und I-R Spektren entsprechen denen der Ausgangsbase, ebenso die RF-Werte des PC mit Butanol: Ameisensäure: Wasser (10 : 2 : 3) und des DC mit Äthylacetat:Methanol (9 : 1).

Der Ort der Protonierung wurde NMR-spektroskopisch ermittelt: Gemessen wurden die freie Base und das Mononitrat in DMSO-d_6. Ein Vergleich der Spektren zeigt beim Mononitrat die stärkere Niederfeldverschiebung der je 2 Protonen an C-5 und C-19, die N-4 benachbart sind und die besonders starke Verschiebung des fünften benachbarten Protons an C-3. Hier erfolgt die chemische Verschiebung von = 2.78 ppm nach = 4.85 ppm. Der Verschiebungsunterschied bei diesem Proton ist ein Beweis dafür, daß Vincamin am N-4 protoniert wird und nicht an N-1. Zur Verstärkung dieser Feststellung wurde die DMSO-Lösung der freien Base mit Trifluoressigsäure versetzt. Das NMR-Spektrum der sauren Lösung ist identisch mit dem des Vincaminmononitrates.

Anschrift: Dr. H.-W. Voigtländer, Mollet del Vallés, Barcelona (Spanien). [Ph 919]

Arch. Pharm. (Weinheim) *311*, 806–814 (1978)

Hans Möhrle und Marianne Lappenberg

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

Aus dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin und dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf
(Eingegangen am 6. Oktober 1977)

Bei der Acetylierung der weitgehend oder ausschließlich in der Hydroxy-Nitron-Form **1** vorliegenden Verbindungen mit Acetanhydrid allein entstehen jeweils nur die Dihydrooxazin-Derivate. Die Acetylierung in perchlorsaurer Lösung ergibt bei den „aromatischen Nitronen" **1c–1f** unter Nachbargruppeneffekt und Abspaltung eines Benzaldehydrestes das Diacetylderivat mit freier Phenolfunktion.

Acylation of Compounds Forming Hydroxylamine-Hydroxynitrone Equilibria, I.

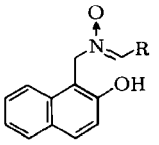
Acetylation of hydroxynitrones **1** with acetic anhydride yields dihydrooxazine derivatives exclusively. On acetylation of the "aromatic nitrones" **1c–1f** in perchloric acid a neighbouring group effect as well as cleavage of a benzaldehyde residue occurs and the diacetyl derivatives with a free phenol group are formed.

Durch spektroskopische Untersuchungen[1)] ist gezeigt worden, daß bei Verbindungen des Typs **1/2** grundsätzlich Gleichgewichte zwischen der cyclischen Hydroxylamin-

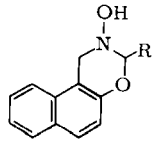
1 H. Möhrle, M. Lappenberg und D. Wendisch, Monatsh. Chem. *108*, 273 (1977).

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1978

und der offenen Hydroxy-Nitron-Form möglich sind. Dabei ergab sich, daß für **1a/2a** das Gleichgewicht ganz überwiegend auf der Seite des Hydroxylamins **2a** liegt. Deshalb ist auch verständlich, daß in diesem Fall bei chemischen Umsetzungen praktisch alle Derivate aus der geschlossenen Form resultieren[2)3)].



R

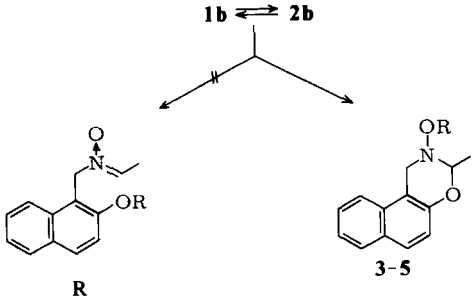


R

1a	H	**2a**	H
1b	CH_3	**2b**	CH_3
1c	C_6H_5	**2c**	C_6H_5
1d	C_6H_4-pCH_3	**2d**	C_6H_4-pCH_3
1e	C_6H_4-pNO_2		
1f	C_6H_4-p$N(CH_3)_2$		

Es erhob sich aber die Frage, ob bei anderen Verbindungen, die zu einem großen Teil oder ausschließlich in der Hydroxy-Nitron-Form **1** vorliegen, offenkettige Reaktionsprodukte erhalten werden.

Reaktionen des „Acetaldehyd - Produktes" 1b/2b



R

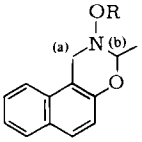
3	CO-NH-C_6H_5
4	CO-CH_3
5	CO-C_6H_5

Bei der Umsetzung von **1b/2b** mit Phenylisocyanat in Benzol, sowie bei der Acetylierung und der Benzoylierung in Pyridin, resultierten jeweils in guten Ausbeuten dc einheitliche Produkte.

2 H. Möhrle und M. Lappenberg, Chem. Ber. *109*, 1106 (1976).
3 H. Möhrle und M. Lappenberg, Arch. Pharm. (Weinheim) *311*, 692 (1978).

Eine zu **1a/2a** analoge Umsetzung vom „Acetaldehyd-Produkt" **1b/2b** mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid in wäßrigem Alkali[4], läßt sich wegen der schlechten Löslichkeit von **1b/2b** in Natronlauge nicht durchführen.

Tab. 1: *Chemische Verschiebung δ in ppm charakteristischer Protonen in* ^{1}*H-NMR-Spektren*



Nr.	R	Lösungsmittel	a	b
2b	H	[D_6]DMSO	4.48	5.00
3	CO-NH-C_6H_5	[D_6]DMSO	4.87	5.47
4	CO-CH_3	$CDCl_3$	4.75	5.13
5	CO-C_6H_5	[D_6]DMSO	4.91	5.43

Im Vergleich zu **1b/2b** zeigen die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **3**, **4** und **5**, daß hier ausschließlich die ringgeschlossenen Hydroxylamin-Derivate vorliegen. Durch die Cyclisierung erfahren die Protonen der Methylengruppen im Vergleich zu denen entsprechender Nitrone erwartungsgemäß eine Hochfeldverschiebung um etwa 1 ppm. Die als Quadrupletts aufgespaltenen Signale im Bereich zwischen δ = 5.0 und 5.5 ppm sind charakteristisch für das Vorliegen der N,O-Acetal-Form. Entsprechende olefinische Protonen wären bei weit tieferem Feld im Bereich der Aromaten zu suchen[5].

Als Erklärung für die ausschließliche Bildung der cyclischen Hydroxylamin-Derivate gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Die bevorzugte Umsetzung von **2b** gegenüber **1b** mit dem Reagens verschiebt das Gleichgewicht von Hydroxylamin- und Hydroxynitron-Form in Richtung **2b**.

2. Das Nitron reagiert als funktionelle Gruppe mit dem Reagens und eine anschließende Cyclisierung tritt aufgrund einer Nachbargruppenbeteiligung der phenolischen Hydroxyl-Funktion ein.

Eine Entscheidung hierüber war durch die Umsetzung der Nitrone mit aromatischem Aldehydanteil zu erwarten.

Reaktionen der „Aromatischen Nitrone"

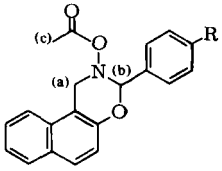
Acetylierung

Die Substanzen **1c/2c**, **1d/2d**, **1e** und **1f** ergeben mit Acetanhydrid allein ausschließlich die jeweiligen acetylierten Dihydrooxazin-Derivate, wofür ^{1}H- sowie ^{13}C-NMR-

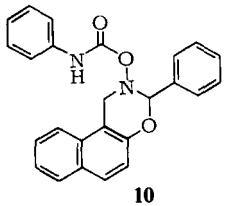
4 M. Betti, Gazz. Chim. Ital. *36*, 388 (1906).
5 H. E. Smith und N. E. Cooper, J. Org. Chem. *35*, 2212 (1970).

Spektren eindeutige Beweise liefern. Das Vorhandensein von Hydroxylamin-Formen der Verbindungen **1e** bzw. **1f** im Reaktionssatz ist dabei unwahrscheinlich.

Tab. 2: *Chemische Verschiebung δ in ppm charakteristischer Protonen in ^{1}H-NMR-Spektren*

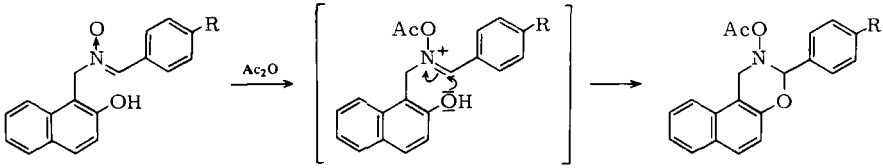


Nr.	R	Lösungsmittel	a	b	c
6	H	$CDCl_3$	4.72	6.06	1.83
7	CH_3	$CDCl_3$	4.75	6.10	1.91
8	NO_2	$[D_6]DMSO$	4.88	6.46	1.82
9	$N(CH_3)_2$	$CDCl_3$	4.61	5.96	1.80



10

Ebenso bildet **1c/2c** mit Phenylisocyanat in Benzol ausschließlich wieder das Urethan **10.**

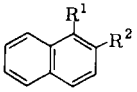


Nach diesen Befunden kann nur die zweite Möglichkeit, die Cyclisierung aufgrund einer Nachbargruppenbeteiligung, in Betracht gezogen werden, wobei der Mechanismus der cyclisierenden Acetylierung wahrscheinlich über die Iminiumstufe verläuft.

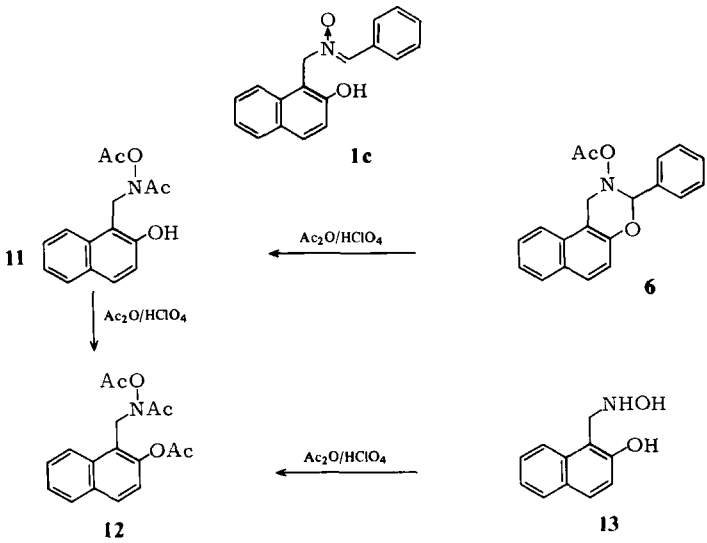
Die Acetylierung von **1c/2c** mit Acetanhydrid in perchlorsaurer Lösung[6] liefert ein Diacetyl-Derivat, das, nach seiner Mol.-Masse zu urteilen, den „Benzaldehyd-Anteil" verloren haben muß. Dies wurde auch durch die Elementaranalyse bestätigt. Charakteristische Infrarot-Banden sowie Informationen aus ^{1}H-NMR-Spektren vergleichbarer Acetyl-Verbindungen sichern die Struktur **11** für das Umsetzungsprodukt.

6 Dissertation *M. Lappenberg*, FU Berlin 1976.

Tab. 3: *NMR- und IR-Daten der acylierten Verbindungen*

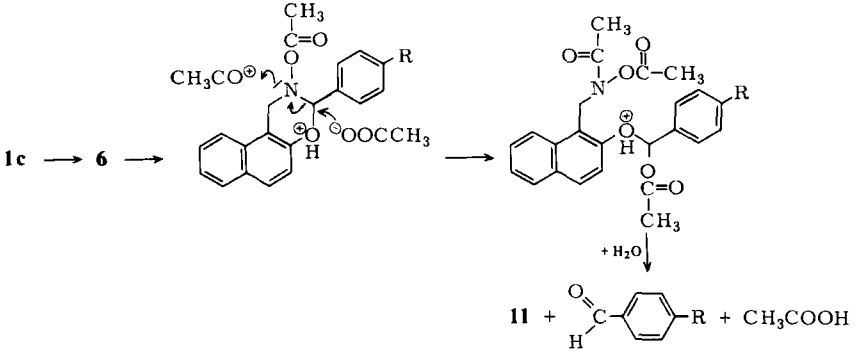
Strukturformel  Lösungsmittel	Chemische Verschiebung δ in ppm NH-CO-CH_3 NO-CO CH_3	ArCOCH$_3$	IR-Absorptionsbanden $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} (KBr) NC=O	OC=O
R^1 = -CH_2-NHCOCH$_3$ R^2 = -OCOCH$_3$ $CDCl_3$	1.82	2.33	1620	1750
R^1 = -CH_2-NHCOCH$_3$ R^2 = -OH $CDCl_3$	1.91	–	1620	–
R^1 = -CH_2-N(OCOCH$_3$)-COCH$_3$ R^2 = -OCOCH$_3$ **12** $CDCl_3$	1.97 2.00	 2.36	 1660	1750 1785
R^1 = -CH_2-N(OCOCH$_3$)-COCH$_3$ R^2 = -OH **11** [D_6]DMSO	1.98 2.05	– –	 1610	 1785
R^1 = -H_2C-N(OCOCH$_3$)-COC_6H_5 R^2 = -OCOCH$_3$ $CDCl_3$	1.98	2.38	1670 Schulter 1680	 1745
R^1 = -CH_2-NHCOC_6H_5 R^2 = -OCOCH$_3$ $CDCl_3$	–	2.31	1620	1745
R^1 = -CH_2-N($OCOC_6H_5$)-COCH$_3$ R^2 = -OH $CDCl_3$	2.06	–	1610	1740

6 läßt sich ebenfalls mit Acetanhydrid und Perchlorsäure zum Diacetyl-Derivat **11** umsetzen. Das Triacetyl-Derivat **12** entsteht dabei nicht. Da sich aber aus **11** unter den gleichen Acetylierungsbedingungen **12** gewinnen läßt, kann **11** nicht im ursprüng-



lichen Acetylierungsansatz von **1c** vorliegen, sondern muß ein Folgeprodukt darstellen. Ebenso darf **11** nicht aus **13** formuliert werden, das rückläufig aus **1c** entstanden sein könnte, weil **13** mit Acetanhydrid und Perchlorsäure ausschließlich **12** ergibt.

Der Verlauf der Umsetzung könnte nach primärer Bildung von **6** über eine „concerted reaction' der protonierten Species in folgender Weise erklärt werden:



Damit wäre auch verständlich, weshalb diese Reaktion nur bei „Benzaldehyd-Derivaten" abläuft.

Die Verbindungen **1a/2a** und **1b/2b** ergeben nämlich bei der Acetylierung in perchlorsaurer Lösung ebenso wie in Pyridin die Monoacetyl-Derivate der cyclischen Hydroxylamin-Formen **2**.

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

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht korr. *IR-Spektren:* Perkin Elmer-Spektralphotometer 237, KBr-Preßling. *^{1}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 (ml + ml): I: Chloroform/Aceton 65 + 35; II: Chloroform/Äthanol 80 + 20.
Detektion: Joddampf; Fluoreszenzlöschung unter UV-Licht.

1-[N-(4-Methylbenzyliden)aminomethyl]-2-naphthol-N-oxid **(1d)**

8.8 g (50 mmol) **13**[1)] und 6 g (50 mmol) 4-Methylbenzaldehyd wurden in Äthanol wie bei der Darstellung von **1c** behandelt. Aus Essigester schwach gelbliche Nadeln. Schmp.: 168.8° (Mettler). Ausb. 9.8 g (68 %). Rf: 0.61 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3020, 2505, 1615, 1580, 1495, 1425, 1305, 1255, 1125, 1095. ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ (ppm) = 10.89 (s, 1 H, austauschbar, OH), 7.08–8.34 (m 11 H, aromat. H und olef. H), 5.56 (s, 2 H, -CH_2-), 2.33 (s, 3H, -CH_3). MS: offensichtlich wegen Zersetzung kein M^+; Ion mit der höchsten Masse m/e 312. $C_{19}H_{17}NO_2$ (291.4) Ber.: C 78.33 H 5.88 N 4.81; Gef : C 78.06 H 5.92 N 4.80.

2-Acetoxy-1-[(N-acetoxy-N-acetyl)aminomethyl]naphthalin **(12)**

2 g (10 mmol) **13**[1)] wurden in 20 ml Pyridin gelöst und mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 24 h wurde der Ansatz in 200 ml Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Schmp.: 116.7° (Mettler). Ausb.: 2.8 g (89 %). Rf: 0.53 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3050, 2965, 2925, 1785, 1750, 1660, 1510, 1390, 1360, 1230, 1190, 1160, 1135, 1070. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.16–8.28 (m, 6 H, aromat. H), 5.40 (s, 2 H, -CH_2-), 2.36 (s, 3 H, -CO-CH_3), 2.00 und 1.97 (2 s, 6 H, -CO-CH_3). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 315 (6), 273 (12), 256 (9), 231 (33), 214 (15), 196 (75), 172 (100), 157 (12), 144 (45), 128 (18), 115 (6), 102 (3). $C_{17}H_{17}NO_5$ (315.3) Ber.: C 64.75 H 5.43 N 4.44; Gef.: C 64.67 H 5.49 N 4.25.

3-Methyl-2-(phenylcarbamoyloxy)-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(3)**

2.1 g (10 mmol) **1b/2b** und 1.2 g (10 mmol) Phenylisocyanat wurden in 100 ml trockenem Benzol wie bei der Umsetzung von **2a** behandelt[2)]. Aus Essigester farblose Nadeln. Schmp.: 166.1° (Mettler). Ausb.: 2.4 g (71 %). Rf: 0.64 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3365, 3060, 2995, 2940, 1745, 1520, 1460, 1430, 1390, 1305, 1220, 1190, 1065, 1005.
^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ (ppm) = 9.72 (s, 1 H, austauschbar, -NH-), 6.97–8.03 (m, 11 H, aromat. H), 5.47 (q, 1 H, -CH-), 4.87 (s, 2 H, -CH_2-), 1.60 (d, 3 H, -CH_3). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 334 (2), 215 (10), 197 (44), 182 (70), 168 (8), 156 (77), 128 (100), 119 (43), 115 (10), 102 (15), 93 (60). $C_{20}H_{18}N_2O_3$ (334.4) Ber.: C 71.84 H 5.43 N 8.38; Gef.: C 71.75 H 5.50 N 8.41.

2-Acetoxy-3-methyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(4)**

2.2 g (10 mmol) **1b/2b** wurden in Pyridin/Acetanhydrid in der Kälte gelöst und nach 24 h mit Äther versetzt[6)]. Diese Mischung wurde mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt bis die wäßrige Phase eine schwach alkalische Reaktion zeigte. Nach dem Trocknen der Ätherphase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand erstarrte beim Abkühlen. Aus Chloroform/Petroläther farblose Nadeln. Schmp.: 124.1° (Mettler). Ausb.: 2.3 g (90 %). Rf: 0.61 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3055, 2985, 2935, 1760, 1620, 1595,

1505, 1460, 1395, 1365, 1225, 1200, 1060. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 6.69–7.59 (m, 6 H, aromat. H), 5.13 (q, 1 H, -CH-), 4.75 (s, 2 H, $-CH_2-$), 1.98 (s, 3 H, $-CO-CH_3$), 1.56 (d, 3 H, $-CH_3$). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 257 (20), 215 (4), 197 (9), 182 (11), 169 (7), 156 (88), 139 (9), 128 (100), 115 (7), 102 (13). $C_{15}H_{15}NO_3$ (257.3) Ber.: C 70.03 H 5.88 N 5.44; Gef.: C 70.14 H 6.14 N 5.37.

2-Benzoyloxy-3-methyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(5)**

2.2 g (10 mmol) **1b/2b** wurden mit Benzoylchlorid wie bei derUmsetzung von **2a** behandelt[3]. Aus Essigester farblose Kristalle. Schmp.: 144.3° (Mettler). Ausb.: 2.4 g (75 %). Rf: 0.62 (Fließmittel I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3050, 2990, 2925, 1730, 1610, 1585, 1380, 1300, 1265, 1215, 1040. ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ (ppm) = 7.06–8.03 (m, 11 H, aromat. H), 5.43 (q, 1 H, -CH-), 4.91 (s, 2H, $-CH_2$), 1.57 (d, 3 H, $-CH_3$). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 319 (2), 297 (1), 261 (1), 219 (13), 197 (24), 165 (21), 156 (27), 148 (72), 128 (57), 105 (100). $C_{20}H_{17}NO_3$ (319.4) Ber.: C 75.21 H 5.37 N 4.39; Gef.: C 74.84 H 5.38 N 4.32.

2-Acetoxy-3-phenyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(6)**

2.8 g (10 mmol) **1c** wurden in 20 ml Acetanhydrid unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach 24 h war ein weißer Niederschlag ausgefallen, der aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert wurde. Schmp.: 168.7° (Mettler). Ausb.: 1.9 g (59 %). Rf: 0.64 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3055, 2975, 2910, 2845, 1750, 1610, 1585, 1455, 1380, 1355, 1215, 1180, 1065. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.16–7.93 (m, 11 H, aromat. H), 6.06 (s, 1 H, -CH-), 4.72 (q, 2 H, $-CH_2-$), 1.83 (s, 3H, $-CO-CH_3$). MS: m/e (rel. Int./%) : M^+ 319 (15), 277 (1), 259 (30), 230 (10), 199 (10), 156 (95), 128 (100), 122 (15), 105 (5). $C_{20}H_{17}NO_3$ (319.4) Ber.: C 75.21 H 5.37 N 4.39; Gef.: C 75.27 H 5.51 N 4.29.

2-Acetoxy-3-(4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(7)**

2.9 g (10 mmol) **1d** wurden in 20 ml Acetanhydrid wie bei der Darstellung von **6** behandelt. Aus Chloroform/Petroläther farblose Kristalle. Schmp.: 165.6° (Mettler). Ausb.: 1.7 g (51 %). Rf: 0.65 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3060, 2910, 2875, 1750, 1610, 1590, 1465, 1385, 1355, 1255, 1220, 1195. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.05–7.93 (m, 10 H, aromat. H), 6.10 (s, 1 H, -CH-), 4.75 (q, 2 H, $-CH_2$), 2.39 (s, 3 H, $-CH_3$), 1.91 (s, 3 H, $-CO-CH_3$). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 333 (11), 273 (27), 199 (11), 182 (6), 177 (12), 157 (61), 156 (66), 135 (55), 128 (100), 117 (17), 102 (11). $C_{21}H_{19}NO_3$ (333.4) Ber.: C 75.66 H 5.75 N 4.20; Gef.: C 75.32 H 5.82 N 4.17.

2-Acetoxy-3-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(8)**

3.2 g (10 mmol) **1e** wurden in 20 ml Acetanhydrid wie bei der Darstellung von **6** behandelt. Aus Essigester farblose Kristalle. Schmp.: 213.1° (Mettler). Ausb.: 2.9 g (79 %). Rf: 0.72 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3100, 3050, 2920, 2840, 1750, 1610, 1580, 1495, 1455, 1385, 1330, 1210, 1185. ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ (ppm) = 7.02–8.43 (m, 10 H, aromat. H), 6.46 (s, 1 H, -CH-), 4.88 (q, 2 H, $-CH_2-$), 1.82 (s, 3 H, $-CO-CH_3$). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 364 (0.5), 322 (0.5), 304 (6), 257 (15), 202 (4), 157 (39), 156 (100), 128 (68), 102 (10). $C_{20}H_{16}N_2O_5$ (364.4) Ber.: C 65.93 H 4.43 N 7.69; Gef.: C 66.17 H 4.49 N 7.79.

2-Acetoxy-3-(4-dimethylaminophenyl)-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(9)**

3.2 g (10 mmol) **1f** wurden in Acetanhydrid wie bei der Darstellung von **6** behandelt. Aus Chloroform/Petroläther farblose Kristalle. Schmp.: 140.2° (Mettler). Ausb.: 2.4 (67 %). Rf: 0.55 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2875, 2800, 1740, 1600, 1510, 1450, 1380, 1345, 1255, 1215, 1190.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 6.44–7.82 (m, 10 H, aromat. H), 5.96 (s, 1 H, -CH-), 4.61 (q, 2 H, $-CH_2$-), 2.83 (s, 6 H, $-CH_3$), 1.80 (s, 3 H, $-CO-CH_3$). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 362 (2), 312 (12), 302 (5), 206 (31), 164 (45), 156 (24), 146 (83), 145 (100), 128 (67), 102 (36). $C_{22}H_{22}N_2O_3$ (362.4) Ber.: C 72.91 H 6.12 N 7.83; Gef.: C 72.74 H 6.14 N 7.73.

3-Phenyl-2-(phenylcarbamoyloxy)-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin **(10)**

2.8 g (10 mmol) **1c** und 1.2 g (10 mmol) Phenylisocyanat wurden in 100 ml trockenem Benzol wie bei der Umsetzung von **2a** behandelt[2]. Aus Essigester farblose Kristalle. Schmp.: 186.3° (Mettler). Ausb.: 2.4 g (65 %). Rf: 0.72 (Fließm. II). IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3270, 3055, 2920, 1710, 1620, 1595, 1505, 1430, 1390, 1220, 1190, 1070. ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ (ppm) = 9.58 (s, 1 H, -NH-), 7.00–8.07 (m, 16 H, aromat. H), 6.44 (s, 1 H, -CH-), 4.91 (q, 2 H, $-CH_2$-). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 396 (1), 295 (4), 277 (7), 259 (15), 230 (11), 212 (3), 202 (3), 181 (4), 169 (12), 156 (60), 144 (15), 128 (100), 105 (45). $C_{25}H_{20}N_2O_3$ (396.5) Ber.: C 75.74 H 5.09 N 7.07; Gef.: C 75.73 H 5.18 N 6.97.

1-[(N-Acetoxy-N-acetyl)aminomethyl]-2-naphthol **(11)**

2,8 g (10 mmol) **1c** wurden in 30 ml Acetylierungsgemisch[7] 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.: 196.8° (Mettler). Ausb.: 1.7 g (63 %). Rf: 0.49 (Fließm. I). IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3160, 1785, 1610, 1580, 1430, 1350, 1310, 1235, 1160, 1120, 1070. ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ (ppm) = 10.04 (s, 1 H, austauschbar, -OH), 7.28–8.24 (m, 6 H, aromat. H), 5.37 (s, 2 H, $-CH_2$), 2.05 (s, 3 H, $-CO-CH_3$) 1.98 (s, 3 H, $-CO-CH_3$). MS: m/e (rel. Int./%) = M^+ 273 (5), 131 (2), 114 (8), 172 (5), 156 (60), 128 (100), 115 (13), 102 (20). $C_{15}H_{15}NO_4$ (273.3) Ber.: C 65.93 H 5.53 N 5.13; Gef.: C 65.82 H 5.74 N 5.00.

7 J. S. Fritz und G. H. Schenk, Z. Analyt. Chem. *176*, 134 (1960).

Anschrift: Prof. Dr. H. Möhrle, Universitätsstraße 1, Geb. 26.23, 4000 Düsseldorf 1. [Ph 920]

Buchbesprechungen

Betäubungsmittelrecht : Gesetz über den Verkehr mit Betäubungsmitteln, mit ergänzenden Vorschriften – 2. Aufl., von J. Joachimski, 272 S., Preis DM 29,50, Richard Boorberg Verlag, Stuttgart 1978.

Der Kommentar liegt nunmehr in der 2. Auflage, Stand 1978, vor. Daß er zumindest im Anhang nicht mehr auf neuestem Stand ist, ist durch die rasche Weiterentwicklung auf diesem Rechtsgebiet bedingt. Nicht berücksichtigt sind die Änderung der Kosten- und Umlagenordnung, die Änderung der BtM-Verschreibungsverordnung und die 8. Gleichstellungsverordnung mit der Gleichstellung des Stoffes Tilidin (Valoron®). Unberücksichtigt blieb leider auch das Gesetz zur Neuordnung des Arzneimittelrechts (2. Arzneimittelgesetz) vom 24. 8. 1976 (BGBl. I S. 2448), das mit seinen wesentlichsten Bestimmungen am 1. 1. 1978 in Kraft getreten ist. Die Bezugnahme auf