

Ernst Schmitz und Siegfried Schramm

Oxaziridine, V¹⁾

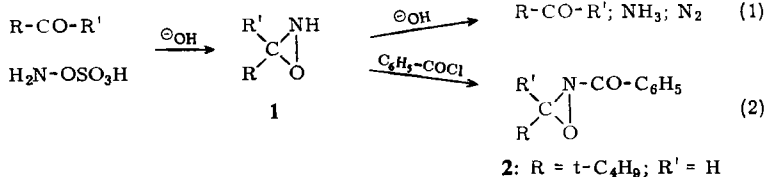
Herstellung und Umlagerung von 2-Acyl-oxaziridinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 25. Februar 1967)

2-Acyl-oxaziridine (**2**) lassen sich leicht durch Acylierung der am Stickstoff unsubstituierten Oxaziridine gewinnen. Sie gehen thermisch unter Ringerweiterung in 1.3.4-Dioxazole (**4**) über. 3-Phenyl-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2f**) isomerisiert sich unter Basenkatalyse zu *N*-Benzoyl-*p*-nitro-benzamid (**9**).

Die Synthese der am Stickstoff unsubstituierten Oxaziridine (**1**) leidet darunter, daß das für die Herstellung aus Carbonylverbindung und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure benötigte Alkali die gebildeten Dreiringe zersetzt (Gl. 1)²⁾. Die Ausbeuten erreichen daher auch in günstigen Fällen nur 30–50%.



Bei der Umsetzung aliphatischer Aldehyde mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in alkalischer Lösung beobachtete man schnelle Stickstoffentwicklung, konnte aber keine Oxaziridine nachweisen. Offensichtlich lag hier das Verhältnis von Bildungsgeschwindigkeit und Zersetzungsgeschwindigkeit besonders ungünstig.

Nahm man die Umsetzung in Gegenwart von Benzoylchlorid vor, so ließ sich beispielsweise aus Isobutyraldehyd in 20-proz. Ausbeute die Bildung einer stark oxydierenden Substanz nachweisen (Gl. 2). Das entsprechend aus Trimethylacetaldehyd gebildete 3-*tert*-Butyl-2-benzoyl-oxaziridin (**2**, R = *t*-C₄H₉; R' = H) wurde zu 30% isoliert.

Da sich die bis dahin unbekannte Verbindungsklasse der 2-Acyl-oxaziridine (**2**) als ungewöhnlich reaktionsfähig erwies³⁾, wurden weitere Vertreter hergestellt (Tab. 1). Dazu wurden die Carbonylverbindungen entweder im „Eintopfverfahren“ mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure und Säurechlorid umgesetzt, oder man stellte zunächst eine Lösung des Oxaziridins her und setzte anschließend mit einem Acylierungsmittel um.

¹⁾ IV. Mitteil.: E. Schmitz, R. Ohme und S. Schramm, Liebigs Ann. Chem. **702**, 131 (1967).

²⁾ E. Schmitz, R. Ohme und S. Schramm, Chem. Ber. **97**, 2521 (1964).

³⁾ E. Schmitz, R. Ohme und S. Schramm, Tetrahedron Letters [London] **23**, 1857 (1965).

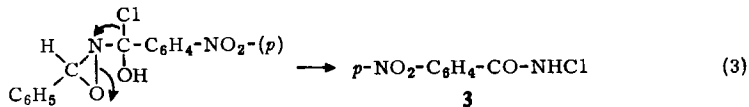
Tab. 1. Herstellung von 2-Acyl-oxaziridinen **2** entspr. Gl. (2)

2-Acyl-oxaziridine	Carbonyl- verbindung	Acylierungsmittel	Ausb. %	Verfahren
2a	Cyclohexanon	Benzoylchlorid	40	*)
b	Cyclohexanon	<i>p</i> -Nitro-benzoylchlorid	57	*)
c	Cyclohexanon	Phosgen	40	*)
d	Cyclohexanon	Acetanhydrid	70	**)
e	Benzaldehyd	Benzoylchlorid	27	*)
f	Benzaldehyd	<i>p</i> -Nitro-benzoylchlorid	31	**)

*) Im Eintopfverfahren hergestellt.

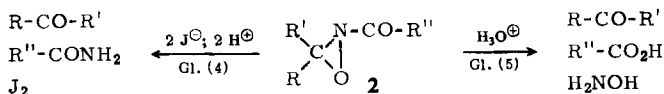
***) Zweistufig hergestellt.

Eine Komplikation ergab sich bei der Umsetzung von 3-Phenyl-oxaziridin mit *p*-Nitro-benzoylchlorid. Neben 3-Phenyl-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2f**) bildete sich zu 21 % eine zweite oxydierende Substanz, die als *N*-Chlor-*p*-nitro-benzamid (**3**) identifiziert wurde. **3** entstand unter den Versuchsbedingungen nicht aus dem acylierten Oxaziridin, mußte also in einer mit der Acylierung konkurrierenden Reaktion entstanden sein (Gl. 3).



Die Bildung von funktionell positivem Chlor aus einem Säurechlorid demonstriert das starke Oxydationsvermögen der Oxaziridine.

Die Struktur der 2-Acyl-oxaziridine (**2**) folgte aus der Reduktion mit Jodid in saurer Lösung. In allen Fällen wurden mehr als 95 % der berechneten zwei Äquivalente Jod freigesetzt. Neben der Carbonylkomponente wurden in guten Ausbeuten die Säureamide isoliert (Gl. 4).



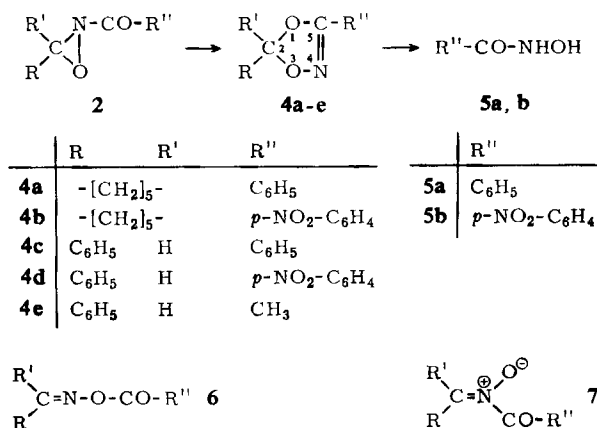
Die Hydrolyse des 3.3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridins (**2a**; R, R' = Pentamethylen; R'' = Phenyl) lieferte Benzoesäure, Hydroxylamin und Cyclohexanon (Gl. 5). Benzhydroxamsäure ließ sich nur qualitativ durch die Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid⁴⁾ nachweisen, da sie unter den zur Hydrolyse erforderlichen relativ scharfen Bedingungen ihrerseits hydrolysiert wurde. Die für acetalartige Verbindungen ungewöhnliche Resistenz gegen saure Hydrolyse ist eine Eigentümlichkeit der Dreiringe mit zwei Heteroatomen⁵⁾.

Erwärmt man Lösungen der 2-Acyl-oxaziridine (**2**) einige Zeit, so verschwindet das Oxydationsvermögen gegenüber Jodid. Man isoliert Verbindungen, die zu den Ausgangsprodukten isomer sind. *O*-Acyl-oxime (**6**) liegen nicht vor, da sie ebenfalls oxydierend wirken müßten⁶⁾. Das Fehlen einer Carbonylabsorption im IR-Spektrum schließt *O*-Acyl-oxime (**6**) ebenso aus wie die bisher unbekanntnen *N*-Acyl-nitrone (**7**).

⁴⁾ R. E. Buckles und C. J. Thelen, Analytic. Chem. **22**, 676 (1950).

⁵⁾ E. Schmitz und Cs. Szántay, Chem. Ber. **95**, 1759 (1962).

⁶⁾ G. Zinner, Angew. Chem. **69**, 480 (1957).



Es zeigte sich, daß durch Ringerweiterung 1.3.4-Dioxazole (4) entstanden waren. Die Ausbeuten zeigt Tab. 2.

Tab. 2. 1.3.4-Dioxazole (4) durch Ringerweiterung von 2-Acyl-oxaziridinen (2)

	R	R'	R''	% Ausb. an 1.3.4-Dioxazol
4a		Pentamethylen	Phenyl	64
4b		Pentamethylen	<i>p</i> -Nitro-phenyl	58
4c	Phenyl	H	Phenyl	48
4d	Phenyl	H	<i>p</i> -Nitro-phenyl	81
4e	Phenyl	H	Methyl	54

In Übereinstimmung mit der Dioxazol-Struktur führt die saure Hydrolyse zur Carbonylverbindung und Hydroxamsäure (5a, 5b). Da der Fünfring nicht die Säurestabilität des Dreiringes besitzt, läßt sich die Hydroxamsäure in guter Ausbeute isolieren. Beispielsweise entsteht *p*-Nitro-benzhydroxamsäure (5b) in 73-proz. Ausbeute aus dem Dioxazol 4b.

Umgekehrt lassen sich die Dioxazole 4a und 4b aus Cyclohexanon-diäthylacetal und Benzhydroxamsäure (5a) bzw. *p*-Nitro-benzhydroxamsäure (5b) nach der Arbeitsweise von Exner⁷⁾ synthetisieren. Sie stimmten in den UV- und IR-Spektren sowie in Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt mit den Ringerweiterungs-Produkten überein.

Für das Ringerweiterungs-Produkt des 3-Phenyl-2-benzoyl-oxaziridins ist die Fünfringstruktur 4c durch die Identität mit einem durch 1.3-dipolare Addition von Benzonitriloxid an Benzaldehyd gewonnenen Produkt⁸⁾ gesichert.

Die Bildung der 1.3.4-Dioxazole hat eine Analogie in der lange bekannten⁹⁾ und gut untersuchten¹⁰⁾ Ringerweiterung von *N*-Acyl-aziridinen zu 1.3-Oxazolinen (beispielsweise 8).



7) O. Exner, Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1500 (1956), Chem. Listy **50**, 779 (1956), C. A. **50**, 15477g (1956).

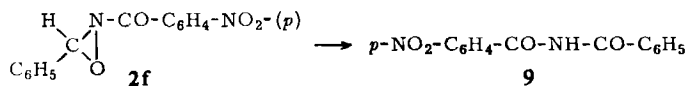
8) R. Huisgen und W. Mack, Tetrahedron Letters [London] **17**, 583 (1961).

9) S. Gabriel und R. Stelzner, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2929 (1895).

10) H. W. Heine, Angew. Chem. **74**, 772 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 528 (1962).

Diacylimid-Bildung

Eine weitere Isomerisierung eines 2-Acyl-oxaziridins wurde beobachtet, wenn 3-Phenyl-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2f**) in benzolischer Suspension mit Cyclohexylamin behandelt wurde. Innerhalb weniger Sekunden löste sich **2f** unter Selbst-erwärmung auf und wandelte sich in *N*-Benzoyl-*p*-nitro-benzamid (**9**) um.



Wir danken Frau U. Pieper für experimentelle Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Herstellung von 2-Acyl-oxaziridinen aus Carbonylverbindung, Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure und Säurechlorid

3.3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridin (2a): Zu 9.8 g Cyclohexanon (0.1 Mol) in 50 ccm Äther gab man 100 ccm 2*n* NaOH. Man kühlte mit Eiswasser auf 6–10°, fügte unter Rühren eine Lösung von 11.5 g (0.1 Mol) 97-proz. Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure¹⁾ in 100 ccm Wasser und 50 ccm 2*n* NaOH zu, sofort anschließend 14 g (0.1 Mol) Benzoylchlorid. Durch Einwerfen von Eis hielt man die Temperatur unter 10°. Nach 10 Min. ätherte man aus und ermittelte in der organischen Phase jodometrisch eine Ausbeute von 60% d. Th. Zum Entfernen von Cyclohexanon wurde die Lösung 10 Min. mit 5 g Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in 50 ccm Wasser geschüttelt, zum Entfernen von Benzoylchlorid 10 Min. mit 4 g Hydroxylamin-sulfat in 40 ccm 2*n* Na₂CO₃. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers i. Vak. hinterblieben 8.6 g *3.3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridin* (40%). Schmp. (aus Äther) 70°.

C₁₃H₁₅NO₂ (217.3) Ber. C 71.85 H 6.96 N 6.45 Gef. C 72.18 H 7.17 N 6.21

Reinheitsgrad (jodometr.) 98.5%.

UV: λ_{max} 204, 245 mμ (ε = 16000, 12800) (in Methanol).

IR: CO 1725/cm (in CCl₄).

Entsprechend wurde aus Trimethylacetaldehyd 3-*tert.*-Butyl-2-benzoyl-oxaziridin (**2**, R = t-C₄H₉; R' = H) in 30-proz. Ausb. erhalten, Sdp._{0.04} 90–94°.

C₁₂H₁₅NO₂ (205.3) Ber. C 70.20 H 7.37 N 6.82 Gef. C 69.90 H 7.27 N 6.67

Reinheitsgrad (jodometr.) 94%.

In entsprechenden Versuchen wurde aus den nachstehend aufgeführten Carbonylverbindungen die in Klammern angegebenen Ausbeuten an 2-Benzoyl-oxaziridinen jodometrisch ermittelt: Benzaldehyd (27%), Isobutyraldehyd (20%), Butanon (34%), Diacetonalcohol (28%), *p*-Nitro-benzaldehyd (15%). Die in Abwesenheit von Benzoylchlorid durchgeführte Umsetzung von Isobutyraldehyd mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in Äther + verd. wäßr. Natronlauge ergab nach 10 Min. keine ätherlösliche oxydierende Substanz.

3.3-Pentamethylen-2-chlorformyl-oxaziridin (2c): Zu einer auf 6–8° gekühlten Mischung von 0.1 Mol Cyclohexanon in 100 ccm Benzol und 150 ccm 2*n* NaOH gab man unter Rühren in einem Guß eine eiskalte Lösung von 0.1 Mol Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in 100 ccm Wasser und 50 ccm 2*n* NaOH. Nach 3 Min. setzte man eine Lösung von 11 g Phosgen in 50 ccm Benzol zu. Man hielt die Temperatur durch Einwerfen von Eis unter 10° und rührte 8 Min.

nach. Nach Abtrennung der Benzolschicht schüttelte man mit einer eiskalten wäßr. Lösung von 8 g Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure durch und trocknete mit Natriumsulfat. Die jodometr. ermittelte Ausb. betrug 40%; dünn-schichtchromatographisch war kein 3.3-Pentamethylen-oxaziridin nachzuweisen.

Zur Charakterisierung des 3.3-Pentamethylen-2-chlorformyl-oxaziridins wurde das Benzol i. Vak. weitgehend entfernt und der Rückstand mit 20 ccm konz. wäßr. *Ammoniak* unter Eiskühlung kräftig geschüttelt. Durch Ausäthern isolierte man 2.4 g (25%) 3.3-Pentamethylen-2-carbamoyl-oxaziridin vom Schmp. 128° (aus Benzin/Benzol).

$C_7H_{12}N_2O_2$ (156.1) Ber. C 53.85 H 7.75 N 17.95 Gef. C 53.68 H 7.75 N 18.13

Reinheitsgrad (jodometr.) 97.5%.

3.3-Pentamethylen-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2b**) wurde analog der Benzoylverbindung gewonnen; Acylierungsmittel war *p*-Nitro-benzoylchlorid. Ausb. 57%, Schmp. 80–81° (aus Benzin).

$C_{13}H_{14}N_2O_4$ (262.3) Ber. C 59.52 H 5.38 N 10.68 Gef. C 59.23 H 5.22 N 10.75

Reinheitsgrad (jodometr.) 100%.

UV: λ_{\max} 203, 264 m μ ($\epsilon = 16600, 17200$) (in Methanol).

IR: CO 1710/cm (in KBr).

Herstellung von 2-Acyl-oxaziridinen durch Acylierung von Oxaziridinen

3.3-Pentamethylen-2-acetyl-oxaziridin (**2d**): Zu einer über Natriumsulfat getrockneten benzolischen Lösung von 100 mMol 3.3-Pentamethylen-oxaziridin²⁾ gab man 20 g *Acetanhydrid*. Nach Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure erhitze man $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat erhielt man durch Destillation 10.9 g (70%) 3.3-Pentamethylen-2-acetyl-oxaziridin vom Sdp._{0.3} 51–53°.

$C_8H_{13}NO_2$ (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03 Gef. C 62.03 H 7.91 N 9.38

Reinheitsgrad (jodometr.) 97%.

3-Phenyl-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2f**): Zu 72 mMol 3-Phenyl-oxaziridin¹⁾ in 400 ccm Äther gab man 13.4 g (72 mMol) *p*-Nitro-benzoylchlorid und schüttelte 15 Min. kräftig durch. Die ausgeschiedenen Kristalle (10 g) wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur Abtrennung von **3** wurde das Rohprodukt dreimal mit je 10 ccm 2*n* Na₂CO₃ 10 Min. geschüttelt, abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen. Man erhielt 6 g (31%) **2f**. Bei der Schmp.-Bestimmung erfolgt bei etwa 105° Umlagerung zum Dioxazol, das dann bei 132–133° schmilzt. Auch beim Versuch, **2f** umzukristallisieren, erfolgte Umlagerung.

$C_{14}H_{10}N_2O_4$ (270.2) Ber. C 62.20 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.16 H 3.80 N 10.09

Reinheitsgrad (jodometr.) 97%.

IR: CO 1720/cm (in KBr).

N-Chlor-*p*-nitro-benzamid (**3**): Die vereinigten sodaalkalischen Auszüge des voranstehenden Versuches wurden mit verd. Schwefelsäure angesäuert; der Niederschlag wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausb. 3 g (21%) **3**. Schmp. (aus Aceton) 204–205°.

$C_7H_5ClN_2O_3$ (200.6) Ber. C 41.91 H 2.51 N 13.97 Gef. C 41.58 H 2.53 N 13.79

Reinheitsgrad (jodometr.) 97.5%; das Reduktionsprodukt (*p*-Nitro-benzamid) zeigte den Schmp. und Misch-Schmp. 199°. Aus einer sodaalkalischen Lösung von **3** fiel innerhalb von 24 Std. *p*-Nitranilin aus, Schmp. und Misch-Schmp. 148°.

Reaktionen der 2-Acyl-oxaziridine

1) *Reduktion*: 256 mg 3.3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridin gab man zu einer Lösung von 0.5 g Kaliumjodid in 10 ccm 0.5*n* H₂SO₄ und versetzte mit 10 ccm Äthanol. Nach kurzem Erwärmen wurde das ausgeschiedene Jod mit Hydrogensulfidlösung reduziert und die Lösung mit verd. Natronlauge neutralisiert. Cyclohexanon wurde mit Wasserdampf abdestilliert und als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon bestimmt; Ausb. 96%. Aus dem Destillationsrückstand fielen nach Einengen 74% Benzamid aus; Schmp. 125°, Misch-Schmp. ohne Depression.

Entsprechend wurden aus 3-Phenyl-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2f**) Benzaldehyd (94%) und *p*-Nitro-benzamid (75%) erhalten.

2) *Hydrolyse*: 0.44 g 3.3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridin wurden mit 10 ccm 2*n* H₂SO₄ 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei das Oxydationsvermögen gegenüber Jodid verschwand. Nach Wasserdampfdestillation wurde Cyclohexanon als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon gefällt (Ausb. 90%). Aus dem Destillationsrückstand wurde Benzoesäure durch Ausäthern isoliert (Ausb. 69%, Schmp. und Misch-Schmp. 121–122°), Hydroxylamin mit Diacetyl-monoxim und Nickelsulfat¹¹⁾ als Diacetyl-dioxim-Nickelkomplex (Ausb. 40%).

Wurde die Hydrolyse vor dem Verschwinden des Oxydationsvermögens abgebrochen, so ließ sich Benzhydroxamsäure durch die Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid⁴⁾ nachweisen.

3) Ringerweiterungen

270 mg 3-Phenyl-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2f**) erhitzte man mit 4 ccm Benzol 15 Min. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Benzols erhielt man 220 mg (81%) 2-Phenyl-5-[*p*-nitro-phenyl]-1.3.4-dioxazol (**4d**) vom Schmp. 132° (aus Benzol).

C₁₄H₁₀N₂O₄ (270.2) Ber. C 62.20 H 3.73 N 10.37 Gef. C 61.92 H 4.04 N 10.37

Die Hydrolyse durch 3 Min. Erhitzen mit Äthanol/2*n* H₂SO₄ ergab zu 70% *p*-Nitro-benzhydroxamsäure (**5b**). Schmp. und Misch-Schmp. 168°; **5b** bildete mit Kupfersalz in acetat-gepufferter Lösung die gleiche grüne Fällung wie ein authent. Präparat.

2.5-Diphenyl-1.3.4-dioxazol (**4c**): Eine Lösung von 50 mMol 3-Phenyl-2-benzoyl-oxaziridin in 80 ccm Benzol wurde 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schüttelte man mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser aus und trocknete mit Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Benzols kristallisierte der Rückstand. Man erhielt 5.5 g (48%) **4c** vom Schmp. 42° (aus Benzin) (Lit.⁸⁾: Schmp. 42°).

C₁₄H₁₁NO₂ (225.2) Ber. C 74.66 H 4.93 N 6.22 Gef. C 74.95 H 4.91 N 6.49

5-Methyl-2-phenyl-1.3.4-dioxazol (**4e**): Zu 50 mMol 3-Phenyl-oxaziridin in 60 ccm Benzol gab man 10 ccm Acetanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Man erwärmte langsam auf 70° und hielt 10 Min. bei dieser Temperatur. Nach Ausschütteln mit Wasser und Trocknen der Lösung erhielt man durch zweimalige Destillation 4.4 g (54%) 5-Methyl-2-phenyl-1.3.4-dioxazol vom Sdp._{0.4} 75–77°.

C₉H₉NO₂ (163.2) Ber. C 66.23 H 5.56 N 8.58 Gef. C 66.53 H 5.70 N 8.38

2.2-Pentamethylen-5-[*p*-nitro-phenyl]-1.3.4-dioxazol (**4b**)

a) **4b** wurde durch 6stäg. Erhitzen einer benzolischen Lösung von 3.3-Pentamethylen-2-[*p*-nitro-benzoyl]-oxaziridin in 58-proz. Ausb. erhalten. Schmp. (aus Äthanol) 105–106°.

C₁₃H₁₄N₂O₄ (262.3) Ber. C 59.52 H 5.38 N 10.68

Gef. C 59.42 H 5.32 N 10.58 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 245

b) **4b** wurde in 49-proz. Ausb. erhalten, wenn 2.7 g *p*-Nitro-benzhydroxamsäure (**5b**) mit 3.4 g Cyclohexanon-diäthylacetal 1 Stde. im Ölbad auf 130° erhitzt wurden. Schmp. 105°. Es stimmte in UV- und IR-Spektrum mit dem Produkt nach a) überein.

¹¹⁾ M. Anbar und G. Yagil, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1790 (1962).

2.2-Pentamethylen-5-phenyl-1.3.4-dioxazol (**4a**)

a) 10.9 g 3.3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridin löste man in 100 ccm absol. Toluol und erhitzte 6 Stdn. unter Rückfluß. Durch zweimalige Destillation erhielt man 7.0 g (64%) **4a** vom Sdp._{0.02} 105–107°; n_D^{20} 1.5449.

$C_{13}H_{15}NO_2$ (217.3) Ber. C 71.85 H 6.96 N 6.45 Gef. C 72.15 H 7.08 N 6.73

IR: C=N 1625/cm.

b) Aus 13.7 g Benzhydroxamsäure (**5a**) und 17.2 g Cyclohexanon-diäthylacetal erhielt man durch 1 stdg. Erhitzen auf 130–140° unter Abdestillieren des abgespaltenen Äthanolis und anschließende Destillation 16 g (74%) **5a** vom Sdp._{0.02} 102–104°; n_D^{20} 1.5440; das IR-Spektrum stimmte mit dem von **4a** des voranstehenden Versuches überein.

4) Diacylimid-Bildung: Eine Suspension von 0.54 g (2 mMol) 3-Phenyl-2-[p-nitro-benzoyl]-oxaziridin (**2f**) in 4 ccm Benzol versetzte man mit 0.3 ccm Cyclohexylamin. Unter schwacher Selbsterwärmung entstand innerhalb weniger Sekunden eine klare Lösung. Nach Abdampfen des Benzols versetzte man den Rückstand mit 2*n* HCl und saugte die Kristalle ab. Aus Methanol kamen 0.20 g (37%) *N*-Benzoyl-*p*-nitro-benzamid (**9**), Schmp. und Misch-Schmp.¹²⁾ 172–173°. Das IR-Spektrum von **9** stimmte mit dem eines authent. Präparates¹²⁾ überein.

¹²⁾ A. H. Lamberton und A. E. Standage, J. chem. Soc. [London] 1960, 2957.

[95/67]