

Eberhard Funke¹⁾ und Rolf Huisgen

Ketenoid Reaktionsweise eines mesoionischen Oxazolons-(5)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Juli 1971)

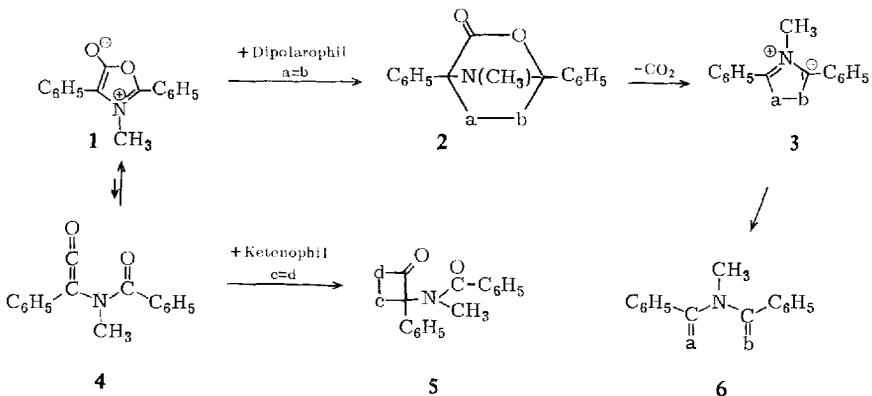
Die aus 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-olat (**1**) mit Azomethinen, Diisopropyl-carbo-diimid und 1-Morpholino-cyclopenten erhaltenen 1:1-Addukte gehen nicht aus 1,3-Dipolaren Cycloadditionen hervor, sondern leiten sich als 2+2→4-Cycloaddukte vom mit **1** valenztautomeren [Methyl-benzoyl-amino]-phenylketen (**4**) ab.

Ketenoid Reactivity of a Mesoionic Oxazol-5-one

3-Methyl-2,4-diphenyloxazolium-5-olate combines with azomethines, diisopropylcarbo-diimide and 1-morpholinocyclopentene to form 1:1-adducts. These are not the result of 1,3-dipolar cycloadditions of **1**, but rather are 2+2→4-cycloadducts which are derived from a valency tautomer, the [N-benzoyl-methylamino]-phenylketene (**4**).

A. Valenztautomerie eines Oxazolium-5-olats mit einem Acylaminoketen?

Obwohl es sich beim 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-olat²⁾ (**1**) um eine mesoionische aromatische Verbindung handelt, tritt es als hochaktiver 1,3-Dipol in Cycloadditionen ein. Dipolarophile a=b werden vom cyclischen Azomethin-ylid **1** in 2,4-Stellung aufgenommen. Aus der hypothetischen bicyclischen Zwischenstufe **2** gehen unter CO₂-Verlust Pyrrole hervor, wenn CC-Dreifachbindungs-Dipolarophile eingesetzt wurden³⁾. Bei olefinischen Dipolarophilen stabilisiert sich ein nicht-aromatisches Azomethin-ylid **3** unter 1,3-Protonenverschiebung zu 2-Pyrrolinen⁴⁾.



¹⁾ Aus der Dissertation *E. Funke*, Univ. München 1967.

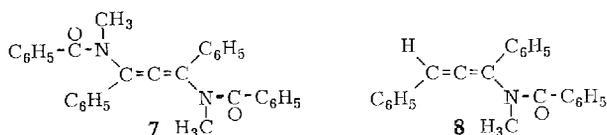
²⁾ *H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F. C. Schaefer*, Chem. Ber. **103**, 2581 (1970).

³⁾ *R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer und F. C. Schaefer*, Chem. Ber. **103**, 2611 (1970).

⁴⁾ *H. Gotthardt und R. Huisgen*, Chem. Ber. **103**, 2625 (1970).

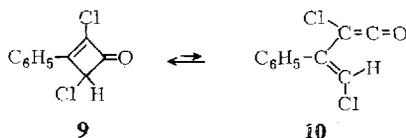
Überraschenderweise trat **1** mit CN-Doppelbindungen und Enaminen *ohne* CO_2 -Abgabe zusammen⁵⁾. Die 1:1-Addukte gehorchen der Formel **5** und leiten sich formal vom [Methyl-benzoyl-amino]-phenylketen (**4**) ab. Eine electrocyclic Ringöffnung von **1** zum Keten **4** bietet die einfachste Erklärung, wenngleich das IR-Spektrum von **1** in Chlorbenzol oder Dimethylsulfoxid bei 80° noch keine Absorption im für Ketene typischen Bereich bei 2100/cm aufweist. Wir vermuten eine nur kleine Gleichgewichtskonzentration am Acylamino-keten **4**, da die Ringöffnung von **1** mit dem Verlust der aromatischen Mesomerieenergie verbunden ist. Diese Annahme ist sinnvoll, obwohl die Evidenz für die Valenztautomerie von **1** mit **4** nur chemischer Natur ist. Die nicht-aromatischen Zwitterionen **3** gehen nämlich irreversibel eine analoge Ringöffnung zu **6** ein, wenn das Dipolarophil $a=b$ eine Carbonylverbindung⁶⁾, eine Thiocarbonylverbindung⁷⁾, ein Diazocyanid⁸⁾ oder Nitrosobenzol⁸⁾ ist.

Kinetische Messungen lehrten, daß **1** umso rascher 1,3-Dipolare Cycloadditionen eingeht, je elektronenärmer das Dipolarophil ist⁹⁾. Für Ketenophile $c=d$ gilt das Umgekehrte: Enamine, Azomethine und Carbodiimide rangieren an der Spitze¹⁰⁾. Damit wird die scharfe Grenze im Cycloadditions-Spektrum zwischen **1** und **4** verständlich; wir fanden keine Klasse von Mehrfachbindungen, die als Dipolarophil $a=b$ mit **1** und als Ketenophil $c=d$ mit **4** reagiert.



Die Bildung des Allen-Derivats **7** aus 2 Moll. **1** in siedendem Xylol erforderte auch bereits die Annahme von **4** als reaktiver Spezies²⁾. Die Umsetzung von **1** mit Benzyliden-triphenylphosphoran, die **8** und Triphenylphosphinoxid erbrachte¹¹⁾, findet in der Keten-Reaktionsweise gemäß **4** eine zwanglose Erklärung.

Könnte man die Bildung von 1:1-Addukten **5** auch mit einem nucleophilen Angriff auf das 5-Carbonyl des Oxazolium-5-olats **1** erklären? Für Benzyliden-triphenylphosphoran oder Enamine würde das möglich erscheinen, weniger allerdings für Azomethine und Carbodiimide. Solange aber der direkte oder kinetische Nachweis von **4** aussteht, sei von „ketenoider“ Reaktionsweise des mesoionischen Oxazolons **1** die Rede.



⁵⁾ Vorläufige Mitteil.: R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer und R. Knorr, *Angew. Chem.* **79**, 321 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 367 (1967).

⁶⁾ R. Huisgen, E. Funke, H. Gotthardt und H.-L. Panke, *Chem. Ber.* **104**, 1532 (1971).

⁷⁾ E. Funke, R. Huisgen und F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* **104**, 1550 (1971).

⁸⁾ E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **104**, 1562 (1971).

⁹⁾ R. Knorr, R. Huisgen und G. K. Staudinger, *Chem. Ber.* **104**, 2639 (1970).

¹⁰⁾ R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, *Chem. Ber.* **102**, 3444 (1969).

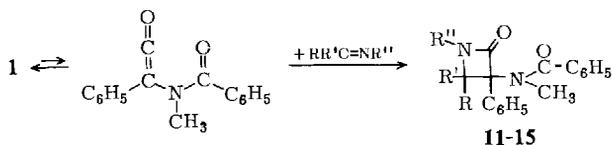
¹¹⁾ J. Wulff und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **102**, 1841 (1969).

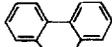
Jenny und Roberts¹²⁾ erklärten die Racemisierung des optisch aktiven **9** über ein Gleichgewicht mit dem Keten **10**. Blomquist und Lancette¹³⁾ machten ein tautomeres Bisketen für die Alkohololyse des 1.2-Diphenyl-cyclobutendions verantwortlich. Auch der von Woodward und Woodman¹⁴⁾ aufgefundene Übergang von 5-Methyl-2-tert.-butyl-isoxazoliumsalz mit Base in Acetylketen-tert.-butylimin sei hier angeführt.

B. Azomethine

Erwärmte man **1** mit überschüssigem Benzyliden-methylamin auf 80°, ließen sich 62% des Azetidinsons **11** fassen. Die Carbonylbande des β -Lactams bei 1753 und die Amid-I-Bande bei 1632/cm dienen der strukturellen Sicherung. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) findet man das tert. Ring-H als Singulett bei τ 4.38, die beiden *N*-Methylgruppen bei 6.91 und 7.10.

Die Tab. verzeichnet einige weitere Azomethine, die sich vom Benzaldehyd, Benzophenon oder Fluorenon ableiten und gleichartig mit **1** reagierten unter Bildung von **12–15**. Einige dieser β -Lactame wurden bei 180–200° thermolysiert, wobei die Azomethine zurückgewonnen wurden. Die zweite von Staudinger¹⁵⁾ beobachtete Spaltung von β -Lactamen in Isocyanat + Olefin war hier nicht nachweisbar.



Azomethin	Azetidinson			% Ausb	Formel
	R	R'	R''		
Benzyliden-methylamin	C ₆ H ₅	H	CH ₃	62	11
Benzyliden-benzylamin	C ₆ H ₅	H	CH ₂ -C ₆ H ₅	47	12
Benzyliden-anilin	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	33	13
Diphenylmethylen-anilin	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	25	14
Fluorenyliden-anilin			C ₆ H ₅	56	15

Die Cycloaddition der Ketene an die CN-Doppelbindung wurde von Staudinger¹⁶⁾ entdeckt und viel bearbeitet¹⁷⁾. Die Produkte **11–15** sind wie das Penicillin 3-Acylamino-azetidinson-(4). Cycloadditionen von *in situ* aus Säurechlorid und tert. Amin bereiteten Acylamino-ketenen an die CN-Doppelbindung wurden bereits beschrieben^{18,19)}.

¹²⁾ E. F. Jenny und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2005 (1956).

¹³⁾ A. T. Blomquist und E. A. La Lancette, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1387 (1961).

¹⁴⁾ R. B. Woodward und D. J. Woodman, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3169 (1966).

¹⁵⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 521 (1911).

¹⁶⁾ H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. **356**, 51 (1907).

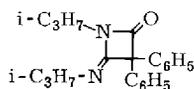
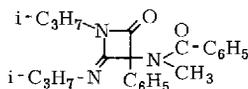
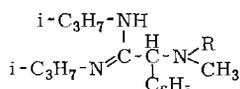
¹⁷⁾ Übersicht: J. C. Sheehan und E. J. Corey, Org. Reactions **9**, 388 (1954).

¹⁸⁾ J. C. Sheehan und G. D. Laubach, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4752 (1951); J. C. Sheehan und E. J. Corey, ebenda **73**, 4756 (1951).

¹⁹⁾ L. Paul, A. Draeger und G. Hilgetag, Chem. Ber. **99**, 1957 (1966).

C. Diisopropyl-carbodiimid

Die Umsetzung des mesoionischen Oxazolons **1** mit einem Überschuß des Carbodiimids erbrachte 63% des persubstituierten Azetidin-Abkömmlings **17**. Im IR-Spektrum ist die Bande bei 1808 dem Lactamcarbonyl, die bei 1687 der Amidinstruktur und die bei 1637/cm der Benzamido-Gruppe zuzuschreiben. Zum Vergleich wurde Diphenylketen mit Diisopropyl-carbodiimid umgesetzt²⁰; das Addukt **16** zeigte die infraroten CO- und CN-Absorptionen bei 1808 und 1682/cm.

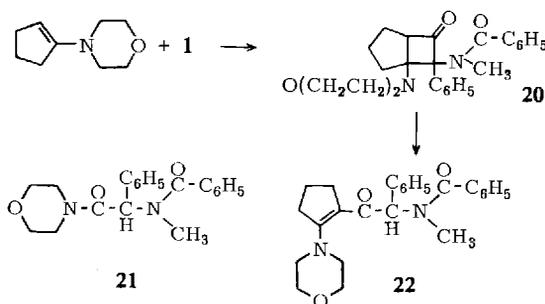
**16****17****18**; R = CO-C₆H₅**19**; R = H

Das Imino-azetidinon **17** löste sich in 2*n* HCl unter Kohlendioxid-Abgabe. Vermutlich spaltet die aus der Hydrolyse des β -Lactams hervorgehende β -Imino-carbonsäure CO₂ ab unter Bildung von **18**. Bei dessen Behandlung mit konz. Salzsäure wurde der Benzoylrest abgelöst, die AmidinGruppe in **19** erwies sich als säurestabil. IR- und NMR-Spektrum befinden sich mit **19** im Einklang.

Eine Patentschrift von 1957 erwähnte die 1:1-Addukte aus Ketenen und Carbodiimiden ohne Strukturvorschlag²⁰. Erst in den letzten Jahren wurde die Reaktion systematisch bearbeitet²¹⁻²³.

D. 1-Morpholino-cyclopenten

In siedendem Benzol trat **1** mit dem genannten Enamin zusammen zu 45% des Acyl-enamins **22** und 16% des *N*-Acyl-morpholins **21**; das letztere dürfte aus Morpholin und **1** entstanden sein. Das 1:1-Addukt **22** zeigt nicht die Carbonylschwingung des



²⁰) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. R. Hofmann, E. Schmidt, K. Wamsler, A. Reichle und F. Moosmüller), Dtsch. Bundes-Pat. 960458 (1957), C. A. **53**, 16077 (1959).

²¹) R. Hull, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 1154.

²²) W. T. Brady und E. F. Hoff, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6256 (1968); W. T. Brady, E. D. Dorsey und F. H. Parry, J. org. Chemistry **34**, 2846 (1969); W. T. Brady und E. D. Dorsey, ebenda **35**, 2732 (1970).

²³) C. Metzger und J. Kurz, Chem. Ber. **104**, 50 (1971).

Cyclobutanons **20**; die Absorptionen bei 1623 und 1619/cm sind als Amid-I-Bande und als CO-Valenzschwingung des vinylogenen Amidsystems in **22** anzusprechen. Als Produkte der sauren Hydrolyse von **22** wurden Morpholin und Benzoesäure gefaßt.

Wir vermuten im Cyclobutanon **20** das Primäraddukt aus dem Enamin und dem mit **1** valenztautomerem Keten **4**. Es ist bekannt, daß die Cycloaddukte aus Enaminen und Ketenen leicht unter Ringöffnung in β -Acyl-enamine übergehen²⁴⁻²⁶.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, zum Teil auch vom Analyt. Laboratorium der *Farbenfabriken Bayer AG*, ausgeführt. Für die IR- und NMR-Messungen sei Herrn *H. Huber* gedankt.

Beschreibung der Versuche

Umsetzungen mit Azomethinen

3-[Methyl-benzoyl-amino]-1-methyl-2,3-diphenyl-azetidion-(4) (**11**): Beim Rühren von 5.02 g (20.0 mMol) *3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-olat* (**1**)²¹ in 25 ccm frisch destilliertem *Benzyliden-methylamin* im 80°-Bad entstand in 15 Min. eine klare gelbe Lösung. Nach 8 Stdn. bei 80° destillierte man überschüss. Azomethin unter 12 Torr ab und erhielt aus dem braunen Harz mit Äthanol/Petroläther 4.57 g (62%) farbloses **11** mit Schmp. 157–158.5°. Die aus Methanol umgelösten Prismen schmolzen bei 158–159°.

$C_{24}H_{22}N_2O_2$ (370.4) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 O 8.64
Gef. C 77.78 H 6.08 N 7.50 O 8.98
Mol.-Gew. 367 (osmometr. in Benzol)

3-[Methyl-benzoyl-amino]-2,3-diphenyl-1-benzyl-azetidion-(4) (**12**): Nach 3stdg. Erwärmen von 2.51 g (10.0 mMol) **1** in 15 ccm *Benzyliden-benzylamin* entfernte man überschüss. Ketophil bei 120° (Bad)/0.0005 Torr und rieb das gelbe Öl mit Äthanol/Petroläther an: 2.10 g (47%) mit Schmp. 152–154°. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Petroläther schmolzen die farblosen Prismen bei 156–157°.

IR (KBr): Lactam-CO Doppelbande 1741, 1753; Benzamido-CO 1632/cm.

$C_{30}H_{26}N_2O_2$ (446.5) Ber. C 80.69 H 5.87 N 6.27 Gef. C 80.59 H 6.02 N 6.69

3-[Methyl-benzoyl-amino]-1,2,3-triphenyl-azetidion-(4) (**13**): 1.26 g (5.0 mMol) **1** und 3.26 g (18 mMol) *Benzyliden-anilin* wurden in 10 ccm absol. Toluol auf 95–100° erhitzt, wobei in 10 Min. eine orangerote, nach 30 Min. eine tiefgelbe Lösung entstand. Nach 2 Stdn. zog man das Toluol unter 12 Torr, das überschüss. *Benzyliden-anilin* bis 100° (Bad)/0.0005 Torr ab. Das gelbe Öl kristallisierte erst nach Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. III, Elution mit Petroläther/Benzol 2:1): 710 mg (33%) farblose Prismen, Schmp. 162.5–163° (Äthanol).

IR (KBr): Lactam-CO 1748, Amid-I 1629, C_6H_5 -Wagging 692, 708, 727, 750/cm.

$C_{29}H_{24}N_2O_2$ (432.5) Ber. C 80.53 H 5.59 N 6.48 Gef. C 80.44 H 5.60 N 6.34

3-[Methyl-benzoyl-amino]-1,2,2,3-tetraphenyl-azetidion-(4) (**14**): 1.26 g (5.0 mMol) **1** und 1.50 g (5.8 mMol) *Benzophenon-anil* kochte man in 20 ccm absol. Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß, engte die orangerote Lösung i. Vak. ein und rieb mit Methanol an: 1.71 g farb-

²⁴ G. Opitz und M. Kleemann, Liebigs Ann. Chem. **665**, 114 (1963).

²⁵ R. H. Hasek und J. C. Martin, J. org. Chemistry **28**, 1468 (1963).

²⁶ L. A. Feiler und R. Huisgen, Chem. Ber. **102**, 3428 (1969).

loses Gemisch aus **14** und Benzophenon-anil. Beim Aufkochen mit 25 ccm Äthanol blieben 560 mg **14** mit Schmp. 166–167.5° ungelöst; nach Erkalten weitere 77 mg, zusammen 25%. Aus Benzol/Äthanol farblose Prismen mit Schmp. 170.5–171°.

IR (KBr): Lactam-CO 1732, Benzamido-carbonyl 1645/cm.

$C_{35}H_{28}N_2O_2$ (508.6) Ber. C 82.65 H 5.55 N 5.51 Gef. C 82.20 H 5.39 N 5.59

3-[Methyl-benzoyl-amino]-4-oxo-1,3-diphenyl-spiro[azetidin-2,9'-fluoren] (**15**): Wie vorstehend setzte man 5.0 mMol **1** mit 1.50 g (5.9 mMol) Fluorenon-anil 3 Stdn. in 20 ccm siedendem Benzol um, wobei sich **1** in 1 Stde. löste. Aus Methanol kristallisierten 1.78 g eines Gemischs des farblosen Adduktes **15** mit dem orangefarbenen Fluorenon-anil. Letzteres ließ sich mit wenig siedendem Cyclohexan herauslösen, wobei 1.42 g (56%) mit Zers.-P. 205–208° zurückblieben; aus Benzol mit Zers.-P. 208.5–209°.

IR (KBr): Lactam-CO 1738, Amid-I 1656/cm.

$C_{35}H_{26}N_2O_2$ (506.6) Ber. C 82.98 H 5.17 N 5.53 Gef. C 83.54 H 5.20 N 5.89

Pyrolysen der Addukte **12**, **13** und **15**: Die Addukte wurden im Mikrokölbchen unter 0.01 Torr 20–40° über den Schmp. erhitzt. Aus dem Destillat wurden die zugrunde liegenden Azomethine isoliert. Dem Destillat der Thermolyse von **13** setzte man Anilin zu, um etwa gebildetes Phenylisocyanat nachzuweisen; es fand sich jedoch kein Diphenylharnstoff. Der dunkle Pyrolyse-Rückstand enthielt kein unverändertes **1**.

Reaktion mit Diisopropyl-carbodiimid

3-[Methyl-benzoyl-amino]-2-isopropylimino-1-isopropyl-3-phenyl-azetidinon-(4) (**17**): Als man die Badtemp. der gerührten Suspension von 2.51 g (10.0 mMol) **1** in 15 ccm des Carbodiimids in 1 Stde. von 83° auf 114° steigerte, bildete sich eine klare gelbe Lösung. Man erhöhte die Temp. in 45 Min. auf 137° und ließ abkühlen. Die nach 20 Stdn. abgeschiedenen farblosen derben Prismen wurden mit Petroläther/Äthanol (5:1) gewaschen: 2.38 g (63%) mit Schmp. 152–156°, nach Umlösen aus Cyclohexan/Äthanol Schmp. 159–160°.

IR (KBr): Lactam-CO 1808, C=N (Amidin) 1687, Amid-I 1637; C_6H_5 -Wagging 697, 722, 745/cm.

$C_{23}H_{27}N_3O_2$ (377.5) Ber. C 73.18 H 7.21 N 11.13 O 8.48

Gef. C 73.11 H 7.39 N 11.09 O 8.77

Mol.-Gew. 391 (osmometr. in Benzol)

Saure Hydrolyse von **17**: a) 1.09 g (2.9 mMol) **17** lösten sich in 15 ccm 2*n* HCl in 30 Min., wobei CO₂-Entwicklung einsetzte, die nach 3 Stdn. mit 50 ccm (69%) abgeschlossen war. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. brachte man mit Kalilauge auf pH 11 und schüttelte die organ. Base in Chloroform ein. Dessen Rückstand, 1.45 g blaßgelbes Öl, wurde in heißem Cyclohexan mit etwas Aluminiumoxid (neutral) behandelt. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. hatten sich 942 mg (93%) blaßgelbe, noch etwas klebrige Kristalle abgeschieden. Nach 2maligem verlustreichem Umkristallisieren schmolzen die farblosen Prismen des α -[Methyl-benzoyl-amino]-phenyllessigsäure-[*N,N'*-diisopropyl-amidins] (**18**) bei 88.5–90°.

IR (KBr): C=O und C=N 1629 mit Schulter bei 1637; NH 3365/cm.

$C_{22}H_{29}N_3O$ (351.5) Ber. C 75.17 H 8.32 N 11.96 O 4.55

Gef. C 75.46 H 8.52 N 12.18 O 4.80

Mol.-Gew. 350 (osmometr. in Benzol)

b) Nach 3stdg. Rückflußkochen von 500 mg (1.3 mMol) **17** in 15 ccm konz. Salzsäure goß man in 60 ccm Wasser ein und zog mit Chloroform aus, aus dem man nahezu quantitat.

Benzoessäure isolierte. Die wäßr. Phase wurde alkalisch gemacht und wiederum mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der organ. Phase destillierten bei 85–90° (Bad)/0.0001 Torr 285 mg (87%) α -Methylamino-phenylelessigsäure-[*N,N'*-diisopropyl-amidin] (**19**) als farbloses Öl, das nach Redestillation analysiert wurde.

IR (Film): NH 3365, C=N (Amidin) 1620/cm mit Schultern.

NMR (CDCl₃): α -CH s τ 5.48, NCH₃ s 7.59, 2 CH(CH₃)₂ m mit Zentrum 6.3 und d 8.87 mit *J* = 5.9 Hz.

C₁₅H₂₅N₃ (247.4) Ber. C 72.82 H 10.19 N 16.99 Gef. C 72.28 H 10.02 N 16.64

2-Isopropylimino-1-isopropyl-3,3-diphenyl-azetidinon-(4) (**16**) wurde zum spektralen Vergleich bereitet. 30 Min. nach Vermischen von *Diphenylketen* mit überschüss. *Diisopropylcarbodiimid* war die gelbe Kettenfarbe verschwunden. Nach Abziehen des Carbodiimid-Überschusses unter 11 Torr rieb man den kristallinen Rückstand mit Petroläther durch und erhielt 90% farbloses Pulver mit Schmp. 106–107°; aus Ligroin (60–80°) umgelöst, Schmp. 110–111°.

IR (KBr): Lactam-CO 1808, C=N 1682/cm.

1-Morpholino-cyclopenten

1-[\alpha-(Methyl-benzoyl-amino)-phenylacetyl]-2-morpholino-cyclopenten-(1) (**22**): Die Suspension von 2.51 g (10.0 mMol) **1** in 3.0 ccm *1-Morpholino-cyclopenten-(1)* (frisch über Kolonne destilliert, Sdp.₁₁ 99.0–99.5°) und 20 ccm absol. Benzol war nach 3 stdg. Rühren bei 20° unverändert. Man erhitze zum Sieden, worauf in 2 Min. orangefarbene Lösung erzielt wurde, die nach 10 Min. hellgelb war. Nach 1 Stde. kühlte man ab und befreite vom Benzol und bis 100° (Bad) i. Hochvak. von überschüss. Enamin. Der gelbe Rückstand kristallisierte aus Methanol beim Aufbewahren im Kühlschrank: 1.61 g blaßgelbe Prismen mit Zers.-P. 153–157°; aus der Mutterlauge gewann man weitere 0.21 g, zusammen 45% **22**. Aus Äthanol/Petroläther farblose Prismen mit Zers.-P. 159–161°.

IR (KBr): C=O 1619 und 1623, C=C (Enamin) 1512/cm st.

NMR (CDCl₃): NCH₃ s τ 7.15, 2 C₆H₅ s 2.57 und 2.67.

C₂₅H₂₈N₂O₃ (404.5) Ber. C 74.23 H 6.98 N 6.93 Gef. C 74.32 H 6.99 N 7.07

Aus der Mutterlauge von **22** entfernte man das Methanol i. Vak. und rieb mit Äthanol/Petroläther an: 550 mg (16%) *N-[\alpha-(Methyl-benzoyl-amino)-phenylacetyl]-morpholin* (**21**); aus Äthanol/Petroläther farblose, bei 165.5–167° schmelzende Prismen.

IR (KBr): C=O 1620, 1652/cm.

C₂₀H₂₂N₂O₃ (338.4) Ber. C 70.98 H 6.55 N 8.28 Gef. C 70.91 H 6.49 N 8.00

Saure Hydrolyse von 22: Die Lösung von 700 mg **22** in je 8 ccm Dioxan und 2*n* HCl trübte sich nach 15 Min.; nach 15 Stdn. hatten sich blaßrote Öltropfen abgeschieden. Man goß in 40 ccm Wasser und zog mit Chloroform aus. Die wäßr. Phase erbrachte mit *Benzoylchlorid* und Natronlauge 315 mg (95%) *N-Benzoyl-morpholin* mit Schmp. 68–71°, identisch mit authent. Präparat. Die Chloroformlösung wurde mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt. Aus dem letzteren isolierte man nach Ansäuern 175 mg (82%) *Benzoessäure*. Die Chloroformlösung hinterließ beim Eindampfen 0.59 g gelbes Öl, das nicht kristallisierte und sich beim Versuch der Hochvak.-Destillation zersetzte.