

Umsetzungen von C,C,N^α -Triaryl- N^β -cyan-azomethiniminen mit Säuren, Basen und Reduktionsmitteln¹⁾

Rolf Huisgen*, Rudolf Fleischmann²⁾ und Albrecht Eckell³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. Mai 1976

C -(2,2'-Biphenylylen)- (1) und C,C -Diphenyl- N^α -(4-chlorphenyl)- N^β -cyan-azomethinimin (9) werden als formale Carbonylderivate sauer in Fluorenon und Benzophenon bzw. deren Derivate sowie 1-(4-Chlorphenyl)semicarbazid (3) zerlegt, während Anilin das erstgenannte Azomethin-imin in 2'-(4-Chlorphenyl)-5'-imino-4'-phenylspiro[fluoren-9,3'-[1,2,4]triazolidin] (6) überführt. Die katalytische Hydrierung vollzieht sich unter NN-Hydrogenolyse. Die C,C -Diaryl-azomethin-imine liefern in siedender Essigsäure farblose Trimere.

Reactions of C,C,N^α -Triaryl- N^β -cyano-azomethine Imines with Acids, Bases and Reducing Agents¹⁾

As formal carbonyl derivatives, C -(2,2'-biphenylene)- (1) and C,C -diphenyl- N^α -(4-chlorophenyl)- N^β -cyano-azomethine imines (9) are cleaved with acidic reagents to fluorenone, benzophenone or their derivatives, respectively, and 1-(4-chlorophenyl)semicarbazide (3). Aniline converts the first-mentioned azomethine imine into the 5-imino-1,2,4-triazolidine derivative 6. Catalytic hydrogenation and NaBH_4 reduction are accompanied by NN-hydrogenolysis. The yellow C,C -diaryl-azomethine imines are isomerized in boiling acetic acid to colorless trimers.

Die Reaktionsprodukte aus aromatischen Diazocyaniden und Diazoalkanen wurden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften als Azomethin-imine formuliert⁴⁾. Über die in den folgenden Mitteilungen beschriebenen 1,3-Dipolaren Cycloadditionen hinaus befindet sich die Chemie der neuen, bequem zugänglichen Verbindungsklasse im Einklang mit dieser Formulierung. Zwei Modelle wurden dazu herausgegriffen.

A. Reaktionen des C -(2,2'-Biphenylylen)- N^α -(4-chlorphenyl)- N^β -cyan-azomethinimins (1)

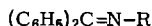
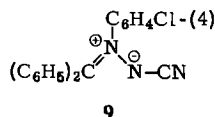
Nitrone sind Derivate von Carbonylverbindungen und lassen sich sauer zu Aldehyden bzw. Ketonen und substituierten Hydroxylaminen hydrolysieren. Analog sollten sich Azomethin-imine spalten lassen. Die als Modell dienende Verbindung 1 wurde von konz. Salzsäure in Eisessig (1:10) bei Raumtemperatur in 90% Fluorenon (2) und 36% 1-(4-Chlorphenyl)semicarbazid (3) übergeführt. Die Cyangruppe unterliegt also unter diesen Bedingungen der Hydratation. Bei der Umsetzung von 1 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Glycolmonomethylether/Salzsäure fiel Fluorenon-2,4-dinitrophenylhydrazon gar zu 98% an.

¹⁾ Vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, *Tetrahedron Lett.* **12**, 1 (1960).

²⁾ Versuche von R. Fleischmann, Univ. München 1957/58.

³⁾ Dissertation A. Eckell, Univ. München 1962.

⁴⁾ R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, *Chem. Ber.* **110**, 500 (1977), vorstehend.



10: R = NH-C₆H₃(NO₂)₂-(2,4)

11: R = NH-C₆H₅

12: R = C₆H₄Cl-(4)

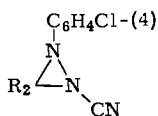
13: R = C₆H₅

Die katalytische Hydrierung von **9** über Raney-Nickel in Tetrahydrofuran ergab unter NN-Hydrogenolyse 4-Chlor-*N*-(diphenylmethylen)anilin (**12**) in 64proz. Ausbeute. Unterschiedlich von **1** verlief die Umsetzung von **9** mit Anilin bei 100°C, die lediglich die Isolierung von 43% Benzophenon-anil (**13**) erlaubte.

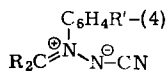
Vielleicht mit Ausnahme der Reaktion von **1** mit Anilin gestatten die beschriebenen Befunde nicht etwa eine Unterscheidung zwischen Azomethin-imin- (**1**, **9**) und Diaziridin-Struktur **14**. Auch Diaziridine sind Abkömmlinge von Carbonylverbindungen, nämlich cyclische Aminale, und sind als solche hydrolyse-bereit⁵⁾. Neben den physikalischen Eigenschaften⁴⁾ bieten vor allem die 1,3-Dipolaren Cycloadditionen⁶⁾ eine klare Entscheidung.

C. Trimere aus C,C,N^α-Triaryl-N^β-cyan-azomethiniminen

Im Gegensatz zur thermischen Stabilität der aus Diazofluoren bereiteten Azomethinimine, z. B. **1**, gehen die verwandten C,C-Diaryl-Verbindungen **9**, **15** – **17** eine Trimerisation zu farblosen, schwerlöslichen „Sekundärprodukten“ **9A**, **15A** – **17A** ein. Schon in siedenden Lösungsmitteln vollzog sich diese Umwandlung, am besten in Eisessig. Das gelbe N^α-(4-Chlorphenyl)-N^β-cyan-C,C-diphenyl-azomethinimin (**9**) lieferte nach einstündigem Kochen in Eisessig zu 85% das farblose Trimere **9A**. Das C,C-Bis(4-methoxyphenyl)-azomethinimin **17** wandelte sich schon bei der Schmelzpunkt-Bestimmung bei 105 bis 110°C in das farblose Trimere **17A** um und zeigte dessen Zersetzungspunkt bei 280 – 290°C.



14: R₂ = Biph, (C₆H₅)₂



	R	R'
9	C ₆ H ₅	Cl
15	C ₆ H ₅	Br
16	C ₆ H ₅	NO ₂
17	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	Cl

Die Dampfdruckosmometrie, mit der 0.5- bis 1proz. Lösung von **9A** und **17A** in Benzol bzw. Chloroform ausgeführt, wies auf ein Trimeres. Eine klare Bestätigung fand dies im Auftreten der Molpeaks bei *m/e* 995 und 1175 im Massenspektrum von **9A** bzw. **17A** bei Direkteinlaß in die Ionenquelle. Im IR-Spektrum der Trimeren ist die Nitrilschwingung verschwunden, dagegen tritt bei 1670 cm⁻¹ eine kräftige Absorption auf, die möglicherweise einer CN-Doppelbindung zuzuordnen ist.

Das Trimere **9A** veränderte sich weder beim Erhitzen auf 230°C noch in siedender 10proz. Natronlauge oder mit Anilin bei 100°C. Dagegen vermochte schwefelsaures 2,4-Dinitrophenylhydrazin in siedendem Butanol Benzophenon herauszuschälen, dessen Hydrazon **10** zu 84% isoliert wurde. Kalte konzentrierte Schwefelsäure überführte **9A**

⁵⁾ E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, S. 95, Springer-Verlag, Berlin 1967.

⁶⁾ R. Huisgen und A. Eckell, Tetrahedron Lett. **12**, 5 (1960); R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604, 620 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565, 581 (1963), sowie nachstehende Mitteilungen.

Experimenteller Teil

Reaktionen des C-(2,2'-Biphenylen)-N^α-(4-chlorphenyl)-N^β-cyan-azomethinimins (1)

Hydrolyse mit Salzsäure/Eisessig: 2.00 g (6.06 mmol) **1** wurden im Gemisch aus 20 ml Eisessig und 2 ml konz. Salzsäure 24 h bei Raumtemp. geschüttelt. Die zitronengelbe Lösung schied auf Zusatz von 100 ml Wasser 980 mg (90%) Fluorenon (**2**) mit Schmp. 72–73°C ab, durch Mischprobe und IR-Vergleich des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, Schmp. 281–283°C (Zers.), identifiziert. Das Filtrat wurde mit 3 mal 50 ml Ether ausgezogen. Aus der ether. Phase kristallisierten beim Waschen mit Wasser 405 mg (36%) farblose Nadeln des 1-(4-Chlorphenyl)semicarbazids (**3**) aus, die nach Umlösen aus Ethanol bei 221–223°C (Zers.; Lit.⁷⁾ 233–234°C) schmolzen. Ein durch katalytische Hydrierung von 4-Chlorphenylazocarboxamid⁷⁾ über Raney-Nickel in Tetrahydrofuran gewonnenes Präparat erwies sich in Misch-Schmp. und IR-Spektrum als identisch. Ammoniakal. Silberlösung wurde in der Wärme reduziert.

IR (KBr): 3195 breit, 3455 scharf, 3340 scharf (N–H, immer fallender Intensität); 1665 s st (Amid I); 1586 st (Amid II); 1604, 1499 (Aromatenbanden); 830 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

C₇H₈ClN₃O (185.6) Ber. C 45.29 H 4.34 N 22.64 Gef. C 45.57 H 4.79 N 22.39

Saure Spaltung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin: 1.00 g (3.03 mmol) **1** und 700 mg (3.53 mmol) Reagens wurden in 30 ml Glycolmonomethylether und 10 ml konz. Salzsäure 4 h gekocht; es resultierten 1.07 g (98%) Fluorenon-2,4-dinitrophenylhydrazon mit Schmp. 291°C (Zers.), Mischprobe.

Katalytische Hydrierung: a) 4.00 g (12.1 mmol) **1** wurden in 60 ml Essigester suspendiert und in Gegenwart von 150 mg Platindioxid unter Wasserstoff geschüttelt; Aufnahme 660 ml bei 22°C/715 Torr (2.01 Moläquivv.). Nach Abziehen des Solvens löste man den kristallinen Rückstand aus Ethanol um zu 3.05 g (86%) farblosen Nadeln des 4-Chlor-N-(9-fluorenyl)anilins (**4**), Schmp. 115–116°C; identisch mit einer Probe, die aus Fluorenon-N-(4-chlorphenyl)imin (**5**) bei der Hydrierung mit Raney-Nickel in Ethanol erhalten wurde.

IR (KBr): 3340 (N–H); 1500, 1596 st (aromat. Ringschwingungen); 1318, 1295 (C–N); 747, 766, 818 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

C₁₉H₁₄ClN (291.8) Ber. C 78.21 H 4.84 N 4.80 Gef. C 77.79 H 5.01 N 4.81

b) 4.00 g (12.1 mmol) **1**, suspendiert in 60 ml Eisessig, wurden mit 300 mg Platindioxid bei Raumtemp. hydriert, wobei 1.51 Moläquivv. Wasserstoff verbraucht wurden. Mit dem Platin wurde eine kristalline Substanz abfiltriert, die durch Umlösen aus heißem Eisessig gewonnen wurde; gelbe Nadeln des 4-Chlor-N-fluorenylidenanilins (**5**), Schmp. 147–148°C; Ausb. 1.37 g (39%) unter Aufarbeitung der Mutterlauge. Die Mischprobe mit einem Präparat, das aus äquimol. Mengen Fluorenon und 4-Chloranilin in Ethanol/Eisessig (2:1) nach 5stdg. Kochen in 57proz. Ausb. gewonnen wurde, wies keine Depression auf.

IR (KBr): 1639 st (C=N); 1482, 1604, 1586 (Ringschwingungen); 1306 cm⁻¹ (C–N).

C₁₉H₁₂ClN (289.8) Ber. C 78.75 H 4.17 Gef. C 78.81 H 4.53

Reduktion mit Natriumborhydrid: 541 mg (1.64 mmol) **1** wurden mit 225 mg (6.0 mmol) NaBH₄ in 40 ml Ethanol bei 10–15°C reduziert, wobei sich **1** in 20 min auflöste. Nach 14 h wurde von 268 mg **5** abgesaugt, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit 3 mal 20 ml Ether ausgekocht. Der Etherrückstand wurde mit der ersten Fraktion vereinigt und gab aus wenig Ethanol 255 mg (54%) goldgelbe Nadeln von **5**, Schmp. 152–153°C.

2'-(4-Chlorphenyl)-5'-imino-4'-phenylspiro[fluoren-9,3'-[1,2,4]triazolidin] (6**):** 1.285 g (3.90 mmol) **1** wurden in 30 ml absol. Ethanol suspendiert und mit 371 mg (3.99 mmol) Anilin versetzt. **1** löste sich in 8 d bei Raumtemp.; schon nach 12 h begann die Abscheidung blaßgelber Würfel. Nach

⁷⁾ A. Hantzsch und O. W. Schulze, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2073 (1895).

weiteren 2 d im Kühlschrank isolierte man 1.276 g **6** mit Schmp. 189 – 192°C (Zers.). Aus dem zur Trockne eingengten Filtrat kamen beim Anrühren mit 5 ml Propanol/Petrolether (1:1) weitere 120 mg **6**, zusammen 85%. Umlösen aus Propanol gab leuchtendgelbe Würfel mit Schmp. 192 bis 193°C (Zers.). Bei Einwirkung von 10 Moläquiv. Anilin war die Umsetzung unter obigen Bedingungen nach 10 h mit Bildung von 60% **6** abgeschlossen.

IR (KBr): 3360, 3311 schw (N–H); 1656 st (C=N); 1589, 1490 st (aromat. Ringschwingungen); 749, 757, 811 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

C₂₆H₁₉ClN₄ (422.9) Ber. C 73.84 H 4.53 N 13.25

Gef. C 73.91 H 4.43 N 13.34 Mol.-Masse 430, 449 (kryoskop. in Benzol)

Saure Spaltung von 6: Aus der heißen Lösung von 485 mg (1.15 mmol) **6** in 20 ml Ethanol kristallisierte nach Zugabe von 337 mg (1.70 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Ethanol/wäbr. Schwefelsäure das *Fluorenon-2,4-dinitrophenylhydrazon*, von dem man nach 2.5 h bei Raumtemp. 384 mg (93%) mit Schmp. 281 – 284°C (Zers.) gewann. Das Filtrat wurde in 50 ml Wasser eingetragen, alkalisch gemacht und mit 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Der Auszug hinterließ 572 mg rotbraunes Harz, aus dem durch Chromatographie an 195 g Aluminiumoxid (Merck, neutral, Akt.-St. III) mit Benzol 162 mg gelbrote Nadeln, Schmp. 112 – 114°C (Zers.) gewonnen wurden. Umlösen aus 15 ml Cyclohexan ergab 111 mg (37%) 4-Chlorphenylazo-N-phenylformamidin (**8**) in roten Säulen vom Schmp. 130 – 131°C (Zers.), IR-identisch mit dem Präparat nachstehender Synthese.

IR (KBr): 3400, 3190 m (N–H); 1650 s st (C=N); 1484, 1595 cm⁻¹ st (Ringschwingungen).

C₁₃H₁₁ClN₄ (258.7) Ber. C 60.35 H 4.29 N 21.66 Gef. C 60.82 H 4.30 N 21.55

Unabhängige Synthese von 8: 2.00 g (16.9 mmol) Phenylcyanamid in 40 ml 50proz. Ethanol gaben beim 8stdg. Kochen mit 2.68 g (15.0 mmol) 4-Chlorphenylhydrazin-hydrochlorid eine braune Lösung, die i. Vak. auf ein Drittel eingengt wurde. Man setzte 50 ml Wasser zu, machte schwach alkalisch und schüttelte mit 100 ml Methylenchlorid aus. Die hellrote organische Phase hinterließ ein Öl, das in 100 ml Ether mit 6.5 g Quecksilberoxid und wenig ethanol. Kalilauge bei 0 – 10°C in 15 min oxidiert wurde. Die tiefrote Etherphase wurde an 380 g Aluminiumoxid (Merck, neutral, Akt.-St. II) aufgezogen und lieferte bei Elution 1.42 g (37%) **8** in gelbroten Säulen vom Schmp. 129 – 130°C (Zers.).

Reaktionen des N^α-(4-Chlorphenyl)-N^β-cyan-C, C-diphenyl-azomethinimins (**9**)

Spaltung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin: 3.00 g (9.04 mmol) **9** wurden in 30 ml Ethanol mit 2.00 g (10.1 mmol) des Hydrazins in 24 ml 80proz. Phosphorsäure und 16 ml Ethanol 3 h bei Raumtemp. geschüttelt. Das abgesaugte hellrote Kristallpulver wurde aus viel Essigester zu 2.82 g (86%) *Benzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon* (**10**) umgelöst, Schmp. 237 – 238°C, Mischprobe.

Umsetzung mit Phenylhydrazin: 8.00 g (74 mmol) Phenylhydrazin wurden in 80 ml Ethanol, 20 ml Wasser und 10 g konz. Schwefelsäure gelöst. Unbeschadet einer Abscheidung des Phenylhydrazonium-sulfats wurde mit 4.00 g (12.1 mmol) **9** bei Raumtemp. 15 h auf der Maschine geschüttelt. Nach mehrtäg. Aufbewahren wurde von 2.74 g (84%) *Benzophenon-phenylhydrazon* (**11**) abgesaugt; farblose Kristalle, die nach Umlösen aus Ethanol Schmp. und Misch-Schmp. 136 bis 137°C aufwiesen.

Das Filtrat schied mit Wasser 1.42 g 1-(4-Chlorphenyl)semicarbazid (**3**) ab; aus der Mutterlauge weitere 50 mg, zusammen 66%. Nach mehrfachem Umlösen aus Ethanol schmolzen die farblosen Nadeln bei 215 – 217°C (Zers.) und gaben positive Beilstein- und Silberspiegelreaktion; Identifizierung mit dem oben beschriebenen authent. Präparat.

Katalytische Hydrierung: 5.00 g (15.1 mmol) **9**, in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert, nahmen beim Schütteln mit Raney-Nickel 600 ml (1.54 Moläquivv.) Wasserstoff auf; NH₃-Geruch beim

Abfiltrieren des Katalysators. Der Rückstand nach Abziehen des Solvens i. Vak. kristallisierte aus wenig Methanol in blaßgelben Nadeln, Schmp. 91°C: 2.82 g (64%) 4-Chlor-N-(diphenylmethyl)anilin (12). Identifizierung durch Mischprobe mit Präparat, das man aus Benzophenon und 4-Chloranilin in Diglycol in 15 h bei 180°C gewann.

IR (KBr): 1633 schw (C=N); 1485, 1595, 1607 st (Ringschwingungen); 1290, 1318 m (C-N); 831 (C₆H₄-Wagging); 693, 704, 785, 768 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₉H₁₄ClN (291.7) Ber. C 78.23 H 4.84 N 4.80 Gef. C 77.98 H 5.10 N 4.85

Anilin bei 100°C: 492 mg (1.48 mmol) 9 gaben in 10 ml Anilin in 5 h bei 100°C eine schwarze Lösung. Nach Abziehen des Anilins bei 60°C/0.2 Torr gingen bei 120–165°C (Bad)/0.002 Torr 0.30 g gelbrotes Öl über, aus dem mit wenig Ethanol 170 mg (44%) Benzophenon-anil (13) in glänzenden gelben Blättchen, Schmp. 109–110°C (Mischprobe), abgeschieden wurden.

Trimerer aus C,C,N^z-Triaryl-N^β-cyan-azomethinimin

9A: Die Suspension von 15.0 g des hellroten 9 in 100 ml Eisessig entfärbte sich beim 1stdg. Rückflußkochen. Nach Erkalten wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen: 12.67 g (85%) 9A als farbloses Kristallpulver mit Schmp. 286–288°C (Zers.); nach Umlösen aus viel Dioxan oder Dimethylformamid Schmp. 288–289°C (Zers.). Die Analysenwerte streuten. 43.0 mg in 10 ml Benzol bzw. 10.16 mg in 1 ml Chloroform wiesen im Mechrolab-Dampfdruckosmometer auf Mol.-Masse 1000 bzw. 964, was dem Trimeren (995) nahekommt.

IR (KBr): 1670, stärkste Bande (C=N?); 1495 st, 1605 schw, 1490 schw (aromat. Ringschwingungen); 825 m (C₆H₄-Wagging); 700, 762 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — MS (70 eV, 300°C): m/e = 995 (Molekülpeak) neben Isotopenpeaks. Peaks bei 664 und 332 zeichnen sich in dem sehr signalreichen Spektrum (Zersetzung!) nicht durch auffallende Intensität aus; ein schrittweiser Zerfall in die Monomeren scheint nicht stattzufinden.

C₆₀H₄₂Cl₃N₉ (995.4) Ber. C 72.39 H 4.25 N 12.67 Gef. C 71.48 H 4.58 N 13.00

Auch beim Rückflußkochen in anderen Solventien wie Essigester, Ethylenchlorid, Dioxan und Ethanol vollzog sich der Übergang von 9 in 9A.

Einige Reaktionen mit 9A: a) 2.50 g feingepulv. 9A wurden portionsweise in 40 ml konz. Schwefelsäure bei 15–20°C eingerührt, wobei SO₂ wahrnehmbar war. Nach 15 h bei 20°C wurde auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 1.38 g (100%) rohes Benzophenon, Schmp. 45–47°C, das nach Destillation bei 170°C (Bad)/11 Torr bei 47–48°C schmolz (Mischprobe).

b) 2.00 g 9A und 1.50 g (7.57 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 50 ml Butanol mit 6 Tropfen konz. Schwefelsäure 6 h rückflußgekocht. Nach Erkalten saugte man 1.84 g (84%) Benzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon (10) ab; Umkristallisieren aus Dioxan unter Kohlezusatz gab rote Kristalle vom Schmp. 235–236°C (Mischprobe).

c) Nach 12stdg. Rückflußkochen von 2.00 g 9A in 50 ml 10proz. ethanol. Kalilauge wurden 1.98 g unverändert zurückisoliert, Schmp. 288–289°C (Zers.). Unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung mit Platindioxid in Eisessig und mit Raney-Nickel in Dimethylformamid nahm 9A keinen Wasserstoff auf. Nach 8stdg. Erhitzen in Anilin auf 100°C wurden 97% 9A unverändert zurückisoliert. 507 mg 9A erhitzte man in 9 ml Dicyclopentadien im Einschlußrohr 2 h auf 170°C; 500 mg wurden zurückgewonnen. 558 mg 9A und 1.25 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 15 ml Dioxan wurden 47 h auf 70°C erhitzt; 95% 9A zurück.

15A: Aus 15.0 g 15 gelangte man nach 1 h in siedendem Eisessig zu 12.29 g (82%) farblosem 15A. Aus viel Dioxan umkristallisiert, Schmp. 295–296°C (Zers.).

(C₂₀H₁₄BrN₃)_n (376.3)_n Ber. C 63.84 H 3.75 N 11.17 Gef. C 62.59 H 4.05 N 11.69

16A: 10.0 g **16** überführte man in 30 min in siedendem Eisessig in das farblose **16A**, Schmp. 301 – 302 °C (Zers.), aus Dimethylformamid.

(C₂₀H₁₄N₄O₂)_n (342.3)_n Ber. C 70.16 H 4.12 N 16.37 Gef. C 69.36 H 4.23 N 16.48

17A: Erhitzen von **17** oberhalb 100 °C im Kristall oder in Lösung gab farbloses **17A**, das nach Umlösen aus Brombenzol bei 289 – 291 °C (Zers.) schmolz. In siedendem Eisessig wurde **17** nur zu 42 % in **17A** übergeführt. Daneben fand saure Spaltung von **17** in *4,4'*-Dimethoxybenzophenon statt: 35 % blaßgelbe Blättchen mit Schmp. 140 – 142 °C (Mischprobe).

IR (KBr) von **17A**: 1672, stärkste Abs. (C = N³); 830 st (C₆H₄-Wagging). – MS (70 eV, 465 °C): *m/e* = 1175 (Molpeak) + Isotopenpeaks. Das ungemein peakreiche Spektrum weist auf die thermische Zersetzung im Einlaß.

C₆₆H₅₄Cl₃N₉O₆ (1175.4) Ber. C 67.43 H 4.63 N 10.72

Gef. C 67.29 H 4.51 N 10.72

Mol.-Masse 1105 (osmometr. in Chloroform; 6.29 mg/ml)

[200/76]