

Horst Gnichel, Rüdiger Walentowski und Karl-Ernst Schuster

Chemie der Amino-oxime, VII¹⁾

2-Oxo- Δ^3 -imidazolin-3-oxide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 14. Dezember 1971)

Bei der Umsetzung zwischen *anti*- α -Amino-oximen **1** und Phosgen wurden 2-Oxo- Δ^3 -imidazolin-3-oxide **3** erhalten. Durch 1.3-dipolare Addition (\rightarrow **6**) und spektroskopische Untersuchungen wurde die Struktur bestimmt. Das 4.5.5-Trimethyl-Derivat **3c** geht beim Erhitzen in ein Azirino-imidazol (**8**) über.

The Chemistry of Amino Oximes, VII¹⁾

2-Oxo-3-imidazoline 3-Oxides

The reaction of *anti*- α -amino oximes **1** with phosgene yielded 2-oxo-3-imidazoline 3-oxides **3**. The structure was proved by 1.3-dipolar additions (\rightarrow **6**) and spectroscopic methods. The 4.5.5-trimethyl derivative **3c** was transformed by heating into an azirino-imidazole (**8**).

In vorhergehenden Arbeiten wurde die Bildung von 1.2.5-Oxadiazin-Derivaten aus Phosgen und *syn*- α -Amino-oximen²⁾ sowie die Reaktion von Thiophosgen mit einigen *syn*- und *anti*- α -Amino-oximen¹⁾ beschrieben. Der Ringschluß von *anti*- α -Amino-oximen durch Phosgen vervollständigt diese Untersuchungen.

Für die Reaktion haben wir 3-Amino-3-äthyl-pentanon-(2)-oxim (**1a**), 3-Amino-3-methyl-pentanon-(2)-oxim (**1b**) und 3-Amino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (**1c**) eingesetzt, die aus den Alkenen durch Addition von Nitrosylchlorid und anschließende Umsetzung mit Ammoniak gut zugänglich sind. Die von uns so dargestellten Amino-oxime **1a** und **b** bilden als chromatographisch reine Verbindungen mit Cu²⁺ einen violetten Komplex und sind deshalb nach der Regel von Pfeiffer und Richarz³⁾ der *anti*-Reihe zuzuordnen. Für **1c** ist von Murmann^{4,5)} diese Konfiguration bereits bewiesen worden.

Läßt man zu einer Lösung des Amino-oxims **1** in Tetrahydrofuran unter Zusatz von Triäthylamin bei -20° die äquimolare Menge Phosgen tropfen, so scheidet sich sofort Triäthylammoniumchlorid nahezu quantitativ aus, der schwerlösliche Heterocyclus **3** dagegen zeitlich stark verzögert. Da zudem in dem Ansatz IR-spektroskopisch

¹⁾ VI. Mittel.: H. Gnichel, St. Exner, H. Bierbüße und M. Alterdinger, Chem. Ber. 104, 1512 (1971).

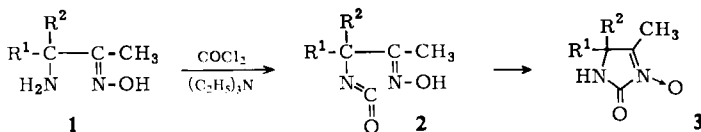
²⁾ H. Gnichel und S. Thiele, Chem. Ber. 104, 1507 (1971).

³⁾ P. Pfeiffer und J. Richarz, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 103 (1928).

⁴⁾ R. K. Murmann, J. Amer. chem. Soc. 79, 521 (1957).

⁵⁾ R. K. Murmann, J. Amer. chem. Soc. 80, 4174 (1958).

eine Isocyanatgruppe (2261/cm) nachweisbar ist, verläuft der Weg **1** → **3** offensichtlich über **2** (vgl. weiter unten).



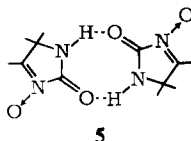
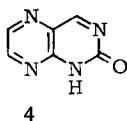
	R ¹	R ²
a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
b	CH ₃	C ₂ H ₅
c	CH ₃	CH ₃

Für die Struktur von **3** als 2-Oxo- Δ^3 -imidazolin-3-oxid sprechen zunächst die spektroskopischen Befunde. Charakteristisch sind die IR-Absorptionen der Nitron- und der Carbonylgruppe (Tab.). Die Nitrongruppe ist durch die C=N-Schwingung bei 1600/cm

IR-Absorptionen (cm⁻¹) in KBr

	C=O	C=N	N→O
3a	1800	1600	1237/1268
3b	1800	1615	1240/1265
3c	1800	1610	1250/1300

und zwei Absorptionen im 1250/cm-Bereich gekennzeichnet^{1,6,7}). Die hohe Wellenzahl für die Carbonylgruppe (im Harnstoff nahe 1660/cm, im Pteridinon-(2) (**4**) bei 1740/cm⁹) scheint durch die Nitrongruppe in **3** verursacht. Das Fehlen der Amidbande II im üblichen Bereich (**3** in KBr) ist durch ein Wasserstoffbrücken-Dimeres **5** zu erklären, in denen nach *Schied*¹⁰) die NH-Deformationsschwingung nicht zu erkennen ist.



Mit der Nitronstruktur im Einklang ist auch die UV-Absorption. Während die Oxime **1a**–**c** oberhalb 220 nm keine Absorption zeigen (die unkonjugierte Oximgruppe absorbiert kürzerwellig), tritt bei **3a**–**c** um 255 nm eine starke Absorption auf. Bei Nitronen ohne Konjugation liegen die Maxima um 230 nm (2.4.5.5-Tetramethyl- Δ^3 -imidazolin-3-oxid⁶); Δ^1 -Pyrrolin-*N*-oxid⁸). Die relativ hohe Absorptionswellenlänge muß auf den Einfluß der in Amid-Resonanz stehenden Carbonylgruppe zurückgeführt werden.

⁶) H. Gnichtel, Chem. Ber. **103**, 2411 (1970).

⁷) J. Thesing und W. Sirrenberg, Chem. Ber. **92**, 1748 (1959).

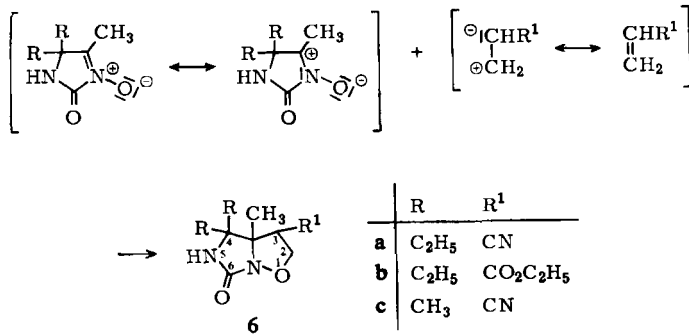
⁸) R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, J. O. Sutherland und A. Todd, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2094.

⁹) D. J. Brown und S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3443.

¹⁰) U. Schied, Angew. Chem. **66**, 609 (1954).

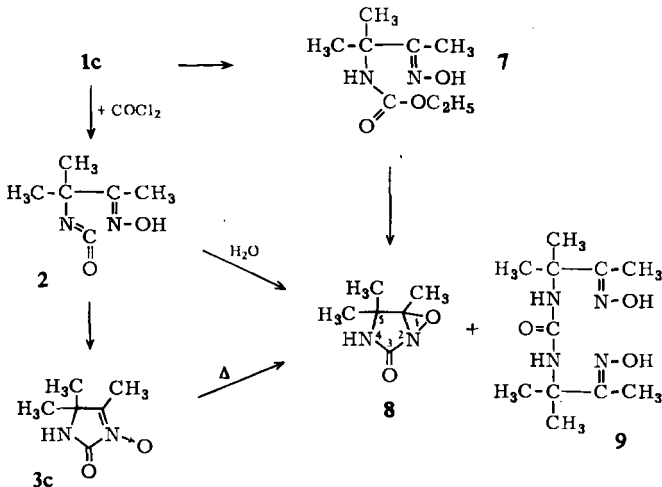
Die Kernresonanzspektren zeigen die zu erwartenden Signale. Die 4-Methylgruppe bedingt ein Singulett um τ 7.8, die geminalen Äthylgruppen in **3a** absorbieren bei τ 9.25 (t) und 8.10 (qu), die geminalen Methylgruppen in **3c** als Singulett bei τ 8.64. Diese spektroskopischen Befunde bestätigen die Nitronstruktur.

Nitrone sind nach *Huisgen*^{11,12} als 1.3-Dipole aufzufassen. Wir haben deshalb als chemischen Strukturbeweis Cycloadditionen zu 6-Oxo-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-imidazo[3.4-*b*]isoxazolen (**6**) mit Acrylnitril und Acrylsäureester durchgeführt.



In den Additionsprodukten **6** fehlt die C=N-Bande. Auffallend ist der Einfluß der Substitution am Stickstoff auf die IR-Absorption der Carbonylgruppe. Zum Unterschied von **3** tritt hier die Absorption im Bereich 1750–1710/cm auf. Oberhalb von 220 nm fehlt jede UV-Absorption.

Das *N*-Oxid **3c** geht in Lösung nach einiger Zeit bereits bei Raumtemperatur oder schneller beim Erhitzen in eine Verbindung über, die auch aus dem Amino-oxim **1c**



11) R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Letters [London] 1963, 2019.

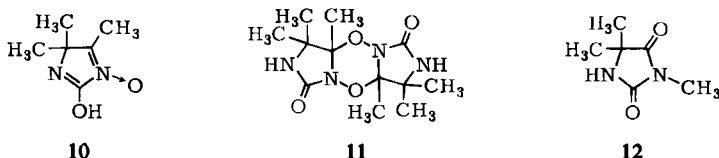
12) R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und E. Mergenthaler, Liebigs Ann. Chem. 586, 8 (1954).

mit Phosgen unter veränderten Bedingungen gewonnen wurde. Bringt man den Phosgenansatz mit **1c** zur Trockne und kocht dann mit Wasser, so erhält man neben dem Harnstoff **9** die aus **3c** entstehende Verbindung (**8**). Sie ist mit der von *Dornow* und *Marquardt*¹³⁾ beschriebenen identisch, die von den Autoren als 2-Hydroxy-4.5.5-trimethyl-5*H*-imidazol-3-oxid (**10**) bezeichnet und durch Verseifen des Urethans **7** erhalten wurde.

Die Struktur des Harnstoffs **9** ist durch die C=O-Absorption 1641/cm, die Amid-II-Bande bei 1564/cm und die =N-OH-Absorption bei 938/cm charakterisiert. Die Entstehung des Harnstoffs ist eine weitere Bestätigung für das intermediäre Auftreten des Isocyanats **2** (vgl. S. 1702).

Der bei der Reaktion entstandene Heterocyclus ist kein Nitron. Das IR-Spektrum zeigt weder die C=N- noch die N→O-Bande, wie sie bei **3c** auftreten. Die Carbonylbande ist auf 1710/cm gegenüber 1800/cm in **3c** verschoben. Das UV-Spektrum hat oberhalb 220 nm keine Absorption.

Wir haben mit dieser Verbindung ohne Erfolg eine 1.3-dipolare Addition versucht.



Nach dem Massenspektrum und dem osmometrisch bestimmten Molekulargewicht scheidet ein Dimeres **11** aus. Die Möglichkeit, daß eine Umlagerung zum Trimethylhydantoin **12** eingetreten ist, wurde durch unabhängige Synthese dieser Verbindung ausgeschlossen.

Schließlich wäre ein Ringschluß der Nitrongruppe zur „Isonitrongruppe“ möglich. Die IR- und UV-Spektren sowie das Ausbleiben einer 1.3-dipolaren Addition würden mit der Struktur **8**, einem Oxaziridin, in Einklang stehen. Charakteristisch scheint die Lage der C=O-IR-Absorption bei 1710/cm zu sein. Sie würde für ein unpolares N-Atom wie in **6** sprechen. Neu tritt eine starke Absorption bei 1400/cm auf, die nach *Krimm*¹⁴⁾ für Oxaziridine charakteristisch ist.

Das NMR-Spektrum weist für die 5a-Methylgruppe ein Signal bei τ 8.20 auf und für die geminalen Methylgruppen eine Aufspaltung in τ 8.64 und 8.49. Für ein Oxazirinoimidazol **8**, in dem beide Ringe gegeneinander gewinkelt sind, ist eine Aufspaltung der geminalen Gruppen zu erwarten^{15,16)}.

Im Unterschied zu Nitronen oxydieren Oxaziridine HJ und Fe²⁺^{14,17)}. Wir stellten fest, daß der Heterocyclus **8** in essigsaurer Lösung J⁺ oxydiert, ebenso Fe²⁺ in schwefelsaurer Lösung. Das Nitron **3a** zeigt dagegen keine Oxydationswirkung. Die schwachen Oxydationseigenschaften von **3c** führen wir auf den leichten Übergang dieser Verbindung in **8** zurück.

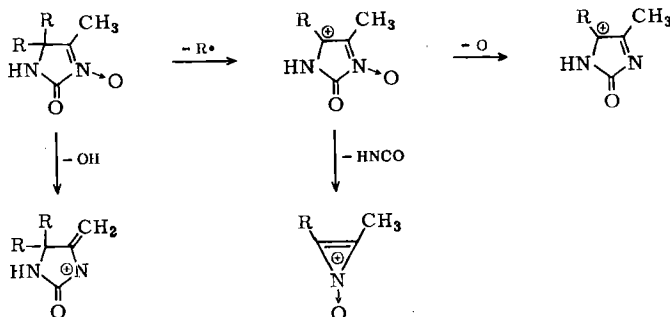
¹³⁾ A. *Dornow* und H.-H. *Marquardt*, Chem. Ber. **97**, 2163 (1964).

¹⁴⁾ H. *Krimm*, Chem. Ber. **91**, 1057 (1958).

¹⁵⁾ K. *Tori*, K. *Kitakowski*, Y. *Takano*, H. *Tanido* und T. *Tsuji*, Tetrahedron Letters [London] **11**, 559 (1964).

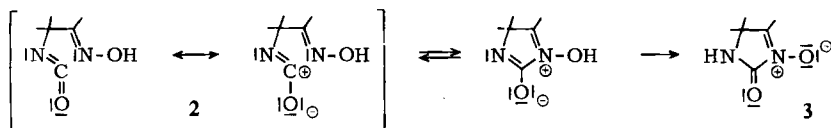
¹⁶⁾ J. *Bapat* und D. St. C. *Black*, Chem. Commun. **1967**, 13.

¹⁷⁾ W. D. *Emmons*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5739 (1957).



Im Massenspektrum der *N*-Oxide **3a–c** tritt mit 11 bzw. 29% der Molekülpeak auf. Der Hauptzerfall verläuft unter Abspaltung eines geminalen Alkylrestes. Dieses Fragment verliert den Nitronsauerstoff. Das Ion $(M-O)^+$ ist bei **3c** mit etwa 10%, bei **3b** mit 5% vertreten, $(M-OH)^+$ in allen Verbindungen mit 10 bzw. 23%, wie es für methylsubstituierte Nitronen auf Grund des „*Ortho*-Effektes“ erwartet werden kann¹⁸⁾. Daneben tritt ein weiterer Zerfall durch Abspaltung von HNCO auf. Verbindung **8** liefert das gleiche Massenspektrum wie **3c**. Bei **3b** wird bevorzugt der Äthylrest abgespalten.

Die Umsetzung zwischen Phosgen und primären Amino-oximen ist als eine elektrophile Ringschlußreaktion der Isocyanatstufe **2** mit der Oximgruppe aufzufassen.



Zwischen Isocyanat und Ring dürfte ein Gleichgewicht bestehen, das erst durch Tautomerisierung zum Imidazolin-*N*-oxid **3** verändert wird. Die S. 1701 erwähnte langsame Bildung von **3** wäre hierdurch verständlich.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind im Kofler-Schmelzpunkt-Mikroskop bestimmt. NMR-Spektren: Varian 60 A (TMS als innerer Standard); Massenspektren: Varian M 66 und Gnom-Massenspektrometer.

anti-3-Amino-3-äthyl-pentan-(2)-oxim (**1a**): Zu 800 ccm mit Ammoniak gesättigtem Äthanol werden 163 g 3-Chlor-3-äthyl-pentan-(2)-oxim¹⁹⁾ gegeben. Die Reaktion setzt unter starker Wärmeerzeugung ein und Ammoniumchlorid scheidet sich ab. Nach 1/2stdg. Kochen wird auf 0° gekühlt und die Lösung filtriert. Im Vak. wird der Alkohol abdestilliert und der zurückbleibende Brei mit 400 ccm Chloroform ausgekocht und filtriert. Das ungelöste **1a-Hydrochlorid** wird aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 179–181°. Ausb. 56 g (31%). Die Chloroformlösung wird eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Die Fraktion ab 95° bei 10 Torr wird aufgefangen und aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 39 g **1a** (27%), Schmp. 71–72°, Sdp.₅ 115–116°.

$C_7H_{16}N_2O$ (144.2) Ber. C 58.30 H 11.18 N 19.58 Gef. C 58.34 H 11.21 N 19.58

¹⁸⁾ R. Grigg und B. G. Odell, J. chem. Soc. [London] B 1966, 218.

¹⁹⁾ W. Ipatjew, C. 1899/II, 176.

IR (KBr): 3352, 3300, 3165 (s), 1655 (m), 1605, 1460 (s), 1380 (m), 1150 (s), 1075, 1005, 967 (ss), 890 (s), 750/cm (m).

NMR (Methanol- d_4): τ 9.20 (t, 6H), 8.43 (qu, 4H), 8.17 (s, 3H). Bildet einen violetten Kupferkomplex.

2-Oxo-4-methyl-5,5-diäthyl- Δ^3 -imidazolin-3-oxid (3a): Zu 9.1 g **1a** und 17.7 ccm *Triäthylamin* in 100 ccm Tetrahydrofuran werden bei -20° unter Rühren innerhalb 1 Stde. 6.32 g *Phosgen* in 50 ccm THF getropft. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird vom Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und das Filtrat zur Kristallisation stehengelassen. Ausb. 3.5 g (33%), Schmp. 221° aus Aceton.

$C_8H_{14}N_2O_2$ (170.2) Ber. C 56.45 H 8.29 N 16.46

Gef. C 56.54 H 8.36 N 16.45 Mol.-Gew. 170 (massenspektrometr.)

UV (Äthanol): λ_{\max} 256.0 nm ($\lg \epsilon = 3.81$).

IR (KBr): 1800 (ss), 1600, 1268, 1237/cm (s).

NMR (D_2O): τ 9.25 (t, 6H), 8.10 (qu, 4H), 7.78 (s, 3H).

MS: m/e 170 (11%), 153 (10), 142 (30), 141 (100), 125 (13), 98 (9).

6-Oxo-3a-methyl-4,4-diäthyl-3-cyan-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-imidazo[3,4-b]isoxazol (6a): 0.46 g **3a** werden 3 Stdn. mit 40 ccm *Acrylnitril* gekocht. Anschließend wird i. Vak. das Nitril abdestilliert, der ölige Rückstand mit Äthanol verrieben und aus viel Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.17 g (28%); Schmp. 193° .

$C_{11}H_{17}N_3O_2$ (223.3) Ber. C 59.19 H 7.70 N 18.83 Gef. C 59.32 H 7.78 N 18.77

IR (KBr): 1723 (ss), 1143, 1122, 928/cm (s).

NMR (Pyridin- d_5): τ 9.00 (t, 6H), 8.40 (s, 3H), 8.25 (qu, 4H), 5.60 (m, 3H).

6-Oxo-3a-methyl-4,4-diäthyl-3-äthoxycarbonyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-imidazo[3,4-b]isoxazol (6b): 0.30 g **3a** werden 12 Stdn. mit 40 ccm *Acrylsäure-äthylester* und 10 ccm Tetrahydrofuran unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und das Öl mit Äther ausgekocht. 0.23 g (48%) **6b** kristallisieren aus der Ätherlösung aus, Schmp. 152° .

$C_{13}H_{22}N_2O_4$ (270.2) Ber. C 57.77 H 8.18 N 10.35 Gef. C 57.52 H 8.11 N 10.48

IR (KBr): 1716 (ss), 1342, 1319 (s), 1212 (ss), 1053 (s), 938/cm (m).

anti-3-Amino-3-methyl-pentanon-(2)-oxim (1b): Zu 490 ccm *trans-3-Methyl-penten-(2)* und 390 ccm *Isoamylnitrit* werden bei 0° unter Rühren 390 ccm konz. *Salzsäure* (38proz.) getropft. Der entstehende Kristallbrei wird auf -20° gekühlt, abgesaugt und scharf abgepreßt. Das *Chloroxim* wird portionsweise zu 1800 ccm mit NH_3 gesättigtem Äthanol gegeben. Nach Aufarbeiten wie bei **1a** Ausb. 50 g **1b-Hydrochlorid**, Schmp. 204° aus Äthanol/Äther, und 85 g **1b**, Schmp. 74° aus Äther/Petroläther; $Sdp_{0.4}$ $80-85^\circ$.

$C_6H_{14}N_2O$ (130.2) Ber. C 55.35 H 10.84 N 21.52

Gef. C 55.19 H 11.09 N 21.36 Mol.-Gew. 130 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 3360, 3310 (m), 2700 (br, ss), 1655 (w), 1615 (ss), 1505, 1465, 1390 (m), 1156, 1005 (ss), 980, 950, 925 (s), 754/cm (w).

NMR ($DMSO-d_6$): τ 9.27 (t, 3H), 8.87 (s, 3H), 8.51 (qu, 2H), 8.10 (s, 3H).

1b gibt einen violetten Cu^{2+} -Komplex.

2-Oxo-4,5-dimethyl-5-äthyl- Δ^3 -imidazolin-3-oxid (3b): Entspr. **3a** mit 18% Ausb., Schmp. 218° aus Äthanol/Essigester.

$C_7H_{12}N_2O_2$ (156.2) Ber. C 53.82 H 7.74 N 17.94

Gef. C 53.75 H 7.71 N 17.73 Mol.-Gew. 156 (massenspektrometr.)

UV (Äthanol): λ_{\max} 252.5 nm ($\lg \epsilon = 3.84$).

IR (KBr): 1800 (ss), 1615, 1265, 1240/cm (s).

NMR (DMSO- d_6): τ 9.34 (t, 3H), 8.68 (qu, 2H), 8.64 (s, 3H), 7.24 (s, 3H).

MS: *m/e* 156 (1%), 140 (5), 138 (10), 84 (57), 42 (100), 41 (62).

2-Oxo-4.5.5-trimethyl- Δ^3 -imidazolin-3-oxid (3c): Zu 15 g **1c**²⁰ und 75 ccm Triäthylamin in 750 ccm Tetrahydrofuran werden bei -15° sehr langsam unter Rühren 13 g Phosgen in 250 ccm THF getropft. Vom Triäthylammoniumchlorid wird abfiltriert, vorsichtig auf die Hälfte eingengt und mehrere Tage im Kühlschrank belassen. Die auskristallisierte Verbindung wird in möglichst wenig heißem Äthanol schnell gelöst und nach Zusatz von Essigester mehrere Tage bei 0° zum Kristallisieren stehengelassen. Ausb. 3.6 g (20%). Umwandlungspunkt 160° , Schmp. 241° .

$C_6H_{10}N_2O_2$ (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.70

Gef. C 50.72 H 7.35 N 19.62 Mol.-Gew. 142 (massenspektrometr.)

UV (Äthanol): λ_{\max} 254.0 nm ($\log \epsilon = 3.73$).

IR (KBr): 1800 (ss), 1610 (s), 1385 (m), 1300 (s), 1250, 1185, 1135/cm (s).

NMR (DMSO- d_6): τ 8.64 (s, 6H), 7.90 (s, 3H), 0.3 (br, 1H).

MS: *m/e* 142 (29%), 127 (19), 126 (10), 125 (23), 111 (38), 99 (23), 84 (58), 42 (100), 41 (62).

R_F 0.33 (Butanol/Eisessig/Wasser 4 : 1 : 1; DC auf Kieselgel F₂₅₄ Merck).

6-Oxo-3a.4.4-trimethyl-3-cyan-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-imidazo[3.4-b]isoxazol (6c): 1 g **3c** wird mit 4 ccm Acrylnitril und 10 ccm Tetrahydrofuran 6 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren wird der Rückstand mit Chloroform extrahiert; es bleibt unlösliches **8** zurück. Die Lösung wird eingengt und die Substanz mehrfach aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (ca. 14%), farblose Prismen vom Schmp. 226° .

$C_9H_{13}N_3O_2$ (195.2) Ber. C 55.30 H 6.67 N 21.55

Gef. C 55.21 H 6.49 N 21.21 Mol.-Gew. 195 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 3240 (br, ss), 2970 (m), 1750 (ss), 1390 (m), 1325 (br, m), 1174, 1140, 930/cm (m).

NMR (DMSO- d_6): τ 8.72, 8.67, 8.64 (3s, 9H); 5.85 (m, 3H); 2.20 (s, 1H).

3-Oxo-5.5.5a-trimethyl-3.4.5.5a-tetrahydro-oxazirino[2.3-c]imidazol (8): Zu 7.8 g *anti-3-Amino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (1c)*²⁰ und 18.5 ccm Triäthylamin in 170 ccm Tetrahydrofuran werden unter Rühren bei -20° innerhalb 1 Stde. 6.72 g Phosgen in THF getropft. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird vom Triäthylammoniumchlorid abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleibt ein Schaum, der in 60 ccm Wasser gelöst wird. Nach kurzem Kochen fällt *N,N'-Bis-[2-oximino-1.1-dimethyl-propyl]-harnstoff (9)* aus (1.8 g; 21%). Schmp. 219° aus Äthanol.

$C_{11}H_{22}N_4O_3$ (258.3) Ber. C 51.14 H 8.57 N 21.67

Gef. C 51.04 H 8.52 N 21.73 Mol.-Gew. 258 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 1641, 1564 (ss), 1390, 1370, 1292, 1170 (s), 1153, 938/cm (ss).

NMR (Pyridin- d_5): τ 8.36 (s, 12H), 7.81 (s, 6H).

MS: *m/e* 258 (4%), 143 (20), 127 (15), 117 (60), 101 (80), 100 (100), 84 (41).

Das wäßrige Filtrat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und das Öl durch Verreiben mit Äther kristallisiert. Aus Äthanol wird umkristallisiert. Ausb. 2.0 g **8** (21%), Schmp. 241° .

$C_6H_{10}N_2O_2$ (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.70 Gef. C 50.85 H 7.19 N 19.53

Mol.-Gew. 142 (massenspektrometr.), 138 (dampfdruckosmometr.)

²⁰ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **262**, 328 (1891).

IR (KBr): 1710 (ss), 1400, 1375 (s), 1348 (m), 1160 (s), 889, 816, 795, 775 (m), 730/cm (s).
NMR (Pyridin- d_5): τ 8.64 und 8.49 (2s, 6H), 8.20 (s, 3H).

Die Verbindung oxidiert J^\ominus in essigsaurer und $Fe^{2\oplus}$ in schwefelsaurer Lösung.

Aus **3c**: Durch 10stdg. Kochen in Essigester oder 1stdg. Kochen in Wasser oder 5 Min. Erhitzen einer evakuierten Probe auf 130° geht **3c** in **8** über.

2.4-Dioxo-3.5.5-trimethyl-imidazolidin (12): Zu 11.0 g *2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-imidazolidin*²¹⁾ in 70 ccm 2n NaOH gibt man unter Schütteln 12 g Dimethylsulfat. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wird filtriert; aus dem Filtrat kristallisiert die Substanz aus, die aus Benzol umkristallisiert wird, Schmp. 141° .

$C_6H_{10}N_2O_2$ (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.70 Gef. C 50.53 H 7.00 N 19.69

IR (KBr): 1756, 1698 (ss), 1461 (s), 1311, 1054, 998, 934, 715/cm (m).

NMR (D_2O /Dioxan- d_8): τ 6.97 (s, 3H), 8.54 (s, 6H).

²¹⁾ E. C. Wagner und M. Baizer, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 323, John Wiley & Sons, Inc. New York 1955.