

Walter Ried und Ralf Conte¹⁾

Synthese und Reaktionen des 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5H-dibenzo[*a.c*]cycloheptens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main
(Eingegangen am 7. Dezember 1970)

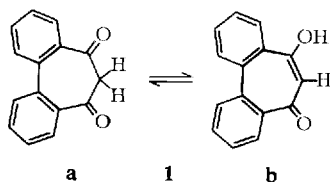
Das Dibenzo- β -tropolon **1** wird synthetisiert und seine Reaktivität untersucht. Die Derivate und die physikalischen Daten beweisen seine Struktur. Daher kann das von *Lucien* und *Taurins*²⁾ beschriebene Produkt nicht **1** sein. — Aus **1** wurden einige N-Heterocyklen synthetisiert.

Synthesis and Reactions of 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5H-dibenzo[*a.c*]cycloheptene

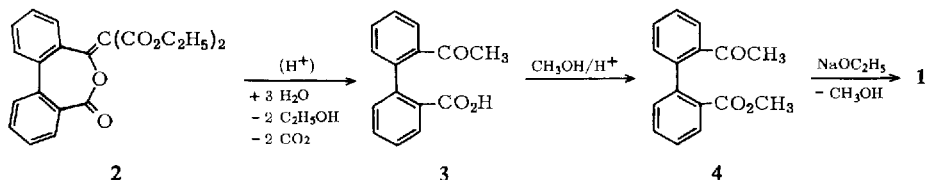
Dibenzo- β -tropolone **1** was synthesized and its reactivity examined. Its structure was established by its physical properties and some derivatives. Thus the product described by *Lucien* and *Taurins*²⁾ cannot be compound **1**. — **1** was used for the synthesis of several N-heterocycles.

Synthese

Versuche, das 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5H-dibenzo[*a.c*]cyclohepten (**1**) nach *Lucien* und *Taurins*²⁾ zu synthetisieren, führten zu keinem einheitlichen Produkt.



Es wurde daher eine unabhängige Synthese ausgearbeitet.



Präparativ einfacher werden die von *Lucien* und *Taurins*²⁾ beschriebenen Verbindungen **2** und **3** dargestellt. Die Schmelzpunkte stimmen überein. Mit Methanol wird **3** zu **4** verestert und **4** durch Claisen-Kondensation zu **1** cyclisiert, dessen Struk-

¹⁾ Teil der Diplomarbeit und der geplanten Dissertation *R. Conte*, Univ. Frankfurt a. M. 1970.

²⁾ *H. W. Lucien* und *A. Taurins*, *Canad. J. Chem.* **30**, 208 (1952).

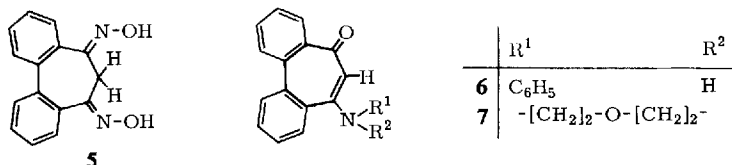
tur durch Analyse, Molekulargewicht, IR-, NMR- und Massen-Spektren gesichert ist. Daher kann das von *Lucien* und *Taurins* beschriebene Produkt, das von dem von uns gefundenen verschieden ist, nicht **1** sein.

Die tautomeren Formen **1a** und **1b** liegen in $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$ im Verhältnis 1 : 5 vor, wie aus dem NMR-Spektrum hervorgeht. Bei δ 8.2–7.2 liegt das Multiplett der aromatischen Protonen, bei 6.3 das Singulett der olefinischen Protonen, und bei 4.15 das Singulett der Methylenprotonen (Integration 48 : 5 : 2). Das Proton der Hydroxygruppe wird durch anwesendes Wasser ausgetauscht. Das Verhältnis von **1a** : **1b** ist in Deuteroacetone 5 : 4. Die Absorptionen erfolgen bei δ 8.2–7.3, bei 6.25 und bei 4.2 (Integration 72 : 4 : 10). Die Carbonylabsorption im IR liegt unterhalb 1600/cm; die Hydroxygruppe bewirkt einen „Chelattopf“ von 3100–2500/cm³.

Die Reaktivität von **1** ergibt sich aus den beiden tautomeren Formen **1a** und **1b**. **1a** stellt ein 1.3-Diketon, **1b** ein β -Tropolon⁴⁻⁷⁾ dar.

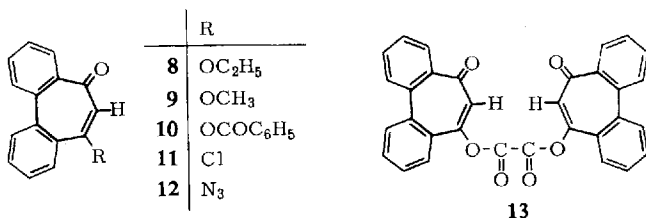
Derivate der 1.3-Dicarbonyl-Struktur (1a)

Gegenüber Hydroxylamin und Aminen verhält sich **1** wie ein 1.3-Diketon. Unter den üblichen Bedingungen entstehen das Dioxim **5** und die Enamine **6** und **7**.



Derivate der Dibenzo-cycloheptatrienolon-Struktur (1b)

Mit Diäthylsulfat in Äthanol/Äthylat entsteht aus **1** nur das *O*-alkylierte Produkt, der Tropolonäther **8**. Unter gleichen Bedingungen werden normale 1.3-Diketone *C*-alkyliert.



Weiter konnte die Hydroxygruppe zu **10** und **13** verestert werden. Durch Behandeln mit Oxalylchlorid entsteht aus **1b** das 5-Chlor-tropon **11**, das eine ähnliche Reaktivität wie organische Säurechloride hat. Es reagiert mit Äthanol zu **8**, mit Methanol zu **9**, mit Morpholin zu **7** und mit Natriumazid zu **12**.

³⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 112–114, 121, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

⁴⁾ R. Johns, A. Johnson und M. Tišler, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4605.

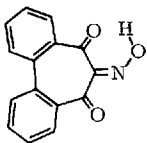
⁵⁾ A. Johnson und M. Tišler, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1841.

⁶⁾ S. Ebine, M. Hoshino und K. Takahaschi, Bull. chem. Soc. Japan **41**, 2942 (1968); **41**, 2948 (1968).

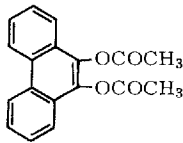
⁷⁾ B. Aleksiev und M. Miošev, Chem. Ber. **100**, 701 (1967).

Elektrophile Substitution

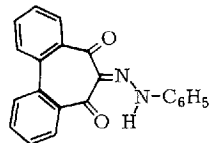
1 ist in 6-Stellung leicht elektrophil zu substituieren. Mit salpetriger Säure erhält man **14**. Versuche, **14** mit Zink in Eisessig/Acetanhydrid zu reduzieren, führten zu dem ringverengten Produkt **15**⁸⁾. Die Kupplung von **1** mit Benzol-diazoniumchlorid ergab das Hydrazon **16**. Durch Diazogruppen-Übertragung⁹⁾ konnte die Diazoverbindung **17** dargestellt werden. Mit Brom reagiert **1** schon bei Raumtemperatur zur Dibromverbindung **18**, eine Reaktion, die bei anderen β -Tropolonen⁴⁻⁶⁾ erst bei erhöhter Temperatur erfolgt. Es gelang nicht, **18** zum Triketon zu verseifen. Im basischen Medium entstand praktisch quantitativ Phenanthrenchinon. Verdünnte Säuren ließen **18** unverändert. Beim Kochen in Benzol oder Brombenzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde **18** zu **1** debromiert^{6,10)}. Als Bromierungsprodukt wurde in Brombenzol *p*-Dibrombenzol isoliert.



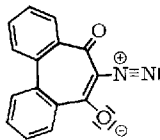
14



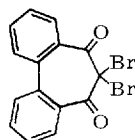
15



16



17



18

N-Heterocyclen

1 war die Grundlage zur Synthese einiger tropono-kondensierter N-Heterocyclen. Das Tropono-pyrrol **19** erhält man durch Kondensation mit Benzoin und Ammoniumacetat in Eisessig¹¹⁾. Die Struktur steht im Einklang mit Analyse und spektralen Daten.

Ferner wurde das Tropono-pyrazol **22** synthetisiert. Das Enamin **7** reagierte mit Benzoylchlorid zu dem benzoylierten Enamin **20**, das zu **21** verseift wurde. Mit Hydrazin erfolgte der Ringschluß zu **22**.

Diazogruppen-Übertragung¹²⁾ auf das Enamin **6** führt zu dem Tropono-triazol **23**. Mit Perchlorsäure bildet **23** vermutlich das Perchlorat **24**, bei dem der Triazolring erhalten bleibt, denn im IR-Spektrum tritt keine Diazobande auf. Nach Untersuchungen von *Regitz*¹²⁾ am Indeno-triazol wäre eine ringoffene Diazonium-Struktur zu erwarten.

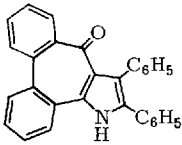
⁸⁾ C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **167**, 387 (1873).

⁹⁾ M. Regitz, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 733 (1967).

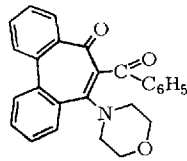
¹⁰⁾ B. I. Stepanov und V. F. Traven, Ž. org. Chim. **5**, 387 (1969), C. A. **70**, 105613a (1969).

¹¹⁾ B. S. Tanascejčuk, S. L. Vlasova, A. A. Sunin und V. E. Gavrilov, Ž. org. Chim. **5**, 144 (1969), C. A. **70**, 87433k (1969).

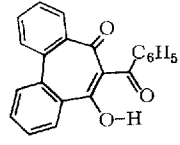
¹²⁾ M. Regitz und H. Schwall, Liebigs Ann. Chem. **728**, 99 (1969).



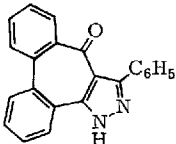
19



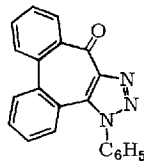
20



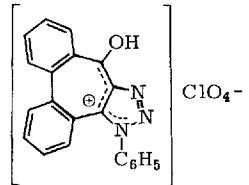
21



22



23



24

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie den *Farbwerken Hoechst AG* für die Unterstützung dieser Arbeit. *R. Conte* dankt der *Hermann-Schlösser-Stiftung* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

*7-Oxo-5-[bis-äthoxycarbonyl-methylen]-5,7-dihydro-dibenz[*c,e*]oxepin (2)*²⁾: 67 g (0.3 Mol) *Diphensäureanhydrid*, 120 g *Malonsäure-diäthylester* und 160 ccm Triäthylamin in 400 ccm Acetanhydrid werden 7–8 Stdn. auf 120° erwärmt. Die Reaktionsmischung wird auf 4 l Wasser gegeben und über Nacht gerührt. Das rohe **2** wird abfiltriert und mit kaltem 80proz. Äthanol farblos gewaschen. Es ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausb. 71 g (65%) (aus Äthanol); Schmp. 94° (Lit.²⁾: 95°).

IR (KBr): C=O (Enollacton) 1760; C=O (Ester) 1730–1720/cm.

C₂₁H₁₈O₆ (366.4) Ber. C 68.85 H 4.93 Gef. C 68.74 H 4.91

*2'-Acetyl-biphenyl-carbonsäure-(2) (3)*²⁾: 70 g (0.19 Mol) **2** werden in 400 ccm 95proz. *Ameisensäure* 32 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit 3.6 l Wasser wird über Nacht stehengelassen. Es scheiden sich 39 g (0.16 Mol; 65%) **3** ab, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist. Farblose Nadeln (aus Benzol/Cyclohexan). Schmp. 120–121° (Lit.²⁾: 121–122°).

IR (KBr): –O–H (chelatisiert) 3100–2500; C=O 1690–1670/cm.

NMR (CDCl₃): δ 2.18 (s, CH₃CO–); 7.0–8.2 (m, 8 arom. H); 11.5 (s, –CO₂H).

C₁₅H₁₂O₃ (240.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.55 H 5.10

2'-Acetyl-biphenyl-carbonsäure-(2)-methylester (4): 38.5 g (0.16 Mol) **3** werden in 400 ccm *Methanol*/konz. Schwefelsäure (10:1) 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man die Reaktionsmischung auf Eis, läßt stehen, filtriert ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Farblose Nadeln. Ausb. 33 g (81%); Schmp. 76°.

IR (KBr): C=O 1710, 1680/cm.

C₁₆H₁₄O₃ (254.3) Ber. C 75.57 H 5.55 Gef. C 75.58 H 5.57

*5,7-Dioxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (1)*: 32 g (0.125 Mol) **4** werden in 700 ccm absol. Äthanol mit 10 g *Natriumäthylat* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete

Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen und angesäuert. Nach einigen Stdn. scheiden sich 24 g (0.11 Mol; 85%) **1** in feinen, fast farblosen Nadeln ab. Hellgelbe Kristalle (aus Äthanol). Schmp. 170–171°.

MS: *m/e* M⁺ 222.0676 (39%), 180 (100%), 165 (21%), 152 (16%), 106 (30%), 69 (13%).
C₁₅H₁₀O₂ (222.2) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 81.01 H 4.75

5,7-Dioximino-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**5**): Farblose Kristalle (aus Methanol). Schmp. 222–225°.

IR (KBr): –O–H 3230/cm (breit).

C₁₅H₁₂N₂O₂ (252.3) Ber. C 71.41 H 4.80 N 11.11 Gef. C 71.44 H 4.89 N 10.88

7-Anilino-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**6**): Gelbe Kristalle (aus Benzol/Cyclohexan). Schmp. 208–209°.

IR (KBr): N–H 3400, 3260; C=O 1610/cm.

C₂₁H₁₅NO (297.3) Ber. C 84.82 H 5.09 N 4.71 Gef. C 84.77 H 5.10 N 4.68

7-Morpholino-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**7**): Gelbe Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 153–154°.

IR (KBr): C=O 1630/cm.

C₁₉H₁₇NO₂ (291.3) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 77.97 H 5.92 N 4.99

Kurzes Erhitzen von **11** in *Morpholin* ergibt ebenfalls **7**.

7-Äthoxy-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**8**): Zu der Lösung von 450 mg **1** und 100 mg *Natriumäthylat* in 15 ccm absol. Äthanol werden in der Siedehitze 0.5 ccm *Diäthylsulfat* langsam zugegeben. Nach 1 Stde. unter Rückfluß und Erkalten werden mit Eiswasser 500 mg (98%) **8** ausgefällt. Feine hellgelbe Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 134–135°.

IR (KBr): C=O 1650/cm.

NMR (Deuteroacetone): δ 1.45 (t, –CH₃); 4.1 (q, O–CH₂–); 6.1 (s, =CH–); 7.3–8.2 (m, 8 arom. H).

C₁₇H₁₄O₂ (250.3) Ber. C 81.58 H 4.64 Gef. C 81.48 H 5.28

8 erhält man auch, indem man **11** 1 Stde. in Äthanol kocht.

7-Benzoyloxy-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**10**): **1** reagiert nach Schotten-Baumann mit *Natronlauge* zu **10**. Farblose Blättchen (aus Methanol/Wasser). Schmp. 108–110°.

IR (KBr): C=O (Ester) 1740; C=O (Tropon) 1660/cm.

C₂₂H₁₄O₃ (326.3) Ber. C 80.97 H 4.32 Gef. C 80.98 H 4.29

1,2-Bis-[5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cycloheptenyl-(7-oxo)]-äthandion (**13**): 2.0 g **1**, in 30 ccm Benzol suspendiert, werden mit 2 ccm *Oxalylchlorid* 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Feine farblose Nadeln (aus Dioxan). Ausb. 1.3 g (58%). Zers.-P. 255°.

IR (KBr): C=O (Ester) 1760, C=O (Tropon) 1660/cm.

C₃₂H₁₈O₆ (498.5) Ber. C 77.10 H 3.64 Gef. C 77.14 H 3.62

7-Chlor-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**11**): 2.0 g **1** werden in 10 ccm *Oxalylchlorid* 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird die erkaltete Reaktionsmischung unter heftigem Rühren auf Eiswasser gegeben, das Rohprodukt abfiltriert und aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (60%). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 134–135°.

IR (KBr): C=O 1645/cm.

NMR (CDCl₃): δ 6.95 (s, =CH–); 7.2–8.25 (m, 8 arom. H).

C₁₅H₉ClO (240.7) Ber. C 74.85 H 3.77 Cl 14.73 Gef. C 74.71 H 3.75 Cl 14.54

7-Methoxy-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**9**): 0.5 g **11** werden 6 Stdn. in 10 ccm *Methanol* gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren 0.4 g (80%) **9** in feinen, gelbstichigen Nadeln aus. Schmp. 104–105°.

IR (KBr): C=O 1640/cm.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.60 H 5.25

7-Azido-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**12**): Man läßt 0.3 g **11** in wäbr. Äthanol mit 0.1 g *Natriumazid* 2 Tage bei Raumtemp. reagieren. Mit Wasser werden 0.23 g (74%) **12** ausgefällt. Feine farblose Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 91–92°.

IR (KBr): Azid 2140; C–O 1660/cm.

$C_{15}H_9N_3O$ (247.3) Ber. C 72.86 H 3.67 N 17.00 Gef. C 73.07 H 3.61 N 16.95

5,7-Dioxo-6-oximino-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**14**): Gelbe Blättchen (aus Äthanol). Schmp. 163–165°.

IR (KBr): –O–H 3250 (breit); C=O 1710, 1680/cm.

$C_{15}H_9NO_3$ (251.3) Ber. C 71.71 H 3.61 N 5.57 Gef. C 71.81 H 3.81 N 5.38

14 zeigt eine grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Seine alkalische Lösung ist violett gefärbt.

9,10-Diacetoxy-phenanthren (**15**): Zur Lösung von 2 g **14** in 50 ccm *Eisessig*/*Acetanhydrid* (1:1) wird in der Siedehitze langsam *Zinkstaub* gegeben. Das Filtrat der Reaktionsmischung wird mit Wasser versetzt und die Fällung aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (11%). Schmp. und IR-Spektrum stimmen mit dem authent. Produkt⁸⁾ überein.

5,7-Dioxo-6-phenylhydrazono-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**16**): Gelbe Kristalle (aus Benzol). Schmp. 146–147°.

IR (KBr): C=O 1670/cm.

$C_{21}H_{14}N_2O_2$ (326.3) Ber. C 77.28 H 4.32 N 8.58 Gef. C 77.13 H 4.37 N 8.62

5,7-Dioxo-6-diazo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**17**): Man löst 2.5 g (11 mMol) **1** in 20 ccm Äthanol und 2 g Triäthylamin, versetzt bei 0° mit 2.6 g *p-Tosylazid* und rührt noch 2–3 Stdn. Dabei fallen 2.5 g (10 mMol, 90%) **17** mikrokristallin an. Lange farblose Nadeln (aus Äthanol). Zers.-P. 100–110°.

IR (KBr): $-\overset{+}{N} \equiv N$ 2150; C=O 1620/cm.

$C_{15}H_8N_2O_2$ (248.2) Ber. C 72.58 H 3.23 N 11.29 Gef. C 72.52 H 3.33 N 11.62

6,6-Dibrom-5,7-dioxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**18**): Zu 1.1 g (5 mMol) **1** in Eisessig wird bei Raumtemp. *Brom* im Überschuß gegeben. Nach 30 Min. versetzt man mit Wasser und filtriert ab. Ausb. 1.9 g (98%). Farblose Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 135–136°.

IR (KBr): C=O 1690/cm.

$C_{15}H_8Br_2O_2$ (390.1) Ber. C 47.40 H 2.12 Br 42.05 Gef. C 47.75 H 2.34 Br 41.64

8-Oxo-6,7-diphenyl-5,8-dihydro-dibenzo[3,4:5,6]cyclohepta[2,1-b]pyrrol (**19**): 900 mg (4 mMol) **1**, 870 mg (4 mMol) *Benzoin* und 900 mg *Ammoniumacetat* werden in 80 ccm *Eisessig* 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Versetzen mit Wasser wird **19** ausgefällt. Ausb. 1.2 g (75%). Feine gelbe Nadeln (aus Methanol). Schmp. 290–291°.

IR (KBr): N–H 3260; C=O 1620/cm.

NMR (CDCl₃/DMSO-d₆): δ 6.8–8.1 (m, 18 arom. H); 11.7 (s, N–H).

$C_{29}H_{19}NO$ (397.5) Ber. C 87.63 H 4.82 N 3.52 Gef. C 87.34 H 4.77 N 3.50

7-Morpholino-5-oxo-6-benzoyl-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**20**): 2.9 g (10 mMol) **7** in 50 ccm absol. Benzol und 4 ccm absol. Triäthylamin werden mit 5 ccm *Benzoylchlorid*

versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Gemeinsam mit Triäthylammoniumchlorid fällt **20** langsam aus. Es wird abfiltriert, zunächst mit Benzol, dann mit viel Wasser gründlich gewaschen. Ausb. 3.2 g (85%). Gelbe Kristalle (aus Aceton). Zers.-P. 245–247°.

IR (KBr): C=O 1630, 1620/cm.

NMR (CDCl₃/DMSO-d₆): δ 3.54 (s, 8H, Morpholin); 7.1–7.7 (m, 13 arom. H).

C₂₆H₂₁NO₃ (395.5) Ber. C 78.97 H 5.35 N 3.54 Gef. C 78.91 H 5.55 N 3.58

*7-Hydroxy-5-oxo-6-benzoyl-5H-dibenzo[*a.c*]cyclohepten (21)*: 3 g (8 mMol) **20** werden in 100 ccm Eisessig/verd. *Schwefelsäure* (1:4) gelöst und 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Langsam scheiden sich 1.85 g (5.7 mMol, 71%) **21** in langen farblosen Nadeln ab. Schmp. 117.5° (Äthanol).

IR (KBr): C=O 1670, 1610/cm.

NMR (CDCl₃): δ 7.2–8.3 (m, 13 arom. H); 17.4 (s, O–H).

C₂₂H₁₄O₃ (326.4) Ber. C 80.97 H 4.32 Gef. C 80.87 H 4.40

*8-Oxo-7-phenyl-5.8-dihydro-dibenzo[3.4:5.6]cyclohepta[2.1-*c*]pyrazol (22)*: 1.5 g (4.5 mMol) **21** werden in Äthanol mit einem Überschuß *Hydrazinhydrat* 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der Reaktionsmischung wird **22** mit Wasser ausgefällt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.65 g (45%). Farblose Kristallplättchen. Schmp. 233°.

IR (KBr): N–H 3320; C=O 1650/cm.

NMR (DMSO-d₆): δ 7.2–8.2 (m, arom. H).

C₂₂H₁₄N₂O (322.3) Ber. C 81.97 H 4.38 N 8.69 Gef. C 82.25 H 4.46 N 8.85

*8-Oxo-5-phenyl-5.8-dihydro-dibenzo[3.4:5.6]cyclohepta[2.1-*d*]triazol (23)*: 0.3 g (1 mMol) **6**, 0.7 g *p-Tosylazid* in 10 ccm Äthanol und 2 ccm Triäthylamin werden mehrere Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Engt man die Reaktionsmischung ein und läßt einige Zeit bei –10° stehen, kristallisieren 0.21 g (65%) **23** aus. Farblose Kristallplättchen (aus Äthanol). Schmp. 208°.

IR (KBr): C=O 1680; keine Absorption um 2150/cm.

C₂₁H₁₃N₃O (323.3) Ber. C 78.00 H 4.05 N 13.00 Gef. C 77.98 H 4.07 N 13.02

*8-Hydroxy-5-phenyl-5.8-dihydro-dibenzo[3.4:5.6]cyclohepta[2.1-*d*]triazolium-perchlorat (24)*: 400 mg (1.2 mMol) **23** werden in 5 ccm *Perchlorsäure*/Eisessig (1:4) gelöst und mit 50 ccm absol. Äther versetzt. Der zunächst ölige Niederschlag wird bald kristallin. Ausb. 440 mg (85%). Schmp. 232° (Zers.).

IR (KBr): C=N– 1660; ClO₄[–] 1085, 628/cm.

C₂₁H₁₄N₃O]ClO₄ (423.9) Ber. C 59.52 H 3.33 Cl 8.36 N 9.91
Gef. C 58.87 H 3.46 Cl 8.74 N 9.64

[435/70]