

1,2-Oxazoline durch Addition von Trimethylbenzonnitriloxid an 2-Hydroxyethylamino-1,4-benzochinone und deren Chinolderivate

Manfred Schubert-Zsilavec^{1,*}, Dagmar Gusterhuber¹ und Ferdinand Belaj^{2,*}

¹ Institut für Pharmazeutische Chemie, Karl-Franzens-Universität, A-8010 Graz, Österreich

² Institut für Anorganische Chemie, Karl-Franzens-Universität, A-8010 Graz, Österreich

1,2-Oxazolines by Addition of Trimethylbenzonnitril Oxide to 2-Hydroxyethylamino-1,4-quinones and Their Quinol Derivatives

Summary. Addition of trimethylbenzonnitril oxide to 2-hydroxyethylamino-1,4-quinones and 3,4-dihydro-4-alkyl-8a-methoxy-2*H*-1,4-benzoxazin-6(8*aH*)-ones leads to 7,8,9*a*,9*b*-tetrahydro-3*aH*-1,2-oxazolo[4,5-*h*]-1,4-benzoxazin-4(6*H*)-ones. In order to determine constitution and conformation of the addition products an NMR-spectroscopic analysis and an X-ray crystal structure analysis of 6-benzyl-9*a*-hydroxy-3-mesityl-7,8,9*a*,9*b*-tetrahydro-3*aH*-1,2-oxazolo[4,5-*h*]-1,4-benzoxazin-4(6*H*)-one **3a** were carried out at room temperature: C₂₅H₂₆N₂O₄, *M_r* = 418.49, monoclinic, P 2₁/n, *a* = 13.716(6), *b* = 19.993(6), *c* = 15.348(6) Å, β = 98.55(4)°, *V* = 4162(1) Å³, *Z* = 8, *d_x* = 1.336 g/cm³, *R* = 6.77%, *R_w* = 4.55% (2994 observables, 560 parameters).

Keywords. 1,3-Dipolar addition; 1,2-Oxazolines; NMR-data; X-ray analysis.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Reihe von Untersuchungen über dipolarophile Eigenschaften und Reaktivität von 2-Hydroxyethylamino-1,4-benzochinonen **1** und deren Chinolderivaten **2** [1–2]. Die Chinonderivate **1** zeigen gegenüber ähnlich substituierten *p*-Benzochinonen auffallende Abweichungen in ihren Eigenschaften, wie Thermo-, Solvato- und Piezochromie, Fluoreszenz, polarographische Doppelstufen und Alkalilöslichkeit. UV-spektroskopische und polarographische Untersuchungen ließen vermuten, daß diese ungewöhnlichen Eigenschaften auf einem von Lösungsmittel, Temperatur und weiterer Substitution beeinflussten Gleichgewicht zwischen einer Chinon- und einer Chinolform beruhen [3–6]. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die Strukturen des Gleichgewichtes beweisen und aus den bei unterschiedlicher Temperatur aufgenommenen Kohlenstoffspektren die relativen Anteile der Gleichgewichtsformen und die entsprechenden thermodynamischen Daten abgeschätzt werden [7].

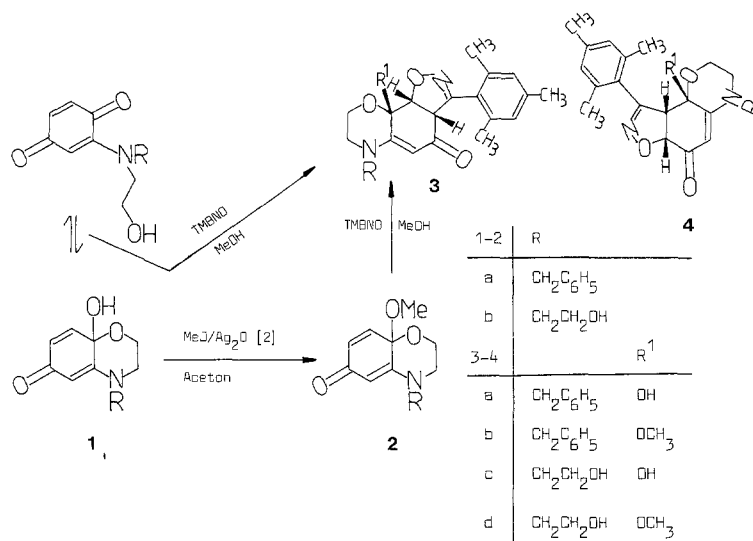
An dieser Stelle wird über die 1,3-dipolare Cycloaddition von 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid an 2-Hydroxyethylamino-1,4-benzochinone **1** und deren Chi-

nolderivate **2** berichtet. Zur Aufklärung von Konstitution und Konformation der gebildeten Addukte wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen und eine Kristallstrukturanalyse von 6-Benzyl-9a-hydroxy-3-mesityl-7,8,9a,9b-tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-on (**3a**) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

In siedendem Methanol als Lösungsmittel bilden die Chinone **1a, b** mit Trimethylbenzonitriloxid (in weiterer Folge nur als *TMBNO* bezeichnet) vorzugsweise Tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-one (**3a** und **3c**), welche aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit aus der Reaktionslösung ausfallen. In analoger Weise entstehen aus den Chinolen **2a, b** unter denselben Bedingungen ebenfalls Tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-one (**3b** und **3d**) und nicht die erwarteten stellungsisomeren Addukte **4b** und **4d** (s. Formelschema).



Die Protonenspektren der erhaltenen Additionsprodukte beweisen *cis*-Addition. Die ermittelten Kopplungskonstanten für die Wasserstoffatome der 4- und 5-Position des Oxazolinringes sprechen für einen kleinen diedrischen Winkel, den die beiden CH-Bindungen – auf eine Ebene senkrecht zur C–C-Bindungsachse projiziert – miteinander einnehmen. Dieser Befund steht im Einklang mit dem von Huisgen postulierten Mehrzentrencharakter der 1,3-dipolaren Cycloaddition [8]. Zur Sicherung der Struktur der Addukte **3a–d** wurden neben den breitbandenkoppelten ¹³C-NMR-Spektren auch *J*-modulierte Spin-Echo- und ¹H-¹³C-Verschiebungskorrelations-NMR-Spektren aufgenommen. Die aus den durchgeführten Experimenten ermittelten chemischen Verschiebungen und Korrelationen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Wie Tabelle 1 zeigt, sind die Chinonaddukte **3a** und **3c** und die Chinoladdukte **3b** und **3d** in ihren chemischen Verschiebungen sehr ähnlich, womit zum Ausdruck kommt, daß die Chinoladdukte dieselbe Kon-

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (in ppm) der Tetrahydro-3a*H*-1,2-oxazolol[4,5-*h*]-1,4-benzoxazin-4(6*H*)-one **3a–d** in *DMSO-d*₆

<i>R</i> ¹	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-5a	C-7	C-8	C-9a	C-9b	OCH ₃ (<i>R</i> ²)
3a	157.55 ^a	82.27	182.99	95.80	158.76 ^a	46.71	56.33	90.49	60.22	–
3b	156.83 ^a	79.13	183.12	96.61	157.52 ^a	46.57	57.86	93.78	59.94	49.41
3c	157.83 ^a	82.26	182.71	94.46	158.55 ^a	53.33	56.89	90.23	60.03	–
3d	157.18 ^a	79.69	183.98	96.60	158.47 ^a	53.88	58.84	94.39	60.47	49.88

^a Zuordnung nicht bewiesen

Tabelle 2. Korrelationssignale von **3a** und **3b** im ^1H - ^{13}C -COSY-Spektrum (Werte in ppm) in $\text{DMSO}-d_6$ (Korrelationssignale der Substituenten R und R^1 sowie des Mesitylrestes nicht angeführt)

3a		3b	
^1H	HC-COSY	^1H	HC-COSY
3.31/3.57	46.71	3.38/3.58	46.57
3.95/4.39	56.33	4.05/4.20	57.86
4.02	60.22	4.03	59.94
4.92	82.27	5.18	79.13
5.00	95.80	5.03	96.61

stitution wie die Chinonaddukte besitzen. Unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen lediglich die Kohlenstoffatome C-9a und C-3a: Bedingt durch den Ersatz des Hydroxyprotons durch die Methylgruppe kommt es bei den Chinoladdukten zu einer Tieffeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms C-9a. Dies entspricht im empirischen Substituenten-Parameter-System einem β -Effekt über das Sauerstoffatom auf das α -C-Atom des Alkohols und umgekehrt [9]. Hingegen dürften sterische Wechselwirkungen die Ursache für die Hochfeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms C-3a der Chinoladdukte sein.

Aus den Messungen der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen folgt bei den Addukten **3**, ähnlich wie bei den 2-Hydroxyethylamino-1,4-benzochinonen **1**, ein starkes Alternieren der π -Elektronendichte entlang der Trimethinkette $\text{N}_{5a}-\text{C}_5-\text{C}_4-\text{O}$. Dies gibt Anlaß zu einer starken Tieffeldverschiebung des mit dem Stickstoffatom verknüpften sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms, während das Signal für das zweite olefinische Kohlenstoffatom bei sehr hohem Feld liegt.

Kristallstrukturanalyse von **3a**

Die Kristallstrukturanalyse von **3a** bestätigte die aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleitete Konformation als *cis*-Additionsprodukt: In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Moleküle der Verbindung, die sich nur in der Lage der H-Atome der Mesitylgruppen sowie in der Stellung der Benzylgruppe signifikant voneinander unterscheiden. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung der Hälfte der asymmetrischen Einheit, Abb. 2 eine schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel, woraus auch die von der chemischen Nomenklatur verschiedene Benennung der Atome ersichtlich ist; Bindungsparameter, die während der Verfeinerung konstant gehalten wurden, sind in Abb. 2 nicht angeführt. Es wurden keine ungewöhnlichen Bindungsabstände oder -winkel beobachtet.

Im Tricyclus sind die Fragmente A und C (s. Abb. 2) innerhalb der Fehlergrenzen planar, während die Atome C11 bzw. C61 im Fragment B 0.035(5) bzw. 0.039(5) Å über der Ebene der übrigen drei Atome liegen. Die Winkel zwischen den Normalen auf die „least-squares“-Ebenen der – mit Ausnahme von B – planaren Fragmente A bis E sind für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit in Abb. 2 angegeben. Durch die Planarität von Fragment A und C liegen der Oxazinring in einer Halb-

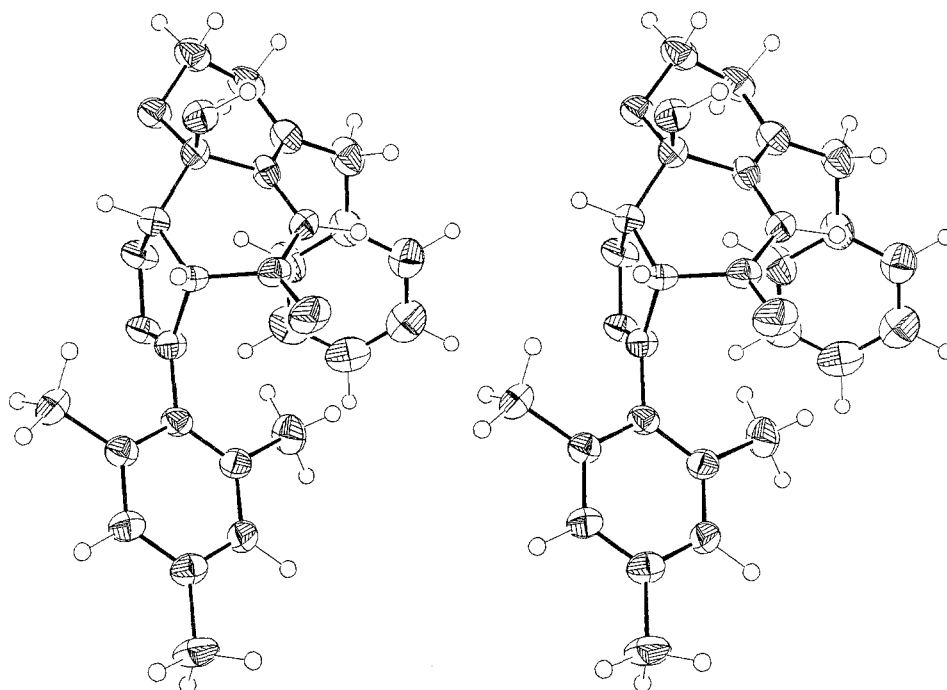


Abb. 1. Stereographische Projektion eines Moleküls der Kristallstruktur von **3 a**. Die Wasserstoffatome wurden mit willkürlichen Radien von 0.1 Å, die übrigen Atome mit den beobachteten Temperatur-ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) gezeichnet

sessel-, der Oxazolinring in einer Briefumschlag-Konformation vor. Der Cyclohexenonring, in dem drei aneinanderliegende C-Atome sp^2 -, die übrigen drei sp^3 -hybridisiert sind, besitzt eine stark verzerrte Briefumschlag-Konformation. Für die Packung der Moleküle sind vor allem die beiden vermutlich starken Wasserstoffbrückenbindungen O5 – H5...N58 und O55 – H55...N8 (s. Abb. 2) von Bedeutung, woraus sich unendlich eindimensionale Ketten ergeben.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die 1,3-dipolare Cycloaddition von *TMBNO* an die C=C-Doppelbindung der 2-Hydroxyethylamino-1,4-benzochinone **1** orientiert verläuft. Bereits Huisgen [8] stellte fest, daß für die Orientierung des 1,3-Dipols das Zusammenspiel elektronischer und sterischer Faktoren verantwortlich ist. Aufgrund des Einflusses der Aminogruppe – diese bewirkt eine Erniedrigung der Elektronendichte am Kohlenstoffatom C-5 des Chinons¹ – erfolgt die Addition von *TMBNO* an die Chinone **1** in der Weise, daß das zentrale Kohlenstoffatom des Nitriloxids bevorzugt mit dem Kohlenstoffatom C-5 eine neue σ -Bindung knüpft.

Dieser Befund steht im Einklang mit der überaus leichten nucleophilen Substituierbarkeit von Monoamino-1,4-benzochinonen in Position 5 [10]. Auch die Chinone **1** bilden nach Isolierung und Reinigung mit einem weiteren mol Aminoalkohol 2,5-disubstituierte Chinone [1].

Obwohl bei den Chinolen **2** andere elektronische Voraussetzungen als bei den Chinonen **1** vorliegen – die durch die Chinolbildung bedingte Aufhebung des

¹ Für Untersuchungen über die Elektronenstruktur bei Monoamino-*p*-benzochinonen vgl. Lit. [10]

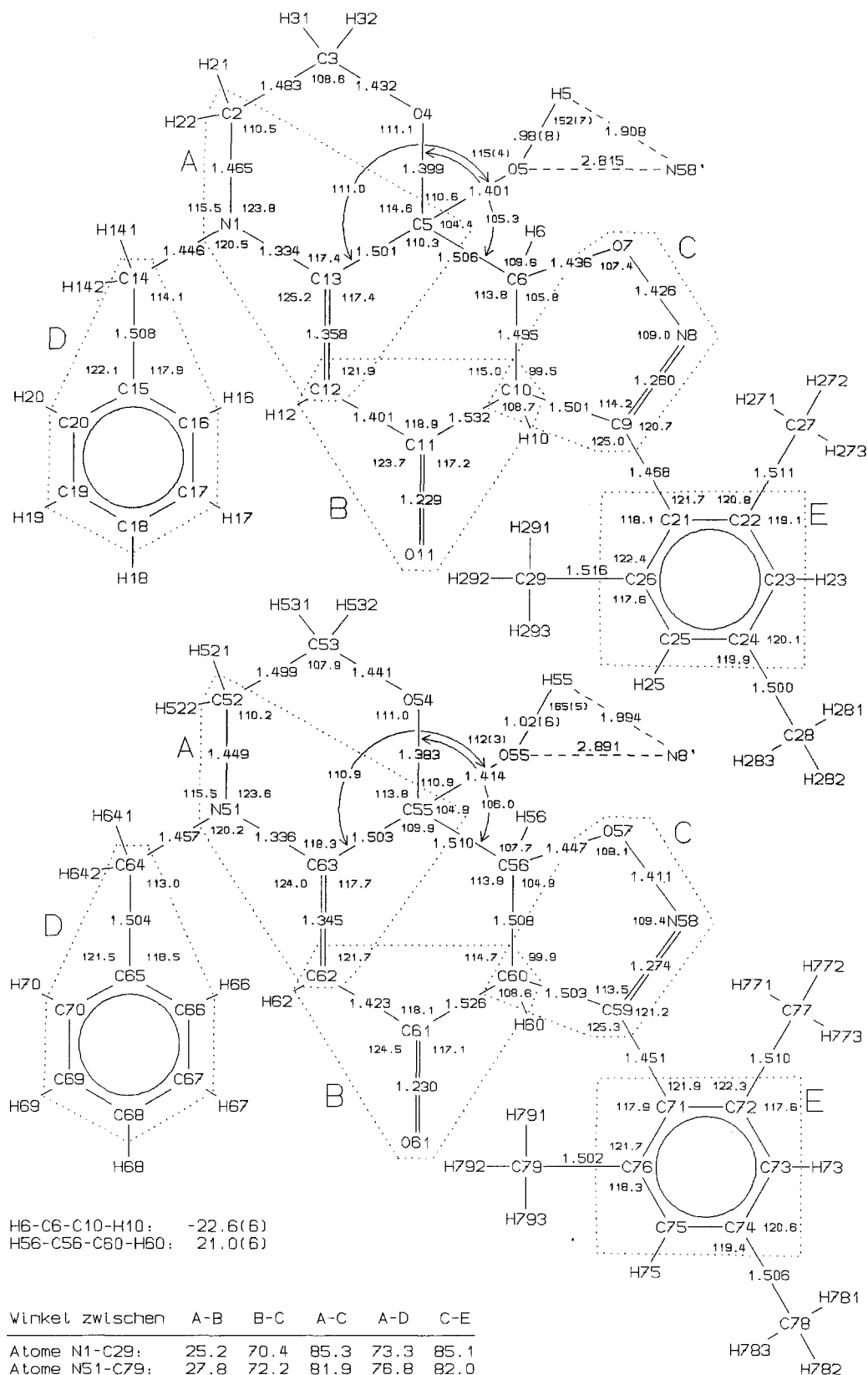


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in den beiden Molekülen der Kristallstruktur von **3a** sowie der Winkel zwischen den (annähernd) planaren Fragmenten A bis E. Die Standardabweichungen betragen 0.005–0.008 Å bzw. 0.3–0.5°, falls nicht anders angegeben

Polyenstrukturelementes zieht eine Umkehr der Elektronendichteverteilung im Bereich der dipolarophilen C=C-Doppelbindung nach sich –, führt die Addition von *TMBNO* nicht zu den Addukten **4**, sondern zu den stellungsisomeren Tricyclen vom Typ **3**. Dieser Befund kann mit sterischer Kompression im Übergangszustand – 2,4,6-Substitution des Nitriloxids und N-4-Substitution der Chinole **2** – erklärt werden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch. Elektronenspektren (UV/VIS) in Methanol: Perkin-Elmer-UV/VIS-Spectrophotometer 402; Absorptionsmaxima λ in nm; IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspectrophotometer 225; KBr-Preßlinge, Bandenlage in cm^{-1} ; NMR-Spektren: Bruker AC-300; in *DMSO-d₆*, innerer Standard 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure-*d*₄ Natriumsalz; typische Parameter für die 2D-Experimente (HC-COSY) waren: $SW_1 = 1\,800\text{ Hz}$, $SW_2 = 18\text{ kHz}$, $NS = 160$, Datenmatrix: $2\text{ K} \times 256$.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zur Darstellung der Tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-one

10 mmol Chinon (Chinol) werden in 50 ml Methanol suspendiert bzw. gelöst und nach Zusatz von 15 mmol *TMBNO* [11] 20 h unter Rückfluß erhitzt. Kristallin anfallende Produkte werden abgesaugt, ansonsten wird nach dem Abkühlen der Reaktionslösung durch Reiben mit dem Glasstab Kristallisation erreicht. Zur weiteren Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert.

6-Benzyl-9a-hydroxy-3-mesityl-7,8,9a,9b-tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-on (3a)

Es wurden eingesetzt und verarbeitet: 1.50 g (6 mmol) **1a** und 1.45 g (9 mmol) *TMBNO*. Ausbeute 1.86 g (74% d. Th.) **3a** als große farblose Kristalle. Schmp.: 208.5–210 °C. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (418.49): ber. C 71.75, H 6.26, N 6.70; gef. C 71.72, H 6.41, N 6.77.

UV/VIS: 308, 235 (s). IR: 3 290 s, 2 945/2 920/2 900 w/m/m, 1 633 s, 1 605 w, 1 570 s. ¹H-NMR: 2.10 (s, 6H) *ortho*-CH₃, 2.24 (s, 3H) *para*-CH₃, 3.31 (m, 1H), 3.57 (m, 1H), 3.95 (m, 1H), 4.39 (m, 1H) OCH₂CN₂N, 4.02 (d, 1H, ³J = 9 Hz) AM-System, Teil A, C-9b-H, 4.53 (d, d, 2H) C₆H₅-CH₂-, 4.92 (d, 1H, ³J = 9 Hz) AM-System, Teil M, C-3a-H, 5.00 (s, 1H) olef. H, 6.85 (s, 2H) arom. H (Mesityl), 7.32 (m, 5H) arom. H (Benzyl), 7.46 (s, 1H), C-9a-OH.

6-Benzyl-3-mesityl-9a-methoxy-7,8,9a,9b-tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-on (3b)

Es wurden eingesetzt und verarbeitet: 2.44 g (9 mmol) **2a** und 2.17 g (13.5 mmol) *TMBNO*. Ausbeute 2.64 g (68% d. Th.) **3b** als große farblose Kristalle. Schmp.: 232.5–235 °C. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (432.52): ber. C 72.20, H 6.52, N 6.48; gef. C 72.38, H 6.69, N 6.63.

UV/VIS: 310, 322 (s). IR: 2 980/2 955/2 915 s/m/s, 1 637 s, 1 590/1 580 s/s. ¹H-NMR: 2.14 (s, 6H) *ortho*-CH₃, 2.25 (s, 3H) *para*-CH₃, 3.38 (m, 1H), 3.58 (m, 1H), 4.05 (m, 1H), 4.20 (m, 1H) OCH₂CH₂N, 3.42 (s, 3H) OCH₃, 4.03 (d, 1H, ³J = 9 Hz) AM-System, Teil A, C-9b-H, 4.48 (d, d, 2H) C₆H₅-CH₂-, 5.18 (d, 1H, ³J = 9 Hz) AM-System, Teil M, C-3a-H, 5.03 (s, 1H) olef. H, 6.83 (s, 2H) arom. H (Mesityl), 7.28 (m, 5H) arom. H (Benzyl).

6-(2-Hydroxyethyl)-9a-hydroxy-3-mesityl-7,8,9a,9b-tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo-[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-on (3c)

Es wurden eingesetzt und verarbeitet: 1.76 g (8.3 mmol) **1b** und 2.02 g (12.5 mmol) *TMBNO*. Ausbeute 2.22 g (72% d. Th.) **3c** als große farblose Kristalle. Schmp.: 223 °C. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ (372.42): ber. C 64.50, H 6.50, N 7.52; gef. C 64.38, H 6.59, N 7.59.

Tabelle 3. Relative Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktorkoeffizienten ($\times 10^4$, U -Werte in \AA^2) der beiden Moleküle von **3a**. Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp(-8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \Theta / \lambda^2)$, wobei die Werte für U_{eq} als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet wurden

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}		x/a	y/b	z/c	U_{eq}
N1	6257(3)	-92(2)	1913(3)	414(31)	N51	1135(3)	2335(2)	1688(3)	375(30)
C2	6250(4)	-452(3)	1081(4)	479(41)	C52	1061(4)	2637(3)	823(4)	534(45)
H21	6772	-859	1179	595(109)	H521	314	2807	620	1225(166)
H22	5520	-649	868	595(109)	H522	1558	3058	851	1225(166)
C3	6523(4)	3(3)	393(4)	487(41)	C53	1327(4)	2138(3)	169(4)	559(44)
H31	6400	-244	-240	720(127)	H531	2104	2024	308	1217(171)
H32	7291	140	550	720(127)	H532	1156	2338	-490	1217(171)
O4	5922(2)	591(2)	365(2)	408(24)	O54	756(2)	1541(2)	245(2)	491(26)
C5	6152(4)	968(3)	1136(3)	333(36)	C55	1060(4)	1220(3)	1037(4)	347(37)
O5	7020(3)	1334(2)	1119(2)	394(24)	O55	1950(3)	869(2)	1013(3)	451(26)
H5	7602(59)	1154(41)	1500(54)	2291(463)	H55	2554(41)	1138(28)	1276(39)	1449(275)
C6	5355(3)	1491(2)	1090(3)	318(35)	C56	301(3)	685(2)	1113(3)	323(36)
H6	5447	1799	529	324(130)	H56	355	333	588	762(183)
O7	4408(2)	1172(2)	1002(2)	415(24)	O57	-647(2)	1010(2)	1076(2)	415(24)
N8	3808(3)	1552(2)	1503(3)	387(30)	N58	-1173(3)	685(2)	1677(3)	411(31)
C9	4345(3)	1961(2)	1980(3)	349(36)	C59	-593(3)	295(2)	2165(3)	319(34)
C10	5420(3)	1918(2)	1896(3)	324(35)	C60	452(3)	319(2)	1982(3)	305(34)
H10	5815	2379	1831	701(169)	H60	835	-150	1945	384(133)
C11	5974(3)	1602(3)	2736(4)	360(39)	C61	1077(3)	693(3)	2732(4)	383(39)
O11	6128(2)	1959(2)	3395(2)	571(28)	O61	1346(2)	379(2)	3414(2)	524(27)
C12	6208(3)	921(3)	2734(4)	369(39)	C62	1234(3)	1391(3)	2626(3)	340(37)
H12	6393	663	3355	737(178)	H62	1430	1698	3205	600(161)
C13	6204(3)	573(3)	1973(4)	343(37)	C63	1147(3)	1675(3)	1825(3)	316(36)
C14	6220(3)	-507(3)	2679(3)	522(41)	C64	1035(3)	2794(2)	2408(3)	475(39)
H141	6314	-1022	2495	1143(163)	H641	1628	2699	2940	696(122)
H142	6819	-363	3182	1143(163)	H642	1089	3300	2174	696(122)
C15	5271(2)	-452(2)	3059(3)	466(42)	C65	71(2)	2717(2)	2755(3)	390(38)
C16	5278(2)	-647(2)	3933(3)	585(46)	C66	33(2)	2887(2)	3630(3)	494(42)
C17	4420(2)	-599(2)	4316(3)	694(49)	C67	-849(2)	2824(2)	3973(3)	568(43)
C18	3554(2)	-356(2)	3825(3)	637(50)	C68	-1694(2)	2590(2)	3439(3)	546(44)
C19	3547(2)	-161(2)	2952(3)	620(48)	C69	-1655(2)	2421(2)	2564(3)	509(43)
C20	4405(2)	-209(2)	2569(3)	562(42)	C70	-773(2)	2484(2)	2221(3)	476(39)
H16	5948	-835	4312	1354(106)	H66	687	3067	4043	1267(99)
H17	4425	-750	4992	1354(106)	H67	-879	2955	4651	1267(99)
H18	2890	-319	4122	1354(106)	H68	-2377	2542	3704	1267(99)
H19	2877	28	2572	1354(106)	H69	-2309	2240	2151	1267(99)
H20	4400	-57	1892	1354(106)	H70	-743	2352	1543	1267(99)
C21	3910(2)	2455(2)	2516(2)	340(36)	C71	-953(2)	-135(2)	2810(2)	316(35)
C22	3762(2)	2316(2)	3377(2)	384(38)	C72	-1050(2)	92(2)	3652(2)	403(38)
C23	3419(2)	2816(2)	3889(2)	397(38)	C73	-1336(2)	-351(2)	4270(2)	483(42)
C24	3225(2)	3454(2)	3540(2)	392(38)	C74	-1526(2)	-1019(2)	4045(2)	469(42)
C25	3373(2)	3593(2)	2679(2)	387(38)	C75	-1429(2)	-1245(2)	3203(2)	442(40)
C26	3716(2)	3094(2)	2167(2)	360(37)	C76	-1143(2)	-803(2)	2585(2)	394(38)
H23	3305	2708	4556	1385(179)	H73	-1411	-176	4923	1123(151)
H25	3223	4088	2408	1385(179)	H75	-1576	-1763	3029	1123(151)
C27	3913(4)	1618(3)	3750(4)	543(41)	C77	-910(4)	817(3)	3916(4)	611(44)
H271	3863	1251	3229	1837(188)	H771	-341	1004	3564	1794(182)
H272	3373	1507	4175	1837(188)	H772	-664	851	4616	1794(182)
H273	4643	1604	4129	1837(188)	H773	-1572	1111	3746	1794(182)
C28	2856(4)	3992(3)	4089(4)	610(44)	C78	-1814(4)	-1506(3)	4711(4)	770(51)
H281	2877	4492	3824	1748(174)	H781	-2025	-1202	5234	1860(194)
H282	3307	3972	4728	1748(174)	H782	-1251	-1856	4983	1860(194)
H283	2105	3864	4153	1748(174)	H783	-2450	-1777	4392	1860(194)
C29	3858(4)	3274(3)	1235(3)	498(40)	C79	-1039(4)	-1069(3)	1688(3)	475(40)
H291	4573	3089	1134	1478(156)	H791	-1352	-710	1199	1398(139)
H292	3847	3812	1182	1478(156)	H792	-1452	-1530	1600	1398(139)
H293	3298	3064	741	1478(156)	H793	-280	-1163	1614	1398(139)

UV/VIS: 310, 235 (s). IR: 3 290 s, 2 990/2 965/2 915 m/m/s, 1 615 m, 1 555 s. $^1\text{H-NMR}$: 2.11 (s, 6 H) *ortho*-CH₃, 2.24 (s, 3 H) *para*-CH₃, 3.35–4.28 (m, 8 H) CH₂, 3.93 (d, 1 H, $^3J = 8.8$ Hz) AM-System, Teil A, C-9b-H, 4.85 (d, 1 H, $^3J = 8.8$ Hz) AM-System, Teil M, C-3a-H, 5.04 (s, 1 H) olef. H, 6.98 (s, 2 H) arom. H (Mesityl), 7.41 (s, 1 H) C-9a-OH.

6-(2-Hydroxyethyl)-3-mesityl-9a-methoxy-7,8,9a,9b-tetrahydro-3aH-1,2-oxazolo[4,5-h]-1,4-benzoxazin-4(6H)-on (3d)

Es wurden eingesetzt und verarbeitet: 0.76 g (3.4 mmol) **2b** und 0.82 g (5.1 mmol) *TMBNO*. Ausbeute 0.88 g (67% d. Th.) **3d** als große farblose Kristalle. Schmp.: 185 °C. C₂₁H₂₆N₂O₅ (386.45): ber. C 65.27, H 6.78, N 7.25; gef. C 65.61, H 7.00, N 7.14.

UV/VIS: 310, 335 (s). IR: 2 930/2 860 m/w, 1 618 m, 1 573 s. $^1\text{H-NMR}$: 2.18 (s, 6 H) *ortho*-CH₃, 2.24 (s, 3 H) *para*-CH₃, 3.27–4.15 (m, 8 H) CH₂, 3.36 (s, 3 H) OCH₃, 4.01 (d, 1 H, $^3J = 8.8$ Hz) AM-System, Teil A, C-9b-H, 5.08 (d, 1 H, $^3J = 8.8$ Hz) AM-System, Teil M, C-3a-H, 5.34 (s, 1 H) olef. H, 6.83 (s, 2 H) arom. H (Mesityl).

Kristallstrukturanalyse von 3a

Von einem farblosen Kristall (0.25 × 0.25 × 0.45 mm), umkristallisiert aus Methanol, wurde die Struktur bei Raumtemperatur wie folgt bestimmt: Modifiziertes STOE 4-Kreis-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å); Bestimmung der Zellkonstanten durch „least-squares“-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von 42 sorgfältig zentrierten Reflexen mit $25^\circ < 2\Theta < 27^\circ$; Datensammlung der Hälfte aller Reflexe mit $2\Theta < 50^\circ$ ($\sin \Theta/\lambda < 0.595$ Å⁻¹, ω -Scan, Scanbreite 1.2°); Datenreduktion (LP-Korrektur) der 18 009 gemessenen Reflexe; 7 921 signifikante Reflexe [Signifikanzkriterium $I > 2.5 \sigma(I)$] ergaben 3 002 Strukturaktoren; Strukturlösung mit Direkten Methoden [12a] lieferte für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit alle Positionen der Nicht-Wasserstoffatome; empirische Absorptionskorrektur [12c]; Ausschluß von 8 Reflexen von den letzten Verfeinerungszyklen wegen vermutetem starken Extinktionseinfluß; empirische isotrope [7] Jancke H., Radeaglia R., Tresselt D., Berg H. (1977) *Z. Chem.* **17**: 105

Die Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Vibrationstensoranteilen verfeinert, wobei die Ringatome der Phenyl- und Mesitylgruppen als starre Gruppe (regelmäßiges Sechseck, C–C-Abstand 1.395 Å) verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H5 und H55, deren Lagen aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt wurden, an berechneten Positionen (C–H-Abstand 1.08 Å; für die als starr angenommenen Methylgruppen wurden Torsionswinkel verfeinert) in die Strukturfaktorrechnungen der letzten Verfeinerungszyklen eingeschlossen, wobei für die an ein gemeinsames Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome jeweils ein mittlerer isotroper Temperaturfaktor verfeinert wurde. Nach den letzten Verfeinerungszyklen – aufgrund der großen Parameterzahl (2 994 Observable, 560 Parameter) wurde abwechselnd ein Molekül verfeinert, während die Parameter des anderen nicht verändert wurden – zeigte eine berechnete Differenz-Fourier-Synthese keine Maxima über 0.32 eÅ^{-3} ; $R = 6.77\%$, $R_w = 4.55\%$. Die Atomkoordinaten und äquivalenten, isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Für die diversen Berechnungen wurden die Computerprogramme in Lit. [12] verwendet.

Dank

M. S.-Z. dankt Herrn Univ.-Prof. Dr. E. Haslinger, Laboratorium für Organische Chemie (NW II) der Universität Bayreuth, für die Durchführung der Kernresonanzexperimente.

F. B. dankt Herrn Ass.-Prof. Dr. Chr. Kratky, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, für die freundliche Zurverfügungstellung des Diffraktometers.

Literatur

- [1] König K. H. (1959) Chem. Ber. **92**: 257
- [2] McMurtrey K. D., Daves G. D. (1970) J. Org. Chem. **35**: 4252
- [3] Berg H., König K. H., Tresselt D., Wagner H. (1960) Ricera Sci. **30** [Suppl. 5]: 1
- [4] Rettig H. P., Berg H. (1963) Z. physik. Chem. **222**: 193
- [5] Berg H., Bauer E., Tresselt D. (1960) Advances in Polarography **1**: 382
- [6] Berg H., König K. H. (1958) Anal. Chim. Acta **18**: 140
- [7] Jancke H., Radeglia R., Tresselt D., Berg H. (1977) Z. Chem. **17**: 105
- [8] Huisgen R. (1963) Angew. Chem. **75**: 742
- [9] Kalinowski H. O. (1984) ¹³C-NMR-Spektroskopie. G. Thieme, Stuttgart New York, p. 162
- [10] Dähne S., Leupold D. (1972) J. Prakt. Chem. **314**: 525
- [11] Grundmann C., Dean J. M. (1965) J. Org. Chem. **30**: 2809
- [12] a) Sheldrick G. M. (1986) SHELXS-86, a computer program for crystal structure solution. Univ. of Göttingen, BRD; b) Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76, a computer program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England; c) DIFABS: Walker N., Stuart D. (1983) Acta Cryst. **A39**: 158–166; d) PLATON: Spek A. L. (1982) In: Sayre D. (ed.), Computational Crystallography. Clarendon Press, Oxford, p. 528; e) Johnson C. K. (1965) ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA

Eingegangen 9. Januar 1990. Angenommen 1. Februar 1990