

Dante Nardi und Claudio Palmeri

## Notiz über *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-*N*-benzoyl-anilin und *N*-[2-Benzoyloxy-äthyl]-anilin

Aus den Forschungslaboratorien der Recordati S. a. s., Mailand, Italien

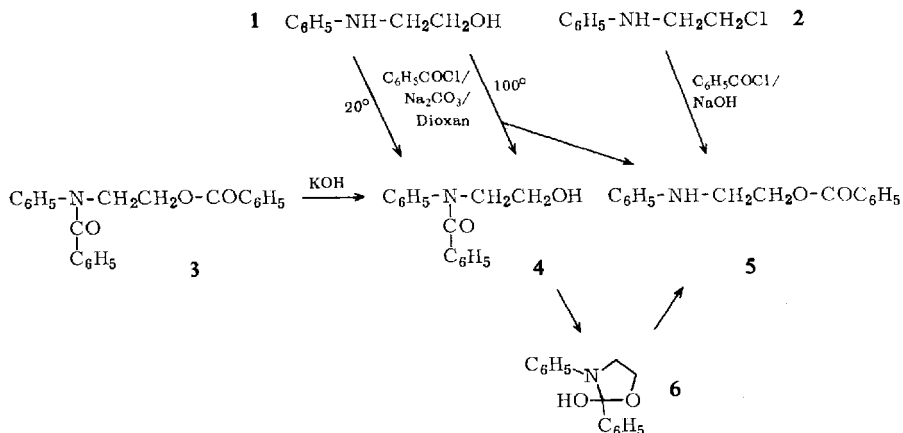
(Eingegangen am 9. April 1970)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über *N*-[2-Hydroxy-alkyl]-aniline erhielten wir durch Reaktion von Benzoylchlorid mit *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-anilin (1) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Dioxan bei 100° eine Mischung von *N*-[2-Benzoyloxy-äthyl]-anilin (5) mit Schmp. 78° und *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-*N*-benzoyl-anilin (4) mit Schmp. 74—75°. Diese Substanzen konnten wir chromatographisch auf Silicagel trennen. Wurde die Reaktion bei 20° durchgeführt, erhielten wir nur 4.

Die Konstitution dieser Verbindungen wurde durch die IR- und NMR-Spektren bewiesen.

Das NMR-Spektrum von 4 zeigt ein CH<sub>2</sub>O-Multipllett bei τ 5.85, ein CH<sub>2</sub>N-Multipllett bei 6.15 und ein breites Singulett für OH bei 6.65. 5 gibt ein CH<sub>2</sub>O—CO-Triplett bei τ 5.46, ein breites NH-Singulett bei 6.25 und ein CH<sub>2</sub>N-Triplett bei 6.47.

Im IR-Spektrum von 4 treten eine scharfe Bande bei 3635 (νO—H) und eine breitere Bande bei 3435/cm (νO—H, innermolekul. H-Brücke) auf. 5 zeigt dagegen eine scharfe Bande bei 3415/cm (νN—H).



In der Literatur finden sich widersprechende Daten über 4 und 5. Auwers<sup>1)</sup> gewann 5 aus Anilin und Äthylenbromhydrin-benzoat, 4 durch partielle Verseifung des entsprechenden Dibenzoates (3) beim Kochen mit alkoholischem Alkali. Dieses Produkt schmolz aber unscharf bei 142—146° und zeigte einen zu hohen Stickstoffgehalt (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> Ber. N 5.8 Gef. N 6.7). Später stellten Clemo und Perkin<sup>2)</sup> 4 mit Schmp. 78° durch Benzoylieren von *N*-[2-Chlor-äthyl]-anilin (2) mit Benzoylchlorid in Benzol in Gegenwart von wäßriger Kalilauge her.

<sup>1)</sup> K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 332, 211 (1904).

<sup>2)</sup> G. R. Clemo und W. H. Perkin jr., J. chem. Soc. [London] 1924, 1804.

Diese Ergebnisse wurden von *Schorigin* und *Below*<sup>3)</sup> angezweifelt; sie hielten das Produkt mit Schmp. 78° für **5** und bereiteten es ebenfalls durch partielle Verseifung von **3**. Sie vermuteten, daß man zuerst das *N*-Benzoyl-Derivat **4** erhält, das dann zu 2-Hydroxy-2,3-diphenyl-oxazolidin (**6**) isomerisiert. Dieses Produkt sollte sich schließlich in das *O*-Benzoyl-Derivat **5** umlagern.

*Schorigin* und *Below*<sup>3)</sup> erhielten auch eine Substanz mit Schmp. 74–75°, deren Elementaranalyse und Molekulargewicht gut für die Formel C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> stimmten. Zwischen Formel **4** und **6** konnten sie nicht entscheiden.

Zur Klärung der Verhältnisse haben wir die partielle Verseifung von **3** nach *Schorigin*<sup>3)</sup> und die Reaktion von **2** mit Benzoylchlorid nach *Clemo*<sup>2)</sup> wiederholt.

Aus der letztgenannten Reaktion konnten wir nur **5** isolieren. In den Mutterlaugen ließen sich dünn-schichtchromatographisch Spuren von **1** und von **3** entdecken.

Wird das Rohprodukt der Verseifung von **3** nach l. c.<sup>3)</sup> direkt mit Wasserdampf behandelt, so erhält man eine Mischung von **4** und **5**.

Wird dagegen das Rohprodukt mit Äther extrahiert und die Lösung vor der Wasserdampfdestillation mit Wasser neutral gewaschen, so erhält man nur **4**.

Wird **4** in alkalischem Bereich mit Wasserdampf behandelt, isomerisiert es zu **5**.

Aus diesen Beobachtungen können wir schließen, daß die bei 74–75° schmelzende Substanz von *Schorigin*<sup>3)</sup> **4** ist.

Wir danken herzlich Frau Dr. *S. Pagani Bradamante*, Institut für Industrielle Chemie der Universität Mailand, für die NMR-Spektren, Herrn Prof. *B. Casu*, Wissenschaftliches Institut für Chemie und Biochemie „G. Ronzoni“ Mailand, für die IR-Spektren und Fräulein *B. Olgiate* für die in unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführten Elementaranalysen.

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> (TMS als innerer Standard) mit dem Varian A 60, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 337 aufgenommen. Zur Dünnschichtchromatographie wurde Silicagel G (Merck) und Benzol/Äthylacetat (90 : 10) als Laufmittel benutzt. Die Substanzflecken wurden mit Joddampf entwickelt und mit UV-Licht bei 254 m $\mu$  sichtbar gemacht. *R<sub>F</sub>*-Werte: **4** 0.1; **1** 0.2; **3** 0.5; **5** 0.8; Äthylbenzoat 0.95.

### Reaktion von Benzoylchlorid mit *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-anilin (**1**)

a) Bei 20°: Zur Mischung von 1.37 g (0.01 Mol) **1**, 15 ccm Dioxan und 1.27 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden unter Rühren 1.40 g (0.01 Mol) Benzoylchlorid getropft. Dann wurde noch 20 Stdn. bei 20° gerührt, filtriert und der Filtrerrückstand mit Dioxan gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden i. Vak. eingedampft, Ausb. 2.4 g, Schmp. 69–71°. Aus Benzol/Petroläther Ausb. 2.05 g (86%), Schmp. 74–75°. Das Produkt, *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-*N*-benzoyl-anilin (**4**), war dünn-schichtchromatographisch rein.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (241.3) Ber. C 74.66 H 6.27 N 5.81 Gef. C 74.51 H 6.41 N 5.74

In den Mutterlaugen fanden wir außer **4** Spuren von **3** und **5**.

b) Bei 100°: Dieselbe Umsetzung bei 100° ergab eine Mischung von **4** und **5**, die an Silicagel mit Benzol/Äthylacetat (90 : 10) getrennt wurden.

Zuerst wurde *N*-[2-Benzoyloxy-äthyl]-anilin (**5**) (Ausb. 50–80%), dann **4** (Ausb. 20–50%) eluiert. **5** kristallisierte aus Ligroin mit Schmp. 78°.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (241.3) Ber. C 74.66 H 6.27 N 5.81 Gef. C 74.27 H 6.51 N 5.75

<sup>3)</sup> *P. Schorigin* und *W. Below*, Bcr. dtsh. chem. Ges. **68**, 833 (1935).