

Horst Gnichtel, Werner Griebenow und Werner Löwe

Chemie der Amino-oxime, VIII¹⁾

Über die Umsetzung von Carbonsäurederivaten mit α -Amino-oximen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 29. Dezember 1971)

Die Reaktionen von *syn*- und *anti*- α -Amino-oximen mit Acetimid säureester und Orthoessigsäureester werden untersucht. Während mit Acetimid säureester unabhängig von der Oxim-Konfiguration Imidazole (4, 8) entstehen, tritt mit Orthoessigsäureester und *anti*-Amino-oxim Ringschluß zum dimeren 4*H*-Imidazol-*N*-oxid 15 ein. Mit *syn*- ω -Amino-acetophenonoxim (7) bildet sich 2.5-Diphenyl-pyrazin-*N*-oxid (26). Bei *N*-Oximinoalkyl-formimid säureestern (21) war kein Ringschluß zu beobachten.

The Chemistry of Amino Oximes, VIII¹⁾

The Reaction of Carboxylic Acid Derivatives with α -Aminooximes

The reaction of *syn*- and *anti*- α -aminooximes with acetimidic acid ester and orthoacetic acid ester was investigated. Acetimidic acid ester forms imidazoles (4, 8) with *syn*- as well as with *anti*-aminooximes. With orthoacetic acid ester *anti*-aminooximes form the dimeric 4*H*-imidazole *N*-oxide 15, whereas *syn*- ω -aminoacetophenone oxime (7) yields 2.5-diphenylpyrazine *N*-oxide (26). With *N*-(oximinoalkyl)formimidic acid esters (21) no cyclisation was observed.

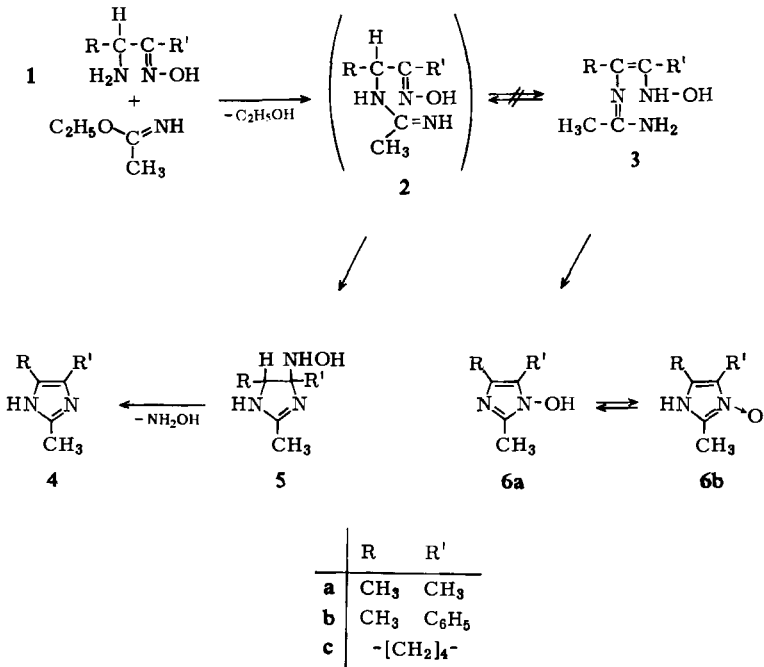
Carbonsäurederivate wie Orthoester, Imidsäureester und Amidine sind vielfach benutzte Reagenzien zur Synthese von Heterocyclen. In Fortführung unserer Arbeiten haben wir ihre Reaktionen mit Amino-oximen untersucht, um die Möglichkeit der Synthese von Imidazol-*N*-oxiden bzw. Oxadiazinen zu prüfen.

Umsetzungen mit Acetimid säureester

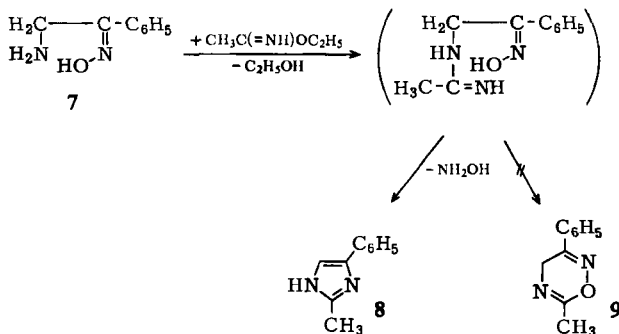
Cornforth und Huang²⁾ erhielten bei der Umsetzung von Imidsäureestern mit Aminoketonen neben dem Imidazol das Oxazol. Bei den Aminoketonen ist die Enol-Form für die Oxazolbildung verantwortlich zu machen. Analoge Reaktionen wären bei Aminooximen ebenfalls zu erwarten, d. h. es könnte sowohl das Imidazol (4) als auch das Imidazol-*N*-oxid (6b) entstehen:

¹⁾ VII. Mittel.: H. Gnichtel, R. Walentowski und K.-E. Schuster, Chem. Ber. 105, 1701 (1972).

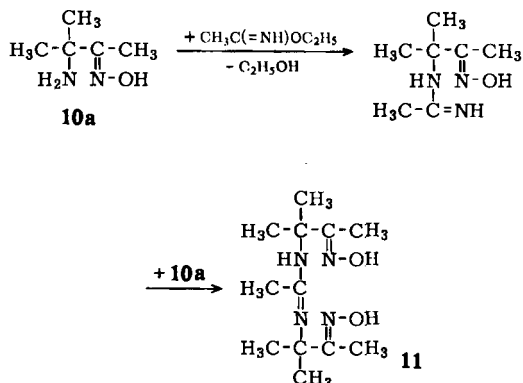
²⁾ J. W. Cornforth und H. T. Huang, J. chem. Soc. [London] 1948, 1960.



Die eingesetzten *anti*- α -Amino-oxime **1a–c** reagierten mit Acetimidestern zu den Imidazolen **4a–c**. Eine tautomere Ketiminform **3** ist also weitgehend auszuschließen. Auch mit *syn*- ω -Amino-acetophenonoxim (**7**) entsteht 2-Methyl-4-phenyl-imidazol (**8**). Hier hätte unter Ammoniak-Abspaltung auch das Oxadiazin **9** entstehen können. Verantwortlich für die Imidazolbildung dürfte die Nucleophilie der Iminogruppe sein, die

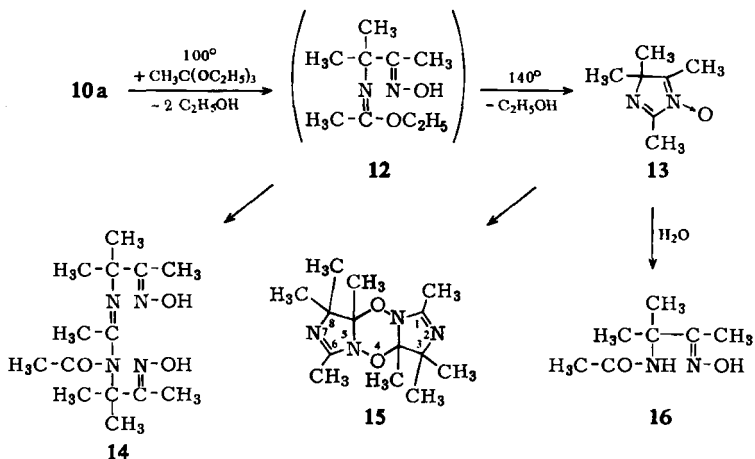


zudem ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom trägt. Weiter muß das ω -Kohlenstoffatom des Amino-oxims ein Wasserstoffatom tragen, um die Abspaltung von Hydroxylamin unter Aromatisierung zum Imidazol zu ermöglichen. Die Umsetzung zwischen *anti*-3-Amino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (**10a**), die erst bei 100° zum Amidin **11** führt, bestätigt diese Auffassung.



Umsetzungen mit Orthoessigsäure-triäthylester

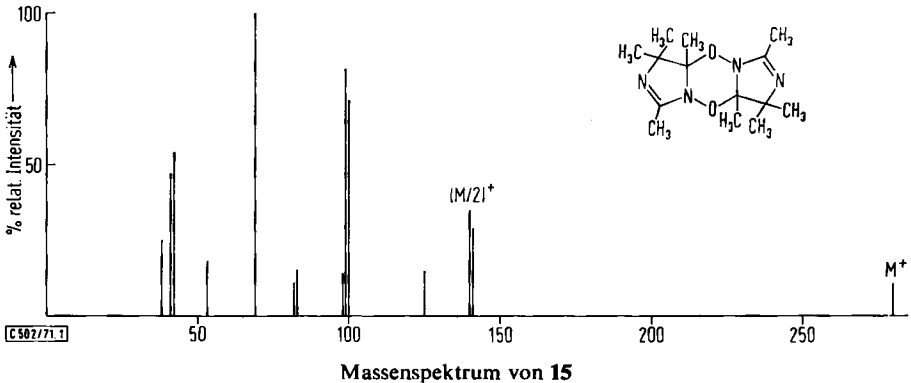
Bei der Umsetzung von Orthoessigsäure-triäthylester als Ringschlußkomponente stellen wir unterschiedliche Reaktionsweisen bei *anti*- und *syn*- α -Amino-oximen fest. Aus *anti*-3-Amino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (**10a**) und Orthoessigsäure-triäthylester im Molverhältnis 1:1 entstand bei 100° unter Abspaltung von 3 Mol Äthanol das dimere 4*H*-Imidazol-*N*-oxid **15**.



Aus dem Iminoäther **12** bildet sich mit dem Amino-oxim **10a** in geringer Menge ein Amidin, aus dem durch Essigester, der aus dem Zerfall des Orthoessigsäure-triäthylesters resultiert, das *N*-Acetyl-amidin **14** gebildet wird. Durch intramolekulare Abspaltung von Äthanol bildet sich aus **12** das Imidazol-*N*-oxid **13**, zunächst als Öl, nach einiger Zeit kristallisierend, als Pikrat oder Hydrochlorid charakterisierbar. Der kristalline, bei 153° schmelzende Anteil liegt als Dimeres (**15**) (siehe Massenspektrum, Abbild.) vor. Im IR-Spektrum tritt keine Absorption für eine N→O-Gruppe auf. **13** hat ein UV-Maximum von 241.2 nm ($\lg \epsilon = 4.05$) und ein Dipolmoment von 5.8 D

im Einklang mit der Struktur eines *N*-Oxids^{3,4}). Eine solche Dimerisation von *N*-Oxiden, als 1,3-dipolare Addition zweier *N*-Oxide aufzufassen, ist bereits in der Literatur beschrieben^{5,6}).

Beim massenspektrometrischen Zerfall bildet sich zunächst das Monomere **13** ($M/2^+$). Der Peak $(M/2 - 15)^+$ muß dem um eine geminale Methylgruppe verminderten Molekül-Ion zugeschrieben werden, wie dies auch bei den 2-Oxo- Δ^3 -imidazolin-3-oxiden¹) und dem 4*H*-Pyrazol-*N*-oxid⁷) beobachtet wurde. Auch das NMR-Spektrum spricht für die Struktur **15**. Die Signale der geminalen und angulären CH_3 -Gruppen treten jeweils als Dubletts auf. Dies ist durch das Auftreten von Konformeren bei einem tricyclischen System zu erwarten.



Die alkalische Hydrolyse von **13** (eingesetzt wird **15**) führt zur Ringöffnung unter Bildung von 3-Acetamino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (**16**).

Die Cyclisierung mit 3-Amino-butanon-(2)-oxim (**1a**) führt zu einem öligen Produkt, das sich bei der Destillation i. Vak. zu Acetamid und 2,4,5-Trimethyl-imidazol (**19**) zersetzt; daneben wurde 2,3,5,6-Tetramethyl-pyrazin (**18**) isoliert.

Bei der Behandlung des Öls mit alkoholischer Salzsäure entstand das Hydrochlorid von **19**.

Daß die Zersetzung zum Acetamid durch Oxydation eintritt, konnten wir durch Umsetzung von Trimethylimidazol **19** mit Perhydrol zeigen. Es entstand nicht das *N*-Oxid, sondern Acetamidinium-acetat (**20**).

Um eine Amidinbildung durch überschüssiges Amino-oxim zu verhindern (vgl. **12** \rightarrow **14**), haben wir einige Formimidsäureester **21a** – **c** der *anti*-Amino-oxime **10a** – **c** nach der Methode von Gross und Poduška⁸) durch Umsetzung mit Methyl-dichlormethyl-äther und Dichlormethyl-propyl-äther dargestellt. Die Imidsäureester geben wie die *anti*-Amino-oxime mit Cu^{2+} einen violetten Komplex.

³) H. Gnichel, Chem. Ber. **103**, 2411 (1970).

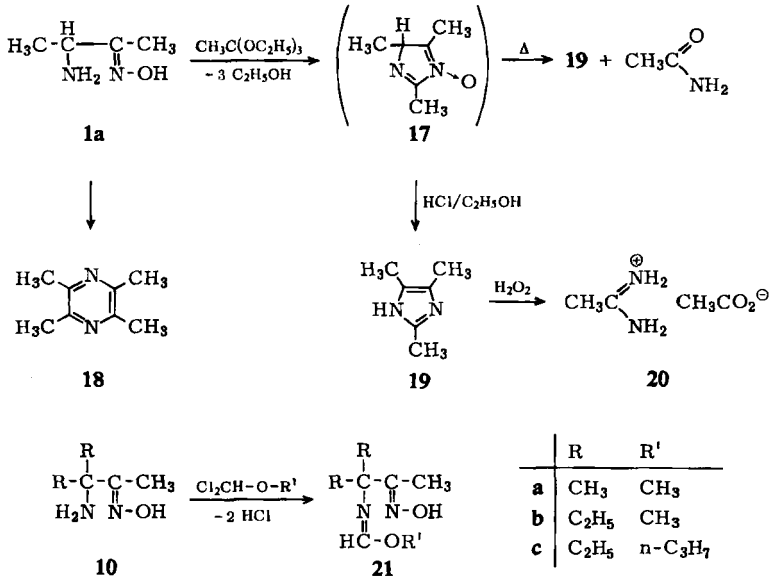
⁴) H. Gnichel und H.-J. Schönherr, Chem. Ber. **99**, 618 (1956).

⁵) R. F. C. Brown, V. M. Clark und A. Todd, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 97.

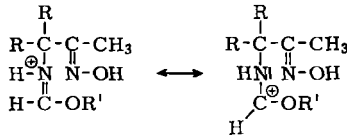
⁶) J. Thesing und H. Mayer, Chem. Ber. **89**, 2159 (1956).

⁷) N. Bild und M. Hesse, Helv. chim. Acta. **50**, 1885 (1967).

⁸) K. Poduška und H. Gross, Chem. Ber. **94**, 529 (1961). •

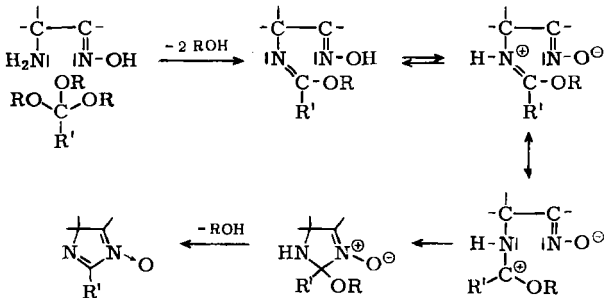


Die Formimidsäureester **21 a–c** wurden als Hydrochloride isoliert. Wie die NMR-Spektren zeigen, tritt in Deuteriomethanol H/D-Austausch der Formylprotonen ein. Durch die Nachbarschaft der Imoniumgruppe wird der Wasserstoff am Formyl-C acid.



Sowohl aus den Salzen als auch den Basen konnten wir durch Erhitzen keinen Heterocyclus erhalten, sondern es wurde entweder die Ausgangsverbindung oder das durch eine *Chapman-Reaktion*⁹⁾ entstandene *N*-Methyl-formyl-Derivat isoliert.

Der Reaktionsverlauf zwischen Amino-oxim und Orthoester läßt sich entsprechend der Amidinbildung nach *Ried*¹⁰⁾ und der Umsetzung von Amino-oximen mit Alde-



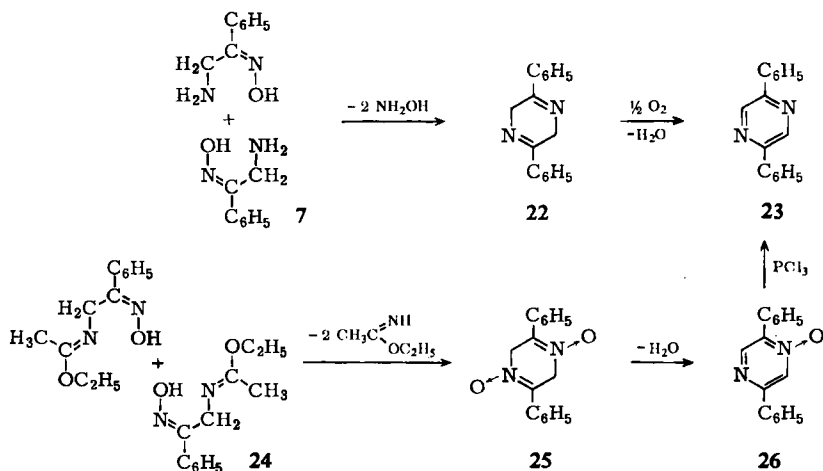
⁹⁾ J. W. Schulenberg und S. Archer, *Org. Reactions* **14**, 1 (1965).

¹⁰⁾ W. Ried und W. von der Emden, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 76 (1963).

hyden³⁾ beschreiben. Unter Abspaltung von 2 Mol Äthanol entsteht aus dem Amino-oxim der Imidsäureester, der mit der Oximgruppe ($pK = 10-12^{11)}$ ein Betain bildet. Der Oximstickstoff lagert sich mit seinem freien Elektronenpaar an das „Carbocation“ der Imidsäure-Gruppe an. Unter Alkoholabspaltung entsteht dann das Imidazol-*N*-oxid. Im Falle des Formimidsäureesters ($R' = H$) mit seinem aciden H scheint die geringere C-Elektrophilie den Ringschluß zu verhindern. Eine entsprechende Beobachtung wurde von *Neunhoeffter* und Mitarbb. mitgeteilt¹²⁾.

Während die Umsetzung von *anti*- α -Amino-oximen mit Orthoessigsäure-triäthylester 4*H*-Imidazol-Derivate liefert, entsteht aus *syn*- ω -Amino-acetophenonoxim (7) und Orthoessigsäureester in siedendem Dioxan neben dem 2.5-Diphenyl-pyrazin (23) 2.5-Diphenyl-pyrazin-*N*-oxid (26).

23 wird unter Luftzutritt beim Erhitzen aus zwei Mol 7 durch Abspaltung von Hydroxylamin und Dehydrierung des Dihydropyrazins 22 gebildet. Neben dieser Selbstkondensation des α -Amino-oxims beobachtet man andererseits bei Mitwirkung des Orthoessigesters die Freisetzung von zwei Mol Äthanol und die Bildung von 2.5-Diphenyl-pyrazin-*N*-oxid (26).



Der erste Schritt ist auch hier die Bildung des Imidsäureesters 24. Aus zwei Molekülen Imidsäureester müßte unter Abspaltung von Acetimidessäureester das Dihydropyrazin-*N,N'*-dioxid 25 hervorgehen, das dann in das Mono-*N*-oxid 26 übergeht.

Das IR-Spektrum des *N*-Oxids 26 unterscheidet sich von dem von 23 durch die starke Nitronbande bei 1256/cm sowie durch zwei mittelstarke Banden bei 1575 und 1587/cm, die im Pyrazin fehlen. Die Ungleichwertigkeit der Phenylringe zeigt sich in der Aufspaltung der γ -Schwingungen (758 und 769/cm) der Phenylreste.

Das Pyrazin-*N*-oxid 26 wurde mit PCl_3 zum Pyrazin 23 desoxygeniert.

¹¹⁾ O. L. Brady und R. F. Goldstein, J. chem. Soc. [London] 1926, 1923.

¹²⁾ H. Neunhoeffter, F. Weischedel und V. Böhmisch, Liebigs Ann. Chem. 750, 15 (1971).

Beschreibung der Versuche

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde der NMR-Spektrometer Varian 60 A (TMS als innerer Standard), für die Massenspektren der Varian M 66-Massenspektrometer benutzt.

Umsetzung von α -Amino-ketoximen mit Acetimidssäure-äthylester: 20 mMol α -Amino-ketoxim-hydrochlorid¹³⁾ (1 · HCl) werden in 30 ccm Methanol gelöst und mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung versetzt. Vom ausgeschiedenen NaCl filtriert man ab und konzentriert i. Vak. auf etwa 20 ccm. 1.5 g Acetimidssäure-äthylester werden hinzugegeben; es tritt Erwärmung ein. Nach 1 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das zurückbleibende, zum Teil anfangs ölige Produkt wird umkristallisiert.

2.4.5-Trimethyl-imidazol (4a): Aus *anti-3-Amino-butanon-(2)-oxim (1a)*¹³⁾ in 100proz. Ausb.; Schmp. 132° (Ligroin) (Lit.¹⁴⁾; 132°).

Hydrochlorid: Schmp. 316° (Äthanol/Äther) (Lit.¹⁵⁾; 316°).

2.5-Dimethyl-4-phenyl-imidazol (4b): Aus *anti- α -Amino-propiofenonoxim (1b)*¹³⁾. Ausb. 70%, Schmp. 228° aus wäbr. Methanol (Lit.¹⁶⁾; 223°).

2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-benzimidazol (4c): Aus *anti-2-Amino-cyclohexanon-(1)-oxim*¹³⁾ (1c) in 64proz. Ausb.; Schmp. 220° (Dioxan).

$C_8H_{12}N_2$ (136.2) Ber. C 70.55 H 9.88 N 20.57 Gef. C 70.68 H 9.41 N 20.88

Hydrochlorid: Schmp. 211° (Äthanol/Äther).

$C_8H_{13}N_2Cl$ (172.7) Ber. N 16.22 Cl 20.54 Gef. N 15.98 Cl 20.87

Pikrat: Schmp. 184–185° (Äthanol).

$C_8H_{13}N_2C_6H_2N_3O_7$ (365.3) Ber. C 46.63 H 4.14 N 19.17 Gef. C 46.23 H 4.10 N 19.37

2-Methyl-4-phenyl-imidazol (8): Aus *syn- ω -Amino-acetophenonoxim (7)*¹⁷⁾ in 75proz. Ausb.; Schmp. 160° (Wasser) (Lit.^{18,19)}; 159°, 161°).

$C_{10}H_{10}N_2$ (158.1) Ber. C 75.90 H 6.38 N 17.72 Gef. C 75.72 H 6.50 N 17.43

Hydrochlorid: Schmp. 240° (Zers.) (Äthanol/Äther).

$C_{10}H_{11}N_2Cl$ (194.7) Ber. Cl 18.18 Gef. Cl 18.21

***N,N'*-Bis-[2-oximino-1.1-dimethyl-propyl]-acetamidin (11):** 9.0 g *anti-3-Amino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (10a)*²⁰⁾ und 4.7 g *Acetimidssäure-äthylester-hydrochlorid* werden in 150 ccm Dioxan 20 Stdn. gekocht. Vom unlöslichen Aminoxim-hydrochlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Den Rückstand löst man in Wasser und extrahiert 4 mal mit Chloroform. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird eingedampft und das Öl (4.2 g) in äther. Lösung mit Äther/HCl in das *Dihydrochlorid* übergeführt. Schmp. 147–149°.

$C_{12}H_{26}N_4O_2$] 2Cl (329.3) Ber. C 43.76 H 7.96 N 17.02 Cl 21.53
Gef. C 43.40 H 7.64 N 17.24 Cl 22.02

Pikrat: Schmp. 188° (Zers.) aus Äthanol.

$C_{12}H_{26}N_4O_2$] 2 $C_6H_2N_3O_7$ (714.6) Ber. C 40.34 H 4.24 N 19.59
Gef. C 40.54 H 4.08 N 19.77

¹³⁾ H. Gnichtel, Chem. Ber. **98**, 567 (1965).

¹⁴⁾ H. v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1415 (1888).

¹⁵⁾ R. G. Fargher und P. L. Pyman, J. chem. Soc. [London] **115**, 232 (1919).

¹⁶⁾ R. Metze und G. Scherowsky, Chem. Ber. **92**, 2485 (1959).

¹⁷⁾ S. Gabriel und G. Eschenbach, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1127 (1897).

¹⁸⁾ R. Weidenhagen und R. Herrmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1956 (1935).

¹⁹⁾ M. Levy, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2195 (1888).

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

Umsetzung von anti-3-Amino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (10a) mit Orthoessigsäure-triäthylester: 11.6 g (0.1 Mol) **10a**¹⁹⁾ und 16.2 g *Orthoessigester* erhitzt man 16 Stdn. auf dem Wasserbad und zieht den entstandenen Alkohol ab (13 g, 0.285 Mol). Der Rückstand wird bei 4 Torr und 100° Badtemp. destilliert (7.7 g). Das Öl kristallisiert nach einiger Zeit; es wird dann mit Äther verrieben und mit trockenem Äther aus der Hülse extrahiert. Ausb. 4.64 g (33%) *Dimeres von 13:* 1.3.3.3a.6.8.8.8a-Octamethyl-3.3a.8.8a-tetrahydro-diimidazo[1.5-b : 1'.5'-e]-[1.4.2.5]dioxadiazin(**15**), Prismen oder Würfel vom Schmp. 153°, lösl. in Benzol und Chloroform.

$C_{14}H_{24}N_4O_2$ (280.4) Ber. C 59.96 H 8.63 N 19.98 Gef. C 60.27 H 8.96 N 20.22

Mol.-Gew. 280 (massenspektrometr.); 272–280 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr) von **15**: 2963 (s), 1642 (ss), 1443 (m), 1393, 1311 (s), 1174, 1152, 1125, 978/cm (m).

NMR (CD₃OD) von **15**: τ 8.02 (s, 6H), 8.62 (d, 12H), 8.82 (d, 6H).

UV (Methanol) des öligen Produktes (**13**): λ_{\max} 241.2 nm ($\lg \epsilon = 4.05$).

Dipolmoment des nicht kristallisierten Produktes (**13**) in Benzol bei 20°: $\mu = 5.8$ D nach Debye.

2.4.4.5-Tetramethyl-imidazol-1-oxid-hydrochlorid (13·HCl): Aus der äthanol. Lösung des öligen Produktes mit äther. *Salzsäure*. Aus Methylenchlorid und wenig Äthanol mit Äther gefällt. Ausb. 70%, Schmp. 188–193°.

$C_7H_{13}N_2O]Cl$ (176.7) Ber. C 47.59 H 7.42 N 15.86 Cl 20.07

Gef. C 47.81 H 7.79 N 15.62 Cl 20.35

IR (KBr): 3300–2950 (br, ss), 1792 (w), 1618, 1592, 1151/cm (s).

Pikrat: Aus dem öligen Produkt, Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 210–212°.

$C_7H_{13}N_2O]C_6H_2N_3O_7$ (369.3) Ber. C 42.28 H 4.09 N 18.97 Gef. C 42.33 H 3.82 N 18.59

N,N'-Bis-[2-oximino-1.1-dimethyl-propyl]-N-acetyl-acetamidin (14): Aus dem Ätherextrakt des vorstehenden Ansatzes. Nach Abpressen schmieriger Bestandteile wurde mit heißem Äther gewaschen. Ausb. 0.4 g, Schmp. 226° (Zers.).

$C_{14}H_{26}N_4O_3$ (298.4) Ber. C 56.35 H 8.78 N 18.78

Gef. C 56.04 H 8.55 N 18.81 Mol.-Gew. 286 (osmometr. in Wasser)

IR (KBr): 1656, 1634, 1580 (ss), 1189, 1139, 965/cm (s).

3-Acetamino-3-methyl-butanon-(2)-oxim (16)

a) 2.32 g **10a** werden in 50 ccm Tetrahydrofuran mit 1.0 g *Acetylchlorid* versetzt. Vom Amino-oxim-hydrochlorid wird abfiltriert (1.63 g, Schmp. 191–192°) und das Filtrat eingedampft. Das Öl erstarrt unter Petroläther; es wird mit trockenem Äther aus der Fritte extrahiert. Ausb. 0.76 g (48%), Schmp. 174–175°.

$C_7H_{14}N_2O_2$ (158.2) Ber. C 53.14 H 8.92 N 17.71 1 CH₃CO 27.21

Gef. C 53.22 H 9.54 N 17.80 CH₃CO 27.43

Mol.-Gew. 164 (osmometr. in Wasser)

IR (KBr): 3300, 1655 (ss), 1449, 1389, 1376, 1311 (s), 1216 (m), 1182 (w), 1153 (m), 942/cm (ss).

b) 2.05 g **15** und 25 ccm 1n NaOH erwärmt man 45 Min. auf 75°, dann 14 Stdn. auf 100°. Die Lösung wird anhaltend mit Äther extrahiert. 0.88 g farblose Kristalle, die zweimal mit Äther aus der Fritte kristallisiert werden. Ausb. 435 mg (38%), Schmp. 175°.

Umsetzung von anti-3-Amino-butanon-(2)-oxim (1a) mit Orthoessigsäure-triäthylester: 6.93 g (50 mMol) **1a**·HCl werden in methanol. Lösung mit der äquivalenten Menge *Natriummethylal-Lösung* versetzt. Vom ausgeschiedenen NaCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel i.

Vak. abdestilliert. Nach Zugabe von 9.2 ccm *Orthoessigester* wird 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und im Ölbad bei 115–120° der Alkohol abdestilliert (8–9 ccm). Das Öl wird in CHCl_3 aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut eingedampft. Bei der Destillation des Öls i. Vak. wird aus dem Destillat mit Aceton/Petroläther 2.3.5.6-Tetramethyl-pyrazin (18) vom Schmp. 83–85° (Lit.²¹): 86–87° erhalten. Es hinterbleibt *Acetamid* vom Schmp. 76 bis 78°.

Wird die Destillationstemp. auf 190–200° erhöht, so sublimiert bei 3 Torr 2.4.5-Trimethylimidazol (19), Schmp. 133–134° (Lit.¹⁴): 133° ab.

Aus dem Öl erhält man mit äthanol. *HCl*/Äther 19·HCl vom Schmp. 316° (Lit.¹⁵): 316°).

Acetamidinium-acetat (20): 5.5 g 2.4.5-Trimethylimidazol (19) und 17 g 30proz. *Wasserstoffperoxid* werden 4½ Stdn. auf 70° erwärmt. Das Wasser wird i. Vak. abgezogen, der Kristallbrei auf Ton abgepreßt, mit Äther gewaschen und bei 5 Torr/120° Badtemp. sublimiert. Nadeln vom Schmp. 182° (Lit.²²): 185–187°).

$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{]CH}_3\text{CO}_2$ (118.1) Ber. C 40.67 H 8.53 N 23.71 Gef. C 41.10 H 9.28 N 23.34

IR (KBr): 3125–2820, 1580–1530 (ss, br), 1410 (ss), 1186, 1172, 1016, 924/cm (w).

NMR (D_2O): τ 7.70 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 4.87 (s, 6H, br.).

Hydrochlorid: Schmp. 169° (Lit.²³): 166–167°).

anti-N-[2-Oximino-1.1-diäthyl-propyl]-formimidsäure-methylester (21b): Zu 5.76 g (40 mMol) *anti-3-Amino-3-äthyl-pentanon-(2)-oxim* (10b)¹ und 9.04 g *N-Äthyl-piperidin* in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran werden innerhalb von 10 Min. bei 44° 3.65 ccm *Methyl-dichlormethyl-äther* in 30 ccm THF getropft. Das Gemisch wird langsam auf 56° erwärmt und 30 Min. dabei belassen. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird gekühlt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand (5.3 g; 71%) wird mit äthanol. *HCl* versetzt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Durch Verreiben mit Äther tritt Kristallisation ein. Nach Extraktion aus der Hülse mit Dioxan erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 203° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Ausb. 1.94 g (31%) 21b·HCl.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{]Cl}$ (222.5) Ber. C 48.53 H 8.53 N 12.58 Cl 15.96

Gef. C 48.26 H 8.55 N 12.68 Cl 16.24

NMR (CD_3OD): τ 9.0 (t, 6H), 8.15 (s, 3H), 8.09 (qu, 4H), 6.32 (s, 3H).

IR (KBr): 1615 (m), 1580, 1510 (s), 1460, 1400, 1258, 1165, 1116 (s), 1010 (ss), 960/cm (ss).

Die Substanz bildet mit $\text{Cu}^{2\oplus}$ einen violetten Komplex.

anti-N-[2-Oximino-1.1-dimethyl-propyl]-formimidsäure-methylester (21a): Analog 21b aus *anti-3-Amino-3-methyl-butanon-(2)-oxim* (10a)²⁰. Ausb. 62.5% als Öl.

Hydrochlorid: Schmp. 169–171° aus Aceton.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{]Cl}$ (194.5) Ber. C 43.29 H 7.73 N 14.43 Cl 18.04

Gef. C 43.37 H 7.97 N 14.23 Cl 18.00

IR (KBr): 1620 (m), 1590, 1520, 1170 (s), 1111 (m), 1005, 956/cm (s).

NMR (CD_3OD): τ 8.50 (s, 6H), 8.10 (s, 3H), 6.35 (s, 3H).

Bildet einen violetten $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Komplex.

anti-N-[2-Oximino-1.1-diäthyl-propyl]-formimidsäure-propylester (21c): Analog 21b mit *Triäthylamin* und *Dichlormethyl-propyl-äther*. Ausb. an öligem Ester 3.6 g (56%).

²¹) O. Wallach, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1927, 239, zitiert nach C. 99 I, 2177 (1928).

²²) H. G. Rule, J. chem. Soc. [London] 113, 11 (1918).

²³) A. Knorr, Ber. deutsch. chem. Ges. 50, 234 (1917).

Hydrochlorid: Durch Versetzen der THF-Lösung mit THF/HCl und Umkristallisieren aus Dioxan. Schmp. 162° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{11}H_{23}N_2O_2Cl$ (250.5) Ber. N 11.17 Cl 14.17 Gef. N 11.29 Cl 13.62

IR (KBr): 1580 (m), 1510, 1452 (s), 1395 (m), 1111, 1010, 960, 869/cm (s).

Bildet einen violetten $Cu^{2\oplus}$ -Komplex.

2.5-Diphenyl-pyrazin-N-oxid (26): 7.5 g *syn- ω -Amino-acetophenonoxim (7)*¹⁷⁾ werden mit 8.1 ccm *Orthoessigsäure-triäthylester* in 30 ccm Dioxan 9 Stdn. gekocht. Nach dessen Verreiben i. Vak. wird mit Methanol versetzt, und die Kristalle werden mit Äther gewaschen. Aus Tetrahydrofuran oder THF/Äther 0.85 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 204–205° (Lit.²⁴⁾: 200–201° aus Äthanol).

UV (Äthanol): λ_{max} 272.0 nm ($lg \epsilon = 4.34$).

IR (KBr): 1587 (s), 1575 (m), 1466, 1374 (ss), 1256 (s), 1009 (s), 996 (w), 930, 769, 758 (s), 687/cm (ss).

Aus der methanol. Lösung erhält man nach Eindampfen und Vak.-Destillation wenig *Acetamid* und bei 160–170°/3–4 Torr **2.5-Diphenyl-pyrazin (23)**.

2.5-Diphenyl-pyrazin (23)

a) 110 mg *N-Oxid 26* werden in Chloroform mit 0.5 ccm PCl_3 versetzt. Mit $NaHCO_3$ -Lösung wird gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Tetrahydrofuran/Äthanol Ausb. 0.50 g (92%) hellgelbe Blättchen vom Schmp. 194° (Lit.²⁵⁾: 194°).

IR (KBr): 1477 (s), 1456 (ss), 1168, 1081 (s), 1033 (m), 1018, 757, 690/cm (ss).

b) 3.0 g *syn- ω -Amino-acetophenonoxim (7)*¹⁷⁾ werden 8 Stdn. bei 130–135° geschmolzen. Das braune, nach Benzonnitril riechende Produkt wird bei 2–3 Torr/150–153° sublimiert und aus THF umkristallisiert. 0.52 g Prismen vom Schmp. 192–194°.

²⁴⁾ J. K. Landquist, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1885.

²⁵⁾ S. Gabriel, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1133 (1908).