

Chemie der Amino-oxime, XIV¹⁾

Synthese und Reaktionen von 2-[α -(*E*)-(Hydroxyimino)benzyl]-3-imidazolin-3-oxiden

Horst Gnichtel* und Bernd Möller

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 2. April 1981

The Chemistry of Amino Oximes, XIV¹⁾

Synthesis and Reaction of 2-[α -(*E*)-(Hydroxyimino)benzyl]-3-imidazoline 3-Oxides

2-Benzoyl-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-3-imidazoline 3-oxide (**3b**) has been prepared by cyclocondensation of α -(*p*-toluidino)acetophenone oxime (**1a**) with phenylglyoxal and transferred into 2-[α -(*E*)-(hydroxyimino)benzyl]-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-3-imidazoline 3-oxide (**5a**). **5a** is identical with the product prepared by oxidation of **1a** with FeCl₃.

Busch und Strätz²⁾ berichteten über die Oxidation von α -Anilinoacetophenon-oximen durch FeCl₃. Dem Oxidationsprodukt schrieben sie die Struktur eines Δ^2 -1,2-Diazetin-2-oxids zu. Kreher und Deckardt^{3,4)} zeigten aber durch Röntgenstrukturanalyse, daß 2-[α -(Hydroxyimino)benzyl]-3-imidazolin-3-oxide vorliegen. Aus den ¹H-NMR-Spektren schlossen sie auf die Existenz eines Oxim-Isomerengemisches. Da zur Oxidation die Isomerengemische der α -Anilinoacetophenon-oxime eingesetzt wurden, erscheint dies plausibel.

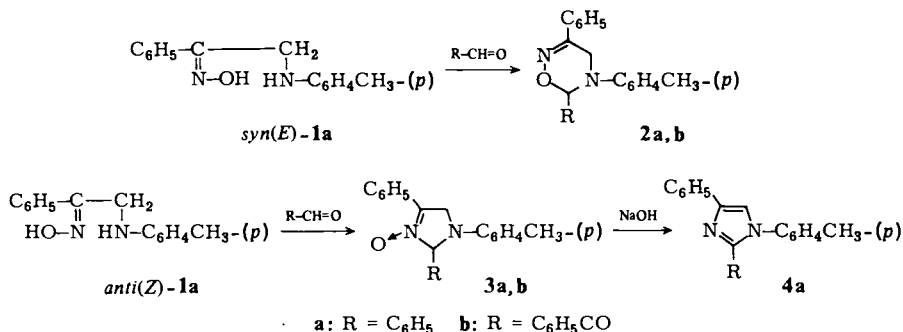
α -(*p*-Toluidino)acetophenon-oxim (**1a**) und die *p*-Anisidino-Verbindung **1b** liegen als Isomerengemische vor. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen anhand der OH- und CH₂-Signale, daß etwa 30% *anti*(*Z*)-Oxim enthalten sind. Durch fraktionierende Kristallisation lassen sich die Isomeren trennen. Während das *syn*(*E*)-Oxim rein darstellbar ist, enthält das *anti*(*Z*)-Isomere immer geringe Mengen des Stereoisomeren. Die Isomeren haben die gleichen UV-Absorptionsmaxima, nur die Extinktionen sind unterschiedlich. Das *syn*-Isomere bildet mit Cu²⁺ keine Komplexe. Die Konfigurationszuordnung gelingt durch Cyclokondensation mit Benzaldehyd in Ethanol. Aus *syn*(*E*)-**1a** entsteht ein 1,2,5-Oxadiazin-Derivat **2a**, aus dem *anti*(*Z*)-**1a** ein 3-Imidazolin-3-oxid **3a**⁵⁾, das sich zum Imidazol-Derivat **4a** dehydratisieren läßt. Die beiden Ringverbindungen **2** und **3** unterscheiden sich vor allem durch die UV-Absorption^{5,6)}. Das Oxadiazin **2a** absorbiert wie das Ausgangsloxim *syn*-**1a** bei 245 nm, das phenylkonjugierte *N*-oxid **3a** dagegen bei 294 nm.

Die isomeren Oxime zeigen unterschiedliche ¹H-NMR-Signale für die OH- und CH₂-Gruppen. Für das *syn*(*E*)-Isomere liegen beide Signale bei tieferem Feld als beim *anti*(*Z*)-Isomeren. Für das *anti*-Isomere ist der (M - H₂O)-Peak im Massenspektrum charakteristisch.

Wird die Cyclokondensation in Eisessig vorgenommen, so entsteht sowohl aus dem *syn*-Oxim als auch aus dem Isomerengemisch das *N*-Oxid **3a**. Es läßt sich zum Imidazol **4a** dehydratisieren.

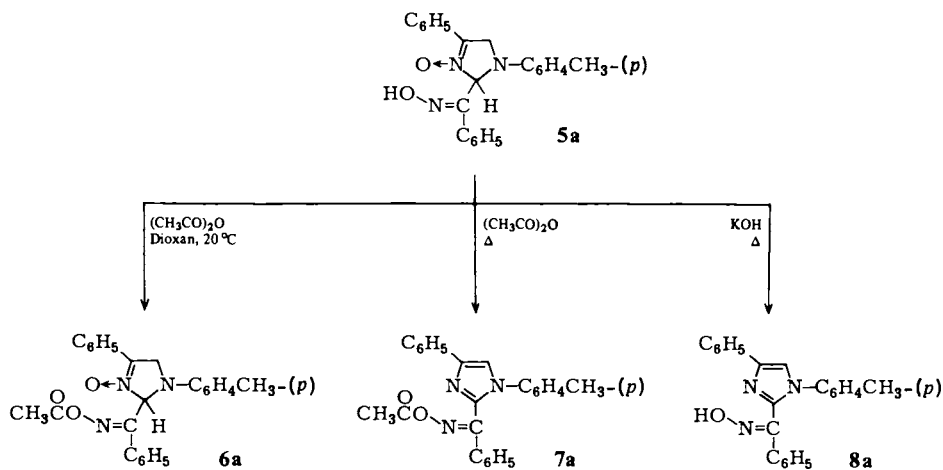
Die Cyclokondensation mit Phenylglyoxal führt in entsprechender Weise zu den Benzoylverbindungen **2b** und **3b**.

Chem. Ber. 114 (1981)



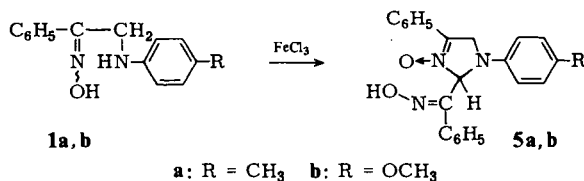
Mit Hydroxylamin wurde das Benzoyl-*N*-oxid **3b** in das Oxim **5a** übergeführt. Bei diesem treten im NMR-Spektrum je zwei Signale für die Hydroxylgruppe und die 4-Methylgruppe auf.

Das Oxim **5a** läßt sich mit Acetanhydrid je nach den Bedingungen in das acetylierte *N*-Oxid **6a** oder in das Imidazol-Derivat **7a** überführen. Durch Dehydratisierung im Alkalischen entsteht das Imidazol-oxim-Derivat **8a**.



In diesen drei Verbindungen **6a**, **7a** und **8a** ist im NMR-Spektrum nur ein *p*-Methyl-Signal zu erkennen. Auch die Acetoxygruppen in **6a** und **7a** sowie die Hydroxylgruppe in **8a** sind durch nur ein Signal vertreten. Es kann also nur eine Oxim-Konfiguration vorliegen. Dies wird durch die Hydrolyse von **5a** bestätigt, bei der *amphi(E,E)*-Phenylglyoxal-dioxim⁷⁾ isoliert wurde. Da **6a**, **7a** und **8a** aus dem Oxim-*N*-oxid **5a** erhalten wurden, kann **5a** ebenfalls nur in einer Oxim-Konfiguration vorliegen. Das Auftreten doppelter Signale bei **5a** im Intensitätsverhältnis 7:3 kann deshalb nur durch die Existenz von Konformeren in Lösung erklärt werden. Die Lage der OH-Signale bei tiefem Feld (11.56 und 12.22 ppm) deutet auf H-Brücken zwischen der *N*-Oxid- und Oximgruppe hin.

Das Oxidationsprodukt des Isomerengemisches **1a** stimmt mit der durch systematische Synthese gewonnenen Verbindung **5a** in den Spektren überein, der Misch.-Schmelzpunkt zeigt keine Depression.



Beim Oxim-*N*-oxid **5b** treten für die OH-, OCH₃- und CH₂-Gruppen ebenfalls Doppelsignale auf (Intensitätsverhältnis 8 : 2). Auch Kreher³⁾ berichtet dies für die Hydroxylgruppe des 4-Chlorphenyl-Derivates. Für beide Verbindungen muß also auch eine einheitliche *syn(E)*-Konfiguration der Oximgruppe angenommen werden, was im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse steht.

Aus den reinen *syn(E)*-Oximen **1a** oder **b** lassen sich durch Oxidation keine *N*-Oxide **5a** oder **b** erhalten, sondern nur aus den Isomerengemischen. Die Ausbeuten an **5a** oder **b** entsprechen dem Anteil an *anti*-Oxim im Isomerengemisch. Da die *N*-Oxide **5** aber nur unter Mitwirkung des *anti*-Oxims entstehen können, muß das 1-Phenylglyoxal-1(*E*)-oxim bzw. dessen Azomethin, das Kreher postuliert³⁾, aus dem *syn*-Amino-oxim gebildet werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch nach Kofler. – UV-Spektren: Beckman-Spektralphotometer Acta M IV. – IR-Spektren: Spektrometer Perkin-Elmer 257. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Spektrometer XL 100, TMS innerer Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser.

(E,Z)- α -(*p*-Toluidino)acetophenon-oxim (**1a**): Nach Busch et al.⁸⁾ aus α -(*p*-Toluidino)acetophenon in 92proz. Ausb.; Schmp. 70 – 75 °C (aus Ligroin; Lit.⁸⁾ 71 – 75 °C). Isomerenverhältnis: 30% *anti*, 70% *syn* (aus dem Intensitätsverhältnis der OH- und CH₂-¹H-NMR-Signale).

syn(E)- α -(*p*-Toluidino)acetophenon-oxim (*syn(E)*-**1a**): Durch fraktionierende Kristallisation aus 60proz. Ethanol. Ausb. 20%; Nadeln vom Schmp. 97 °C (aus Ligroin; Lit. 97 °C). Keine Komplexbildung mit Cu²⁺. – IR (KBr): 3390 (NH), 3240 (OH), 1615 (C=N), 1305 (OH), 937 cm⁻¹ (=N-O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 244.5 nm (4.3). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.11 (s; 3 H, CH₃), 4.33 (d, *J* = 6 Hz; 2 H, CH₂), 5.50 (t, *J* = 6 Hz; 1 H, NH), 6.2–7.7 (m; 9 Aromaten-H), 11.51 (s; 1 H, OH). – MS (100 °C): *m/e* = 240 (12%, M⁺, C₁₅H₁₆N₂O), 120 (27, C₈H₁₀N), 107 (100, C₇H₉N).

anti(Z)- α -(*p*-Toluidino)acetophenon-oxim (*anti(Z)*-**1a**): Ausb. 15%, drusenförmige Kristalle vom Schmp. 96.5 °C (aus Ligroin; Lit. 96.5 °C). Komplexbildung mit Cu²⁺. – IR (KBr): 3365 (NH), 3260 (OH), 1620 (C=N), 1035 (OH), 860 cm⁻¹ (=N-O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 244 nm (4.1). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.11 (s; 3 H, CH₃), 4.07 (d, *J* = 6 Hz; 2 H, CH₂), 5.49 (t, *J* = 6 Hz; 1 H, NH), 6.2–7.7 (m, 9 Aromaten-H), 10.85 (s; 1 H, OH). – MS (100 °C): *m/e* = 240 (37%, M⁺, C₁₅H₁₆N₂O), 238 (7, M – 2H), 222 (10, M – H₂O), 211 (16, C₁₅H₁₃N₂), 207 (26), 120 (100), 107 (14).

5,6-Dihydro-3,6-diphenyl-5-(*p*-tolyl)-4*H*-1,2,5-oxadiazin (**2a**): Nach Busch et al.⁸⁾ aus *syn(E)*-**1a** und Benzaldehyd in Ethanol. Ausb. 70%; Schmp. 141 °C (aus Ethanol; Lit. 141 °C). – IR (KBr): 1621 (C=N), 1520, 1452, 1361, 1218, 978, 936 cm⁻¹ (=N-O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 245 nm (4.3). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.76 (s; 3 H, CH₃), 4.95 (s; 2 H, CH₂), 6.75 (s; 1 H, CH),

7.5–8.3 (m; 14 Aromaten-H). – MS (120°C): $m/e = 328$ (38%, M^+), 311 (4, $M - H_2O$), 208 (19), 195 (36).

$C_{22}H_{20}N_2O$ (328.4) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.53 Gef. C 80.80 H 6.10 N 8.31

2,4-Diphenyl-1-(*p*-tolyl)-3-imidazolin-3-oxid (3a): Nach Busch et al.⁸⁾ aus *anti*(*Z*)-**1a** und Benzaldehyd in Ethanol oder aus dem Isomerengemisch in Eisessig. Ausb. 80%; Schmp. 197°C (aus Ethanol; Lit. 196°C). – IR (KBr): 1625 (C=N), 1582, 1522, 1368, 1235 cm^{-1} (N → O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 243 nm (4.2), 294 (4.0). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.63$ (s; 3 H, CH₃), 5.75 (dd, ² $J_{AB} = 14$ Hz, ⁴ $J_{AX} = 3.5$ Hz; 1 H, CH₂), 6.21 (dd, ² $J_{AB} = 14$ Hz, ⁴ $J_{BX} = 5$ Hz; 1 H, CH), 7.84 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H), 8.48 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H), 8.6–9.4 (m; 10 Aromaten-H). – MS (120°C): $m/e = 328$ (10%, M^+), 310 (7, $M - H_2O$), 208 (23), 195 (25), 119 (100).

2,4-Diphenyl-1-(*p*-tolyl)imidazol (4a): 1.64 g (5.00 mmol) **3a** werden in 150 ml Ethanol und 15 ml 50proz. wäßriger NaOH-Lösung 20 min bei 20°C belassen, dann durch Zugabe von Wasser das Produkt ausgefällt und aus Ethanol/Petrolether kristallisiert. Ausb. 1.10 g (71%); Schmp. 112°C (aus Ethanol/Petrolether; Lit.⁹⁾ 142°C). – IR (KBr): 1608, 1515, 1405, 1209 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 270 nm (4.4). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.36$ (s; 3 H, CH₃), 7.3–8.0 (m; 15 H, 14 Aromaten-H, CH). – MS (100°C): $m/e = 310$ (100%, M^+), 207 (76), 165 (12).

$C_{22}H_{18}N_2$ (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.03 Gef. C 85.08 H 5.89 N 8.92

6-Benzoyl-5,6-dihydro-3-phenyl-5-(*p*-tolyl)-4H-1,2,5-oxadiazin (2b): 2.4 g (10.0 mmol) α -(*p*-Toluidino)acetophenon-oxim (**1a**) (Isomerengemisch)⁹⁾ und 1.52 g (10.0 mmol) Phenylglyoxalmonohydrat werden in 10 ml Ethanol 1 h auf 60°C erwärmt und 12 h bei 120°C belassen. Zur filtrierten Lösung wird Ether gegeben und das ausgefallene Produkt aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 1.3 g (37%); Schmp. 133°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1688 (C=O), 1615 (C=N), 1595, 1512, 1445, 1340, 1205, 912 cm^{-1} (=N–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (4.5). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.22$ (s; 3 H, CH₃), 4.34 (d, $J = 18$ Hz; 1 H, CH₂), 4.61 (d, $J = 18$ Hz; 1 H, CH₂), 7.10 (s; 4 Aromaten-H), 7.20 (s; 1 H, CH), 7.3–7.8 (m; 8 Aromaten-H), 8.16 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H). – MS (140°C): $m/e = 356$ (3%, M^+), 338 (4), 91 (100).

$C_{23}H_{20}N_2O_2$ (356.4) Ber. C 77.51 H 5.66 N 7.86 Gef. C 77.55 H 5.78 N 7.83

2-Benzoyl-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-3-imidazolin-3-oxid (3b): Eine Lösung von 2.4 g (10.0 mmol) α -(*p*-Toluidino)acetophenon-oxim (**1a**) (Isomerengemisch)⁹⁾ und 1.52 g (10.0 mmol) Phenylglyoxalmonohydrat in 30 ml Eisessig wird 1 h auf 60°C erwärmt. Nach 12 h bei 25°C wird i. Vak. eingedampft. Durch Zugabe von wenig Wasser tritt Kristallisation ein. Ausb. 1.5 g (42%); Schmp. 181°C (aus Dioxan/Wasser). – IR (KBr): 3410, 1685 (C=O), 1617 (C=N), 1591, 1220 cm^{-1} (N → O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 244 (4.5), 288 nm (4.3). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.19$, 2.26 (2s; 3 H, CH₃), 4.87 (d, $J = 15$ Hz; 1 H, B-Teil von CH₂), 5.15 (d, $J = 15$ Hz; 1 H, A-Teil von CH₂), 6.40 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H), 6.96 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H), 7.04 (s; 1 H, CH), 7.4–7.7 (m; 6 Aromaten-H), 8.2–8.4 (m; 4 Aromaten-H). – MS (140°C): $m/e = 356$ (6%, M^+), 338 (13), 148 (100).

$C_{23}H_{20}N_2O_2$ (356.4) Ber. C 77.51 H 5.66 N 7.86 Gef. C 77.62 H 5.89 N 7.73

2-[α -(Hydroxyimino)benzyl]-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-3-imidazolin-3-oxid (5a)

Weg A: Zu 3.56 g (10.00 mmol) **3b** in 200 ml Ethanol werden 1.74 g Hydroxylammoniumchlorid und 3.4 g Natriumacetat · 3 H₂O in 15 ml Wasser gegeben und 4 h auf 60°C erwärmt. Es wird auf 25°C abgekühlt, filtriert und konzentriert. Nach Zugabe von Wasser kristallisieren nach 24 h 2.1 g (56%) aus; Schmp. 231°C (aus Dioxan/Wasser; Lit.: 225°C²), 229°C³). – IR (KBr): 3240 (OH), 1620 (C=N), 1587 (C=N), 1519, 1360 (OH), 1223 (N → O), 946 cm^{-1} (=N–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 244 (4.5), 296 nm (4.3). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.19$ (s; 0.7 CH₃), 2.23 (s; 0.3 CH₃), 4.33 (dd, ² $J = 16$ Hz; ⁴ $J = 6$ Hz; 0.3 CH₂), 4.59 (dd, ² $J = 16$ Hz,

$^4J = 6$ Hz; 0.7 CH₂), 6.08 (d, $J = 6$ Hz; 0.3 H, CH), 6.63 (d, $J = 6$ Hz; 0.7 H, CH), 6.6–7.5 (m; 12 Aromaten-H), 8.26 (m; 2 Aromaten-H), 11.56 (s; 0.3 H, OH), 12.22 (s, verbreitert; 0.7 OH). – MS (210°C): $m/e = 371$ (11%, M⁺), 353 (11, M – H₂O), 341 (21), 324 (11), 246 (18), 235 (42).

C₂₃H₂₁N₃O₂ (371.4) Ber. C 74.37 H 5.70 N 11.31 Gef. C 74.23 H 5.80 N 11.30

Weg B (abgewandelt nach der Vorschrift von Busch et al.²⁾): Zu 12.0 g (50.0 mol) α -(*p*-Toluidino)acetophenon-oxim (**1a**) (Isomergemisch) in 150 ml Ethanol werden innerhalb 1 h bei 20°C 13.5 g Eisen(III)-chlorid in 50 ml Ethanol getropft. Nach 8 h entsteht ein feinkristalliner Niederschlag, der mehrfach aus Dioxan/Wasser kristallisiert wird. Ausb. 6.3 g (34%); Schmp. 225°C (aus Dioxan/Wasser). IR-, UV-, ¹H-NMR- und Massenspektrum stimmen mit denen des nach Weg A erhaltenen Produkts überein, der Misch.-Schmp. zeigt keine Depression.

Hydrolyse von **5a**: 1.86 g (5.00 mmol) **5a** werden in 90 ml Ethanol und 10 ml 37proz. Salzsäure 30 min gekocht. Nach 12 h bei Raumtemp. wird konzentriert und mit NH₄OH neutralisiert. Es scheiden sich 0.85 g α -(*p*-Toluidino)acetophenon ab, Schmp. 127°C (aus Ethanol; Lit.⁹) 127°C). Aus der konz. wäßrigen Lösung kristallisieren 0.3 g *amphi*(*E,E*)-Phenylglyoxal-dioxim aus; Schmp. 168°C (aus Aceton; Lit.^{7,10}) 168°C).

2-[α -(Acetoxyimino)benzyl]-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-3-imidazolin-3-oxid (**6a**): Zu einer Lösung von 0.93 g (2.50 mmol) **5a** in 15 ml trockenem Dioxan wird 1 ml Acetanhydrid gegeben und nach 3 h **6a** durch Zugabe von Wasser gefällt. Ausb. 0.26 g (25%); Schmp. 179°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1775 (C=O), 1620 (C=N), 1580, 1230 cm⁻¹ (N → O). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 243 (4.5), 293 nm (4.2). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.20$ (s; 3H, CH₃), 2.28 (s; 3H, CH₃), 4.70 (m; 2H, CH₂), 6.56 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H), 7.09 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H), 7.10 (s; 1H, CH), 7.3–7.6 (m; 8 Aromaten-H), 8.34 (M; 2 Aromaten-H). – MS (145°C): $m/e = 413$ (6%, M⁺), 395 (7), 103 (100).

C₂₅H₂₃N₃O₃ (413.5) Ber. C 72.62 H 5.61 N 10.16 Gef. C 72.60 H 5.65 N 10.01

2-[α -(Acetoxyimino)benzyl]-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)imidazol (**7a**): 0.93 g (2.50 mmol) **5a** werden in 15 ml Acetanhydrid bis zum Eintreten einer exothermen Reaktion vorsichtig erwärmt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird das Acetanhydrid i. Vak. abdestilliert, in Methylenchlorid aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung gewaschen. Es wird mit CaCl₂ getrocknet und eingedampft. Ausb. 0.37 g (37%); Schmp. 168°C (aus Ethanol/Hexan). – IR (KBr): 1765 (C=O), 1625 (C=N), 1608 (C=N), 1515, 1418, 1200 (C–O), 925 cm⁻¹ (=N–O). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 260 nm (4.5). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 1.92$ (s; 3H, CH₃), 2.33 (s; 3H, CH₃), 7.3–8.1 (m; 14 Aromaten-H), 8.34 (s; 1H, CH). – MS (120°C): $m/e = 395$ (27%, M⁺), 394 (100), 335 (90), 309 (23), 296 (100).

C₂₅H₂₁N₃O₂ (395.5) Ber. C 75.93 H 5.35 N 10.63 Gef. C 75.76 H 5.54 N 10.37

2-[α -(Hydroxyimino)benzyl]-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)imidazol (**8a**): 1.86 g (50.00 mmol) **5a** werden mit 15 ml 15proz. KOH-Lösung auf 60°C erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Dann werden bei Raumtemp. 50 ml Wasser zugesetzt und das ausgefallene Produkt aus Benzol kristallisiert. Ausb. 1.7 g (96%); Schmp. 185–186°C (aus Benzol). – IR (KBr): 3300 (OH), 1640 (C=N), 1610 (C=N), 1518, 1412, 1168 (OH), 995, 943 cm⁻¹ (=N–O). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 259 nm (4.5). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.28$ (s; 3H, CH₃), 7.1–7.5 (m; 12 Aromaten-H), 7.90 (d, $J = 8$ Hz; 2 Aromaten-H), 8.06 (s; 1H, CH), 11.88 (s; 1H, OH). – MS (100°C): $m/e = 353$ (46%, M⁺), 336 (14, M – OH), 322 (22), 307 (4), 246 (100), 154 (9).

C₂₃H₁₉N₃O (353.4) Ber. C 78.16 H 5.42 N 11.89 Gef. C 78.13 H 5.49 N 12.20

α -(*p*-Anisidino)acetophenon-oxim (**1b**): Nach Busch und Strätz²⁾ aus α -(*p*-Anisidino)acetophenon. Ausb. 94%; Schmp. 82–88°C (aus Ethanol). Isomerenverhältnis 70% *syn*, 30% *anti*.

syn(E)-**1b** durch fraktionierende Kristallisation aus wäßrigem Ethanol. Ausb. 35%; Prismen vom Schmp. 86 °C (aus Benzol/Petrolether; Lit. 86 °C). – IR (KBr): 3350 (NH), 3200 (OH), 1625 (C=N), 1315 (OH), 930 cm^{-1} (=N–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.4). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.61 (s; 3H, OCH₃), 4.31 (d, J = 6 Hz; 2H, CH₂), 5.26 (t, J = 6 Hz; 1H, NH), 6.5–6.7 (m; 4 Aromaten-H), 7.2–7.7 (m; 5 Aromaten-H), 11.49 (s; 1H, OH). – MS (50 °C): m/e = 256 (4%, M⁺), 136 (90).

anti(Z)-**1b**: Ausb. 8%; Nadeln vom Schmp. 123 °C (aus Benzol/Petrolether; Lit. 125 °C). – IR (KBr): 3350 (NH), 3200 (OH), 1630 (C=N), 930 cm^{-1} (=N–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.3). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.60 (s; 3H, OCH₃), 4.05 (d, J = 6 Hz; 2H, CH₂), 5.26 (t, J = 6 Hz; 1H, NH), 6.5–6.7 (m; 4 Aromaten-H), 7.2–7.8 (m; 5 Aromaten-H), 10.39 (s; 1H, OH). – MS (50 °C): m/e = 256 (50%, M⁺), 240 (8, M – O), 239 (5), 238 (4), 237 (14), 136 (100).

1-(p-Anisidino)-2-[α -(hydroxyimino)benzyl]-4-phenyl-3-imidazolin-3-oxid (5b): Entsprechend **5a**, Weg B, aus α -(*p*-Anisidino)acetophenon-oxim²⁾ (**1b**) (Isomerenmischung). Ausb. 25%; Schmp. 224 °C (aus Dioxan/Wasser). – IR (KBr): 3400 (NH), 3180 (OH), 1620 (C=N), 1512, 1360, 1245 (N → O), 1220, 947 cm^{-1} (=N–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 224 (4.4), 297 nm (4.3). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.66 (s; 0.8 OCH₃), 3.70 (s; 0.2 OCH₃), 4.37 (dd, 2J = 16 Hz, 4J = 6 Hz; 0.2 CH₂), 4.74 (m; 0.8 CH₂), 6.08 (d, J = 6 Hz; 0.2 CH), 6.6–7.6 (m; 12 Aromaten-H), 8.26 (m; 2 Aromaten-H), 11.68 (s; 0.2 OH), 12.28 (s, verbreitert; 0.8 OH). – MS (120 °C): m/e = 387 (23%, M⁺), 369 (25, M – H₂O), 357 (47), 352 (33), 340 (36), 251 (73).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (387.4) Ber. C 71.30 H 5.46 N 10.85 Gef. C 71.12 H 5.63 N 10.58

¹⁾ XIII. Mittel.: *H. Gnichtel, B. Schmitt und G. Schunk*, Chem. Ber. **114**, 2536 (1981).

²⁾ *M. Busch und F. Strätz*, J. Prakt. Chem. **150**, 1 (1937).

³⁾ *R. Kreher und K. Deckardt*, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 234 (1974).

⁴⁾ *K. Deckardt und R. Kreher*, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 237 (1974).

⁵⁾ *H. Gnichtel*, Chem. Ber. **103**, 2411 (1970).

⁶⁾ *H. Gnichtel*, Chem. Ber. **103**, 3442 (1970).

⁷⁾ *P. Pfleger und F. Landauer*, Liebigs Ann. Chem. **616**, 119 (1957).

⁸⁾ *M. Busch und R. Kümmerer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 649 (1930).

⁹⁾ *A. Bischler*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 2860 (1892).

¹⁰⁾ *F. Kröhnke und E. Börner*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 2006, 2011 (1936).