

Über Mannichbasen, VIII¹⁾

Die Struktur von Produkten der *Betti*-Reaktion mit Ammoniak

Hans Möhrle*, Christoph Miller und Detlef Wendisch

Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin*,
D-1000 Berlin 33, Königin-Luise-Straße 2 + 4, und
Ingenieur-Bereich Angewandte Physik der Bayer AG,
D-5090 Leverkusen-Bayerwerk

Eingegangen am 21. März 1974

Die *Betti*-Reaktion von 8-Hydroxychinolin, Benzaldehyd und Ammoniak liefert kein Dihydrooxazin-, sondern ein Hydroxyimin-Derivat (6). Die Acylierung führt daher zur *N*-Acy-Mannichbase (8). Die analoge Umsetzung mit Amidien anstelle von Ammoniak konnte nach der Literaturvorschrift nicht reproduziert werden; sie findet erst unter verschärften Bedingungen statt. Bei dem *Betti*-Produkt aus 2-Naphthol, Benzaldehyd und Ammoniak liegt in Lösung ein Gemisch von zwei Dihydrooxazin-Stereoisomeren (3) neben der Hydroxyimin-Verbindung (4) vor.

On Mannich Bases, VIII¹⁾

The Structure of Products from the *Betti* Reaction with Ammonia

The *Betti* reaction of 8-hydroxyquinoline, benzaldehyde, and ammonia gives no dihydrooxazine, but a hydroxyimine derivative (6). Therefore the acylation forms the *N*-acyl-Mannich base (8). The analogous reaction with amides instead of ammonia could not be repeated by following the literature, it occurs only under more rigorous conditions. The *Betti* product of 2-naphthol, benzaldehyde, and ammonia represents in solution a mixture of two dihydrooxazine stereoisomers (3) besides the hydroxyimine compound (4).

Als *Betti*-Reaktion²⁾ wird die Umsetzung von Phenolen mit Aldehyden und primären Aminen oder Ammoniak im Verhältnis 1:2:1 beschrieben, wobei in Abhängigkeit von den verwendeten Aldehyden entweder Dihydrobenzoxazin-Derivate oder Schiffsche Basen entstehen sollen.

Im Fall der Reaktion von heterocyclischen Phenolen äußerten Hellmann und Opitz³⁾ ohne weitere Begründung Zweifel an einer Bildung des Dihydrooxazins 1 bei der Umsetzung von 8-Hydroxychinolin mit Benzaldehyd und Ammoniak⁴⁾.

Uns war in anderem Zusammenhang aufgefallen, daß Pirrone hier eine Aminoalkylierung⁴⁾ und eine gleichartig verlaufende Amidoalkylierung⁵⁾ beschrieb. Dies überraschte umso mehr, als die Amidoalkylierung unter unüblichen, sehr milden Bedingungen ablaufen sollte⁶⁾.

¹⁾ VII. Mitteil.: H. Möhrle und B. Gusowski, Chem. Ber. 106, 2485 (1973).

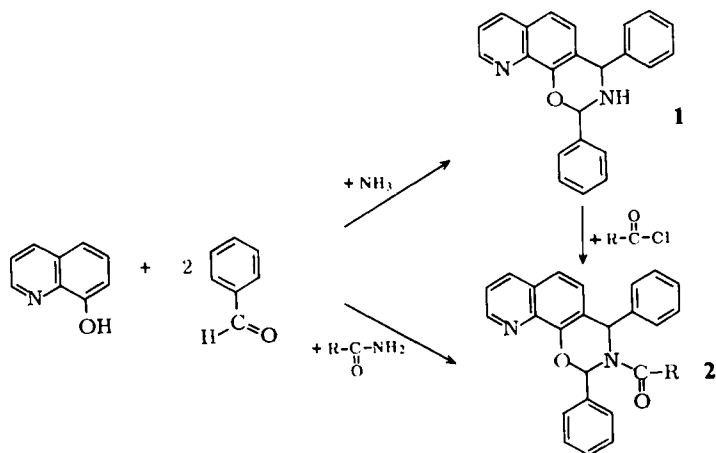
²⁾ R. Schröder in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 11/1, S. 759, Thieme, Stuttgart 1957.

³⁾ H. Hellmann und G. Opitz, α -Aminoalkylierung, S. 179, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

⁴⁾ F. Pirrone, Gazz. Chim. Ital. 66, 518 (1936).

⁵⁾ F. Pirrone, Gazz. Chim. Ital. 67, 529 (1937).

⁶⁾ H. Hellmann, Angew. Chem. 69, 403 (1957); H. E. Zaugg und W. B. Martin, Org. Reactions 14, 52 (1965).

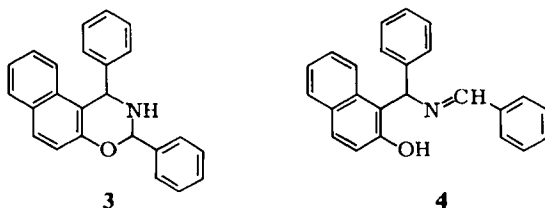


Das normale *Betti*-Produkt **1** wurde von dem italienischen Autor durch Acylierung in das Amidoalkylierungsprodukt **2** übergeführt⁴⁾.

Wir arbeiteten daher die Vorschrift von *Pirrone*⁴⁾ nach und erhielten bei Einsatz von Ammoniak eine Verbindung, die in allen physikalischen Eigenschaften der beschriebenen entsprach.

Dagegen gelang es uns nicht, die Amidoalkylierung nach *Pirrone*⁵⁾ in Lösung durchzuführen; dabei wurden stets nur die Ausgangsubstanzen zurückerhalten. Erst die Umsetzung der Komponenten ohne Lösungsmittel unter Rückfluß ergab ebenso wie die Acylierung des Aminoalkylierungsprodukts die gewünschte Substanz, welche die physikalischen Konstanten des *Pirrone*-Produkts besaß, aber aufgrund der Elementaranalyse und des spektroskopischen Verhaltens nicht die vorgeschlagene Struktur aufweisen konnte.

Beim entsprechenden 2-Naphthol-Derivat waren in der Literatur ebenfalls widersprüchliche Angaben zu finden, weshalb auch diese Verbindung in die Untersuchungen mit einbezogen wurde.



Betti hatte ursprünglich hierfür eine Dihydronaphthoxazin-Struktur **3** vorgeschlagen⁷⁾, während er später die Verbindung als Schiff'sche Base **4** formulierte⁸⁾. *Ahmed*, *Hemphill* und *Ray*⁹⁾ entschieden sich aufgrund chemischer Umsetzungen ebenfalls für die Dihydronaphthoxazin-Konstitution **3**, wogegen *Dikmen* und *Tüzün*¹⁰⁾ für das Analogon aus Salicylaldehyd nach Methylierungsexperimenten die Formulierung als Schiff'sche Base für richtig halten.

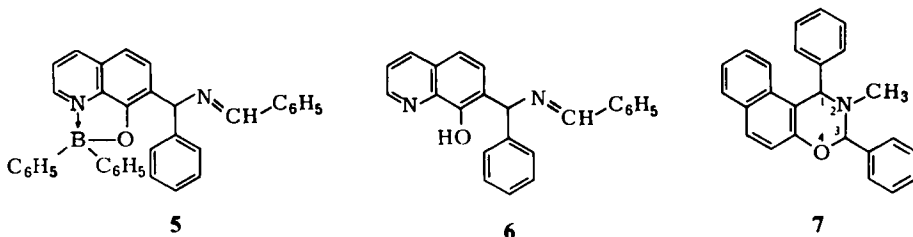
⁷⁾ *M. Betti*, Gazz. Chim. Ital. **31**, 377 (1901).

⁸⁾ *M. Betti*, Org. Syn., Coll. Vol. I, S. 381, Wiley & Sons Inc., New York 1941.

⁹⁾ *N. Ahmed*, *M. G. Hemphill* und *R. E. Ray*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2403 (1934).

¹⁰⁾ *C. Dikmen* und *C. Tüzün*, Chem. Ber. **91**, 605 (1958).

Um eine Entscheidung zwischen der offenkettigen und der cyclisierten Form herbeizuführen, setzten wir das Hydroxychinolin-Derivat von *Pirrone* mit Tetraphenyldiboroxid in Äthanol um. Daraus resultierte ein Borchelat mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie vom Chelat des 8-Hydroxychinolins bekannt sind. Nach der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten kommt der Verbindung zweifelsfrei die Struktur **5** zu.



Dafür gibt es aber nur zwei Erklärungsmöglichkeiten: Entweder das *Pirrone*-Produkt besitzt nicht die Konstitution **1**, sondern **6**, oder es liegt ein Gleichgewicht zwischen den Tautomeren vor. Zur Entscheidung bedurfte es physikochemischer Methoden.

Nachdem die Protonenresonanzspektren des Hydroxychinolin-Derivates und der Naphthol-Verbindung einander nicht entsprachen, wurde noch das nicht tautomeriefähige *N*-Methylprodukt **7** als Referenzsubstanz dargestellt und vermessen. Nach dem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren liegt das Aminoalkylierungsprodukt des 8-Hydroxychinolins nicht in der Dihydrooxazin-Form **1**, sondern ausschließlich als Hydroxyimin-Verbindung **6** vor.

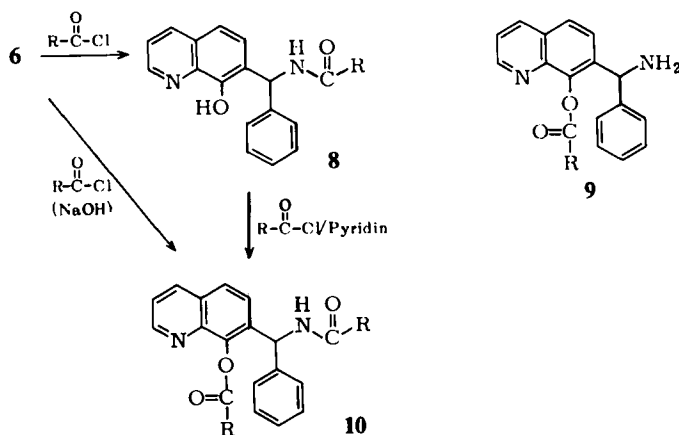
Das entsprechende Naphthol-Derivat zeigt in Chloroform-Lösung ein Mischspektrum zumindest beider Formen, wobei **3** noch als Stereoisomerengemisch auftritt. Eine eindeutige Bestätigung der Befunde war durch die ^{13}C -NMR-Spektren zu gewinnen.

Das von der *N*-Methylverbindung **7** aufgenommene ^{13}C -PFT-NMR-Spektrum bestätigt die geschlossene Form direkt. Sieht man von den hier nicht relevanten aromatischen C-Atomen ab, so sind die Signale bei $\delta = 85.20$, 62.99 und 34.84 ppm sofort zweifelsfrei im Sinne von **7** zuzuordnen: Bei tiefstem Feld ($\delta = 85.20$ ppm) absorbiert das C-Atom zwischen O und N, während das andere tertiäre C-Atom seine Resonanzstelle bei $\delta = 62.99$ ppm hat. Bei $\delta = 34.84$ ppm gelangt das C-Atom der *N*-Methylgruppe zur Resonanz.

Das ^{13}C -PFT-Spektrum des Hydroxychinolin-Produktes (*Pirrone*) in CDCl_3 spricht mit Shiftwerten von 161.43 bzw. 71.28 ppm (rel. zu TMS = 0) für die zwei relevanten C-Atome (abgesehen von den aromatischen C-Atomen) direkt für Struktur **6**. Das Signal bei $\delta = 161.43$ ppm kann nur einem Kohlenstoff einer $-\text{N}=\text{C}$ -Gruppierung zugeordnet werden (Azomethin-C-Atome absorbieren im Bereich von 145 – 162 ppm). Das C-Atom der Gruppierung $\text{Ar}_2\text{CH}-\text{N}=\text{C}$ ist zweifelsfrei dem Signal bei $\delta = 71.28$ ppm zuzuschreiben. Wäre Struktur **1** zutreffend, so dürfte man bei 161 ppm kein Signal und müßte im Bereich von etwa 60 – 80 ppm zwei Signale beobachten.

Das ^{13}C -PFT-Kernresonanzspektrum des Naphthol-Produktes (*Betti*) in CDCl_3 weist dieses als ein Gemisch aus 3 Spezies aus. Die offene Form **4** gibt sich wiederum durch die zwei typischen Signale bei $\delta = 161.68$ bzw. 74.51 ppm zu erkennen. Ihr Anteil ist mit ~ 26 Mol-% zu veranschlagen. Die geschlossene Form **3** (~ 74 Mol-%) liegt ganz offensichtlich als etwa 8:1-Stereoisomergemisch mit Signalen bei $\delta = 82.25$ und 53.92 ppm bzw. $\delta = 86.70$ und 57.65 ppm vor (von der Diskussion der nicht strukturelevanten aromatischen C-Atome wurde abgesehen).

Das Acylierungsprodukt von **6**, nach *Pirrones* Vorschrift mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid in Pyridin dargestellt, stellt zwar jeweils ein Monoacylderivat dar, muß aber, nach der Molekülmasse zu urteilen, einen „Benzaldehydanteil“ verloren haben. Dies wurde durch die Elementaranalyse bestätigt, so daß nur die Strukturen **8** und **9**, nicht aber die *Pirrone*-Formel **2** für das Acylprodukt in Betracht kamen.



Aufgrund des IR-Spektrums, das eine Carbonylbande bei etwa 1635 cm^{-1} aufweist, handelt es sich eindeutig um das *N*-Acylderivat **8**.

Acyliert man dagegen in alkalischer Lösung, so wird das Diacylprodukt **10** erhalten, das erwartungsgemäß zusätzlich eine Carbonylgruppe bei etwa 1750 cm^{-1} für die Phenolestergruppierung zeigt. **10** wird auch gewonnen, wenn **8** erneut mit Acylchlorid in Pyridin behandelt wird.

Daraus geht eindeutig hervor, daß eine Nachbargruppenbeteiligung bei der Bildung von **8** stattgefunden haben muß. Grundsätzlich gibt es dafür folgende Möglichkeiten:

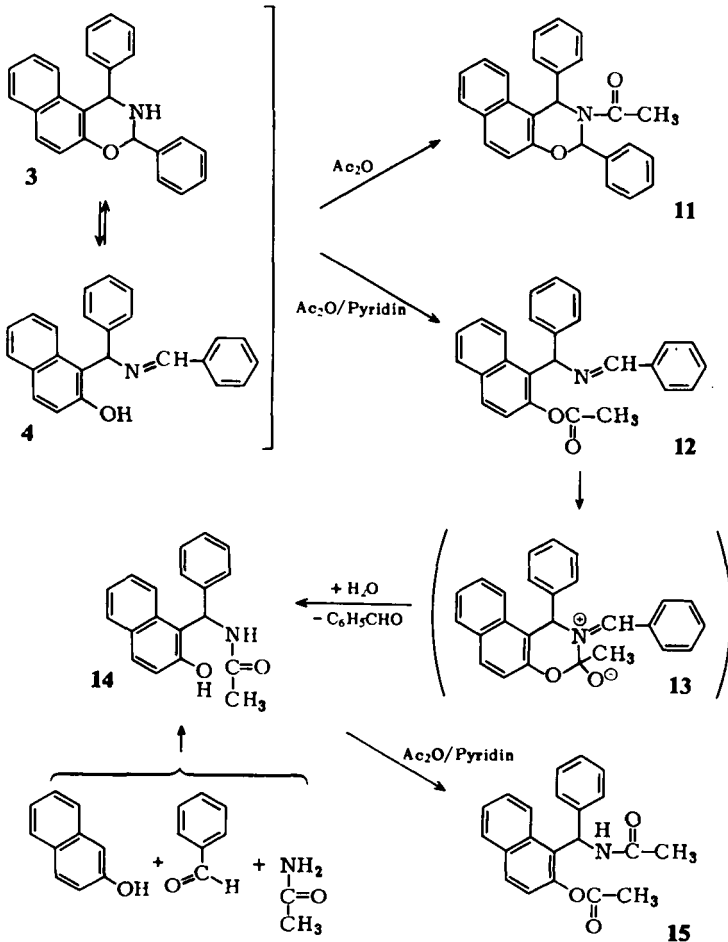
1) Die Acylierung setzt an der Azomethingruppe ein, wie von *Böhme* und *Hartke*¹¹⁾ bei ähnlichen Verbindungen beschrieben. Eine intramolekulare Addition der Phenolgruppe an das „Amidoalkylierungsreagens“ würde zum *N*-Acyl-tetrahydro-1,3-oxazin führen, das schließlich unter Benzaldehyd-Abgabe zu **8** hydrolysieren müßte.

2) Die Acylierung erfolgt an der phenolischen Hydroxyfunktion, wobei eine anschließende $\text{O} \rightarrow \text{N}$ -Acylwanderung unter gleichzeitiger Benzaldehyd-Abspaltung **8** liefern würde.

¹¹⁾ H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. **96**, 600 (1963).

Im Massenspektrum des Reaktionsansatzes ist zwar eine Molekülmasse von 444 nachzuweisen, diese läßt aber keine Entscheidung zwischen den möglichen Zwischenprodukten zu.

Eine Klärung war durch Acetylierungsversuche von 3/4 möglich. Hierbei werden je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Endprodukte erhalten,



Mit Acetanhydrid allein nach *Betti*¹²⁾ ist fast ausschließlich 11 neben sehr geringen Mengen 14 zu isolieren.

Bei der Acetanhydrid/Pyridin-Methode liegt nach der Aufarbeitung im rohen Acetylierungsprodukt ein Gemisch vor, das überwiegend *O*-Acetylazomethin 12 neben 14 enthält. Das Diacetylderivat 15 entsteht dabei nicht. Da sich aber 14 unter

¹²⁾ H. Betti, Gazz. Chim. Ital. 30, 310 (1900).

gleichen Acetylierungsbedingungen zu **15** umsetzen läßt, kann **14** nicht im ursprünglichen Acetylierungsansatz von **3/4** vorliegen, sondern es muß ein Folgeprodukt darstellen.

In Übereinstimmung damit tritt bereits bei der Umkristallisation des Rohprodukts **12/14** aus Methanol – offensichtlich über das cyclische Zwischenprodukt **13** – eine Acylwanderung unter hydrolytischer Benzaldehyd-Abspaltung zum *N*-Acetylderivat **14** ein, das auch durch direkte Amidoalkylierung nach *Betti* und *Toricelli*¹³⁾ erhalten werden kann.

Nach diesen Befunden muß bei der Bildung des *N*-Acetylderivats **14** der 2. Weg beschritten werden. Daß dies ausschließlich der Fall ist, ergibt sich aus der Stabilität des *N*-Acetyl-tetrahydrooxazins **11**, das unter Acetanhydrid/Pyridin- bzw. Aufarbeitungsbedingungen keine Hydrolyse zu **14** zeigt.

Danach ist aber auch für die Acylierung des Hydroxychinolinderivats **6** eine analoge Acylwanderung anzunehmen.

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian-NMR-Spektrometer A-60, T-60 bzw. HR-SC 220; ¹³C-NMR-Spektren: unter Protonen-Rauschentkopplung bei 25.2 MHz auf dem XL-100-Spektrometer der Fa. Varian Assoc., Tetramethylsilan diente jeweils als interner Standard. Schmelzpunkte wurden mit dem Linström-Block ermittelt.

7-[α -(Benzylidenamino)benzyl]-8-chinolinol (**6**): Die Darstellung erfolgte nach *Pirrone*⁴⁾. Ausb. 15 g (62%). Aus 99proz. Äthanol Schmp. 154°C (Lit.⁴⁾ 156–157°C). – MS: M⁺ m/e = 338. – IR (KBr): 3318 (OH), 1636 (C=N) cm⁻¹. – NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6.28 ppm s (1 aliph. H), 7.05–8.0 m (14 arom. H), 8.48 s (1 aliph. H), 8.6 dd (1 arom. H), 8.95 (1 H, OH, austauschbar).

C₂₃H₁₈N₂O (338.4) Ber. C 81.63 H 5.36 N 8.28 Gef. C 81.39 H 5.36 N 8.13

7-[α -(Benzylidenamino)benzyl]-8-(diphenylboryloxy)chinolin (**5**): 338 mg (1 mmol) **6** wird in 20 ml 99proz. Äthanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Dazu werden unter Rühren 170 mg Tetraphenyldiboroxid (0.5 mmol) in 20 ml Äthanol gegeben. Unter Rückflußkühlung erwärmt man 2 h auf 50°C. Im Kühlschrank bildet sich ein intensiv gelber Niederschlag, der aus 99proz. Äthanol umkristallisiert wird. Schmp. 152°C; Ausb. 350 mg (67.5%).

MS: M⁺ m/e = 502. – IR (KBr): 1635 (C=N) cm⁻¹. – NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6.38 ppm s (1 aliph. H), 6.94–8.08 m (24 arom. H), 8.39 dd (1 arom. H), 8.66 s (1 aliph. H).

C₃₅H₂₇BN₂O (502.4) Ber. C 83.68 H 5.42 N 5.58 Gef. C 83.31 H 5.36 N 5.44

7-(α -Benzamidobenzyl)-8-chinolinol (**8**, R = C₆H₅)

a) *Darstellung nach Pirrone*⁴⁾. Aus 99proz. Äthanol Schmp. 196°C (Lit.⁴⁾ 196–197°C). Ausb. 1.4 g (67%). – MS: M⁺ m/e = 354. – IR (KBr): 3340 (OH), 1635 (CONH) cm⁻¹. – NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.05 ppm d (1 aliph. H), 7.12–8.05 m (14H, 13 arom. H + 1 OH), 8.25 dd (1 arom. H), 8.8 dd (1 arom. H), 9.17 d (1 H, NH, schlecht austauschbar).

C₂₃H₁₈N₂O₂ (354.4) Ber. C 77.95 H 5.12 N 7.91 Gef. C 77.90 H 5.16 N 7.93

¹³⁾ *H. Betti* und *A. Toricelli*, *Gazz. Chim. Ital.* **33**, 1 (1903).

b) *Direkte Darstellung*: 1.45 g 8-Hydroxychinolin und 1.1 g Benzamid werden in ca. 10 ml Benzaldehyd 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit etwa 20 ml 99proz. Äthanol versetzt. Nach 1 Tag werden die gebildeten Kristalle abgesaugt; aus 99proz. Äthanol Schmp. 196°C, Ausb. 1.95 g (51%).

IR-deckungsgleich mit der Verbindung, die durch Benzoylierung von **6** dargestellt wurde.

7-(α -Benzamidobenzyl)-8-benzoyloxychinolin (**10**, R = C₆H₅): 200 mg **8** in 10 ml Pyridin werden allmählich mit 1 ml Benzoylchlorid versetzt. Man läßt über Nacht stehen, gibt dann Wasser hinzu, wobei sich ein Öl abscheidet. Nach Dekantieren der wäßr. Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, anschließend das Öl in ca. 0.5–1 ml 99proz. Äthanol gelöst. Nach Zusatz von Äther bildet sich ein weißer Niederschlag; aus 75proz. Äthanol Schmp. 192°C, Ausb. 110 mg (42%).

MS: M⁺ m/e = 458. – IR (KBr): 1750 (CO-Ester), 1630 (CONH) cm⁻¹. – NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.9 ppm d (1 aliph. H), 7.2–8.45 (19 arom. H), 8.8 dd (1 arom. H), 9.3 d (1 H, NH, schlecht austauschbar).

C₃₀H₂₂N₂O₃ (458.5) Ber. C 78.58 H 4.84 N 6.11 Gef. C 78.45 H 4.99 N 6.26

Direkte Darstellung von 10: 1.0 g **6** wird in 50 ml 2 N KOH suspendiert und 5 ml Benzoylchlorid in mehreren Portionen unter Umschütteln zugesetzt. Ist das Benzoylchlorid nach längerem Schütteln hydrolysiert, saugt man den Bodenkörper ab und kristallisiert aus 75proz. Äthanol um. Schmp. 192°C, Ausb. 410 mg (30%).

IR-deckungsgleich mit der Verbindung, die durch Benzoylierung von **8** dargestellt wurde.

7-(α -Acetamidobenzyl)-8-chinolinol (**8**, R = CH₃)

a) *Darstellung nach Pirrone*⁴⁾. Aus Methanol Schmp. 206°C (Lit.⁴⁾ 208–209°C). Ausb. 1.2 g (69%). – MS: M⁺ m/e = 292. – IR (KBr): 3295 (OH), 1635 (CONH) cm⁻¹. – NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2 ppm s (3 aliph. H), 6.8 d (1 aliph. H), 7.2–7.7 (9H, 8 arom. H + 1 OH), 8.3 dd (1 arom. H), 8.8 d (1 H, NH, austauschbar), 8.95 dd (1 arom. H).

C₂₃H₁₆N₂O₂ (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 74.21 H 5.63 N 9.58

b) *Direkte Darstellung*: Ausführung analog der Amidoalkylierung mit Benzamid. Ausb. 1.3 g (44.5%), Schmp. 206°C. IR-deckungsgleich mit dem Acetylierungsprodukt von **6**.

2-Methyl-1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin (**7**): Die Darstellung erfolgte nach *Betti*¹⁴⁾. Aus 99proz. Äthanol Schmp. 137°C (Lit.¹³⁾ 137°C). – MS: M⁺ m/e = 351. – NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 ppm s (3 aliph. H), 5.37 s (1 aliph. H), 5.77 s (1 aliph. H), 7.10–7.86 m (16 arom. H).

C₂₅H₂₁NO (351.4) Ber. C 85.44 H 6.02 N 3.99 Gef. C 85.33 H 6.03 N 4.01

1-(α -(Benzylidenamino)benzyl)-2-naphthol (**4**) und 1,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin (**3**): Die Darstellung erfolgte nach *Betti*¹²⁾. Aus 99proz. Äthanol Schmp. 150°C (Lit.¹²⁾ 150°C). Ausb. 5.8 g (86%). – MS: M⁺ m/e = 337. – IR (KBr): 1618 (C=N) cm⁻¹. – NMR (220 MHz, CDCl₃): Mischspektrum aus 3 Spezies, δ = 5.50–5.89 ppm (4 s für die 2 aliph. H der Stereoisomeren von **3**), 6.38 s (1 aliph. H von **4**), 7.1–7.9 m (16 arom. H für **4** und die Stereoisomeren von **3**), 8.51 s (1 aliph. H von **4**), austauschbare H stark verbreitert um ca. 2.5; Anteil von **4** am Gemisch ~26 Mol-%.

C₂₄H₁₉NO (337.4) Ber. C 85.43 H 5.68 N 4.15 Gef. C 85.28 H 5.54 N 4.19

2-Acetyl-1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin (**11**): Die Darstellung erfolgte nach *Betti*¹²⁾. Aus Methanol Schmp. 186°C (Lit.¹²⁾ 188°C). Ausb. 800 mg (71%). –

¹⁴⁾ M. Betti, Gazz. Chim. Ital. **31**, II, 170 (1901) [C. **1901**, II, 1009].

MS: $M^+ m/e = 379$. — IR (KBr): 1635 ($\text{CON} \langle \rangle \text{cm}^{-1}$). — NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5$ ppm s (3 aliph. H), 6.68–7.92 (18H, 16 arom. H + 2 aliph. H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (379.4) Ber. C 82.29 H 5.58 N 3.69 Gef. C 81.99 H 5.53 N 3.75

2-Acetoxy-1-[α -(benzylidenamino)benzyl]naphthalin (**12**) und 1-(α -Acetamidobenzyl)-2-naphthol (**14**): 1 g **3/4** in 20 ml Pyridin wird allmählich mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht gießt man in Wasser, saugt nach einiger Zeit den festen Bodenkörper ab und wäscht mit viel Wasser. Ausb. 880 mg. Das Produkt enthält nach dem NMR-Spektrum die beiden Verbindungen **12** und **14** im Verhältnis 2:1. Wird dieses Gemisch zweimal aus Methanol umkristallisiert, so erhält man **14** rein. Schmp. 238–242°C (Lit.¹³) 236–237°C. Ausb. 600 mg (70%).

MS: $M^+ m/e = 291$. — IR (KBr): 3400 (OH), 1640 (CONH) cm^{-1} . — NMR (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2$ ppm s (3 aliph. H), 7.05–8.0 m (12H, 11 arom. H + 1 aliph. H), 8.4 d (1H, NH, austauschbar), 9.88 s (1H, OH, austauschbar).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (291.3) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 78.44 H 6.04 N 4.80

Aus dem ursprünglichen Gemisch, das sich beim Eintragen des Acetylierungsansatzes in Wasser bildete, konnte ein vergleichsweise größeres Klümpchen (60 mg) ausgelesen werden; vorsichtig aus Methanol umkristallisiert, lieferte es fast reines **12** (ca. 40 mg).

MS: Molekülion 379, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (379.4). — IR (KBr): 1640 ($\text{C}=\text{N}$), 1755 (CO-Ester) cm^{-1} . — NMR (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.35$ ppm s (3 aliph. H), 6.45 s (1 aliph. H), 7.15–8.48 m (16 arom. H), 8.52 s (1 aliph. H).

1-(α -Acetamidobenzyl)-2-acetoxynaphthalin (**15**): 300 mg **14** in 5 ml Pyridin werden mit 1 ml Acetanhydrid über Nacht stengelassen. Dann wird in Wasser gegeben, abgesaugt und aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 180 mg (57.5%), Schmp. 158°C (Lit.¹³) 162°C.

MS: $M^+ m/e = 333$. — IR (KBr): 1755 (CO-Ester), 1640 (CONH) cm^{-1} . — NMR (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.93$ ppm s (3 aliph. H), 2.15 s (3 aliph. H), 7.0–8.06 (12H, 11 arom. H + 1 aliph. H), 8.55 d (1H, NH, schwer austauschbar).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (333.3) Ber. C 75.65 H 5.74 N 4.20 Gef. C 75.64 H 5.77 N 4.16

Direkte Darstellung von **14**: Die Darstellung erfolgte nach *Betti* und *Toricelli*¹³). Aus 99proz. Äthanol Schmp. 238–240°C (Lit.¹³) 236–237°C. Ausb. 1.4 g (48%). IR-deckungsgleich mit dem Acetylierungsprodukt von **3/4**.

[118/74]