

ZUR KENNTNIS DES CHINOIDEN ZUSTANDES, XV (1)
 BENZOXAZOLE DURCH FRAGMENTIERUNG VON o-CHINOL-IMIN-DERIVATEN

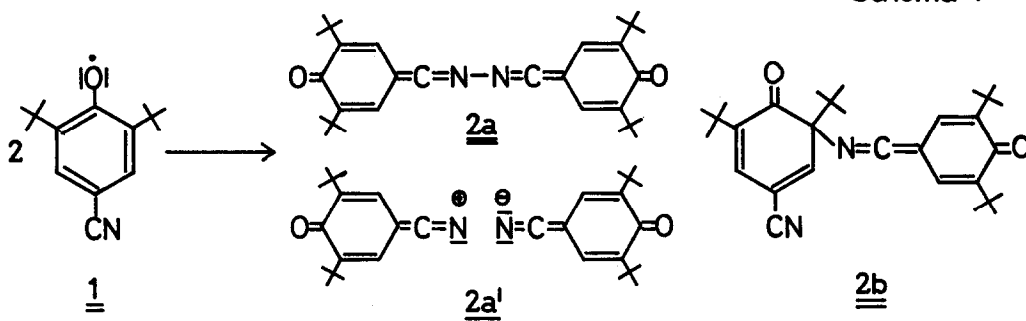
Anton Rieker

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 12 May 1969; received in UK for publication 2 June 1969)

Für das Dimere des 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls 1 stehen u.a. die Strukturen 2a und b zur Diskussion (2), Schema (1). Aufgrund IR-spektroskopischer Be-

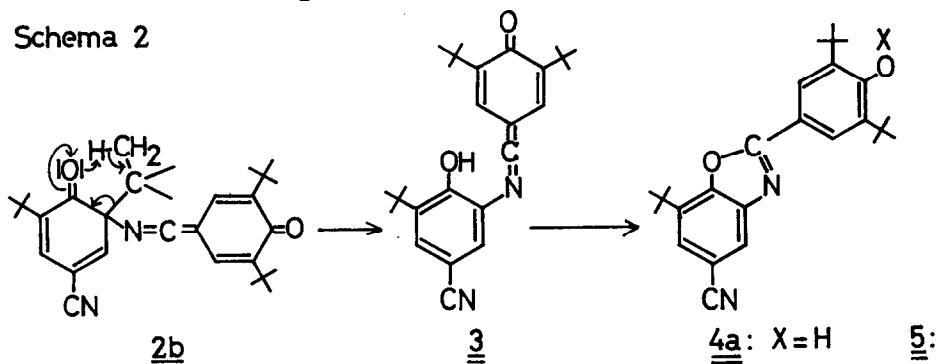
Schema 1



funde (äusserst schwache CN-Bande bei 4.5 μ) wurde a (infolge fehlender Keteniminbande auch als Azenium-azeniät a' formuliert) bevorzugt (2).

Ein o-Chinolimmin-Derivat der Art b sollte in Gegenwart von Säuren leicht unter Isobutylenabspaltung zu 3 fragmentieren (3). Löst man 2 bei 0° in konz. H₂SO₄

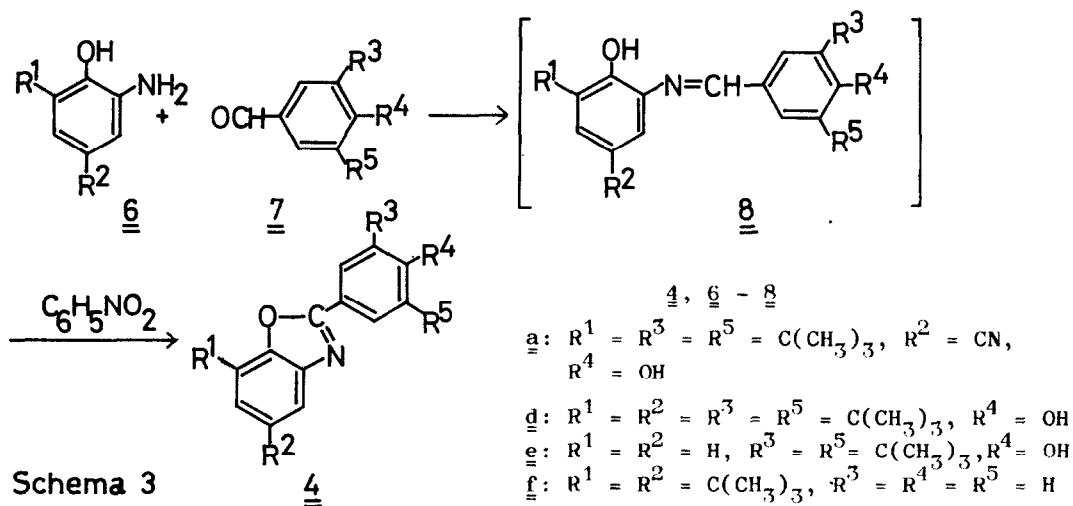
Schema 2



und hydrolysiert nach 5 Minuten, dann erhält man in 40-90 proz. Ausbeute

Verbindung vom Schmp. 218–219⁰ (In geringerer Menge entsteht dieses Produkt beim Eintragen von 2 in Trifluoressigsäure bzw. beim Erhitzen mit konz. HCl). Laut Analyse und MS-Spektrum ($M^+=404$) ist eine tert.-Butylgruppe als Isobutylen abgespalten worden ($C_{26}H_{32}N_2O_2$). Mindestens eine CN-Gruppe lässt sich IR-spektroskopisch nachweisen (2225/cm); laut Zerewitinow-Probe und NMR-Spektrum enthält die Verbindung eine OH-Gruppe, die nach dem IR-Spektrum (3595/cm) zudem sterisch gehindert sein muss. Dies lässt auf eine 4-R-2.6-Di-tert.-butylphenol-Struktur schliessen. Dementsprechend sind im NMR-Spektrum (CCl_4) 2 identische tert.-Butylabsorptionen bei $\tau=8.45$ und 2 Ringprotonen-Signale bei $\tau=1.93$ zu beobachten. Ausserdem treten Signale für eine weitere tert.-Butylgruppe ($\tau=8.43$) sowie für 2 aromatische Ringprotonen ($\tau_A=2.21$; $\tau_B=2.61$; $J_{AB}=1.52$ Hz) auf. Der dem Molekülrest R zugrunde liegende Stammkörper besitzt also die Summenformel C_7H_5NO ; es liegt nahe, eine Benzoxazol-Struktur anzunehmen. Damit besäße das Fragmentierungsprodukt aus 2 nicht die Struktur 3, sondern 4a. In der Tat erhält man bei der Dehydrierung mit $K_3Fe(CN)_6$ oder PbO_2 ein tief blauviolett, ziemlich stabiles Radikal 5, dessen HFS mit dieser Struktur vereinbar ist.

Die CN-Gruppe in 4a lässt sich hydrieren ($CN \rightarrow CH_2NH_2$: 4b) und in die Estergruppe umwandeln ($CN \rightarrow COOCH_3$: 4c). Zur weiteren Sicherung der Struktur wurde 4a nach dem Verfahren von Somayajulu (4) über das Aminophenol 6a und den Aldehyd 7a synthetisiert; analog konnten die Benzoxazole 4d–4f bereitet werden (Schema

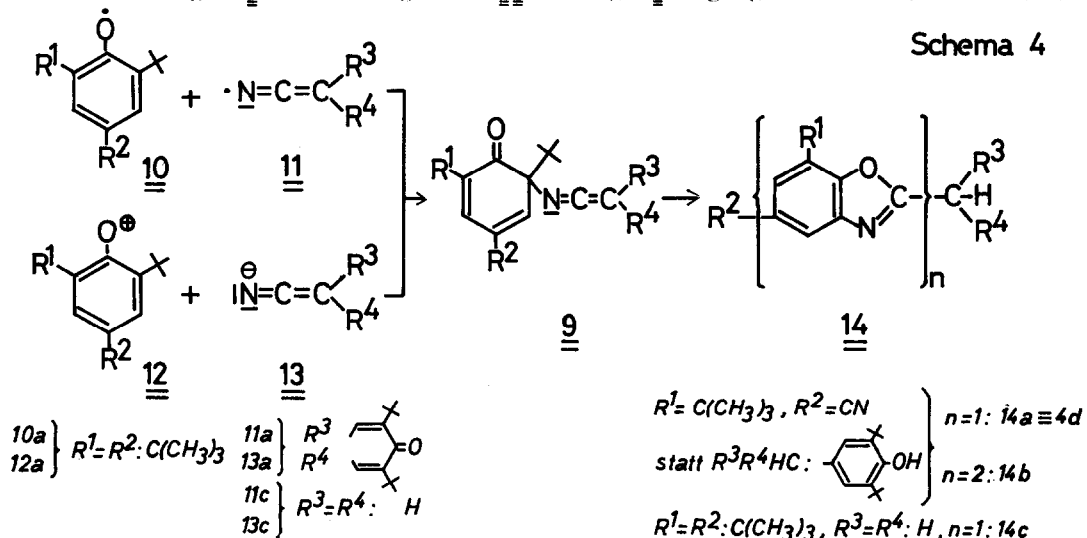


(3)). Die Bildung von 4a aus 2 verläuft offenbar über 2h. Dies bedeutet nicht notwendig, dass 2h im Dimeren 2 wirklich vorliegt. Möglicherweise bildet es sich

erst bei der Reaktion aus 2a analog zu einer o-Semidin-Umlagerung; dies muss vorerst offen bleiben. (5).

Der Übergang von 3 nach 4 stellt eine intramolekulare Phenol-Addition an ein Chinnonmethid dar (6) und ist als neue Variante der allgemeinen Benzoxazolsynthese $6 \rightarrow 8 \rightarrow 4$ aufzufassen, bei der das Dehydrierungsmittel wegfällt, da 3 vergleichsweise zu 8 bereits einen höheren Dehydrierungsgrad besitzt.

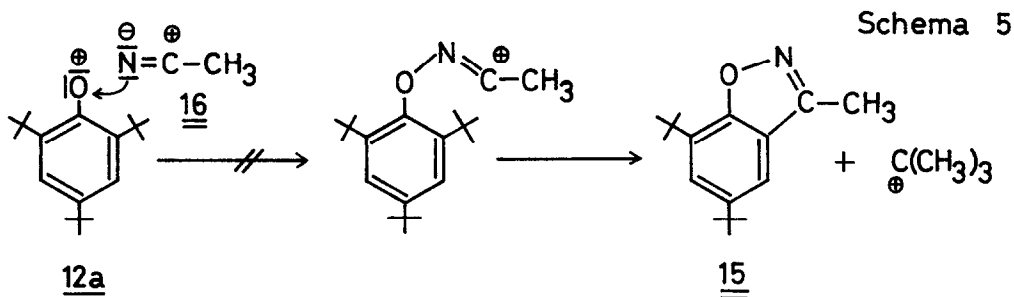
Lässt sich das neue Verfahren allgemeiner anwenden? Dazu wäre Voraussetzung, dass Verbindungen 3 oder wenigstens 2b-Analoge 9 zugänglich sind (Schema (4)).



Tatsächlich erhält man aus Aroxylen 10 (z.B. 10a) und N-Radikalen 11 (z.B. in der Form 11a \equiv 2) über 9 die Benzoxazole 14 (z.B. 14a \equiv 4d). Aus 4a bzw. 5 und 2 lassen sich so successive oligomere Benzoxazole der Art 14b aufbauen; diese Reaktion verläuft in geringem Masse schon als Selbstzersetzung von 2 (7). Hierüber wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet.

Ein anderer Typ eines Radikals 11 wäre monovalent dehydriertes Acetonitril (11c). Erhitzt man 10a in Acetonitril zum Sieden, um 11c in situ zu erzeugen, dann lässt sich indes kein Benzoxazol 14c isolieren; offenbar bildet sich 11c hierbei überhaupt nicht.

Ein weiterer Weg zu 9 wäre über Oxonium-Kationen 12 und mesomere Ketenimidate 13 denkbar. Kürzlich beschrieb A.B.Suttie (8) die Reaktion von anodisch erzeugtem 12a mit Acetonitril, die zum Benzisoxazol 15 (Schmp. 55-56⁰) führen soll (Schema (5)). Eine Nacharbeitung des Versuches ergab neben 2.6-Di-tert.-butyl-



benzochinon und 4-Hydroxy-1-oxo-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5) tatsächlich die genannte Verbindung, wenn auch in erheblich geringerer Ausbeute. Der Vergleich (DS, IR, UV, Schmp.) mit authentischem 14c (aus 2-Amino-4.6-di-tert.-butyl-phenol und Acetanhydrid nach Hewitt (9) bereitet) zeigt, dass 15 in Wirklichkeit die Benzoxazolstruktur 14c zukommt, wie dies nach Schema (4) zu erwarten ist. Ob das Acetonitril hierbei als Anion 13c oder als Zwitterion 16 reagiert, steht hier nicht zur Diskussion. Jedenfalls gewinnt damit die Formel 2a' eines disproportionierten Aroxyls zur Deutung des Reaktionsgeschehens von 2 wieder an Gewicht (10).

Literaturverzeichnis

1. XIV. Mitt.: A.Rieker, W.Rundel u. H.Kessler, Z. Naturforsch. 24b (1969); im Druck.
2. E.Müller, A.Rieker, K.Ley, R.Mayer u. K.Scheffler, Chem. Ber. 92, 2278 (1959).
3. A.Rieker u. N.Zeller, Tetrahedron Letters [London] 4969 (1968).
4. V.V.Somayajulu u. N.V.Subba Rao, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 59, 396 (1964); C. A. 62, 1639f (1965).
5. Die schwache Nitrilbande bei 4.5 μ im IR-Spektrum von 2 wäre mit der Struktur 2b vereinbar, da manche Nitrilgruppen nur schwach IR- oder überhaupt nur Raman-aktiv sind; vgl. H.-J. Kabbe, Chem. Ber. 102, 1447 (1969); P.G.Farrell, J.Newton u. R.F.M.White, J. chem. Soc. (B) [London] 637 (1967).
6. U.Heilmann, Dissertation, Tübingen 1963.
7. A.Rieker, Diplomarbeit, Tübingen 1959; Dissertation, Tübingen 1961.
8. A.B.Suttie, Tetrahedron Letters [London] 953 (1969).
9. L.F.Hewitt u. H.King, J. chem. Soc. [London] 817 (1926).
10. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeiten.