

Über Mannichbasen, XII¹⁾

Hydroxylaminomethylierung von 2-Naphthol

Hans Möhrle* und Marianne Lappenberg

Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Königin-Luise-Str. 2 + 4

Eingegangen am 23. Juli 1975

Das Produkt aus der Mannichreaktion von 2-Naphthol mit Formaldehyd und Hydroxylamin ist nicht, wie in der Literatur angegeben, das Nitron 2, sondern das cyclische Hydroxylaminderivat 12. Der Konstitutionsbeweis und Folgeprodukte werden beschrieben.

Mannich Bases, XII¹⁾

Hydroxylaminomethylation of 2-Naphthol

The constitution of the product from the Mannich reaction of 2-naphthol with formaldehyde and hydroxylamine, which is given in the literature as the nitrone 2, has been revised to the cyclic hydroxylamine 12. The structure proof as well as further reactions of 12 are reported.

Die Aminoalkylierung von Phenolen mit primären Aminen verläuft nicht immer eindeutig. Die zuerst gebildeten *N*-sekundären Phenolbasen können entweder als Amin-komponenten mit Aldehyd und Phenol weiterreagieren oder aber mit überschüssigem Aldehyd in einer sog. „Betti-Reaktion“ zu Dihydrooxazinderivaten reagieren²⁾.

Über die Umsetzung von 2-Naphthol mit Formaldehyd und Hydroxylamin in einer Art Mannichreaktion in wäßriger Lösung hat bereits *Betti*³⁾ selbst berichtet. Er erhielt ein kristallines Produkt, dem er aufgrund seiner geringen Stabilität und einer Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid die Konstitution 1 zuschrieb.

Nach Kenntnis der ersten echten Oxaziridine und ihrer Eigenschaften war es klar, daß die bisher so formulierten Verbindungen im allgemeinen tatsächlich Nitrone darstellten⁴⁾. Deshalb änderten *Hellmann* und *Teichmann*⁵⁾ bei der Deutung der *Bettischen* Ergebnisse die Formel in das Nitron 2 um. *Runti* und *Collino*⁶⁾ haben den Versuch von *Betti*³⁾ nachgearbeitet und ebenfalls die Konstitution 2 für richtig befunden, so daß auch im Houben-Weyl⁷⁾ diese Formulierung bei der Darstellung der *Bettischen* Substanz angegeben ist.

¹⁾ XI. Mittel.: H. Möhrle und D. Schnädelbach, Pharmazie 30, 699 (1975).

²⁾ H. Hellmann und G. Opitz, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

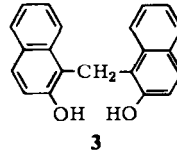
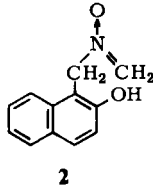
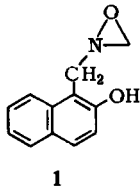
³⁾ M. Betti, Gazz. Chim. Ital. 36, 388 (1906).

⁴⁾ E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, S. 1, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

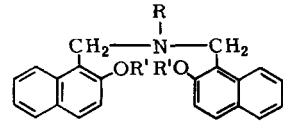
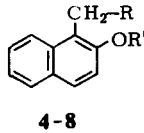
⁵⁾ H. Hellmann und K. Teichmann, Chem. Ber. 89, 1134 (1956).

⁶⁾ C. Runti und F. Collino, Ann. Chim. (Rome) 49, 1472 (1959).

⁷⁾ W. Rundel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 340, Thieme, Stuttgart 1968.



| | R | R' |
|---|--------------------------------------|---------------------------------|
| 4 | N(OH)COC ₆ H ₅ | COC ₆ H ₅ |
| 5 | NHOH | H |
| 6 | NH ₂ | H |
| 7 | N(OH)CH ₂ OH | H |
| 8 | N-OCOC ₆ H ₅ | COC ₆ H ₅ |
| | COC ₆ H ₅ | |

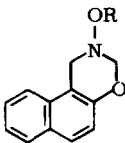


| | R | R' |
|----|-----|----|
| 9 | H | H |
| 10 | OH | H |
| 11 | OAc | Ac |

Hellmann und Teichmann erklärten die weiteren Befunde Bettis – ohne eigene Versuche – folgendermaßen:

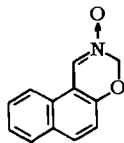
Zu Beginn der Reaktion entsteht einerseits Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)methan (3) und zum anderen in einer normalen Mannichreaktion 1-Hydroxylaminomethyl-2-naphthol (5). Diese Mannichbase kann nicht gefaßt werden, sie reagiert mit Formaldehyd zur Methylolverbindung 7, welche offenbar instabil ist und sofort ins Nitron 2 übergeht. Beim Kochen in Wasser soll nun eine Retro-Reaktion eintreten, so daß sich 2-Naphthol mit unverändertem Nitron 2 unter 1,3-Addition zum Hydroxylaminderivat 10 umsetzen soll. Dieses wird dann durch Zink und Salzsäure zum Amin 9 reduziert. Auch die entsprechende Reduktion von 2 soll über das Hydroxylamin 5 zu 6 verlaufen, ebenso wie die Benzoylierung zu 4.

Bei erneuter Nacharbeitung der Vorschrift von Betti erhielten wir zwar die gleiche Substanz mit den angegebenen Konstanten, die folgenden Befunde führen jedoch ohne Zweifel zur Konstitution 12.

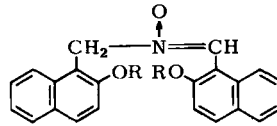


12: R = H

13: R = CONHC₆H₅

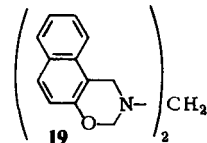
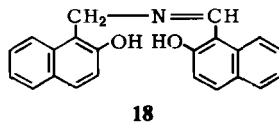
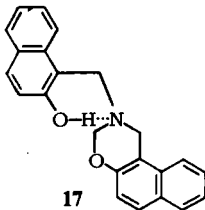


14



15: R = H

16: R = Ac



Das Massenspektrum läßt keine eindeutige Entscheidung zwischen **2** und **12** zu, da in beiden Fällen $M - 16$ und $M - 17$ zu erwarten sind^{8,9)} und der Basispeak m/e 128 sowohl aus dem Nitron wie aus dem Hydroxylamin zu formulieren ist¹⁰⁾.

Auch das IR-Spektrum erlaubt keine sichere Differenzierung, da sowohl durch das *N,O*-Acetal¹¹⁾ wie durch die Nitrongruppierung¹²⁾ und die Aromaten¹³⁾ Banden im Erwartungsbereich bei ca. 1600 cm^{-1} sowie bei $1170 - 1280\text{ cm}^{-1}$ erklärt werden können. Allerdings spricht die OH-Absorption bei 3580 cm^{-1} in verdünnter CCl_4 -Lösung für die Hydroxylamin-Form **12**.

Dagegen ergibt sich aus dem NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ DMSO) zwingend die Hydroxylamin-Struktur **12**. Es treten zwei Singulets mit jeweils der Intensität 2 bei $\delta = 4.48\text{ ppm}$ und 4.97 ppm auf, welche die Konstitution **12** beweisen, da für **2** entsprechende Olefin-Signale bei tieferem Feld mit zusätzlicher Aufspaltung zu erwarten wären. Auch chemisch verhält sich die Verbindung gemäß **12**, sie reduziert alkalische äthanolische Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung (TTC)¹⁴⁾, während Nitrone nicht reagieren. In Übereinstimmung damit läßt sich **12** mit Quecksilberoxid in Chloroform zum Nitron **14** oxidieren, bei dem die eingeführte Doppelbindung durch die Hydrolyse zu 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd festgelegt ist. **14** zeigt erwartungsgemäß keine TTC-Reaktion. Mit Phenylisocyanat reagiert **12** zum ringgeschlossenen Urethan **13**, wogegen bei Vorliegen eines Nitrons mit einer Cycloaddition zu einem 1,3-Oxadiazol¹²⁾ zu rechnen gewesen wäre.

Aufgrund der Hydroxylamin-Struktur wird aber die ganze bisher gegebene Erklärung der Entstehung von Folgeprodukten und ihren angenommenen Strukturen fragwürdig. **10** kann nicht durch 1,3-Addition von 2-Naphthol an **12** entstanden sein, es müßte nunmehr aus dem rückläufig entstandenen **5** unter Eliminierung von Hydroxylamin formuliert werden.

Die Darstellung der Substanz – der *Betti* die Formel **10** zuschrieb – durch Kochen von **12** in Äthanol, ergab eine Verbindung, die in den Konstanten mit den von *Betti* angegebenen übereinstimmt. Das Massenspektrum zeigte indessen nur eine Mol.-Masse von m/e 343. Im NMR-Spektrum sind lediglich 2 austauschbare, getrennte Signale mit jeweils der Intensität 1 auszumachen. Alle weiteren Befunde sprechen ebenfalls dafür, daß hier nicht das disubstituierte Hydroxylamin **10** vorlag, sondern das Nitron **15**. Vermutlich hatte sich im Verlauf der Reaktion das primär gebildete Hydroxylamin **10** durch Luftsauerstoff zum Nitron **15** oxidiert und dieses war dann aufgrund seiner extremen Unlöslichkeit ausgefallen. Tatsächlich konnte durch Zugabe von Wasserstoffperoxid die Reaktion beschleunigt und die Ausbeute erhöht werden. Bestätigt wird Konstitution **15** auch durch die Acetylierung zu **16**.

Durch Natriumborhydrid-Reduktion von **15** in Dimethylformamid kann auch das recht instabile Hydroxylamin **10** gewonnen und durch Acetylierung in das gut charakterisierbare **11** übergeführt werden. Durch Quecksilberoxid läßt sich **10** wieder zu **15** dehydrieren.

⁸⁾ H. Möhrle und R. Engelsing, Chem. Ber. **106**, 1172 (1973).

⁹⁾ R. T. Coutts und G. Mukherjee, Org. Mass Spectrom. **3**, 63 (1970).

¹⁰⁾ H. Möhrle und B. Gusowski, Chem. Ber. **106**, 2485 (1973).

¹¹⁾ E. D. Bergmann, E. Zimkin und S. Pinchas, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 168 (1959).

¹²⁾ G. R. Delpierre und M. Lamchen, Q. Rev., Chem. Soc. **19**, 329 (1965).

¹³⁾ H. J. Hediger, Infrarotspektroskopie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1971.

¹⁴⁾ G. A. Snow, J. Chem. Soc. **1954**, 2588.

Auch in diesem Fall ergab das Hydroxylamin **10** eine positive TTC-Reaktion¹⁴⁾, während das Nitron **15** keine Umsetzung zeigte.

Nach der Vorschrift von *Betti* wurde **12** mit Zink und Salzsäure reduziert. Dabei entsteht neben **6** auch ein in Äthanol schwer lösliches Produkt vom Schmp. 160°C, das *Betti* zwar erwähnt, aber nicht identifiziert hatte. Aufgrund der Elementarzusammensetzung und des spektroskopischen Verhaltens konnte die Identität mit einer Verbindung festgestellt werden, die bereits von *Galimberti* und *Erba*¹⁵⁾ aus 2-Naphthol und Hexamethylentetramin in Äthanol synthetisiert und beschrieben wurde und welcher nach *Möhrle* und *Gusowski*¹⁰⁾ die Konstitution **17** zukommen muß.

Im Hinblick auf den Mechanismus, der zu **17** führt, mußten zwei Möglichkeiten diskutiert werden: entweder diese Verbindung entsteht durch Reaktion von **6** mit dem freigeordneten Formaldehyd oder **6** setzt sich mit unverändertem **12** unter Eliminierung von Hydroxylamin um.

Die erste Möglichkeit wurde auf folgende Weise ausgeschlossen: Durch Hydrolyse der Schiffschen Base **18** wurde die Mannichbase **6** dargestellt¹⁶⁾, die bereits von *Betti*³⁾ als leicht zersetzliche Verbindung charakterisiert worden war. Beim Versuch, **6** aus heißem Äthanol umzukristallisieren, entstand unter Ammoniakentwicklung **9**, wie durch Überführung in das Nitrat und die Acetylierung bewiesen wurde. Diese Verbindungen sind identisch mit den authentischen Substanzen von *Möhrle* und *Gusowski*¹⁰⁾ bzw. *Burke* und Mitarbb.¹⁷⁾

6 wurde dann unmittelbar nach seiner Herstellung mit einem Überschuß von Formaldehyd in Äthanol gekocht. Als einziges Produkt war die Verbindung **19** zu isolieren, die bereits von *Checchi*¹⁸⁾ hergestellt und identifiziert worden war.

Daß die zweite Möglichkeit der Entstehung von **17** zutrifft, ließ sich dadurch nachweisen, daß **12**, mit **6** in Äthanol gekocht, **17** in guter Ausbeute liefert.

Bei der Nacharbeitung der von *Betti*³⁾ beschriebenen Umsetzung von **12** mit Benzoylchlorid und Lauge ergeben sich ebenfalls Abweichungen von den Befunden *Bettis*. Mit einem Überschuß an Benzoylchlorid entsteht nicht die Benzhydroxamsäure **4**, sondern das Tribenzoat **8**.

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

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Beckman DB-G, Methanol-Uvasol. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A60A, TMS innerer Standard, δ -Skala (ppm). — Massenspektren: CH-7 Varian MAT 70 eV. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 237. — Schmp.: Wenn nichts anderes angegeben, Mettler FP 1. — Petroläther: Wenn nichts anderes angegeben, Siedebereich 40–60°C.

2,3-Dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin-2-ol (**12**): Unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen von *Betti*³⁾ wurden zu einer Lösung von 14,4 g 2-Naphthol in 130 ml Äthanol 18 g einer wäbr. 40proz. Formaldehydlösung und 10,45 g Hydroxylaminhydrochlorid, gelöst in

¹⁵⁾ P. Galimberti und C. Erba, Gazz. Chim. Ital. **77**, 375 (1947).

¹⁶⁾ J. C. Duff und E. J. Bills, J. Chem. Soc. **1934**, 1305.

¹⁷⁾ W. J. Burke, M. J. Kolbezen, R. J. Reynolds und G. A. Short, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 805 (1956).

¹⁸⁾ S. Checchi, Gazz. Chim. Ital. **89**, 2151 (1956).

150 ml *N* NaOH, hinzugefügt. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 147.9°C (Lit.³⁾ 149°C). Ausb. 18.4 g (92%).

UV: 230 (lg ϵ 4.82), 266 (3.65), 276 (3.73), 287 (3.62), 319 (3.43), 332 nm (3.48). — IR (KBr): 3200 und 2880 (breit), 1635, 1595, 1505, 1470 cm^{-1} . — NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): 8.68 (s, 1H, austauschbar, OH); 6.93–8.00 (m, 6H, arom. H); 4.97 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$); 4.48 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$). — MS: $m/e = 201$ (M^+ , 16%), 185 (26), 184 (19), 157 (70), 156 (75), 128 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (201.2) Ber. N 6.96 Gef. N 6.87

3*H*-Naphth[1,2-*e*][1,3]oxazin-2-oxid (14): 1 g (5 mmol) **12** wurde mit 3.4 g (15 mmol) gelbem HgO in 150 ml CHCl_3 48 h bei Raumtemp. gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das verbleibende gelbe Öl kristallisierte auf Zusatz von Petroläther. Aus Benzol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 146°C, die sich beim Stehenlassen an der Luft gelb verfärbten. Ausb. 0.68 g (68%).

UV: 240 (lg ϵ 4.41), 260 (4.23), 335 (4.03), 360 nm (4.01). — IR (KBr): 3040, 3015, 2920, 2850, 1620, 1580, 1555, 1510, 1470, 1430, 1340, 1270, 1235 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): 8.37 (s, 1H, Ar-CH=NO); 7.08–8.00 (m, 6H, arom. H); 5.49 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$). — MS: $m/e = 199$ (M^+ , 37%), 183 (98), 182 (100), 172 (26), 171 (32), 154 (36), 128 (70), 127 (64), 115 (72).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ (199.2) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 Gef. C 72.36 H 4.57 N 7.06

2-(Phenylcarbamoyloxy)-2,3-dihydro-1*H*-naphth[1,2-*e*][1,3]oxazin (13): 2 g (10 mmol) **12** und 1.2 g (10 mmol) Phenylisocyanat wurden in 100 ml trockenem Benzol 1 h im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen, wobei das verbleibende gelbe Öl beim Erkalten erstarrte. Umkristallisation aus Benzol/Petroläther ergab feine farblose Kristalle vom Schmp. 185.5°C. Ausb. 2.1 g (66%).

IR (KBr): 3410, 3200, 3150, 2910, 1710, 1630, 1600, 1530, 1510, 1440, 1225, 1205 cm^{-1} . — NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): 9.66 (s, 1H, austauschbar, NH); 6.84–8.02 (m, 11H, arom. H); 5.24 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$); 4.78 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$). — MS: $m/e = 320$ (M^+ , 1%), 246 (1), 201 (1), 184 (18), 183 (14), 156 (12), 128 (24), 119 (12), 93 (44), 85 (66), 83 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (320.4) Ber. C 71.24 H 5.03 N 8.74 Gef. C 71.35 H 5.05 N 8.65

1-[*N*-(2-Hydroxy-1-naphthylmethyl)aminomethyl]-2-naphthol-*N*-oxid (15): 2 g (10 mmol) **12** wurden in 100 ml heißem Äthanol unter Zusatz von 3 ml 30proz. Wasserstoffperoxid gelöst und 3 h unter Rückfluß im Wasserbad gekocht, wobei eine kristalline Substanz ausfiel. Umkristallisation aus Dioxan ergab gelbe Kristalle vom Schmp. 235°C (Zers., Linström) [Lit.³⁾ 227°C (Zers.)]. Ausb. 0.3 g (18%).

IR (KBr): 3410 und 3170 (breit), 3055, 2920, 2850, 1620, 1578, 1500, 1438, 1270 cm^{-1} . — NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): 12.58 (s, 1H, austauschbar, OH); 10.52 (s, 1H, austauschbar, OH); 8.98 (s, 1H, Ar-CH=NO); 6.98–8.5 (m, 12H, arom. H); 5.87 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$). — MS: $m/e = 343$ (M^+ , 2%), 312 (4), 295 (3), 187 (10), 169 (90), 156 (44), 141 (34), 128 (100), 114 (42).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (343.4) Ber. C 76.95 H 4.99 N 4.08 Gef. C 77.07 H 5.13 N 4.16

2-Acetoxy-1-[*N*-(2-acetoxy-1-naphthylmethyl)aminomethyl]naphthalin-*N*-oxid (16): 0.7 g (2 mmol) **15** wurden in 150 ml Pyridin und 10 ml Acetanhydrid in der Kälte gelöst und nach 24 h 100 ml Äther zugefügt. Diese Mischung wurde mit verd. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, bis die wäbr. Phase schwach alkalische Reaktion zeigte. Nach dem Trocknen der Ätherphase über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand erstarrte beim Abkühlen. Aus Äther/Petroläther farblose Kristalle von **16** mit Schmp. 141°C. Ausb. 0.75 g (86%).

IR (KBr): 3060, 3025, 2960, 1620, 1595, 1490, 1460, 1445, 1230 cm^{-1} . — NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): 8.75 (t, 1H, Ar-CH=NO); 8.53–7.1 (m, 12H, arom. H); 4.98 (d, 2H, $-\text{CH}_2-$); 2.37 (s, 3H,

CH₃CO): 1.76 (s, 3H, CH₃CO). — (CDCl₃): 6.95–8.51 (m, 12H, arom. H); 6.45 (t, 1H, Ar–CH=NO); 5.12 (d, 2H, –CH₂–); 2.34 (s, 3H, CH₃CO); 1.52 (s, 3H, CH₃CO). — MS: *m/e* = 427 (M⁺, 8%), 385 (80), 367 (8), 343 (28), 229 (8), 215 (16), 199 (15), 187 (80), 171 (100), 157 (56), 156 (56), 128 (44).

C₂₆H₂₁NO₅ (427.5) Ber. C 73.06 H 4.95 N 3.28 Gef. C 73.18 H 4.93 N 3.30

N,N-Bis(2-hydroxy-1-naphthylmethyl)hydroxylamin (10): Zu 1 g (3 mmol) **15** in 25 ml Dimethylformamid wurden unter Rühren stündlich je 0.1 g, insgesamt 0.5 g, NaBH₄ gegeben und danach noch 24 h gerührt. Bei vorsichtiger Zugabe von insgesamt 200 ml Wasser bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Aus Äthanol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 160°C, die an der Luft rasch verwitterten. Ausb. 0.55 g (55%).

IR (KBr): 3500, 3325 (breit), 3170, 3050, 2970, 2885, 1620, 1595, 1505, 1460, 1430, 1270, 1225 cm⁻¹. — MS: Offensichtlich wegen Zers. kein M⁺; Fragment mit der höchsten Masse: *m/e* = 312.

C₂₂H₁₉NO₃ (345.6) Ber. C 76.49 H 5.54 N 4.04 Gef. C 76.70 H 5.48 N 3.68

O-Acetyl-*N,N*-bis(2-acetoxy-1-naphthylmethyl)hydroxylamin (11): 0.7 g (2 mmol) **10** wurden mit Pyridin/Acetanhydrid wie bei **16** behandelt. Schmp. 191°C. Ausb. 0.7 g (73%).

IR (KBr): 3050, 2925, 2875, 1766, 1751, 1590, 1505, 1425, 1360, 1190 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): 7.14–8.56 (m, 12H, arom. H); 4.53 (s, 4H, 2 × –CH₂–); 2.22 (s, 6H, 2 × CH₃CO); 1.68 (s, 3H, CH₃CO). — MS: *m/e* = 471 (M⁺, 1%), 429 (11), 411 (2), 387 (2), 369 (3), 337 (3), 281 (2), 244 (4), 214 (3), 199 (8), 170 (20), 157 (100), 128 (28), 115 (8).

C₂₈H₂₅NO₆ (471.5) Ber. C 71.33 H 5.34 N 2.98 Gef. C 71.26 H 5.30 N 2.95

Oxidation von 10 zu 15: 0.35 g (1 mmol) **10** wurden in 40 ml CHCl₃ mit 0.66 g gelbem HgO 3 d gerührt und der Niederschlag anschließend 3 mal mit je 10 ml heißem Dioxan extrahiert. Die vereinigten Dioxanlösungen wurden i. Vak. auf 5 ml eingeeengt; nach 2 d erfolgte Kristallisation. Aus Dioxan gelbe Kristalle vom Schmp. 235°C (Zers.). IR (KBr): deckungsgleich mit dem des authent. Produkts **15** aus **12**. Misch-Schmp. mit **15** ohne Depression. Ausb. 0.05 g (14%).

1-(2,3-Dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin-2-ylmethyl)-2-naphthol (17): 4.0 g **12** wurden in 100 ml heißem Äthanol gelöst und 4 ml konz. Salzsäure, 20 ml Wasser und 10 g Zinkpulver zugefügt. Der Ansatz wurde 24 h stehengelassen und danach i. Vak. auf die Hälfte eingeeengt. Nach 4 d setzte sich ein brauner Niederschlag ab, der aus heißem Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 162–163°C lieferte, identisch mit authent. **17**¹⁰.

Bis(2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazin-2-yl)methan (19): 3.5 g **6** wurden in 100 ml heißem Äthanol gelöst und 10 g 40proz. wäbr. Formaldehydlösung zugefügt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein gelbes, stark nach Formaldehyd riechendes Öl, das in 50 ml CHCl₃ aufgenommen und mit verd. wäbr. NH₃-Lösung sowie Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen der CHCl₃-Phase über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei das resultierende gelbe Öl auf Zusatz von Petroläther erstarrte. Aus Chloroform/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 176.1–176.5°C (Lit.¹⁹) 176–178°C). Ausb. 1.2 g (32%).

IR (KBr): 3050, 2950, 2890, 2850, 1615, 1590, 1505, 1460, 1425, 1390, 1365, 1350, 1335, 1300, 1270, 1260, 1220, 1160, 1125 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): 6.85–7.90 (m, 12H, arom. H); 4.98 (s, 4H, 2 × –CH₂–); 4.43 (s, 4H, 2 × –CH₂–); 3.85 (s, 2H, –CH₂–). — MS: *m/e* = 382 (M⁺, 0.5%), 239 (2), 184 (11), 168 (5), 156 (43), 139 (5), 128 (100), 115 (7), 102 (18).

C₂₅H₂₂N₂O₂ (382.5) Ber. N 7.33 Gef. N 7.30

2-Benzoyloxy-1-[N-benzoyl-N-(benzoyloxy)aminomethyl]naphthalin (8): 12 wurde nach Betti³⁾ mit 20proz. wäbr. Natronlauge und Benzoylchlorid umgesetzt. Aus Benzol wurden farblose Kristalle vom Schmp. 178°C (Lit.³⁾ 177°C) erhalten.

IR (KBr): 3060, 2960, 2850, 1750, 1730, 1650, 1595, 1445, 1255 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): 6.98 bis 8.47 (m, 21H, arom. H); 5.75 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$). – MS: $m/e = 501$ (M^+ , 3%), 381 (5), 276 (3), 258 (21), 225 (2), 156 (6), 128 (10), 105 (100).

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (501.6) Ber. C 76.63 H 4.62 N 2.79 Gef. C 76.65 H 4.51 N 2.79

[338/75]