

Reaktionen des 5,5-Diphenyl-4-hydroxy-1,2,3-triazols

Von

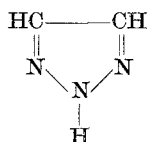
K. Hohenlohe-Oehringen

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Innsbruck

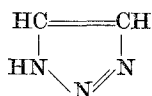
(Eingegangen am 11. August 1958)

Es werden einige Reaktionen des aus aktiven Estern der
 α -Azidodiphenyllessigsäure leicht zugänglichen¹ 5,5-Diphenyl-
4-hydroxy-1,2,3-triazols beschrieben.

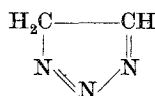
Derivate des 1,2,3-Triazols, denen die tautomere Form (3) des Triazol-
ringes zugrunde liegt, sind unseres Wissens noch nicht beschrieben.



(1)

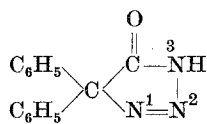


(2)

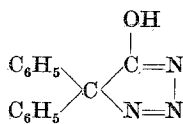


(3)

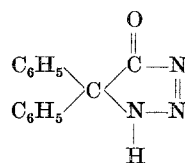
Das 5,5-Diphenyl-4-hydroxy-1,2,3-triazol (I)¹ leitet sich von dieser Form
(3) ab. (I) könnte theoretisch in 3 zueinander tautomeren Formen (a, b, c)
auftreten, denen in alkalischer Lösung das gemeinsame mesomere Anion (d)
zugrunde liegt.



(Ia)

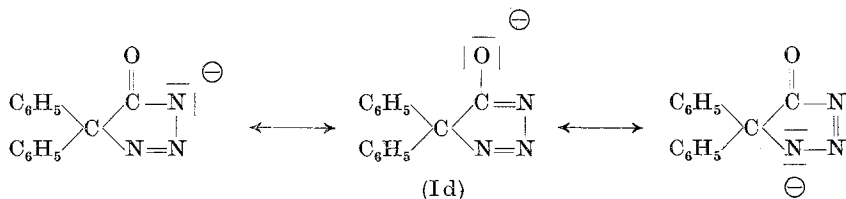


(Ib)



(Ic)

¹ K. Hohenlohe-Oehringen, Mh. Chem. 89, 562 (1958).

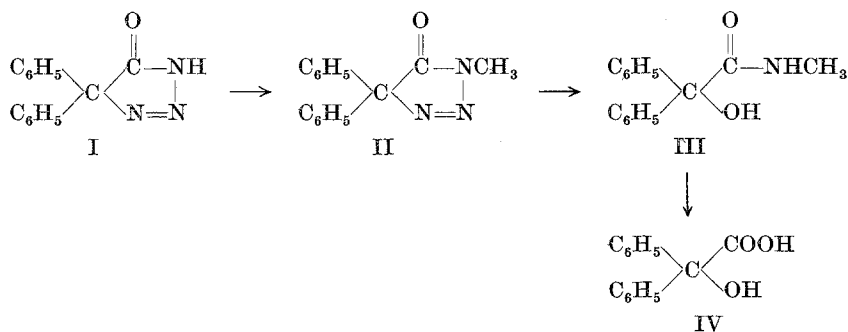


Es wurden bis jetzt nur Derivate gefunden, die sich von der tautomeren Form (a) ableiten. Durch die Mesomeriesperre am C-Atom 5 ist dem Molekül die Möglichkeit einer Stabilisierung durch Ausbildung eines aromatischen π -Elektronensystems genommen. Das Triazol (I) ist deshalb eine ziemlich labile Verbindung, welche äußerst leicht die verschiedensten Reaktionen eingehen kann. Anschließend seien einige dieser Reaktionen näher beschrieben.

Diese lassen sich systematisch einteilen:

1. in Reaktionen, bei denen der Triazolring erhalten bleibt und
2. solche, bei denen die Stickstoffatome 1 und 2 als molekularer Stickstoff abgespalten werden und das Restmolekül sich mit den Reaktanten oder in sich absättigt.

A) *Alkylierung des Hydroxytriazols (I)*. Nur die Alkylierung verläuft nach Schema 1, d. h. unter Erhaltung des Triazolringes. Durch Behandlung des Triazols mit Dimethylsulfat in Alkalilauge wird ein Methylierungsprodukt $C_{15}H_{13}N_3O$ (II) erhalten (Vers. 1). Die Methylgruppe ist an das Stickstoffatom 3 gebunden, denn ein in Dioxan-Salzsäure vorgenommener Abbau (Vers. 2) führte unter N_2 -Abspaltung und Aufnahme von 1 Mol Wasser zu einer neutralen N-hältigen Verbindung $C_{15}H_{15}NO_2$ (III), deren Struktur als Benzilsäure-N-methylamid durch Verseifung zu Benzilsäure (IV) gesichert werden konnte (Vers. 3).



B) *Thermische Zersetzung*. Auf alle anderen untersuchten chemischen und physikalischen Angriffe reagiert das Hydroxytriazol (I) primär unter Abspaltung der Stickstoffatome 1 und 2. Das intermediär entstehende

Rumpfmolekül (V) stabilisiert sich entweder durch Polymerisation oder durch Aufnahme eines Moleküls des Lösungsmittels bzw. des eingesetzten Reaktanten.

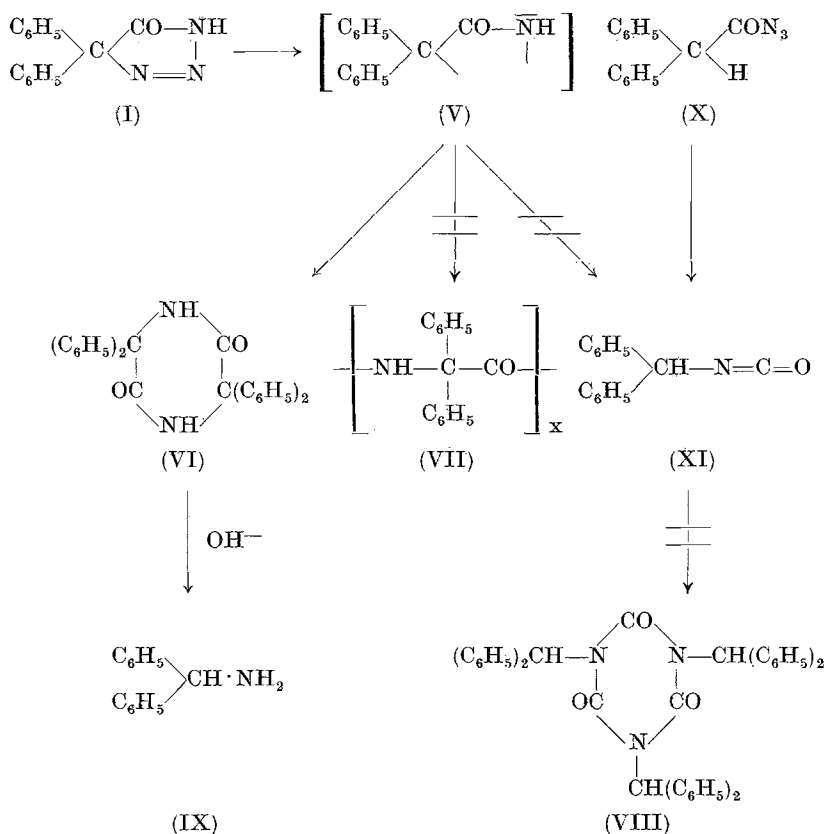
Wird das Triazol (I) in trockenem Zustand langsam erhitzt, dann erfolgt zwischen 60 und 80° rapide N₂-Entwicklung, welche infolge starker positiver Wärmetönung der Reaktion bei eingesetzten Mengen über 20 mg explosionsartig verläuft. Wird die Zersetzung in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Toluol, vorgenommen, welches die frei werdende Reaktionswärme aufzunehmen vermag, dann wird in quantitativer Ausbeute eine praktisch in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung vom Schmp. 300° (u. Zers.) erhalten (Vers. 4). Aus den Analysenwerten ergibt sich, daß es sich um ein Polymeres des durch N₂-Abspaltung aus dem Triazol intermediär entstehenden Rumpfmoleküls C₁₄H₁₁NO (V) handeln müsse. Die Verbindung (C₁₄H₁₁NO)_x läßt sich mit konz. KOH zu Benzhydrylamin (IX) aufspalten (Vers. 5). α -Aminodiphenylelessigsäure wird bei analoger Behandlung mit konz. KOH nicht decarboxyliert. Jedoch wurde bei weiteren Versuchen festgestellt, daß N-acylierte α -Aminodiphenylelessigsäuren durch Behandlung mit Alkalien sehr leicht zu den entsprechenden acylierten Derivaten des Benzhydrylamins decarboxyliert werden können.

Der Abbau zu Benzhydrylamin läßt also noch keinen Schluß zu, welche der möglichen Strukturformeln (VI, VII oder VIII) der Verbindung (C₁₄H₁₁NO)_x zuzuordnen seien. Eine Verbindung der Formel (VIII) könnte durch Umlagerung des Rumpfmoleküls (V) zum Benzhydrylisocyanat (XI) oder einer reaktiven Form desselben entstanden sein, welche sich sofort weiter zum Triazin (VIII) trimerisiert. Eine Synthese des Triazins (VIII) aus Benzhydrylisocyanat (XI) via Diphenylelessigsäureazid (X) ist nicht gelungen, da sich das auf diesem Wege dargestellte Isocyanat nicht polymerisieren ließ (Vers. 6). Durch chemische Reaktionen konnte also keinerlei Hinweis auf die Struktur der Verbindung (C₁₄H₁₁NO)_x erhalten werden.

Glücklicherweise jedoch lieferte das Ultrarotspektrum Daten, welche eine eindeutige Aussage über die Struktur von (C₁₄H₁₁NO)_x zulassen. Herr Dr. H. L. Chopard dit Jean (Hoffmann-La Roche A. G., Basel) hatte die Freundlichkeit, das IR-Spektrum der Verbindung (C₁₄H₁₁NO)_x aufzunehmen und uns folgendes mitzuteilen: „Das in KBr aufgenommene Spektrum zeigt bei 3,00 μ eine starke NH-Bande, bei 3,28 μ die Bande der aromatischen CH-Gruppen, sonst keine andere CH-Bande; bei 5,97 μ eine starke Bande, die sehr wahrscheinlich von einer Amidgruppe herkommt. Da eine NH-Bande vorhanden ist, eine Amid II-Bande bei ca. 6,4 μ aber fehlt, muß auf ein monosubstituiertes, cyclisches Amid geschlossen werden. Eine starke Bande bei 6,83 μ kommt sehr wahrscheinlich von der C,N-Valenzschwingung her. Sie ist in Diketopiperazin und Derivaten

davon regelmäßig am gleichen Ort vorhanden²: Das Spektrum spricht also eindeutig dafür, daß unsere Verbindung die Diketopiperazinstruktur (VI) besitzt.

Formelübersicht I

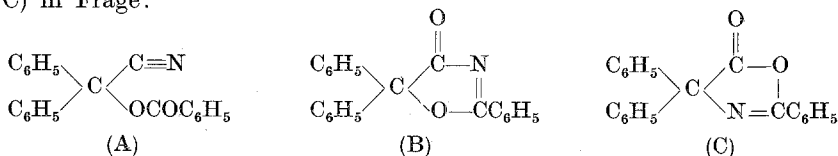


C) *Säurebehandlung.* Mit Säuren reagiert das Triazol (I) unter N₂-Abspaltung, Addition des Säureanions oder Lösungsmittelanions an das Benzylkohlenstoffatom und des Protons an den NH-Rest der ehemaligen Carboxylfunktion. Es entsteht in allen Fällen in guter Ausbeute ein in der α-Stellung durch das Säureanion substituiertes Diphenylelessigsäureamid, wie an der Reaktion des Diphenyltriazols (I) mit Eisessig¹ oder des Methylierungsproduktes (II) mit wäßriger HCl in Dioxan gezeigt wurde (siehe Teil A).

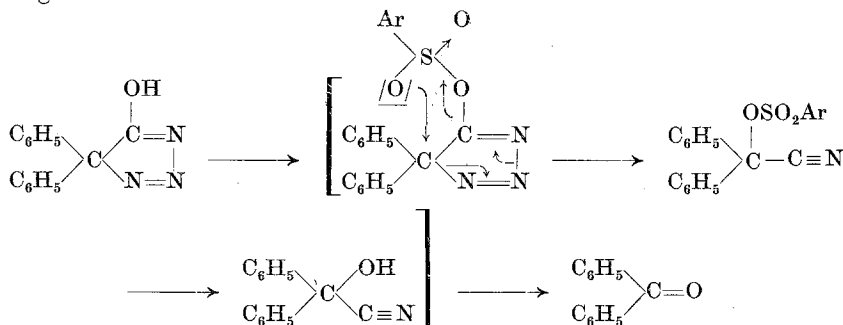
D) *Acylierung.* Auch beim Versuch einer Acylierung des sauren Wasserstoffes des Hydroxytriazols (I) wird der Triazolring unter Abspaltung

² H. Lenormant, Bull. soc. chim. France [5] 15, 33 (1948).

von N_2 zerstört. Das in 50%iger Ausbeute nach *Schotten-Baumann* erhältliche Benzoylierungsprodukt (XII) hat eine aus der Elementaranalyse hervorgehende Bruttoformel $C_{21}H_{15}NO_2$ (Vers. 7). Die Verbindung (XII) enthält also 1 Mol Wasser weniger als das erwartete Benzoat des Benzilsäureamides $C_{21}H_{17}NO_3$. Als Strukturen für die Verbindung (XII) $C_{21}H_{15}NO_2$ kamen aus der Genese praktisch nur folgende drei Verbindungen (A, B, C) in Frage:



Formel (B), die sich später als richtig erwies (s. u. XII), wurde zunächst ausgeschieden, da die bereits beschriebene Verbindung dieser Strukturformel³ nicht ident mit unserer Verbindung (XII) war. Da bei alkalischer Verseifung der Verbindung (XII) in guter Ausbeute Benzilsäureamid (XIII) erhalten wird (Vers. 8), konnte auch Formel (C) außer Betracht gelassen werden. Formel (A) schien überdies auch deshalb wahrscheinlich, da bei einer analogen Acylierung des Triazols (I) mit p-Toluolsulfochlorid unter den Reaktionsprodukten in geringer Ausbeute (3%) auch Benzophenon aufgefunden werden konnte (Vers. 9). Folgende Reaktionsfolge ließe dieses Ergebnis erklärbar erscheinen:



Die Synthese des O-Benzoyl-benzilsäurenitrils (A) aus Bromdiphenylacetonitril (XIV) und Silberbenzoat führte jedoch zu einem Produkt (XV), welches mit (XII) nicht ident war (Vers. 10).

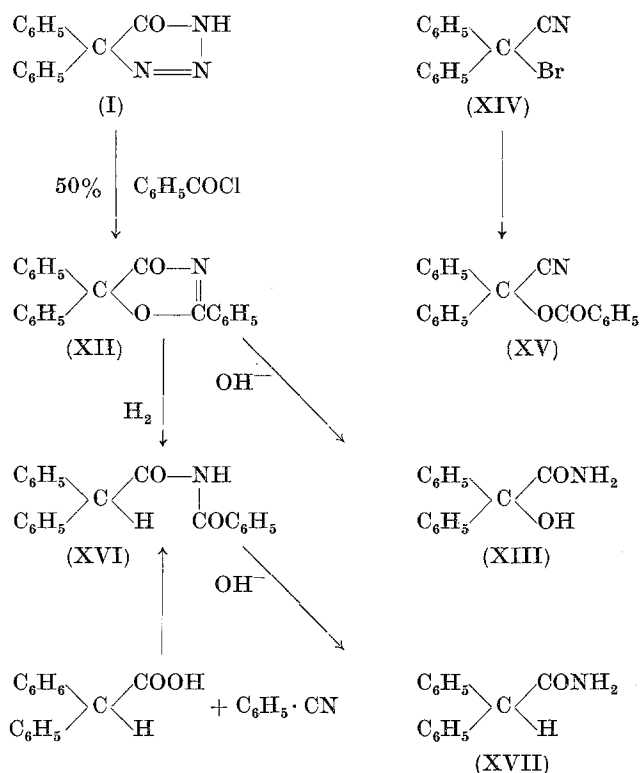
Die Verbindung (XII) läßt sich in Eisessig mit Pd/C bei Zimmertemp. und Normaldruck glatt unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydrieren (Vers. 11). Die in quantitativer Ausbeute erhältliche Verbindung (XVI) $C_{21}H_{17}NO_2$ lieferte bei der Verseifung Diphenylelessigsäureamid (XVII) und Benzoessäure (Vers. 12). Alle diese geschilderten Versuchsergebnisse

³ F. R. Japp und A. Findlay, Proc. Chem. Soc. [London] **15**, 165, 166 (1899); Chem. Zbl. **1899** II, 252.

sind nur bei Annahme der Formel (B) für (XII) erklärbar. Bei der Hydrierung erfolgt unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff Hydrogenolyse zum N-Benzolat des Diphenylelessigsäureamides (XVI). Eine Zweitsynthese dieser Verbindung (XVI) gelang durch Erhitzen von Diphenylelessigsäure und Benzonitril (Methode⁴), wobei (XVI) in geringer Ausbeute neben dem symmetrischen N-Diphenylacetyldiphenylelessigsäureamid (XVIII) und Ausgangsmaterial erhalten wurde (Vers. 13).

Bei der von anderen Autoren³ erhaltenen Verbindung $C_{21}H_{15}NO_2$ kann somit die dort³ angegebene Struktur (B) nicht zutreffen und ist zu streichen.

Formelübersicht II



Der Firma Hoffmann-La Roche A. G., Basel bzw. Wien, sei für ihr förderndes Interesse auch an dieser Stelle herzlichst gedankt, ebenso danke ich Herrn Dr. *H. L. Chopard dit Jean* für Aufnahme und Diskussion eines IR-Spektrums sowie Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* für viele anregende Diskussionen.

⁴ *Houben-Weyl*, Meth. Org. Chem. 8, 709 (1952).

Experimenteller Teil

Vers. 1: *3-Methyl-5,5-diphenyl-4-hydroxy-1,2,3-triazol (II)*: 2,5 g Hydroxydiphenyltriazol wurden in 50 ml wäßr. 1 n Kalilauge gelöst; 2 ml Dimethylsulfat wurden zugegeben und die Reaktionsmischung heftig geschüttelt. Gelegentlich wurde unter der Wasserleitung gekühlt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. Schüttelns wurden weitere 2 ml Dimethylsulfat und 20 ml 1 n Kalilauge zugegeben und solange geschüttelt, bis alles Dimethylsulfat verbraucht war. Die ausgeschiedene Methylverbindung wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. 2,3 g farblose Würfel vom Schmp. 139–142° (u. Gasentwicklung). Die Verbindung ist in Alkohol und Äther mittelgut, in Benzol leicht löslich. Löst sich weder in Säuren noch Ätzalkalien und ist selbst in mineralsauren Lösungen relativ stabil. Beim Erhitzen der Verbindung in Eisessiglösung am Wasserbad tritt keine Zersetzung ein. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert.

$C_{15}H_{13}N_3O$ (251,28). Ber. N 16,72. Gef. N 16,80.

Vers. 2: *Benzilsäure-N-methylamid (III)*: Das Hydroxymethyltriazol (II) (1,5 g) wurde in 20 ml Dioxan gelöst, 6 ml HCl (1:1) zugegeben und die Reaktionsmischung 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Das Dioxan wurde im Vak. entfernt, durch Wasserzugabe das Benzilsäuremethylamid gefällt, welches nach Filtration aus Dioxan-Wasser umkristallisiert wurde. 1,3 g, Schmp. 150°. Zur Analyse wurde aus Dioxan-Wasser umkristallisiert.

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241,28). Ber. N 5,81. Gef. N 5,90.

Vers. 3: *Benzilsäure (IV) aus dem Methylamid (III)*: Das Methylamid (0,6 g) wurde in 3 ml Eisessig gelöst, 3 ml Schwefelsäure (1:1) zugegeben und 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Das nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser gefällte Hydrolysenprodukt wurde mit Soda-Lösung digeriert. Das unlösliche Ausgangsmaterial wurde abfiltriert und durch Ansäuern des Filtrates 0,38 g Benzilsäure (IV) vom Schmp. 147° gewonnen. Ein Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat lag bei 147°.

Vers. 4: *Tetraphenyldiketopiperazin (VI)*: Das Diphenyltriazol (I) (1,2 g) wurde in 30 ml wasserfreiem Toluol gelöst und am Wasserbad langsam auf 100° erhitzt. Ab 60° setzte langsam N_2 -Entwicklung ein. Die Lösung trübte sich durch Ausscheidung des amorphen Diketopiperazins (VI), welches in Toluol nahezu unlöslich ist. Nach 1stdg. Erhitzen am Wasserbad wurde abgebrochen, filtriert und mit Äther gewaschen. 0,95 g farbloses amorphes Produkt wurden erhalten, welches bei 300° (u. Zers.) schmilzt. Eine zur Analyse verwendete Probe wurde durch Zersetzung analysenreinen Ausgangsmaterials gewonnen. Das ausgefallene Diketopiperazin wurde nach Filtration gründlich mit Äther gewaschen.

$C_{28}H_{22}N_2O_2$ (418,50). Ber. C 80,36, H 5,30, N 6,69.
Gef. C 80,46, H 5,31, N 6,54.

Es wurde kein Lösungsmittel gefunden, in welchem die Verbindung mehr als in Spuren löslich ist. Säuren und Ätzalkalien bleiben bei kurzer Behandlung ohne Einwirkung.

Vers. 5: *a) Benzhydrylamin (IX) aus (VI)*: 1 g (VI) wurden in einem Durankolben mit 2 g Ätzkali in 1,5 g Wasser auf dem Ölbad bei 180° Badtemp. 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die inhomogene Mischung wurde während dieser Zeit öfters mit dem Glasstab umgerührt. Die abgekühlte Reak-

tionsmischung wurde nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, die Ätherphase mit $n/2$ HCl durchgeschüttelt und aus der abgetrennten HCl-Lösung durch Zugabe von Sodalösung die basischen Bestandteile in Freiheit gesetzt. Diese wurden mit Äther extrahiert und der ölige Rückstand des Ätherextraktes (0,55 g) mit Essigsäureanhydrid 15 Min. am Wasserbad behandelt. Der im Vak. hergestellte Eindampfrückstand der Acylierung, welcher in Nadeln durchkristallisierte, wurde aus Äther umkristallisiert. 0,45 g farblose Nadeln vom Schmp. 148° . Eine Mischprobe mit dem nach beschriebenen Methoden dargestellten Benzhydrylaminacetat lag bei 148° .

b) *Alkalische Behandlung der α -Aminodiphenylelessigsäure*: 0,5 g Aminodiphenylelessigsäure wurden in gleicher Weise wie das Diketopiperazin unter a) mit konz. KOH behandelt. Die in Wasser aufgelöste Hydrolysemischung gab nach Ansäuern mit Essigsäure 0,45 g der bei 245 — 246° schmelzenden Ausgangssubstanz zurück.

Vers. 6: *Benzhydrylisocyanat (XI)*: Diphenylelessigsäurechlorid wurde in Aceton gelöst, unter Eiskühlung und Rühren wäßrige Natriumazidlösung zutropfen gelassen, und 2 Stdn. bei 0° gerührt. Das in Äther aufgenommene organische Reaktionsprodukt wurde nochmals mit eiskaltem Wasser gewaschen, die getrocknete Ätherlösung im Vak. eingedampft und der Rückstand aus Petroläther bei -20° zur Kristallisation gebracht. Das Diphenylelessigsäureazid kristallisiert in farblosen Prismen vom Schmp. 25° und zersetzt sich rapid bei 40 — 50° . Durch Erhitzen des Azids in Benzol wurde das Isocyanat als farbloses Öl gewonnen. Dieses gab in Aceton-Wasser den symmetrischen Harnstoff (Schmp. 276°) und mit Anilin in Benzol den Benzhydrylphenylharnstoff, welcher in Nadeln vom Schmp. 215° kristallisierte. Folgende Polymerisationsversuche des Benzylhydrylisocyanates verliefen ergebnislos: Erhitzen in Substanz auf 250° , Erhitzen mit katalyt. Mengen NaOCOCH_3 , KOH, tertiären Aminen und H_2SO_4 .

Vers. 7: *2,5,5-Triphenyloxazolone-(4) (XII)*: Das Triazol (I) (7 g) wurde in 50 ml Sodalösung gelöst, Benzoylchlorid (7 g) zugegeben und der Kolben, welcher wegen des bei der Reaktion frei werdenden N_2 und CO_2 mit durchlochem Stopfen und Kapillare versehen war, durch 5 Stdn. geschüttelt. Das Reaktionsprodukt (XII) wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. 3,5 g farblose, bei 169° schmelzende Prismen wurden erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol mittelgut, in Äther schwer löslich. Löst sich nicht in Ätzalkalien und Mineralsäuren. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (313,35). Ber. C 80,49, H 4,83, N 4,47.

Gef. C 80,47, H 4,86, N 4,43.

Vers. 8: *Benzilsäureamid (XIII) aus Verbindung (XII)*: 0,5 g (XII) wurde in methanol. Kalilauge (2 g KOH, 25 ml Methanol, 5 ml Wasser) $2\frac{1}{2}$ Stdn. am Wasserbad erhitzt. Das Methanol wurde im Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und mit Essigsäure auf pH 8 neutralisiert. Das ausgefallene Benzilsäureamid (XIII) wurde abfiltriert und aus verd. Alkohol umkristallisiert. 0,3 g vom Schmp. 155° . Eine Mischprobe mit auf anderem Wege dargestellten Benzilsäureamid lag bei 155° .

Vers. 9: *Hydroxytriazol (I) und p-Toluolsulfochlorid*: Das Hydroxytriazol (I) (1,3 g) wurde in sodaalkalischer Lösung mit 1 g fein gepulvertem p-Toluolsulfochlorid 2 Stdn. geschüttelt. Die Sodalösung wurde abdekantiert und das schmierig ausgefallene Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und ge-

trocknet. Durch Extrahieren der getrockneten Substanz mit Petroläther wurden die petrolätherlöslichen Bestandteile herausgeholt. Diese wurden in 0,1 n methanolischer Kalilauge gelöst und über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen. Der im Vak. hergestellte alkalische Eindampfrückstand wurde mit Wasser versetzt und die in Lauge unlöslichen Bestandteile in Äther aufgenommen. Der Rückstand des Ätherextraktes wurde mit Dinitrophenylhydrazin in alkoholisch-phosphorsaure Lösung versetzt und kurze Zeit erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung schied sich ein orangeroter, feinkristalliner Niederschlag aus, 60 mg vom Schmp. 238°. Eine Mischprobe mit Benzophenondinitrophenylhydrazon zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Vers. 10: *Benzoylbenzilsäurenitril* (XV): 0,8 g Bromdiphenylacetonitril (XIV) wurden in 80 ml absol. Äther gelöst. Nach Zugabe von 1 g Silberbenzoat wurde 4 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt. Es wurde filtriert, der Äther auf die Hälfte des Volumens eingedampft und der Rückstand der Kristallisation bei 0° überlassen. 0,7 g rautenförmige farblose Kristalle vom Schmp. 138,5° schieden sich ab. Zur Analyse wurde aus Äther umkristallisiert.

$C_{21}H_{15}NO_2$ (313,35). Ber. C 80,49, H 4,83. Gef. C 80,07, H 4,71.

Vers. 11: *N-Benzoyldiphenylelessigsäureamid* (XVI) aus 2,5,5-Triphenyl-oxazol-4) (XII): 0,5 g der Verbindung (XII) (Vers. 7) wurden in 50 ml Eisessig gelöst und mit Pd/C als Katalysator in der Schüttelapparatur hydriert. Innerhalb 4 Stdn. erfolgte eine Wasserstoffaufnahme von 46 ml. Nach Filtration wurde der Eisessig im Vak. entfernt und der Rückstand aus Äther kristallisiert. 0,45 g farbloser Nadeln vom Schmp. 166° wurden erhalten. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{21}H_{17}NO_2$ (315,35). Ber. C 79,98, H 5,43. Gef. C 80,06, H 5,59.

Vers. 12: *Diphenylelessigsäureamid* (XVII) aus (XVI): a) 0,25 g (XVI) wurde in n/2 methanol. Kalilauge 1 Stde. rückflußerhitzt. Schließlich wurde der Alkohol im Vak. abgezogen. Aus dem mit Wasser versetzten Rückstand schieden sich 0,15 g farblose Nadeln vom Schmp. 169° ab.

b) Die Verbindung vom Schmp. 169° wurde durch Behandlung mit Lauge in eine Säure vom Schmp. 148° übergeführt, welche durch eine Mischprobe als Diphenylelessigsäure identifiziert wurde.

c) Diphenylelessigsäureamid wurde durch Einleiten von NH_3 -Gas in Äther aus dem Chlorid dargestellt. Ein Mischschmelzpunkt mit der Verbindung vom Schmp. 169° aus a) ließ keine Depression erkennen.

Vers. 13: *N-Diphenylacetyl-diphenylelessigsäureamid* (XVIII) und *N-Benzoyldiphenylelessigsäureamid* (XVI) aus *Diphenylelessigsäure* und *Benzonitril*: 10 g Diphenylelessigsäure und 5 g Benzonitril wurden vermisch und am Ölbad 5 Stdn. bei 230° Badtemp. erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde zwischen Äther und SodaaLösung verteilt. Der Rückstand der ätherischen Phase wurde in viel Alkohol aufgenommen und der Kristallisation bei Zimmertemp. überlassen. 1,5 g farbloser Nadeln (XVIII) vom Schmp. 197° wurden erhalten. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{28}H_{23}NO_2$ (405,47). Ber. C 82,94, H 5,72. Gef. C 82,81, H 6,06.

Die Mutterlauge des alkohol. Filtrates wurde im Vak. auf die Hälfte des Vol. eingedampft und dann bei -20° kristallisiert. Durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Alkohol wurden 0,33 g reines *N-Benzoyldiphenylelessigsäureamid* (XVI) vom Schmp. 166° erhalten. Eine Mischprobe mit dem aus Versuch 11 erhaltenen Produkt vom Schmp. 166° zeigte keine Depression.