. H. Schenk, Z. Anal. Chem. 176, 134 (1960).