

Elektrochemische Oxidation, VII<sup>1)</sup>Synthese und Struktur von 7-*tert*-Butyl-2-methylbenzoxazolen

Eberhard-Ludwig Dreher, Jürgen Bracht, Medhat El-Mobayed,  
Peter Hütter\*), Werner Winter\*) und Anton Rieker\*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

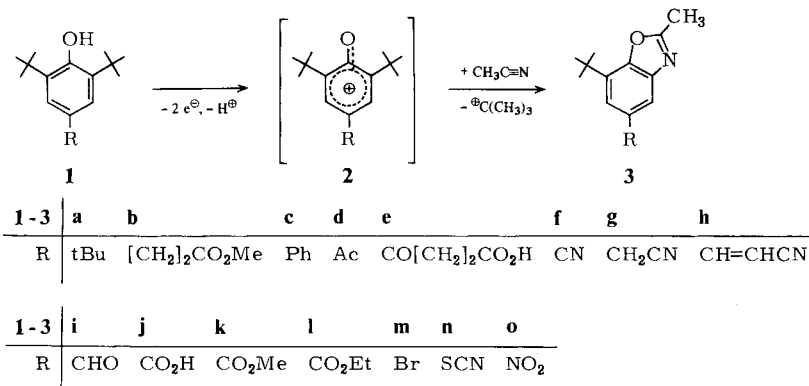
Eingegangen am 28. April 1981

Die anodische Oxidation von 15 *tert*-butyl-substituierten Phenolen **1a** – **o** in wasserfreiem Acetonitril oder in Acetonitril/Perchlorsäure führt zu den entsprechenden 7-*tert*-Butyl-2-methylbenzoxazolen **3a** – **o**. Der Strukturbeweis wurde durch unabhängige Synthese von **3k** und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalyse von 7-*tert*-Butyl-2-methyl-5-benzoxazocarbaldehyd (**3i**) geführt. Der Einfluß des Elektrolytsystems auf die Produktbildung wird diskutiert.

Electrochemical Oxidation, VII<sup>1)</sup>Synthesis and Structure of 7-*tert*-Butyl-2-methylbenzoxazoles

Anodic oxidation of 15 *tert*-butylphenols **1a** – **o** in absolute acetonitrile or acetonitrile/perchloric acid leads to the corresponding 7-*tert*-butyl-2-methylbenzoxazoles **3a** – **o**. The proof of the structure was achieved by independent synthesis of **3k**, and by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy as well as by X-ray analysis of 7-*tert*-butyl-2-methyl-5-benzoxazocarbaldehyde (**3i**). The influence of the supporting electrolyte on the formation of the oxidation products is discussed.

Die elektrochemische Oxidation von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol (**1a**) in hochgereinigtem Acetonitril führt unter Addition eines Lösungsmittelmoleküls an das intermediär gebildete Phen-



\*) Röntgenstrukturbestimmung.

oxenium-Ion **2a** und nachfolgender Entalkylierung zu 5,7-Di-*tert*-butyl-2-methylbenzoxazol (**3a**)<sup>2-5</sup>).

Die ursprünglich angenommene Isoxazolstruktur konnte durch unabhängige Synthese ausgeschlossen werden<sup>3</sup>). Die leichte Zugänglichkeit eines Fünfring-Heterocyclus durch diese einstufige Synthese aus einfachen Ausgangsverbindungen veranlaßte uns, die Anwendbarkeit am Beispiel weiterer 2,6-di-*tert*-butylsubstituierter Phenole **1b-o** zu überprüfen.

### A. Synthesebedingungen für die Benzoxazole **3**

Die Benzoxazole **3b-f** erhält man durch anodische Oxidation der Phenole **1b-f** in hochgereinigtem, wasserfreiem Acetonitril bei Potentialen von 1200–1700 mV gegen

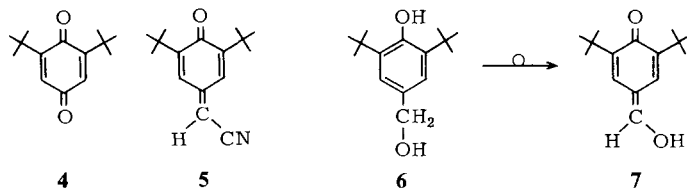
Tab. 1. Ausbeuten und analytische Daten der 7-*tert*-Butyl-2-methylbenzoxazole **3b-p**  
(PE = Petrolether)

| 3        | Ausb. [%]        | Stromausb. [%] | Schmp. [°C]                 | Summenformel (Molmasse) <sup>o</sup>                                     | Analyse |               |      |       |
|----------|------------------|----------------|-----------------------------|--|---------|---------------|------|-------|
|          |                  |                |                             |  | C       | H             | N    |       |
| <b>b</b> | 47 <sup>a)</sup> | b)             | Öl                          | C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub><br>(275.3)               | Ber.    | 69.79         | 7.69 | 5.09  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 69.91         | 7.81 | 5.13  |
| <b>c</b> | 55               | b)             | 118<br>(CH <sub>3</sub> OH) | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO<br>(265.3)                            | Ber.    | 81.47         | 7.22 | 5.28  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 81.41         | 7.04 | 4.96  |
| <b>d</b> | 23 <sup>a)</sup> | b)             | 69.5–71<br>(PE 60/90)       | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub><br>(231.3)               | Ber.    | 72.70         | 7.41 | 6.06  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 72.32         | 7.33 | 5.99  |
| <b>e</b> | 61 <sup>a)</sup> | b)             | 199–201<br>(Benzol)         | C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub><br>(289.3)               | Ber.    | 66.42         | 6.62 | 4.84  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 66.42         | 6.31 | 4.63  |
| <b>f</b> | 70               | b)             | 120<br>(Cyclohexan)         | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O<br>(214.3)              | Ber.    | 72.87         | 6.59 | 13.08 |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 72.89         | 6.70 | 13.10 |
| <b>g</b> | 51               | b)             | Öl                          | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O<br>(228.3)              | Ber.    | 73.65         | 7.06 | 12.27 |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 73.83         | 7.24 | 12.41 |
| <b>h</b> | 54 <sup>a)</sup> | b)             | 126–127<br>(Ethanol)        | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O<br>(240.3)              | Ber.    | 74.97         | 6.71 | 11.66 |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 74.86         | 6.58 | 11.40 |
| <b>i</b> | 63 <sup>a)</sup> | 46             | 99–100<br>(Methanol)        | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub><br>(217.3)               | Ber.    | 71.86         | 6.96 | 6.45  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 72.03         | 6.82 | 6.52  |
| <b>j</b> | 64 <sup>a)</sup> | 35             | 196–197<br><sup>d)</sup>    | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub><br>(233.3)               | Ber.    | 66.93         | 6.48 | 6.01  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 66.64         | 6.29 | 6.06  |
| <b>k</b> | 58 <sup>a)</sup> | 23             | 98–99<br>(PE 60/90)         | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub><br>(247.3)               | Ber.    | 67.99         | 6.93 | 5.66  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 68.28         | 7.10 | 5.76  |
| <b>l</b> | 73 <sup>a)</sup> | 52             | 62–64<br>(PE 60/90)         | C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub><br>(261.3)               | Ber.    | 68.94         | 7.33 | 5.36  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 68.73         | 7.19 | 5.10  |
| <b>m</b> | 45 <sup>a)</sup> | 27             | 47–49<br>(PE 30/50)         | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrNO <sup>e)</sup><br>(268.2)            | Ber.    | 53.74         | 5.26 | 5.22  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 53.97         | 5.43 | 5.30  |
| <b>n</b> | 7 <sup>f)</sup>  | 3              | Öl                          | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS<br>(246.1)             | Ber.    | 246.0827      |      |       |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 246.0822 (MS) |      |       |
| <b>o</b> | 66 <sup>a)</sup> | 47             | 105–107<br>(PE 60/90)       | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(234.2) | Ber.    | 61.52         | 6.02 | 11.96 |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 61.27         | 6.12 | 12.16 |
| <b>p</b> | 44               | 18             | 94–96<br>(PE 60/90)         | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub><br>(231.3)               | Ber.    | 72.70         | 7.41 | 6.06  |
|          |                  |                |                             |  | Gef.    | 72.48         | 7.95 | 5.93  |

<sup>a)</sup> Als Nebenprodukt wird Chinon **4** isoliert. – <sup>b)</sup> Nicht bestimmt. – <sup>c)</sup> Die Massenspektren zeigen den erwarteten Molekülpeak. – <sup>d)</sup> Aus Petrolether (60/90)/Ether (3:1) und wenig Aceton. – <sup>e)</sup> Br: Ber. 29.80, Gef. 30.07. – <sup>f)</sup> Hauptprodukte: 37% **4** und 32% 2,6-Di-*tert*-butylhydrochinon.

Ag/0.01 M Ag<sup>⊕</sup> in ungeteilter Zelle (vgl. Tab. 1). Daneben werden *N-tert*-Butylacetamid und wechselnde Mengen 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinon (**4**) isoliert.

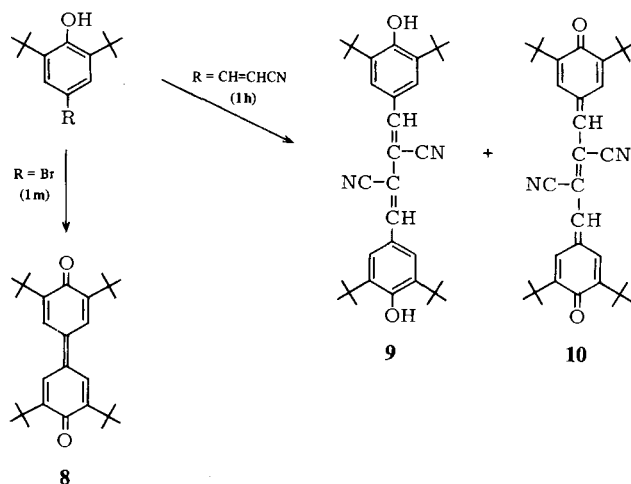
Aus **1g** bilden sich neben 51% **3g** 44% Cyclohexadienon-Derivat **5**.



Das zu **1g** verwandte Phenol **6** liefert 9% des Benzoxazols **3i**; offenbar wird hier ebenfalls erst das Chinonmethid **7** gebildet, das dann zu **1i** tautomerisiert, welches zu **3i** weiterreagiert.

Die Umsetzung der Phenole **1h** – **o** unter den oben genannten Bedingungen nimmt dagegen einen unbefriedigenden Verlauf. Zwar wird die Bildung der Benzoxazole **3i** – **l**, **n** und **o** noch beobachtet, doch ist dabei der Umsatz infolge starker Bedeckung der Anodenoberfläche unvollständig, und das Reaktionsgemisch enthält neben dem gewünschten Produkt oft eine Vielzahl von Nebenprodukten, die eine Reinisolierung des Benzoxazols **3** erschweren.

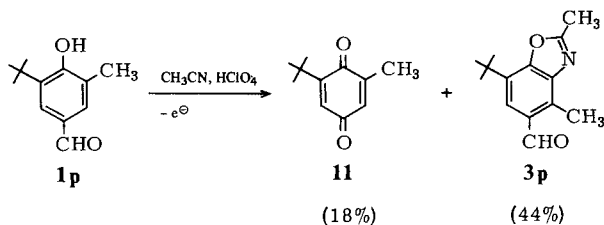
Hauptprodukt der anodischen Oxidation von **1m** ist unter diesen Bedingungen 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyldiphenochinon (**8**), und aus **1h** erhält man bei unvollständigem Umsatz 2,3-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylmethyl)butandinitril (**9**) und 2,3-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidenmethyl)butendinitril (**10**)<sup>6</sup>.



Setzt man der Reaktionslösung geringe Mengen wässriger Perchlorsäure zu, so verläuft die elektrochemische Oxidation von **1h** – **o** glatt. Eine Bedeckung der Anode unterbleibt, und in relativ kurzer Zeit kann vollständiger Umsatz erreicht werden.

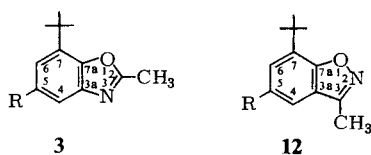
Als einziges Nebenprodukt entsteht das Chinon **4**, das jedoch durch Filtrieren über Kieselgel einfach abgetrennt werden kann. Nur bei der Oxidation von **1n** bilden **4** (37%) und 2,6-Di-*tert*-butylhydrochinon (32%) die Hauptprodukte; das Benzoxazol **3n** entsteht lediglich in geringer Menge (7%). Auch bei weiterer Variation der Reaktionsbedingungen (geteilte Zelle, Graphitanode, Wechsel des Leitsalzes) kann hier keine Verbesserung der Ausbeute erzielt werden.

Bei der elektrochemischen Oxidation von 2-*tert*-Butyl-4-formyl-6-methylphenol (**1p**) greift das Acetonitril das gebildete Phenoxenium-Ion **2p** in der sterisch weniger gehinderten *ortho*-Position an. Unter Wanderung der 2-Methylgruppe erhält man 7-*tert*-Butyl-2,4-dimethyl-5-benzoxazolcarbaldehyd (**3p**) neben geringen Mengen 2-*tert*-Butyl-6-methyl-*p*-benzochinon (**11**).



## B. Struktur der Oxidationsprodukte

Aus der Elementaranalyse, dem Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird der Verlust einer *tert*-Butylgruppe bei der Bildung der Reaktionsprodukte aus Phenoxenium-Ion und Acetonitril sichtbar, lediglich bei **3p** ist keine Fragmentierung eingetreten.

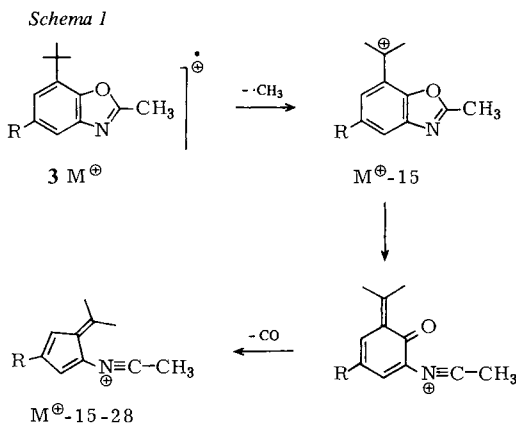


Wie in Abschnitt D gezeigt wird, kommt für die Reaktionsprodukte aus mechanistischen Gründen neben der Benzoxazol-**3** auch die 1,2-Benzisoxazol-Struktur **12** in Frage. Die Entscheidung für **3** fordert die Ähnlichkeit der IR-, Massen- und NMR-Spektren jeweils innerhalb der Substitutionsreihe **a** – **p**.

*IR-Spektren:* Alle Verbindungen zeigen zwischen 1570 und 1630  $\text{cm}^{-1}$  zwei oder drei Banden unterschiedlicher, jedoch meist mittlerer bis starker Intensität. Die Werte für die Bande höchster Frequenz (1603–1630  $\text{cm}^{-1}$ , meist 1616–1630  $\text{cm}^{-1}$ ) und niedrigster Frequenz (1570–1600  $\text{cm}^{-1}$ , meist zwischen 1570–1580  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>7)</sup> stimmen mit den Daten für 2-Methylbenzoxazol (1615 bzw. 1580  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>8)</sup> und andere Benzoxazole<sup>9)</sup> gut überein. Andererseits werden für 1,2-Benzisoxazole ebenfalls Banden bei 1610–1620 und ca. 1550  $\text{cm}^{-1}$  beschrieben<sup>10,11)</sup>, so daß das IR-Spektrum eine eindeutige Strukturzuordnung ohne weiteres nicht erlaubt.

**Massenspektren:** Alle Verbindungen außer **e** weisen  $M^{\oplus} - 15$  als Basispeak auf;  $M^{\oplus}$  zeigt eine relative Intensität von 20–51%. Die Masse  $m/e = M^{\oplus} - 15$  entspricht der Abspaltung von  $\cdot\text{CH}_3$  (bei **c** und **i** durch metastabile Übergangssignale belegt). Im vorliegenden Fall kann die Ablösung aus der *tert*-Butyl- oder aus der Methylgruppe erfolgen. Zur Klärung wurde die Verbindung  $[\text{D}_3]\text{-3j}$  mit  $\text{CD}_3\text{-}$  statt  $\text{CH}_3\text{-}$  Gruppe synthetisiert (Verwendung von  $\text{CD}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel bei der elektrochemischen Oxidation von **1j**). Das Massenspektrum zeigt wieder  $m/e = M^{\oplus}$  und  $M^{\oplus} - 15$ ;  $m/e = M^{\oplus} - 18$  ( $M^{\oplus} - \text{CD}_3$ ) wird nicht beobachtet. Daher stammt das  $\text{CH}_3\text{-}$  Fragment ausschließlich aus der *tert*-Butylgruppe.

Ein weiterer Peak der relativen Intensität 6–39 tritt bei  $M^{\oplus} - 43$  oder  $(M^{\oplus} - 15) - 28$  auf<sup>12)</sup>. Im Falle des Substitutionstyps **c** und **i** werden metastabile Peaks für den Übergang  $(M^{\oplus} - 15) \rightarrow (M^{\oplus} - 15 - 28)$  beobachtet. Das Fragment  $m/e = 28$  kann entweder CO oder  $\text{CH}_2\text{N}$  entsprechen. Letzteres ist weniger wahrscheinlich, da dazu ein H-Atom umgelagert werden müßte. Die Entscheidung für die CO-Abspaltung erbrachte ein hochaufgelöstes Spektrum von **3o** [Gefunden:  $m/e = 191.0456$ ; berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$  ( $-\text{CO}$ ) 191.0456; berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_4$  ( $-\text{CH}_2\text{N}$ ) 191.0218]. Die CO-Abspaltung aus dem  $(M^{\oplus} - 15)$ -Fragment spricht für die *tert*-butylierte Benzoxazol-Struktur **3**<sup>13,14)</sup>; die beiden Fragmentierungsschritte lassen sich nach Schema 1 formulieren.



Bei 1,2-Benzisoxazolen<sup>11)</sup> und Isoxazolen<sup>15,16)</sup> beobachtet man meist  $M^{\oplus}$  als stärksten Peak und  $M^{\oplus} - 29$  bzw.  $M^{\oplus} - 28$  und  $M^{\oplus} - 28 - 29$  als nachfolgende Fragmentpeaks. Allerdings ist bei einem Vergleich Vorsicht geboten, da (Benz)Isoxazole bei der Ionisierung<sup>16)</sup> oder thermisch<sup>17,18)</sup> in (Benz)Oxazole übergehen können, so daß die Struktur **3** auch massenspektroskopisch nicht sicher zu beweisen ist.

Gänzlich verschieden verläuft die Fragmentierung bei **3e**: Der  $(M^{\oplus} - 15)$ -Peak hat seine Rolle als Basispeak an  $M^{\oplus} - 73$  abgetreten. Diese Masse entspricht dem Fragment, das durch Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  aus der Seitenkette am Benzolring entstanden ist (durch metastabilen Peak belegt). Als Folgeschritt könnte man wieder Abspaltung von CO ( $-28$ ) erwarten. Zwar findet man einen Peak bei  $m/e = 173$  ( $M^{\oplus} - 73 - 15 - 28$ ), jedoch fehlt  $m/e = 201$  ( $M^{\oplus} - 73 - 15$ ). Vom  $(M^{\oplus} - 15)$ -Fragment ausgehend erfolgt ferner die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  (metastabiler Peak), wie dies bei Ketonen bzw. Säuren üblich ist.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) sprechen bei einem Vergleich mit 2-Methylbenzoxazol<sup>19)</sup> unter Berücksichtigung der Substituenteneffekte am Benzolring eher für die Benzoxazolstruktur **3**. Eindeutige Aussagen erhält man aus dem NOE-Differenz-Spektrum von **3j**: Wird die Frequenz des

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>a)</sup> der Benzoxazole **3**

| <b>3</b> | $\text{CH}_3$ | tBu  | 4-H <sup>b)</sup>  | 6-H <sup>b)</sup> | 5-Substituent   |
|----------|---------------|------|--------------------|-------------------|---|
| c)       | 2.59          | –    | 7.60               | 7.32              | –   |
| <b>a</b> | 2.63          | 1.47 | 7.52               | 7.26              | 1.37 (s, 9H, tBu)   |
| <b>b</b> | 2.63          | 1.44 | 7.36               | 7.05              | 3.65 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{O}$ );<br>2.47–3.27 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )                       |
| <b>c</b> | 2.72          | 1.53 | 7.3–7.8 m          |                   | 7.3–7.8 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )  |
| <b>d</b> | 2.68*         | 1.48 | 8.08               | 7.90              | 2.64* (s, 3H, $\text{COCH}_3$ )   |
| <b>e</b> | 2.72          | 1.50 | 8.18               | 7.95              | 2.6–3.6 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) <sup>d)</sup>  |
| <b>f</b> | 2.74          | 1.50 | 7.89               | 7.53              | –   |
| <b>g</b> | 2.67          | 1.47 | 7.47               | 7.16              | 3.82 (s, 2H, $\text{CH}_2$ )  |
| <b>h</b> | 2.67          | 1.48 | 7.62               | 7.26              | 5.86 (d, $J = 17$ Hz; 1H, =CH-Aromat);<br>7.53 (d, $J = 17$ Hz; 1H, =CHCN)                                  |
| <b>i</b> | 2.73          | 1.52 | 8.05               | 7.82              | 10.09 (s, 1H, CHO)  |
| <b>j</b> | 2.74          | 1.51 | 8.34               | 8.07              | <sup>d)</sup>   |
| <b>k</b> | 2.69          | 1.49 | 8.22               | 7.98              | 3.94 (s, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )   |
| <b>l</b> | 2.68          | 1.49 | 8.20               | 7.96              | 1.42 (t, $J = 7$ Hz; 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ );<br>4.40 (q, $J = 7$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) |
| <b>m</b> | 2.67          | 1.46 | 7.66               | 7.29              | –   |
| <b>n</b> | 2.71          | 1.47 | 7.80               | 7.42              | –   |
| <b>o</b> | 2.75          | 1.53 | 8.38               | 8.18              | –   |
| <b>p</b> | 2.69          | 1.47 | 2.86 <sup>e)</sup> | 7.73              | 10.40 (s, 1H, CHO)  |

<sup>a)</sup>  $\delta$  in ppm gegen internes TMS,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel. Die mit \* gekennzeichneten Signale können auch vertauscht werden. – <sup>b)</sup> Die AB-Kopplungskonstanten  $J_{4,6}$  betragen 1.5–2.0 Hz (bei **3b** < 1.5 Hz, bei **3o** 2.3 Hz). – <sup>c)</sup> 2-Methylbenzoxazol<sup>19)</sup> in Aceton. – <sup>d)</sup> Die Lage der Carboxyl-Protonen-Absorption variiert stark. – <sup>e)</sup> Signal der 4-ständigen Methylgruppe.

2-Methyl-Signals eingestrahlt, so beobachtet man keinen nennenswerten NO-Effekt zu einem Aromatenproton, weshalb die 1,2-Benzisoxazol-Struktur **12** ausscheidet. Bei der Einstrahlung der Frequenz des *tert*-Butylprotonen-Signals zeigt das Hochfeld-Signal der aromatischen Protonen NOE, das damit eindeutig als zu 6-H gehörig erkannt ist; derselbe Schluß folgt aus dem Spektrum der 4-substituierten Verbindung **3p**.

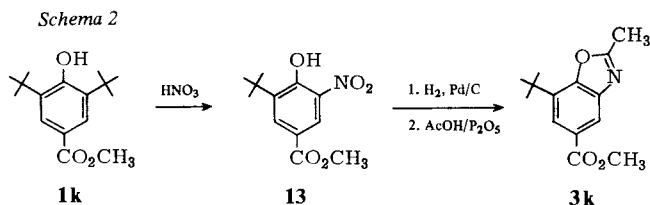
<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: In Tab. 3 sind die durch Anwendung der Substituenteninkremente mono-substituierter Benzole<sup>20)</sup> auf 2-Methylbenzoxazol<sup>21)</sup> (runde Klammern) und 1,2-Benzisoxazol<sup>22)</sup> [eckige Klammern] berechneten Verschiebungswerte den gemessenen gegenübergestellt. Gute Übereinstimmung ergibt sich für die Annahme der Benzoxazolstruktur **3**; ausgehend von der 1,2-Benzisoxazolstruktur **12** erhält man insbesondere für C-3a und C-7a starke Abweichungen. Die getroffenen Zuordnungen wurden bei **3i**, **j**, **o** durch gekoppelte Spektren unterstützt (C-2: q,  $^2J_{\text{C,H}} = 7-8$  Hz; C-7a: dd,  $^3J_{\text{C,H}} \approx 7$  Hz; C-7: m; C-4,6: dd,  $^3J_{\text{C,H}} = 4-7$  Hz,  $^1J_{\text{C,H}} = 159-172$  Hz). Bei **3i** (R = CHO) koppeln C-4,6 zusätzlich mit dem Formylproton ( $^3J_{\text{C,H}} = 2$  Hz), bei **3o** ist die Kopplung von C-5 mit 4-H und 6-H (t,  $^2J_{\text{C,H}} = 4$  Hz) und von C-3a mit 4-H (d,  $^2J_{\text{C,H}} = 2$  Hz) aufgelöst. Für 1,2-Benzisoxazole würde man bei den Signalen von C-3 und dem C-Atom im Fünfring andere Aufspaltungsmuster erwarten. Die ermittelten Verschiebungswerte stimmen gut mit dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3a**<sup>13a)</sup> überein; dagegen dürften die für 4-Acetylamino-6-brom-2-methylbenzoxazol angegebenen Zuordnungen<sup>13b)</sup> falsch sein.

*Chemische Synthese von 3k:* Zur Absicherung der Benzoxazol-Struktur wurde **3k** auf unabhängigem Weg hergestellt (Schema 2).

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Benzoxazole 3<sup>a)</sup>

| Benzoxazol        | C-2   | C-3a  | C-4                          | C-5                          | C-6                         | C-7                          | C-7a                        | 2-CH <sub>3</sub> | tBu        | R  |
|-------------------|-------|---|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------|--|
| MBO <sup>b)</sup> | 163.5 | 141.4   | 119.0                        | 124.1                        | 123.8                       | 110.0                        | 150.5                       | 13.7              | —          | —  |
| IBO <sup>c)</sup> | —     | 122.2   | 124.3                        | 123.0                        | 130.6                       | 109.9                        | 162.7                       | —                 | —          | —  |
| 3a <sup>13)</sup> | d,e)  | 141.8<br>(140.6) <sup>d)</sup><br>[121.4] <sup>g)</sup> | 113.7<br>(112.5)<br>[117.8]  | 147.2<br>(145.8)<br>[144.7]  | 118.7<br>(117.0)<br>[123.8] | 133.4<br>(131.7)<br>[156.2]  | 147.2<br>(144.0)            | d)                | d)         | d)   |
| 3f                | 165.3 | 142.2<br>(141.7)<br>[122.5]                             | 121.9<br>(118.6)<br>[124.7]  | 107.8<br>(107.7)<br>[106.6]  | 125.3<br>(123.9)<br>[130.7] | 136.1<br>(132.8)<br>[132.7]  | 151.7<br>(151.4)<br>[163.6] | 14.6              | 34.5; 29.5 | 119.2 (5-CN)   |
| 3i                | 164.9 | 142.5<br>(142.2)<br>[123.0]                             | 120.4<br>(117.1)<br>[122.4]  | 133.2<br>(126.1)<br>[131.6]  | 122.5<br>(121.6)<br>[128.4] | 135.5<br>(133.3)<br>[139.2]  | 133.3<br>(133.1)<br>[165.8] | 14.7              | 34.5; 29.6 | 191.7 (5-CHO)  |
| 3j                | 164.7 | 141.6<br>(140.9)<br>[121.7]                             | 119.9<br>(117.3)<br>[122.8]  | 125.9<br>(126.1)<br>[125.0]  | 123.7<br>(122.0)<br>[128.8] | 134.6<br>(132.0)<br>[131.9]  | 152.6<br>(151.9)            | 14.6              | 34.4; 29.7 | 171.4 (5-CO <sub>2</sub> H)  |
| 3k                | 164.4 | 142.0<br>(141.0)<br>[121.8]                             | 119.3<br>(117.1)<br>[122.4]  | 126.3<br>(125.8)<br>[124.7]  | 123.1<br>(121.6)<br>[128.4] | 134.5<br>(132.1)<br>[132.0]  | 152.3<br>(151.5)<br>[163.7] | 14.7              | 34.4; 29.7 | 167.2 (5-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>52.2 (5-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )  |
| 3l                | 164.3 | 142.0   | 119.3                        | 126.6                        | 123.0                       | 134.4                        | 152.2                       | 14.7              | 34.4; 29.7 | 166.7 (5-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>61.0 (5-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )<br>14.4 (5-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |
| 3m                | 164.2 | 143.3<br>(143.2)<br>[124.0]                             | 120.2<br>(119.2)<br>[124.5]  | 116.9<br>(118.6)<br>[117.5]  | 124.5<br>(123.7)<br>[130.5] | 136.1<br>(134.3)<br>[134.2]  | 148.3<br>(146.1)<br>[158.3] | 14.6              | 34.5; 29.7 | —  |
| 3o                | 166.2 | 142.2<br>(141.8)<br>[122.6]                             | 113.6<br>(110.6)<br>[114.9]  | 144.9<br>(143.3)<br>[142.2]  | 117.4<br>(115.1)<br>[121.9] | 135.4<br>(132.9)<br>[132.8]  | 152.9<br>(153.1)<br>[165.3] | 14.8              | 34.7; 29.6 | —  |
| 3p                | 163.8 | 142.3<br>(142.8)<br>[123.6]                             | 130.2*<br>(126.4)<br>[131.7] | 132.5*<br>(133.3)<br>[132.2] | 124.5<br>(121.6)<br>[128.4] | 131.5*<br>(130.2)<br>[130.1] | 152.2<br>(153.1)<br>[165.3] | 14.7              | 34.2; 29.7 | 191.8 (5-CHO)<br>12.4 (4-CH <sub>3</sub> )   |

a) In CDCl<sub>3</sub>, δ ppm gegen TMS als internen Standard. — b) 2-Methylbenzoxazol in [D<sub>2</sub>]DMSO<sup>21)</sup>. — c) 1,2-Benzoxazol in [D<sub>2</sub>]Aceton<sup>22)</sup>. — d) In Lit.<sup>13)</sup> nicht angegeben. — e) Lösungsmittel nicht angegeben. — f) Werte in ( ) berechnet für die Struktur 3 (s. Text). — g) Werte in [ ] berechnet für die Struktur 12 (s. Text). — \* Die Zuordnungen können vertauscht werden.



Das erhaltene Produkt ist mit dem elektrochemischen Oxidationsprodukt von **1k** in Acetonitril identisch. Die Synthese über das 2-Aminophenol<sup>23)</sup> (hier nur intermediär aus **13** bereitet) verläuft normalerweise ohne Umlagerung des Benzoxazols zum 1,2-Benzisoxazol, obwohl solche Umlagerungen thermisch und photochemisch möglich sind<sup>11,17,18,24)</sup>.

### C. Röntgenstrukturanalyse von **3i**\*)

Um die Isoxazolstruktur endgültig auszuschließen und die Kontroverse<sup>2,3)</sup> zur Struktur der elektrochemisch erzeugten Produkte zu beenden, wurde von der Verbindung **3i** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Bei vorläufigen Buerger-Präzessionsaufnahmen mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung erwiesen sich die farblosen Einkristalle im Röntgenlicht als instabil und wurden innerhalb von ein bis zwei Tagen völlig zerstört. Unter Verwendung mehrerer Kristalle konnten jedoch eine Reihe von Filmaufnahmen befriedigender Qualität hergestellt werden. Eine Entscheidung über die Raumgruppe war in diesem Stadium nicht zu treffen, da sowohl eine Aufstellung als *C*-zentrierte orthorhombische Zelle wie als primitive monokline Zelle in Frage kam. Intensitätsunterschiede, die gegen eine *mmm*-Laue-Symmetrie sprachen, konnten nicht festgestellt werden. Allerdings war die angenommene Struktur von **3i** mit einer *C*-zentrierten orthorhombischen Zelle nicht vereinbar, denn das Zellvolumen entsprach  $Z \approx 4$ , und die beobachteten Auslöschungen hätten gemäß der Raumgruppe  $C22_1$  acht Moleküle in der Elementarzelle gefordert.

Von einem „frischen“ Einkristall (eingeschmolzen in eine Lindemannkapillare, ungefähre Abmessungen  $0.2 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit Mo-Röhre 25 Reflexe zentriert.

In Übereinstimmung mit den Filmaufnahmen lieferte das Enraf-Nonius-Indizierprogramm zwei gleich wahrscheinliche Zellen: *C*-zentriert orthorhombisch und primitiv monoklin. Zur Überprüfung der Laue-Symmetrie wurden die Intensitäten von Reflexpaaren gemessen und im Gegensatz zu den Filmaufnahmen signifikante Unterschiede festgestellt. Unter Berücksichtigung des monoklinen Zellvolumens ( $Z \approx 2$ ) und der systematischen Auslöschung ( $0k0$  für  $k = 2n + 1$ ) kam als wahrscheinliche Raumgruppe nur noch  $P2_1$  in Frage. Die getroffene Wahl wurde durch die erfolgreiche Strukturlösung bestätigt.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50049, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



|                |                              |   |
|----------------|------------------------------|---|
| Kristalldaten: | $a = 7.688(1) \text{ \AA}$   | $Z = 2$   |
|                | $b = 10.117(3) \text{ \AA}$  | $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.089 \text{ mm}^{-1}$     |
|                | $c = 8.507(1) \text{ \AA}$   | $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2 \quad (217.3)$ |
|                | $\beta = 116.88(1)^\circ$    |   |
|                | $V = 590.2(4) \text{ \AA}^3$ | $d_{\text{calc}} = 1.22 \text{ g/cm}^3$               |

Wegen der Zersetzlichkeit der Kristalle bei Bestrahlung wurde bei der Datensammlung möglichst rasch gemessen (variable Scan-Geschwindigkeit,  $\omega/\Theta$ -Scan, maximal 30 s bei schwachen Reflexen). Bis zu einem Beugungswinkel von  $2\Theta = 50^\circ$  wurden 1172 Reflexe gemessen (1/4 der Ewaldkugel). Vier in Intervallen von 30 min gemessene Intensitätskontrollreflexe zeigten nur statistische Schwankungen; dies war offensichtlich auf die kurze Gesamt-Bestrahlungsdauer und die weniger schädigende Mo-K $\alpha$ -Strahlung zurückzuführen.

Nach der LP-Korrektur und der Mittelung symmetriäquivalenter Reflexe verblieben noch 778 symmetrieabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , die wir als beobachtet einstufen. Die Lösung des Phasenproblems gelang mit der MULTAN-Version des SDP-Enraf-Nonius-Strukturprogramms: der Phasensatz mit dem höchsten CFOM (2.99) lieferte zwar eine „chicken wire“-ähnliche E-Fourier-Synthese, jedoch gelang es, ein chemisch sinnvolles Fragment ( $R = 0.37$ ) mit den üblichen Fourier-Methoden zur vollständigen Struktur zu entwickeln.

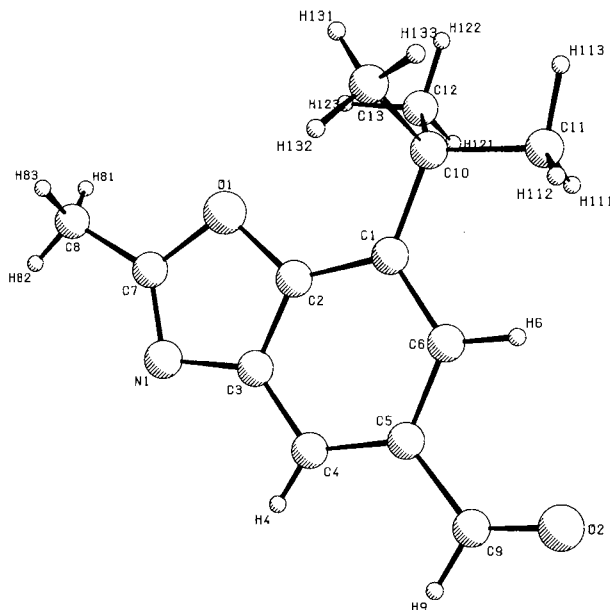
Die Verfeinerung („full-matrix least squares“) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome konvergierte bei  $R = 0.050$  und  $R_G = 0.058$ , wobei die Wasserstoffatome in den letzten Cyclen nicht verfeinert, sondern nur noch zur Strukturfaktorrechnung mit verwendet wurden [ $R_G = (w\Delta^2/wF_o^2)^{1/2}$ ].

Bereits im Stadium der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren erwies sich die zunächst getroffene Zuordnung der Atomformfaktoren im Oxazol-Fünfring als falsch, da die Temperaturfaktoren der N- und O-Atome starke Diskrepanz zeigten und in der Differenz-Fourier-Synthese am angeblichen Stickstoffatom starke Peaks auftraten. Nach Vertauschung der Formfaktorkurven konvergierte das endgültige Strukturmodell zu den oben angegebenen Übereinstimmungsfaktoren, und in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese waren keine signifikanten Peaks mehr festzustellen ( $0.1 e\text{ \AA}^{-3}$ ). Als zusätzliche Bestätigung der Atomsortenzuweisung wurden drei „full-matrix“-Verfeinerungszyklen mit dem endgültigen Modell, aber mit „falscher“ N- und O-Zuweisung gerechnet. Die erhaltenen  $R$ -Faktoren von 0.088 und  $R_G = 0.114$  dokumentieren drastisch die Richtigkeit des ursprünglichen Strukturmodells<sup>25)</sup>.

Die verwendeten Streufaktorkoeffizienten stammen von Cromer und Waber<sup>26,27)</sup>. Die Lageparameter der Atome sind in Tab. 4, die Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tab. 5 angegeben<sup>28)</sup>. Eine perspektivische Ansicht von **3i** zeigt Abb. 1 (aus praktischen Gründen weicht die Bezifferung im Röntgenstrukturteil von der IUPAC-Nomenklatur ab).

Mit Ausnahme der Atome C12 und C13 der *tert*-Butylgruppe ist das gesamte Molekül innerhalb  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  planar (Ausgleichsebene:  $1.0000x - 0.0006y - 0.0002z - 3.8415 = 0$ ;  $x, y, z$  sind orthogonalisierte Koordinaten). Die coplanare Anordnung der Aldehydgruppe bezüglich des Ringgerüsts beruht neben Konjugationseffekten hauptsächlich auf der Molekülpackung: Die Moleküle liegen mit ihrer Ausgleichsebene exakt parallel zueinander auf den Netzebenen ( $20 - 1$ ) [ $E = 4.5$  (!)] und zwingen damit die Aldehydgruppe in eine planare Konformation.

Die Elektronendelokalisation im Ringsystem erstreckt sich zum Teil auch auf den Oxazol-Fünfring, da sich die C-O- und C-N-Bindungslängen von denjenigen reiner Einfach- bzw. Doppelbindungen unterscheiden. Allerdings ist das Ausmaß des Bindungslängenausgleichs so gering, daß die übliche Valenzstrich-Formelschreibweise **3** am ehesten der beobachteten Molekülgeometrie gerecht wird. Vergleiche mit anderen

Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **3i**Tab. 4. Lageparameter sämtlicher Atome in **3i** (Standardabweichungen in Klammern)

| Atom | x/a       | y/b       | z/c       | Atom | x/a       | y/b       | z/c      |
|------|-----------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|----------|
| O1   | 0.8149(4) | 0.4385(4) | 0.6277(3) | H4   | 0.557(4)  | 0.296(3)  | 0.119(4) |
| O2   | 0.5919(5) | 0.9116(4) | 0.1830(4) | H6   | 0.748(4)  | 0.007(3)  | 0.493(3) |
| N1   | 0.6701(6) | 0.4974(4) | 0.3400(4) | H9   | 0.510(4)  | 0.061(4)  | 0.029(4) |
| C1   | 0.7984(5) | 0.1934(0) | 0.5965(5) | H81  | 0.924(8)  | 0.695(7)  | 0.634(7) |
| C2   | 0.7646(6) | 0.3227(5) | 0.5289(5) | H82  | 0.739(5)  | 0.720(5)  | 0.476(5) |
| C3   | 0.6778(7) | 0.3590(5) | 0.3554(5) | H83  | 0.276(5)  | 0.188(6)  | 0.378(5) |
| C4   | 0.6120(6) | 0.2626(6) | 0.2276(6) | H111 | -0.008(6) | -0.018(6) | 0.769(5) |
| C5   | 0.6401(6) | 0.1321(5) | 0.2785(5) | H112 | 0.233(5)  | 0.474(4)  | 0.231(4) |
| C6   | 0.7309(6) | 0.0992(5) | 0.4610(5) | H113 | -0.034(8) | 0.006(6)  | 0.962(7) |
| C7   | 0.7511(6) | 0.5378(5) | 0.5010(6) | H121 | 1.172(5)  | 0.182(4)  | 0.826(4) |
| C8   | 0.7840(8) | 0.6764(6) | 0.5673(6) | H122 | 1.163(4)  | 0.202(3)  | 1.005(4) |
| C9   | 0.5754(7) | 0.0265(6) | 0.1502(6) | H123 | 1.091(6)  | 0.328(5)  | 0.868(5) |
| C10  | 0.8959(6) | 0.1630(5) | 0.7903(5) | H131 | 0.850(8)  | 0.282(6)  | 0.962(6) |
| C11  | 0.9085(9) | 0.0110(6) | 0.8192(6) | H132 | 0.662(7)  | 0.263(5)  | 0.786(6) |
| C12  | 1.0993(7) | 0.2174(6) | 0.8761(6) | H133 | 0.733(8)  | 0.151(6)  | 0.926(7) |
| C13  | 0.7759(7) | 0.2200(6) | 0.8759(6) |      |           |           |          |

Benzoxazol-Strukturen sind nicht möglich, da unseres Wissens solche bislang nicht beschrieben wurden<sup>29)</sup>. Bekannt sind lediglich eine Reihe von Benzoxazolin-Strukturen mit trivalentem Stickstoff<sup>30)</sup>.

Das auffälligste Strukturmerkmal in **3i**, das auch in Abb. 1 deutlich zum Ausdruck kommt, ist die Abwinkelung des C8-Methylsubstituenten vom Stickstoff N1 weg in

Tab. 5. Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in Grad) von **3i** (Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer)

| Atome    | Abstand  | Atome     | Abstand  | Atome         | Winkel   | Atome          | Winkel   |
|----------|----------|-----------|----------|---------------|----------|----------------|----------|
| O1 - C2  | 1.391(6) | C3 - C4   | 1.375(6) | C2 - O1 - C7  | 103.6(4) | C4 - C5 - C6   | 119.8(4) |
| O1 - C7  | 1.391(6) | C4 - C5   | 1.376(6) | C3 - N1 - C7  | 103.7(4) | C4 - C5 - C9   | 121.3(4) |
| O2 - C9  | 1.189(6) | C5 - C6   | 1.425(5) | C2 - C1 - C6  | 111.4(4) | C6 - C5 - C9   | 118.8(4) |
| N1 - C3  | 1.406(6) | C5 - C9   | 1.445(6) | C2 - C1 - C10 | 123.2(4) | C1 - C6 - C5   | 123.6(4) |
| N1 - C7  | 1.287(6) | C7 - C8   | 1.491(7) | C6 - C1 - C10 | 125.3(4) | O1 - C7 - N1   | 115.2(4) |
| C1 - C2  | 1.405(6) | C10 - C11 | 1.553(6) | C1 - C2 - C3  | 127.0(4) | N1 - C7 - C8   | 129.1(4) |
| C1 - C6  | 1.402(6) | C10 - C12 | 1.498(6) | C1 - C2 - O1  | 125.9(4) | O1 - C7 - C8   | 115.6(4) |
| C1 - C10 | 1.502(5) | C10 - C13 | 1.524(6) | C3 - C2 - O1  | 107.0(5) | C5 - C9 - O2   | 125.5(4) |
| C2 - C3  | 1.368(6) |           |          | N1 - C3 - C4  | 130.3(4) | C1 - C10 - C11 | 109.9(4) |
|          |          |           |          | C2 - C3 - N1  | 110.3(4) | C1 - C10 - C12 | 110.6(4) |
|          |          |           |          | C2 - C3 - C4  | 119.2(4) | C1 - C10 - C13 | 109.7(4) |
|          |          |           |          | C3 - C4 - C5  | 118.8(4) |                |          |

Richtung O1. Eine plausible Erklärung für die Winkelaufweitung N1–C7–C8 auf 129.1(4)° im Vergleich zum O1–C7–C8-Winkel [115.6(4)°] könnte die VSEPR-Theorie von Gillespie<sup>31)</sup> liefern: Das freie Elektronenpaar am Stickstoff N1 beansprucht als AX<sub>2</sub>E-Typ sehr viel Raum in der Ringebene, während die freien Elektronenpaare am Sauerstoff O1 als AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-Typ mehr oberhalb und unterhalb der Ringebene liegen und damit der Methylgruppe mit C8 Gelegenheit geben, sich etwas vom N1-Elektronenpaar zu entfernen.

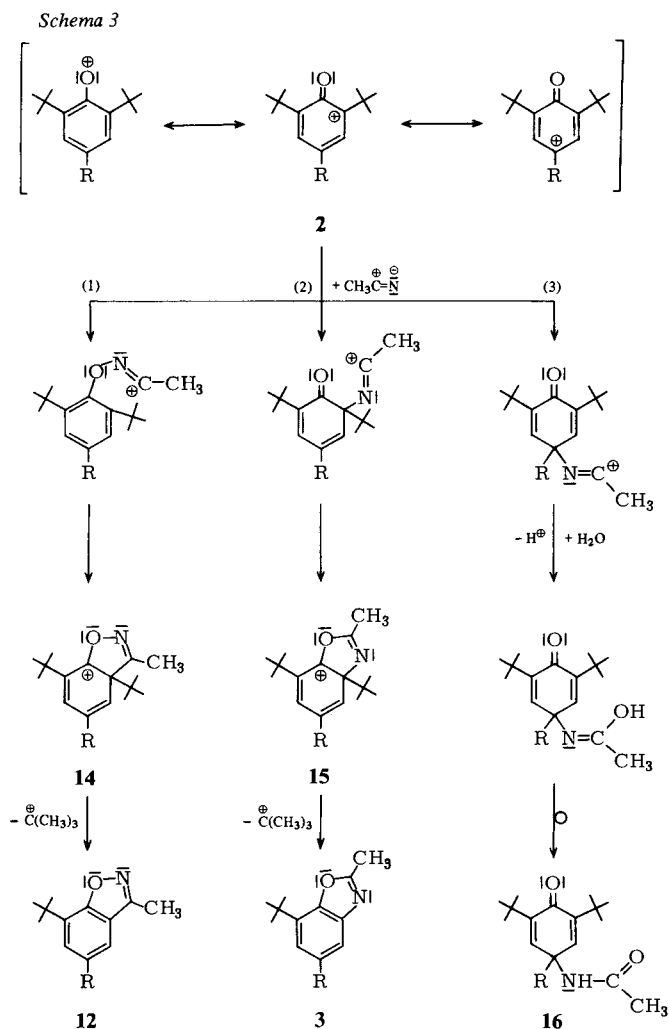
#### D. Zum Mechanismus der Benzoxazol-Bildung

Bei den hier angewandten Potentialen sollten aus den Phenolen **1** in neutralem Medium die Phenoxenium-Ionen **2** gebildet werden (siehe unten). In Abwesenheit anderer Nucleophile, insbesondere von Wasser, erwartet man die Addition von Acetonitril über den nucleophilen Stickstoff an **2**, wofür prinzipiell drei Möglichkeiten bestehen (Schema 3).

Produkte der *para*-Reihe (**3**) konnten nicht aufgefunden werden, obwohl das Amid **16** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) unter ähnlichen Bedingungen isolierbar ist<sup>32)</sup>. Möglicherweise ist dafür der Restwassergehalt im Acetonitril entscheidend.

Die Addition des Acetonitrils am Sauerstoffatom (1) bzw. in der *ortho*-Position (2) des Phenoxenium-Ions **2** sollte nach Schema 3 schließlich zum 1,2-Benzisoxazol **12** bzw. Benzoxazol **3** führen. In beiden Fällen würde sich das Primäraddukt durch Ringschluß zu einem Cyclohexadienylcarbenium-Ion **14** bzw. **15** stabilisieren, aus dem durch Eliminierung der *tert*-Butylgruppe am sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff die genannten Heterocyclen entstünden. Es sei jedoch betont, daß die Ablösung der *tert*-Butylgruppe auch direkt mit dem Ringschluß gekoppelt sein könnte<sup>33,34)</sup>.

Die Möglichkeit eines Angriffs am Sauerstoff oder *ortho*-Kohlenstoff läßt sich a priori nicht gewichten. Zwar sollten Phenoxenium-Ionen **2** aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zwischen O und C vorwiegend als Carbenium-Ionen vorliegen<sup>35)</sup>, doch könnten bei der elektrochemischen Oxidation spezielle Adsorptionsverhältnisse an der Anode die Elektronenverteilung gegenteilig beeinflussen; auch läßt sich der sterische Effekt der 2- und 6-ständigen *tert*-Butylgruppen auf die jeweiligen Reaktionszentren nicht ohne weiteres abschätzen. Deshalb erschien die umfang-



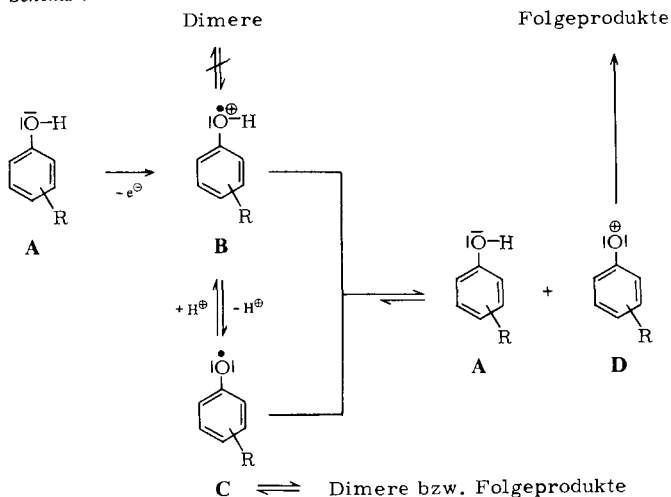
reiche Struktursicherung der Reaktionsprodukte nach Kapitel B, C notwendig. Allerdings kann dadurch nicht ausgeschlossen werden, daß der Angriff des Acetonitrils erst am Sauerstoff erfolgt und dann während der Reaktion eine Umlagerung zum Benzoxazoltyp eintritt, obwohl dies wenig wahrscheinlich ist.

Zeigt die Synthese der Benzoxazole **3b–f**, daß eine gezielte Erzeugung von Phenoxenium-Ionen durch anodische Oxidation der entsprechenden Phenole in neutralem Elektrolytsystem möglich ist, so deuten die Reaktionsprodukte **5** und **8–10** bei der Oxidation von **1g, h, m** auf eine Beteiligung von Phenoxy-Radikalen<sup>36,37</sup> hin. Dies wird durch den ESR-spektroskopischen Nachweis von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(ethoxycarbonyl)phenoxy bei der anodischen Oxidation von **11** direkt bestätigt (9 Linien, Triplett von

Triplets durch Kopplung des freien Elektrons mit den *meta*-Ringprotonen und den Methylenprotonen des Ethoxycarbonylrestes:  $a_{H_m} = 0.22 \text{ mT}$ ;  $a_{H_{CH_2}} = 0.06 \text{ mT}$ <sup>38)</sup>).

Eine mechanistische Erklärung für das Auftreten von Radikalen bei der anodischen Oxidation von Phenolen **A** unter „neutralen“ Bedingungen in wasserfreien Systemen kann anhand neuerer Untersuchungen<sup>1,39)</sup> gegeben werden (Schema 4).

Schema 4



Danach bildet sich aus **A** durch Einelektronentransfer das Radikalkation **B**, das mit dem neutralen Phenoxyl **C** im Protonentransfer-Gleichgewicht steht.

Normalerweise reagieren **B** und **C** durch homogene Redoxreaktion zum Phenoxenium-Ion **D** und Phenol **A**, wobei je 1 Molekül beider radikalischen Species erforderlich ist.

Die Konzentration an **D** und damit auch die Bildungsgeschwindigkeit seiner Folgeprodukte hängt somit von der Konzentration an **B** wie an **C** ab, arbeitet man nur im Potentialbereich des Diffusionsgrenzstroms von **A**.

Schließt man weiter eine Dimerisierung der Radikal-Kationen **B** aus, so kann eine Störung der Bildung von **D** vor allem durch irreversible Dimerisierung oder Disproportionierung von **C** erfolgen, wie sie im Fall der Phenole **1g, h, m** beobachtet wird.

Die Bildung radikalischer Reaktionsprodukte läßt sich jedoch durch Zugabe von Säure unterdrücken. In Anwesenheit von Säure disproportionieren nämlich gebildete Phenoxyle **C** zu Phenol **A** und dem gewünschten Phenoxenium-Ion **D**, was auch experimentell durch die rasche Bildung der Folgeprodukte des Phenoxenium-Ions bei der Oxidation von **1h-o** festgestellt werden kann.

Weiterhin wird eine Belegung der Elektrodenoberfläche durch polymere Folgeprodukte der Phenoxyle vermieden und ein besserer Umsatz gesichert.

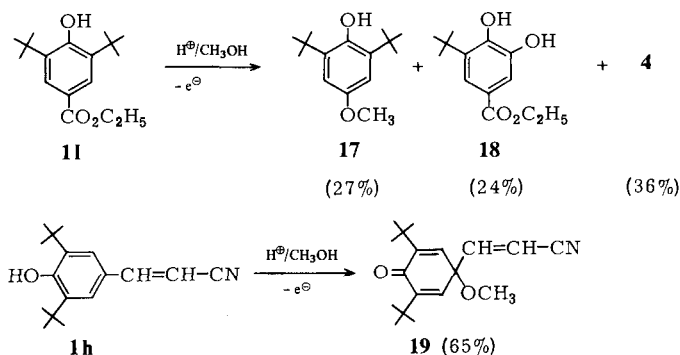
Auch auf den an der Kathode ablaufenden Prozeß wirkt sich die Zugabe von Säure günstig aus. Bevorzugt findet die Entladung von Protonen statt (ein entsprechender Anstieg der kathodischen Stromdichte kann im Bereich von 0 V (vs. SCE) polarogra-

phisch festgestellt werden), so daß ohne Schwierigkeit in ungeteilter Zelle gearbeitet werden kann.

Abschließend muß noch auf ein mechanistisches Problem hingewiesen werden. Es ist nicht ohne weiteres verständlich, weshalb im Falle der anodischen Oxidation der Phenole **1h**–**o** die Addition des schwachen Nucleophils Acetonitril erfolgt, obwohl das starke Nucleophil Wasser – bedingt durch die Zugabe der wäßrigen Perchlorsäure – in ausreichendem Umfang vorhanden ist.

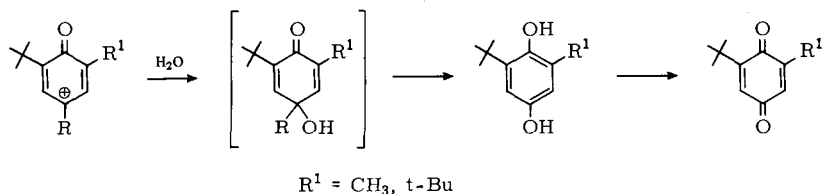
Vorläufige Untersuchungen deuten darauf hin, daß Wasser und auch Methanol bevorzugt in der *para*-Position des Phenoxenium-Ions addiert werden. So liefert die anodische Oxidation von **11** in Methanol/Perchlorsäure neben Chinon **4** das Methoxyphenol **17** und Brenzcatechin **18**, während aus **1h** der Chinolether **19** gebildet wird<sup>40)</sup> (Schema 5). In beiden Fällen herrschen somit *para*-Additionsprodukte vor.

Schema 5



Die Isolierung der Chinone **4** bzw. **11** bei der Synthese von **3h**–**p** beweist auch hier indirekt einen nucleophilen Angriff von Wasser in der *para*-Position des Phenoxenium-Ions. Durch Fragmentierung des zunächst gebildeten Chinols zum Hydrochinon und dessen Weiteroxidation kommt es dann zur Bildung des Chinons (Schema 6).

Schema 6



*ortho*-Addition von Acetonitril und *para*-Addition von Wasser stehen somit in Konkurrenz. Bei starker Desaktivierung der *para*-Position wie im Fall der Phenole **1h**–**m**, **o** gewinnt offenbar das Acetonitril, und die Benzoxazolbildung wird zur Hauptreaktion. Ist die Desaktivierung schwächer, wie beim 4-Thiocyanatophenol **1n**, so überwiegt *para*-Chinolbildung und die Weiterreaktion zum Chinon.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. D. Leibfritz, Bremen, für die Messung der NOE-Differenz-Spektren von **3j** sowie Herrn Doz. Dr. K.-P. Zeller, Tübingen, für zahlreiche Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 21, KBr-Preßlinge. – Massenspektren: Varian MAT 711, Probeniegelemp. 150–200 °C, Ionisierungsenergie 70 eV. – ESR-Spektren: Varian-Gerät E-12 mit Varian-Datensystem S-122. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 und EM 360; Bruker WP 80; TMS als interner Standard. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker HFX-90-Multikernspektrometer, Pulsbreite 3.5–4.5 µs; Meßtemp. 25 °C; ca. 1 M Lösungen mit TMS als internem Standard.

*Röntgenstrukturanalyse:* Zur Messung diente das automatische Vierkreisdiffraktometer Nonius CAD4 mit Mo-Röhre. Sämtliche Rechnungen wurden auf der Großrechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen und dem Kleinrechner PDP 11/60 am hiesigen Institut für Anorganische Chemie durchgeführt.

*Lösungsmittel:* Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte durch Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen. Das zur Herstellung der Benzoxazole **3b–g** verwendete Acetonitril (technisch, Fa. Degussa) wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NaH und erneut über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliert (100-cm-Füllkörperkolonne, je 50–70 ml Vorlauf). Letzte Säure- und Wasserspuren wurden durch Filtrieren über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fa. Macherey u. Nagel; Aktivitätsstufe 1) entfernt (Ausschluß von Luftfeuchtigkeit). Der durch Karl-Fischer-Titration (Titrierstand E 547, Fa. Metrohm) ermittelte Wassergehalt betrug weniger als 0.01 %. Für die Oxidation der Phenole **1h–p** genügte eine einmalige Destillation des Acetonitrils über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

*Leitsalz:* Das handelsübliche NaClO<sub>4</sub> wurde zur Herstellung von **3b–g** im Hochvak. bei ca. 60 °C getrocknet.

*Chromatographie:* SC: Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm), Fa. Macherey u. Nagel (Säulendimension 2.5 × 30 cm); DC: selbstbeschichtete Platten (20 × 20 cm), Schichtdicke 1.5 mm, Kieselgel P/UV 254/366, Fa. Macherey u. Nagel.

*Potentialbestimmung:* Die elektrochemischen Oxidationen im präparativen Maßstab wurden im Bereich des Diffusionsgrenzstroms für die Zweielektronenoxidation (1200–1700 mV gegen Ag/0.01 M Ag<sup>⊕</sup>) in CH<sub>3</sub>CN durchgeführt. Die im folgenden bei jedem Phenol (**1b–p**) angegebenen Potentialwerte wurden mit der rotierenden Scheibenelektrode (Fa. Beckman) ermittelt; Vergleichselektrode Ag/0.01 M Ag<sup>⊕</sup> in CH<sub>3</sub>CN; Gerätekombination aus Funktionsgenerator (Fa. Bank, Wenking VSG 72), Potentiostat (Fa. Bank, Wenking PCA 72 L) und XY-Schreiber (Fa. Houston Instruments, Omnigraphic 2000); 10<sup>-1</sup> M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN. Die Konzentration der untersuchten Phenole betrug 5 × 10<sup>-4</sup> M. Die Zugabe von bis zu 3 Vol.-% HClO<sub>4</sub> (70proz. in Wasser) führte zu keiner Verschiebung des Oxidationspotentials.

*Oxidationen in präparativem Maßstab:* Es wurden drei Zellen verwendet:

*Zelle I<sup>(41)</sup>:* Pt/Ir-Elektroden (90/10, Fa. Degussa) in konzentrischer Anordnung nach *Wölbling* (für die Herstellung der Benzoxazole **3c–f** und **3h**).

*Zelle II:* Siehe Abb. 2, planparallele Elektrodenanordnung, Volumen 200 ml, Elektrodenfläche 30 cm<sup>2</sup>, thermostatisierbar (zur Herstellung von **3i–o**).

*Zelle III:* Wie Zelle II, jedoch Volumen 100 ml, Elektrodenfläche 15 cm<sup>2</sup>, nicht thermostatisierbar (für die Herstellung von **3b, g, p**).

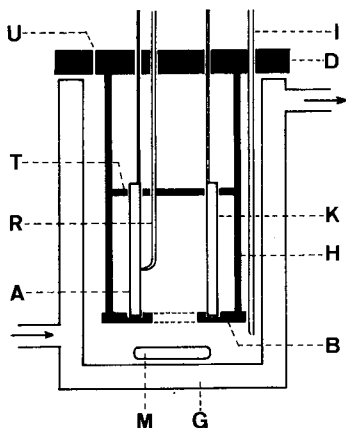


Abb. 2. Aufriß der Zelle II. Glaszylinder mit Kühlung (G); Deckel aus Teflon mit Elektrodenhalterung (D); Haltestäbe (H); Teflonscheibe mit Aussparungen (T); Boden der Elektrodenhalterung, Scheibe aus Teflon mit ausgespartem Mittelteil (B); Anode (A); Kathode (K); Referenzelektrode mit Luggin-Kapillare (R); Magnetrührer (M); Inertgasinlaß (I); Inertgasauslaß (U); vgl. experimenteller Teil

Für die Zellen II und III wurde als Elektrodenmaterial neben Pt/Ir-Blech (90/10, Fa. Degussa) auch Elektrographit (EK 41, Fa. Sigri) verwendet. Das Anodenpotential wurde mittels einer Luggin-Kapillare, die den Grundelektrolyten (0.1 M  $\text{NaClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ) enthielt, gegen  $\text{Ag}/0.01 \text{ M Ag}^\oplus$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemessen.

Als Potentiostaten dienten Geräte der Fa. Bank (Wenking HP 72 und 70 HC 3) und Princeton Applied Research (PAR 373). Für Pulselektrolysen wurde ein Doppelpulsgenerator der Fa. Bank (Wenking DPC 72) verwendet.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Benzoxazole 3b – p:* Das Phenol **1** wird im angegebenen Elektrolyten gelöst und unter den in den Einzelvorschriften aufgeführten Bedingungen oxidiert (bei Pulselektrolysen sind die Pulsintervalle in s angegeben). Nach beendeter Oxidation wird in der Regel nach folgenden Methoden aufgearbeitet:

1. *Bei elektrochemischer Oxidation in neutraler Lösung:* Das Lösungsmittel wird i. Vak. zur Hälfte abgezogen und der Rückstand zur Abtrennung des Leitsalzes in 400 ml Wasser gegeben. Nach Extraktion mit Ether ( $3 \times 100 \text{ ml}$ ), Waschen der vereinigten Extrakte mit Wasser ( $2 \times 50 \text{ ml}$ ) und Trocknen über Natrium- oder Magnesiumsulfat wird der Ether i. Vak. abgezogen. Anschließend wird umkristallisiert oder an Kieselgel chromatographiert.

2. *Bei elektrochemischer Oxidation in Gegenwart von Perchlorsäure:* Man gibt die Reaktionslösung in 400 ml Wasser, sättigt mit NaCl und extrahiert mit Ether ( $3 \times 100 \text{ ml}$ ). Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser ( $6 \times 20 \text{ ml}$ ) neutralgewaschen und über Natrium- oder Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers i. Vak. wird umkristallisiert oder an Kieselgel chromatographiert.

Schmelzpunkte und Elementaranalysen sind in Tab. 1 angegeben. Das bei der Synthese der Benzoxazole **3b – p** gebildete *N-tert*-Butylacetamid sublimiert meist schon beim Einengen der Etherextrakte an den oberen Kolbenrand. Bei chromatographischer Aufarbeitung kann es durch Sublimation aus den letzten Fraktionen isoliert werden. Die Identifizierung erfolgte mittels MS und durch den Schmp. ( $98 - 100^\circ\text{C}$ ).



*7-tert-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolpropionsäure-methylester (3b)*: 1.40 g (ca. 4.8 mmol) **1b**<sup>42)</sup> werden in 70 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN (hochgereinigt) gelöst und bei +1500 mV an Elektrographit (Zelle III) oxidiert. Nach Verbrauch von 1380 As wird wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet. SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (5:2) liefert in der Reihenfolge der Elution: 350 mg (33%) Chinon **4**<sup>43)</sup>, Schmp. 62–63 °C; 90 mg (7%) *7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-2,8-dion*<sup>44)</sup>, Schmp. 131–132 °C; 620 mg (47%) **3b** als schwach gelbes Öl.

*7-tert-Butyl-2-methyl-5-phenylbenzoxazol (3c)*: 1.33 g (4.7 mmol) **1c**<sup>45)</sup> in ca. 100 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN werden bei +1200 mV in Zelle I oxidiert, bis die Stromstärke praktisch auf den Grundstromwert abgesunken ist. Dann wird nach Methode 1. aufgearbeitet und **3c** aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 690 mg (55%).

*1-(7-tert-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolyl)ethanon (3d)*: 1.50 g (6.04 mmol) **1d**<sup>46)</sup> in 175 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN + 2 ml 2,6-Dimethylpyridin werden bei +1500 mV in Zelle I (Kohlestabanode) 6 h oxidiert (Stromstärke 16% des Ausgangswertes) und wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet. DC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Benzol/Aceton (10:5:2) liefert in der Reihenfolge des R<sub>F</sub>-Wertes 200 mg (15%) **4** und 320 mg (23%) **3d**.

*7-tert-Butyl-2-methyl-γ-oxo-5-benzoxazolbutansäure (3e)*: 0.70 g (2.3 mmol) **1e**<sup>47)</sup> in 175 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN + 2 ml 2,6-Dimethylpyridin werden bei +1500 mV in Zelle I (Kohlestabanode) 2.5 h oxidiert (Stromstärke 7% des Ausgangswertes) und wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet. SC an Kieselgel mit Benzol/Aceton (7:3) liefert in der Reihenfolge der Elution: 150 mg (30%) **4** und 400 mg (61%) **3e**.

*7-tert-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolcarbonitril (3f)*: 1.16 g (5.0 mmol) Phenol **1f**<sup>48)</sup> in ca. 100 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN werden bei +1700 mV in Zelle I oxidiert, bis die Stromstärke praktisch auf den Grundstromwert abgesunken ist. Dann wird nach Methode 1. aufgearbeitet und **3f** aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 750 mg (70%).

*7-tert-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolacetonitril (3g)*

a) 1.22 g (5.0 mmol) **1g** werden in 70 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN gelöst und bei +1500 mV an Elektrographit (Zelle III) oxidiert. Nach Verbrauch von 1100 As wird nach 1. aufgearbeitet. SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (4:1) liefert: 530 mg (44%) *2,6-Di-tert-butyl-4-(cyanmethyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (5)* vom Schmp. 104 °C (Lit.<sup>37)</sup> 110–111 °C) und 580 mg (51%) **3g** als Öl.

b) *3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylacetonitril (1g)*<sup>49)</sup>: 3.0 g (10 mmol) *3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylbromid*<sup>50)</sup> werden zusammen mit 1.0 g (ca. 15 mmol) KCN in 30 ml DMSO<sup>51)</sup> bei 25 °C gerührt. Dabei schlägt die Farbe von gelb nach intensiv blau um. Nach 4 h gießt man in 100 ml Wasser, säuert mit 2 N HCl an und sättigt mit NaCl. Dann wird mit Ether extrahiert (3 × 40 ml), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben und wird zweimal aus Petrolether (60/90) umkristallisiert: 2.1 g (85%) **1g** vom Schmp. 114 °C (Lit.<sup>49)</sup> 109–110 °C).

*3-(7-tert-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolyl)propennitril (3h)*: 1.10 g (4.3 mmol) **1h**<sup>36)</sup> werden in 180 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 5 ml HClO<sub>4</sub> (70%) in Zelle I an Pt-Ir-Elektroden bei +1400 mV oxidiert. Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 120 mA beendet (Anfangswert 1.2 A). Aufarbeitung gemäß 2. und SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Benzol/Aceton (4:2:1) liefert 550 mg (54%) **3h** neben 240 mg (26%) **4**.

*7-tert-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolcarbaldehyd (3i)*

a) Aus *3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (1i)*<sup>52)</sup>: 1.30 g (5.55 mmol) **1i** werden in 160 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 5 ml Perchlorsäure (70%) an Pt-Ir-Elektroden (Zelle II) bei einem Po-

tential von +1500 mV oxidiert. Durch kurzzeitiges kathodisches Pulsen (+1500 mV: 3 s; -100 mV: 1 s) läßt sich eine Bedeckung der Anode vermeiden. Nach Verbrauch von 1500 As wird nach 2. aufgearbeitet. Aus Petrolether (60/90) kristallisieren 480 mg **3i**; die Mutterlauge wird an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (3:1) chromatographiert. Neben 190 mg (16%) **4** erhält man weitere 285 mg **3i**.

b) Aus 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylalkohol (**6**)<sup>50</sup>: 1.5 g (6.3 mmol) **6** werden in 175 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN + 2 ml Lutidin bei +1100 mV in Zelle I (jedoch mit Kohlestabanode) 3 h oxidiert (Stromstärke 10% des Ausgangswertes). Aufarbeitung nach 1. und DC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Benzol/Aceton (20:10:1) ergibt 120 mg (9%) **3i**.

7-*tert*-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolcarbonsäure (**3j**): 1.40 g (5.6 mmol) **1j**<sup>53</sup> werden analog zur Synthese von **3i** aus **1i** umgesetzt. Nach Verbrauch von 2000 As wird nach 2. aufgearbeitet und aus Petrolether (60/90)/Ether (3:1) und wenig Aceton umkristallisiert: 840 mg (64%).

7-*tert*-Butyl-2-[D<sub>3</sub>]methyl-5-benzoxazolcarbonsäure ([D<sub>3</sub>]-**3j**) wird aus **1j** analog zur Synthese von **3j**, jedoch nur 0.05fache Stoffmengen, in [D<sub>3</sub>]Acetonitril (Deuterierungsgrad mind. 99%, Merck) als Lösungsmittel hergestellt. Als Zelle dient ein kleines Becherglas (Stickstoffatmosphäre). Das Produkt wird durch DC [Kieselgel, Ether/Petrolether (60/90) (3:1)] und Umkristallisieren aus Ether/Petrolether gereinigt. Ausb. 10 mg (15%). Die Synthese wurde nicht optimiert.

7-*tert*-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolcarbonsäure-methylester (**3k**): 1.40 g (5.3 mmol) **1k**<sup>53</sup> werden unter den Bedingungen der Synthese von **3i** umgesetzt. Nach Verbrauch von 2500 As und Aufarbeitung gemäß 2. erhält man durch SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Benzol/Aceton (20:10:1) neben 200 mg (17%) **4** 760 mg (58%) **3k**.

7-*tert*-Butyl-2-methyl-5-benzoxazolcarbonsäure-ethylester (**3l**): 1.60 g (5.7 mmol) **1l**<sup>53</sup> werden unter den Bedingungen der Synthese von **3i** umgesetzt. Nach Verbrauch von 1550 As wird nach 2. aufgearbeitet und an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Benzol/Aceton (2:1:0.1) chromatographiert. Neben 180 mg (14%) **4** erhält man 1.10 g (73%) **3l**.

5-Brom-7-*tert*-butyl-2-methylbenzoxazol (**3m**): 1.40 g (4.9 mmol) **1m**<sup>54</sup> werden in 160 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 5 ml HClO<sub>4</sub> (70%) an Pt-Ir-Elektroden bei ca. 10°C und +1500 mV oxidiert (Zelle II). Nach Verbrauch von 1600 As wird nach 2. aufgearbeitet. SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (10:1) liefert 590 mg (45%) **3m** neben 280 mg (26%) **4**.

7-*tert*-Butyl-2-methyl-5-thiocyanatobenzoxazol (**3n**): 1.30 g (4.9 mmol) **1n**<sup>55</sup> werden in 160 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 5 ml HClO<sub>4</sub> (70%) an Pt-Ir-Elektroden (Zelle II) bei einem Potential von +1500 mV unter Pulsen (+1500 mV: 3 s; -100 mV: 1 s) oxidiert. Nach Verbrauch von 1950 As wird nach 2. aufgearbeitet und an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (1:1) chromatographiert. In der Reihenfolge der Elution erhält man: 400 mg (37%) **4**; 355 mg (32%) 2,6-Di-*tert*-butylhydrochinon (geringfügig mit **4** verunreinigt), Schmp. 98–100°C (Lit.<sup>43</sup>) 110–111°C; 85 mg (7%) **3n** als farbloses Öl.

7-*tert*-Butyl-2-methyl-5-nitrobenzoxazol (**3o**): 1.40 g (5.6 mmol) **1o**<sup>56</sup> werden in 160 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 5 ml HClO<sub>4</sub> (70%) gelöst und an Pt-Ir-Elektroden (Zelle II) unter kathodischem Pulsen oxidiert (+1630 mV/-300 mV) (3:1 s). Nach Verbrauch von 1500 As wird nach 2. aufgearbeitet. SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (1:1) liefert neben 280 mg (23%) **4** 860 mg (66%) **3o**.

7-*tert*-Butyl-2,4-dimethyl-5-benzoxazolcarbaldehyd (**3p**): 0.90 g (4.7 mmol) **1p**<sup>40</sup> in 70 ml 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 5 ml HClO<sub>4</sub> (70%) werden an Pt-Ir-Elektroden bei +1500 mV oxidiert (Zelle III). Nach Verbrauch von 2200 As wird gemäß 2. aufgearbeitet und an Kieselgel mit

Petrolether (60/90)/Ether (6:1) chromatographiert. Man erhält neben 480 mg (44%) **3p** 150 mg (18%) Chinon **11** als Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (s, 9H, tBu), 2.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.57 (s, 2H, =CH).

*Elektrochemische Oxidation von 11 in Methanol:* 1.50 g (5.4 mmol) **11** werden in 80 ml 0.1 M  $\text{NaClO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$  und 5 ml  $\text{HClO}_4$  (70%) an Pt-Ir-Elektroden (Zelle III) unter kathodischem Pulsen (+1500 mV: 3 s; –100 mV: 1 s) oxidiert. Nach Verbrauch von 2000 As, Aufarbeitung gemäß 2. und SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (6:1) erhält man 430 mg (36%) **4**, 340 mg (27%) 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (**17**) vom Schmp. 104–105 °C und 310 mg (24%) 3-tert-Butyl-4,5-dihydroxybenzoesäure-ethylester (**18**) vom Schmp. 132–133 °C. – IR (KBr): 3533 (OH), 3279 br. (OH), 2976 (tBu), 1675  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{R}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (t,  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 9H, tBu), 4.36 (q,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.40 (br. s, 1H, OH), 7.3–7.5 (br. s, 1H, OH), 7.65 (d,  $J \approx 1$  Hz, 1H, =CH), 7.73 (d,  $J \approx 1$  Hz, =CH). – MS (70 eV):  $m/e = 238$  ( $\text{M}^{\oplus}$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.68 H 7.77

*Elektrochemische Oxidation von 1h in Methanol:* 1.10 g (4.3 mmol) **1h** werden in 80 ml 0.1 M  $\text{NaClO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$  und 5 ml  $\text{HClO}_4$  (70%) bei +1500 mV an Pt-Ir-Elektroden (Zelle III) oxidiert. Abbruch nach 1000 As, Aufarbeitung nach 2. und SC an Kieselgel mit Petrolether (60/90)/Ether (10:1) liefert 800 mg (65%, Stromausbeute 54%) 3-(3,5-Di-tert-butyl-1-methoxy-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-yl)propennitril (**19**) vom Schmp. 137–139 °C (aus Petrolether 60/90). – IR (KBr): 2597 (tBu), 2222 (CN), 1664/1642  $\text{cm}^{-1}$  (*p*-Chinol-System). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (s, 18H, tBu), 3.25 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.77 (d,  $J = 17$  Hz, =CH), 6.30 (d,  $J = 17$  Hz, =CH), 6.25 (s, 2H, chinolides H). – MS (70 eV):  $m/e = 287$  ( $\text{M}^{\oplus}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  (287.4) Ber. C 75.22 H 8.77 N 4.87 Gef. C 75.43 H 8.85 N 4.95

#### Vergleichssynthese von **3k**

a) 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-nitrobenzoesäure-methylester<sup>57</sup> (**13**): Nach Lit.<sup>58</sup>); Ausb. 73% (Lit.<sup>58</sup>) 78%); Schmp. 115–116 °C (Lit.<sup>58</sup>) 115–117 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 9H, tBu), 3.92 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 8.25 (d,  $J \approx 1.5$  Hz, 1H, =CH), 8.72 (d,  $J \approx 1.5$  Hz, 1H, =CH).

b) Benzoxazol **3k**: 200 mg (0.80 mmol) **13** werden in 30 ml Eisessig bei Raumtemp. über Pd-Aktivkohle hydriert. Innerhalb von 1.5 h werden 55 ml ( $\approx 3$  mmol)  $\text{H}_2$  aufgenommen. Dann wird unter Stickstoff vom Katalysator abfiltriert, mit wenig Eisessig nachgespült, und 400 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  werden zugegeben. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß wird auf Wasser gegossen (200 ml). In der Kälte kristallisiert das Benzoxazol und wird abgesaugt. Ausb. 180 mg (92%) vom Schmp. 95–96 °C (Petrolether 60/90). Die Probe ist mit elektrochemisch synthetisiertem **3k** identisch (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $R_F$ -Wert).

<sup>1</sup>) Als VI. Mitteil. soll gelten: M. H. Khalifa, G. Jung und A. Rieker, *Angew. Chem.* **92**, 739 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 712 (1980); V. Mitteil. siehe: B. Speiser und A. Rieker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **110**, 231 (1980).

<sup>2</sup>) A. B. Suttie, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 953.

<sup>3</sup>) A. Rieker, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2611.

<sup>4</sup>) G. Popp und N. C. Reitz, *J. Org. Chem.* **37**, 3646 (1972).

<sup>5</sup>) J. Bracht, Dissertation, Univ. Tübingen 1977.

<sup>6</sup>) A. Rieker und E.-L. Dreher, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>7</sup>) Sofern drei Banden auftreten, liegt die mittlere bei 1596 bis 1607  $\text{cm}^{-1}$ .

- 8) Dokumentation der Molekülspektroskopie, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund, Spektrum Nr. 17999, Verlag Chemie, Weinheim, Butterworths, London 1969.
- 9) Z. B. N. *Ishikawa* und S. *Sasaki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 2164 (1977); T. *Eicher* und D. *Lerch*, Tetrahedron Lett. **1980**, 3751; D. A. *Evans*, C. E. *Sacks*, W. A. *Kleschick* und T. R. *Taber*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6789 (1979).
- 10) Vgl. U. R. *Kalkote* und D. D. *Goswami*, Aust. J. Chem. **30**, 1847 (1977); J. *Wrubel*, Z. Chem. **19**, 452 (1979); G. *Mille*, M. *Guiliano*, J. M. *Angelelli* und J. *Chouteau*, J. Raman Spectrosc. **9**, 339 (1980).
- 11) T. *Doppler*, H. *Schmid* und H.-J. *Hansen*, Helv. Chim. Acta **62**, 314 (1979).
- 12) Bei der Brom-substituierten Verbindung **m** findet man zusätzlich die Fragmentierung (M<sup>+</sup> - 15) - Br.
- 13) <sup>13a</sup> M. C. *Van der Zwan*, F. W. *Hartner*, R. A. *Reamer* und R. *Tull*, J. Org. Chem. **43**, 509 (1978). - <sup>13b</sup> K. S. Y. *Lau* und D. I. *Basiulis*, Tetrahedron Lett. **1981**, 1175.
- 14) L. S. *Shibryaeva*, A. I. *Mikaya* und V. G. *Zaikin*, Zh. Obshch. Khim. **49**, 1404 (1979), engl. Übersetzung, S. 1229; V. I. *Cohen* und S. *Pourabass*, J. Heterocycl. Chem. **14**, 1321 (1977).
- 15) E. *Öhler* und E. *Zbiral*, Chem. Ber. **113**, 2852 (1980).
- 16) J. H. *Bowie*, R. K. M. R. *Kallury* und R. G. *Cooks*, Aust. J. Chem. **22**, 563 (1969).
- 17) R. *Martínez* und E. *Cortés*, J. Heterocycl. Chem. **17**, 585 (1980).
- 18) K. L. *Davies*, R. C. *Storr* und P. J. *Whittle*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 9.
- 19) F. L. *Tobiason* und J. H. *Goldstein*, Spectrochim. Acta, Part A **23**, 1385 (1967).
- 20) E. *Pretsch*, T. *Clerc*, J. *Seibl* und W. *Simon*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, S. C 120, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- 21) J. *Llinares*, J.-P. *Galy*, R. *Faure*, E.-J. *Vincent* und J. *Elguero*, Can. J. Chem. **57**, 937 (1979).
- 22) L. *Stefaniak*, Org. Magn. Reson. **11**, 385 (1978).
- 23) A. *Ladenburg*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1524 (1876); L. F. *Hewitt* und H. *King*, J. Chem. Soc. **1926**, 817; W. *Borsche* und W. *Doeller*, Liebigs Ann. Chem. **537**, 53 (1939).
- 24) Z. B. R. *Lakhan* und B. *Ternai*, Adv. Heterocycl. Chem. **17**, 99 (1974); J. P. *Ferris* und F. R. *Antonucci*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2014 (1974); T. H. *Kinstle* und L. J. *Darlage*, J. Heterocycl. Chem. **6**, 123 (1969); T. *Nishiwaki*, Synthesis **1975**, 20.
- 25) W. C. *Hamilton*, Acta Crystallogr. **18**, 502 (1965).
- 26) D. T. *Cromer*, International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 27) D. T. *Cromer* und J. T. *Waber* in Lit.<sup>26)</sup>, Tab. 2.28.
- 28) Eine F<sub>o</sub>/F<sub>c</sub>-Liste sowie eine Liste der anisotropen Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoffatome ist auf Wunsch von einem der Autoren (W. W.) erhältlich.
- 29) Cambridge Crystallographic Data File, Stand August 1980.
- 30) P. *Groth*, Acta Chem. Scand. **27**, 945 (1973).
- 31) R. J. *Gillespie*, Angew. Chem. **79**, 885 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 819 (1967).
- 32) M. H. *Khalifa*, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.
- 33) In Gegenwart von Restwasser besteht auch die Möglichkeit, daß sich erst 2-Acetylamino-6-*tert*-butyl-4-R-phenol bildet, welches dann unter Abspaltung von Wasser den Oxazolring schließt. Bei der anodischen Oxidation von **1k** wurde eine Verbindung als Nebenprodukt isoliert, der die Struktur des vorstehend genannten Acetylaminophenols (R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) zukommen dürfte.
- 34) Für die Ablösung der *tert*-Butylgruppe als *tert*-Butyl-Kation spricht die Isolierung von *N-tert*-Butylacetamid, das in einer Art *Ritter*-Reaktion durch Addition dieses Kations an Acetonitril entstanden ist.
- 35) W. A. *Waters*, J. Chem. Soc. B **1971**, 2026.
- 36) E. *Müller*, H.-D. *Spanagel* und A. *Rieker*, Liebigs Ann. Chem. **681**, 141 (1965).
- 37) A. *Rieker* und H. *Kessler*, Tetrahedron **24**, 5133 (1968).
- 38) K. *Scheffler*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 439 (1961); E. *Müller*, A. *Rieker*, R. *Mayer* und K. *Scheffler*, Liebigs Ann. Chem. **645**, 36 (1961).
- 39) B. *Speiser* und A. *Rieker*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **102**, 373 (1979).
- 40) E.-L. *Dreher*, Dissertation, Univ. Tübingen 1979.
- 41) Die Zelle ist ausführlich beschrieben bei A. *Rieker*, E.-L. *Dreher*, H. *Geisel* und M. H. *Khalifa*, Synthesis **1978**, 851.
- 42) *Geigy Chem. Corp.* (Erf. M. *Dexter* und E. A. *Meier*), US-Pat. 3 364 250 (22.10.1965) [Chem. Abstr. **68**, P 59318 (1968)].
- 43) E. *Müller* und K. *Ley*, Chem. Ber. **88**, 601 (1955).

- 44) Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet.
- 45) A. Rieker und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. **689**, 78 (1965).
- 46) V. V. Ershov und A. A. Volod'kin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1962**, 2150 [Chem. Abstr. **59**, 499f (1963)].
- 47) M. El-Mobayed, Dissertation, Univ. Tübingen 1981.
- 48) E. Müller, A. Rieker, K. Ley, R. Mayer und K. Scheffler, Chem. Ber. **92**, 2278 (1959).
- 49) A. Rieker, H. Kaufmann, D. Brück, R. Workman und E. Müller, Tetrahedron **24**, 103 (1968). Die hier angegebene Synthese von **1g** über die Bromierung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol mit *N*-Bromsuccinimid zu 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylbromid und dessen Umsetzung mit KCN bereitet Schwierigkeiten, da bereits auf der Stufe des Bromids ein schwer trennbares Produktgemisch erhalten wird.
- 50) J. D. McClure, J. Org. Chem. **27**, 2365 (1962); M. Akagi und I. Aoki, Chem. Pharm. Bull. **10**, 200 (1962).
- 51) Variante von Battersby: A. R. Battersby, R. Binks, R. J. Francis, D. J. McCaldin und H. Ramuz, J. Chem. Soc. **1964**, 3600.
- 52) T. H. Coffield, A. H. Filbey, G. G. Ecke und A. J. Kolka, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5019 (1957).
- 53) E. Müller, A. Rieker, R. Mayer und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. **645**, 36 (1961).
- 54) K. Ley, E. Müller, R. Mayer und K. Scheffler, Chem. Ber. **91**, 2670 (1958).
- 55) A. Rieker, Dissertation, Univ. Tübingen 1961.
- 56) A. Rieker, K. Scheffler, R. Mayer, B. Narr und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. **693**, 10 (1966).
- 57) Der Versuch, analog 3-*tert*-Butyl-4-hydroxy-5-nitrobenzoesäure herzustellen, führte zu 2-*tert*-Butyl-4,6-dinitrophenol vom Schmp. 125 – 127 °C (aus Methanol), vgl. Dow Chemical Co. (Erf. A. J. Dietzler), US-Pat. 2802883 (13.8.1957) [Chem. Abstr. **52**, 2911h (1958)]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.50 (s, 9H, tBu), 8.42 (d, *J* ≈ 1.5 Hz, 1H, =CH), 8.94 (d, *J* ≈ 1.5 Hz, 1H, =CH), 12.0 (s, 1H, OH).
- 58) A. Rieker, R. Beutler, B. Narr und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. **761**, 1 (1972).

[168/81]