

Über die Darstellung von α -Alkoxyalkyliden- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenoliden und verwandter Derivate

Heinz Wolfers, Udo Kraatz und Friedhelm Korte*

Institut für Ökologische Chemie der Technischen Universität München und der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, D-8050 Freising-Weihenstephan, Am Löwentor *

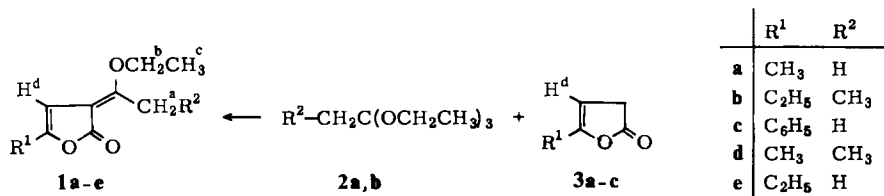
Eingegangen am 21. Juli 1975

Mit den Orthocarbonsäureestern **2a–d** setzen sich die $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Butenolide **3a–c** sowie die benzo-kondensierten Derivate **6a–d** zu den α -Alkoxyalkyliden-Derivaten **1a–e** bzw. **7a–l** um. Solche Produkte entstehen auch bei der Einwirkung von Diazomethan auf die entsprechenden α -Acyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolide **8a–e**. Die NMR-Spektren zeigen, daß nach beiden Methoden nur die *E*-Form der Alkoxyalkyliden-Derivate gebildet wird.

Synthesis of α -Alkoxyalkylidene- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolides and Analogous Derivatives

Orthocarboxylic acid esters **2a–d** react with $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolides **3a–c** and benzo-condensed derivatives **6a–d** to give the α -alkoxyalkylidene derivatives **1a–e** and **7a–l**, resp. Such products are also formed in the reaction of diazomethane with α -acyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolides **8a–e**. The n. m. r. spectra confirm that both methods only yield the *E*-form of the alkoxyalkylidene derivatives.

Für den Aufbau heterocyclischer Systeme aus ungesättigten γ -Lactonen waren wir an einer einfachen Synthese der hierzu notwendigen α -Alkoxyalkyliden- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolide **1a–e** interessiert¹⁾. Diese Produkte kann man einmal aus den α -Acylderivaten wie **8a–e** durch Alkylierung mittels Diazomethan oder Methanol/Schwefelsäure erhalten²⁾. Nachteilig ist jedoch, daß bei ersterer Methode ein Isomerengemisch anfällt und bei der zweiten Methode sehr leicht die Acyllactonumlagerung³⁾ als Konkurrenzreaktion eintritt, wenn die Reaktionsbedingungen nicht genau eingehalten werden. Nun fanden wir, daß die gewünschten Produkte **1a–e** bei der Kondensation von Carbonsäureorthoestern **2a, b** mit den α -unsubstituierten Butenoliden **3a–c** in guter Ausbeute und isomerenfrei entstehen.



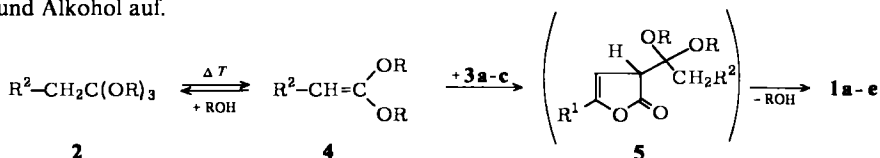
¹⁾ H. Wolfers, U. Kraatz und F. Korte, Chem. Ber. 106, 874 (1973).

²⁾ J. A. Elix und B. A. Ferguson, Aust. J. Chem. 26, 1079 (1973).

³⁾ F. Korte und K. H. Büchel, Angew. Chem. 71, 709 (1959).

Es war daher von großem Interesse, neben dem Anwendungsbereich dieser Reaktion auch die Produkte der Diazomethanalkylierung genauer zu untersuchen und miteinander zu vergleichen. Die α -Alkoxyalkyliden- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolide **1a–e** können nämlich, bezüglich der semicyclischen C=C-Doppelbindung, in einer *Z*- und einer *E*-Form auftreten.

Die Kondensation von Carbonsäureorthoestern ist bereits an den zu **3a–c** vergleichbaren Ringsystemen wie Pyrazolonen⁴⁾, Isoxazonen^{5–7)}, Thiazolonen⁸⁾ oder Oxazonen⁹⁾ erfolgreich durchgeführt worden. Hier ist im Gegensatz zu den Butenoliden **3a–c** die C–H-Aktivität durch ein weiteres Heteroatom noch erhöht, daß die Umsetzungen im allgemeinen recht glatt ablaufen. Über den Reaktionsverlauf vermutete man bislang, daß er analog zur Claisenschen Esterkondensation abläuft, also über ionische Zwischenstufen, und durch starke Basen begünstigt wird¹⁰⁾. Diese Annahme konnten wir bei unseren Untersuchungen zur Kondensation der Orthoester **2a, b** mit den $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Butenoliden **3a–c** sowie den benzo-anellierten Grundkörpern **6a–d** nicht bestätigen, da die Reaktion weder durch den Zusatz von Säuren (Schwefelsäure, HCl, *p*-Toluolsulfonsäure oder ZnCl_2) noch durch Basen (Triäthylamin, Na-Äthylat) beeinflußt wurde. Da außerdem eine Reaktion von **3a–c** und **6a–d** mit den Orthoestern der Kohlen-, Benzoe- und Ameisensäure ausblieb, muß angenommen werden, daß der beschriebene Mechanismus zumindest für unsere Systeme nicht in dieser Art zutrifft. Wir schlagen folgende alternative Möglichkeit vor: Im ersten Schritt spaltet der Orthoester **2** in das entsprechende Ketenacetal **4** und Alkohol auf.



Besonders von den in α -Stellung substituierten Orthoestern (Phenyl- oder Cyanreste) ist bekannt, daß sie schon beim langsamen Destillieren unter Normaldruck Alkohol eliminieren und dabei in Ketenacetale übergehen¹¹⁾. Unsubstituierte Orthoalkylcarbon säureester zerfallen jedoch bei der Pyrolyse in einfache Carbonester, Äther und Olefine¹¹⁾. Wir nehmen an, daß auch bei diesen Orthoestern unterhalb des Zersetzungspunktes wie bei den aktivierten Orthoestern ebenfalls das Gleichgewicht Orthoester \rightleftharpoons Ketenacetal + Alkohol vorhanden ist. Das entstandene Ketenacetal **4** wird dann im zweiten Schritt der Reaktion – der Addition an die C–H-aktive Verbindung – unter Bildung des Additionsproduktes **5** abgefangen und damit aus dem Gleichgewicht entfernt.

Durch anschließende weitere Alkohol-Eliminierung aus dem Additionsprodukt **5** werden die α -Alkoxyalkyliden-Derivate **1a–e** und **7a–l** gebildet. Tatsächlich führt, wie Chapman¹²⁾ bei der Reaktion von Dimethylketenacetal mit **6a, b** zeigte, die Um-

⁴⁾ J. D. Kendall und D. J. Fry, Brit. Pat. 544 647 (April 22, 1942) [C. A. 37, 1046⁹ (1943)].

⁵⁾ P. Papini und L. Franco, Gazz. Chim. Ital. 81, 230 (1951).

⁶⁾ F. Korte und K. Störiko, Chem. Ber. 94, 1956 (1961).

⁷⁾ E. B. Knott, J. Chem. Soc. 1954, 1487.

⁸⁾ H. Behringer und T. Faul, Chem. Ber. 90, 1398 (1957).

⁹⁾ J. Altenbarrow und D. Elliot, J. Chem. Soc. 1948, 310.

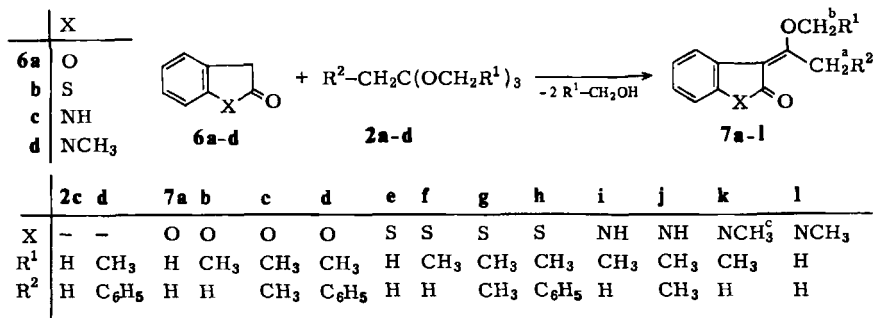
¹⁰⁾ R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4889 (1952).

¹¹⁾ D. Borrmann in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S. 343, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

¹²⁾ O. L. Chapman und C. L. MacIntosh, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 383.

setzung schon bei Raumtemperatur in fast quantitativer Ausbeute zu **7a, e**. Eine Additionszwischenstufe der Art **5** konnte jedoch auch hier nicht isoliert werden.

Die Umsetzungen der Orthocarbonsäureester **2a–d** lassen sich auf die benzo-kondensierten Butenolide und analogen Derivate **6a–d** ausdehnen, die ebenfalls in gewünschter Weise reagieren.



Zusammenfassend sprechen für den vorgeschlagenen Bildungsmechanismus der α -Alkoxyalkylden-Derivate **1a–e** sowie **7a–l** aus den entsprechenden Grundkörpern **3a–c** sowie **6a–d** und den Orthoestern **2a–d** folgende Beobachtungen:

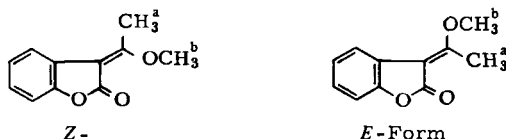
1. Orthobenzoe-, Orthokohlen- und Orthoameisensäureester reagieren nicht, da sie durch Alkoholabspaltung keine Ketenacetale bilden können.

2. Orthophenyllessigsäure-triäthylester, der beim Erhitzen leicht das Ketenacetal bildet, setzt sich weitaus schneller mit der C–H-aktiven Komponente um als Orthoessig- oder Orthopropionsäure-triäthylester.

3. Die Acidität der eingesetzten Carbonylverbindung scheint offenbar kein entscheidender Faktor zu sein, da weder Basen- noch Säurekatalyse festgestellt werden konnten.

Lediglich die benzo-kondensierten Ringsysteme **6a, b** reagieren erwartungsgemäß etwas schneller als die Butenolide **3a–c**, was auch bei Umsetzungen mit carbonylaktiven Verbindungen wie Aldehyden¹³⁾ oder Mesoxalsäure-diäthylester¹⁴⁾ beobachtet wird.

Bei der Bildung von **1a–e** und **7a–l** sind zwei geometrische Isomere möglich, ein *Z*- und ein *E*-Isomeres.



Laut NMR- und DC-Untersuchungen führen die obigen Umsetzungen nur zu einem einzigen Isomeren. Eine röntgenographische Untersuchung der Produkte **7a** und **e**, die Chapman et al. bei der Reaktion von Dimethylketenacetal mit **6a** und **d** erhalten hatte, zeigt, daß dort stereospezifisch das *E*-Isomere gebildet wird¹²⁾. Um die Strukturen der Verbindungen **1a–e** und **7a–l** eindeutig auf diese Eigenschaften hin zu bestimmen,

¹³⁾ H. Zimmer, D. Gracian und J. Rothe, J. Org. Chem. 25, 838 (1960).

¹⁴⁾ H. Wolfers, U. Kraatz und F. Korte, Heterocycles 3, 571 (1975).

haben wir die NMR- und IR-Daten der nach beiden Methoden synthetisierten Substanzen verglichen¹⁵⁾. Unterschiedliche Werte für das *Z*- und das *E*-Isomere waren vor allem in der Lage der Signale der Methylprotonen CH₃^a und CH₃^b zu erwarten. So sollte das Signal der Methylgruppe CH₃^b des *E*-Isomeren auf Grund der benachbarten Carbonylgruppe bei tieferem Feld als im *Z*-Isomeren erscheinen, während die Methoxyprotonen CH₃^a des *E*-Isomeren wiederum stärker diamagnetisch verschoben sein sollten als im *Z*-Isomeren. Diese Unterschiede lassen sich zwar nur qualitativ abschätzen, gut meßbar müßten sie auf jeden Fall sein, wie Beispiele solcher *cis-trans*-Isomerie belegen^{2, 16)}.

Beim Vergleich der spektroskopischen Daten der von uns synthetisierten Substanzen **7a** und **e** mit den bereits bekannten Verbindungen eindeutiger Konfiguration¹⁵⁾ stellten wir völlige Übereinstimmung fest. Damit ist für **7a**, **e** die Zugehörigkeit zur *E*-Konfiguration gesichert, was für die übrigen α -Alkoxyalkyliden-Derivate ebenfalls zutreffen sollte. Zur weiteren Stützung dieser Strukturen haben wir das Problem, ob *E*- oder *Z*-Form, NMR-spektroskopisch mit Eu(dpm)₃ als Verschiebungs-Reagenz untersucht¹⁷⁾. Wir gingen dabei von der Voraussetzung aus, daß alle Produkte ähnlich, d. h. an der Carbonylgruppe komplexiert werden. Durch Vergleich der Verschiebungsstärken von **7a** und **e** mit denen der übrigen Verbindungen wird so eine Zuordnung der letzteren ermöglicht. Die Verschiebungsstärke $\Delta\tau$, in der McConnell-Robertson-Gleichung quantitativ erfaßt, kann jedoch nicht als Basis für die Berechnung der Entfernung zwischen Europiumatom und Proton dienen, da sie außer von dieser Distanz auch vom Winkel zwischen Carbonylgruppe, Proton und Europiumzentrum abhängt¹⁷⁾. Wir fanden bei den Messungen einiger repräsentativ ausgewählter Verbindungen nahezu gleiche paramagnetische Verschiebungen (Tab. 1) und können deshalb annehmen, daß die Produkte ebenfalls die *E*-Konfiguration besitzen. Somit führt die Reaktion der $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Butenolide **3a–c** sowie der benzo-kondensierten Derivate **6a–d** mit Orthoestern in stereospezifisch einheitlicher Weise zu den α -Alkoxyalkyliden-Produkten **1a–e** bzw. **7a–l** mit *E*-Konfiguration.

Tab. 1. Steigung δS der Geraden von $\Delta\tau$ gegen γ für die Protonen H^a, H^b und H^c im Bereich $\gamma = 0.1–0.5$ ($\Delta\tau$ = Verschiebungsstärke beim Zusatz von Eu(dpm)₃ in CCl₄; γ = Molverhältnis Eu(dpm)₃/Substrat)

	1c	7a	7b	7e	7f
H ^a	3.1	2.4	3.2	3.2	3.0
H ^b	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7
H ^c	0.3	–	0.5	–	0.5

Im IR-Spektrum der Derivate **1a–e** und **7a–l** ist infolge einer weiteren Konjugationsmöglichkeit die Carbonylbande um ca. 15–40 cm⁻¹ zu niederen Wellenzahlen verschoben. Im NMR-Spektrum der Butenolide **3a**, **b** tritt das Signal des olefinischen Protons H^d bei $\tau = 4.9$ als nichtaufgelöstes Multiplett auf, hervorgerufen durch Allylkopplung mit der 5-ständigen Alkylgruppe und den benachbarten Methylenprotonen. Nach der Umsetzung

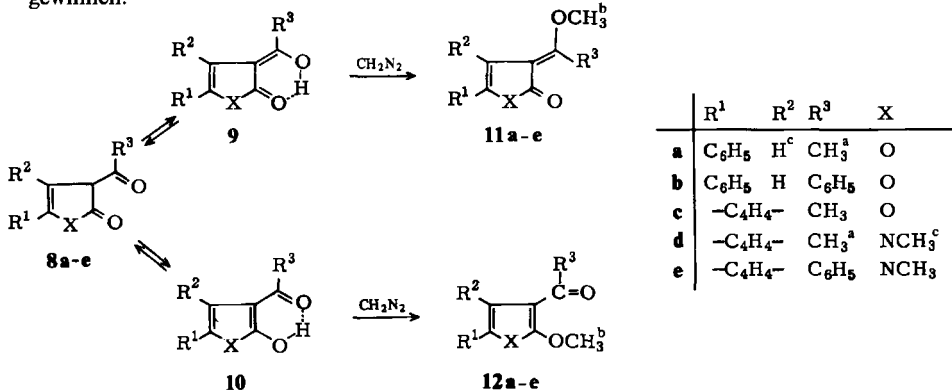
¹⁵⁾ Professor O. L. Chapman (Ames, Iowa) sei für die Übermittlung der spektroskopischen und physikalischen Daten an dieser Stelle herzlich gedankt.

¹⁶⁾ J. A. Elvidge und R. Stevens, J. Chem. Soc. 1965, 2251.

¹⁷⁾ R. E. Sievers, NMR-Shift-Reagents, Academic Press Inc., New York, London 1973.

zu **1a, b** koppelt ($J = 1.6$ Hz) dieses Proton nur noch mit der Alkylgruppe R^1 zu einem Triplett bzw. Quartett bei $\tau = 4.07$ bzw. 4.19, während für **1c** ein Singulett bei $\tau = 3.40$ erscheint.

Um die spektroskopischen Daten der *E*-Form von **1a–e** und **7a–l** auch mit denen der *Z*-Form vergleichen zu können, haben wir versucht, diese durch Methylierung der α -Acyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolide sowie der benzo-kondensierten Derivate **8a–e** mit Diazomethan zu gewinnen.



Als β -Ketoester liegen die α -Acylprodukte **8a–e** praktisch ausschließlich in den mesomeriestabilisierten Enolformen **9** und **10** vor¹⁾. Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren läßt sich für den Fall **8c** ableiten, daß in Lösung (Aceton) nur die Enole **9c** und **10c** zu etwa gleichen Teilen vorliegen und über die Ketoform **8c** miteinander im Gleichgewicht stehen¹⁸⁾. Dabei kann die Enolform **9c** zusätzlich in der *E*- oder/und *Z*-Konfiguration auftreten, was für dieses spezielle Beispiel noch nicht entschieden werden konnte. In den IR-Spektren ($CHCl_3$) von **8a–e** deutet die im Vergleich zu den verätherten Produkten **11a–e** um ca. $20–40\text{ cm}^{-1}$ nach niederen Wellenzahlen verschobene CarbonylabSORption auf eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung hin, die aber nur in der chelatisierten *Z*-Form **9** möglich ist und als breite OH-Bande bei $3500–2500\text{ cm}^{-1}$ charakteristisch auftritt. Bei einer Umsetzung von **8a–e** mit Diazomethan zu den Enoläthern

Tab. 2. Charakteristische NMR- und IR-Daten einiger repräsentativ ausgewählter Verbindungen (NMR in $CDCl_3$, τ -Werte; IR in $CHCl_3$, cm^{-1})

Substanz	NMR-Daten			IR-Daten	
	H^a	H^b	H^c	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
1c	7.42	5.78	8.20	1735	1630
7a	7.33	6.00	–	1750	1635
7e	7.33	6.01	–	1645	1565
7l	7.26	6.95	6.77	1675	1620
11a	7.64	5.86	3.19	1735	1630
11d	7.27	6.04	6.85	1680	1600
12a	7.54	5.69	2.91	1650	1590
12d	7.43	5.94	6.40	1680	1590

¹⁸⁾ U. Kraatz, unveröffentl. Ergebnisse.

11a–e sollte man deshalb auch die *Z*-Form der Äther erwarten können, die jedoch nicht gefunden wird. Man erhält auch hier nur die sterisch einheitlichen Produkte **11a–e**, wie sich aus der chemischen Verschiebung der Methoxyprotonen CH_3^b und durch Vergleich mit den Orthoesterkondensaten **7a–l** nachweisen läßt. Auch mit Diazoäthan¹⁹⁾ bildet **8c** offenbar ebenfalls die *E*-Konfiguration, wie ein Vergleich der Daten mit **7b** zeigt. Eingehendere Untersuchungen bei der Diazomethanalkylierung verschieden substituierter α -Acylbenzo[*b*]furanone scheinen die bevorzugte *E*-Isomerenbildung der α -

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der Verbindungen 1 und 7

Substanz	% Ausb.	Schmp. (°C) (Sdp./0.1 Torr)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
3-(1-Äthoxyäthyliden)-5-methyl-2(3 <i>H</i>)-furanon (1a)	70	(100)	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ (168.2)	Ber. 64.27 7.19 Gef. 64.49 7.02
3-(1-Äthoxypropyliden)-5-äthyl-2(3 <i>H</i>)-furanon (1b)	35	(101)	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (196.2)	Ber. 67.32 8.22 Gef. 67.31 8.12
3-(1-Äthoxyäthyliden)-5-phenyl-2(3 <i>H</i>)-furanon (1c)	30	122	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (230.3)	Ber. 73.02 6.13 Gef. 73.01 5.96
3-(1-Äthoxypropyliden)-5-methyl-2(3 <i>H</i>)-furanon (1d)	75	(85)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.2)	Ber. 65.91 7.74 Gef. 66.05 7.83
3-(1-Äthoxyäthyliden)-5-äthyl-2(3 <i>H</i>)-furanon (1e)	40	(102)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.2)	Ber. 65.91 7.74 Gef. 65.99 7.38
3-(1-Methoxyäthyliden)benzo[<i>b</i>]furan-2(3 <i>H</i>)-on (7a)	60	129 ^{a)}	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2)	Ber. 69.46 5.30 Gef. 69.47 5.34
3-(1-Äthoxyäthyliden)benzo[<i>b</i>]furan-2(3 <i>H</i>)-on (7b)	55	131 ^{b)}	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.2)	Ber. 70.57 5.92 Gef. 70.64 5.88
3-(1-Äthoxypropyliden)benzo[<i>b</i>]furan-2(3 <i>H</i>)-on (7c)	50	110	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (218.2)	Ber. 71.54 6.47 Gef. 71.70 6.40
3-(1-Äthoxy-2-phenyläthyliden)benzo[<i>b</i>]furan-2(3 <i>H</i>)-on (7d)	80	126	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (288.3)	Ber. 77.12 5.75 Gef. 77.27 5.77
3-(1-Methoxyäthyliden)benzo[<i>b</i>]thiophen-2(3 <i>H</i>)-on (7e)	80	93 ^{c)}	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (206.2)	Ber. 64.07 4.89 Gef. 64.23 5.03
3-(1-Äthoxyäthyliden)benzo[<i>b</i>]thiophen-2(3 <i>H</i>)-on (7f)	85	106	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.2)	Ber. 65.44 5.49 Gef. 65.17 5.41
3-(1-Äthoxypropyliden)benzo[<i>b</i>]thiophen-2(3 <i>H</i>)-on (7g)	60	90	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (234.2)	Ber. 66.65 6.02 Gef. 66.49 5.92
3-(1-Äthoxy-2-phenyläthyliden)benzo[<i>b</i>]thiophen-2(3 <i>H</i>)-on (7h)	90	128	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (296.2)	Ber. 72.96 5.94 Gef. 72.49 5.41
3-(1-Äthoxyäthyliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]pyrrol-2-on (7i)	45	228	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (203.2)	Ber. 70.91 6.45 Gef. 70.93 6.47
3-(1-Äthoxypropyliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]pyrrol-2-on (7j)	30	165	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (217.3)	Ber. 71.86 6.96 Gef. 72.02 7.04
3-(1-Äthoxyäthyliden)-1-methyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]pyrrol-2-on (7k)	20	110	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (217.3)	Ber. 71.86 6.96 Gef. 71.74 6.92
3-(1-Methoxyäthyliden)-1-methyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]pyrrol-2-on (7l)	40	131	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (203.2)	Ber. 70.91 6.45 Gef. 71.04 6.43

^{a)} Lit.: 125–126²⁾; 131–132¹⁵⁾.

^{b)} Lit.: 128–129.5¹⁹⁾.

^{c)} Lit.: 129–131¹⁵⁾.

¹⁹⁾ J. Derkosch und J. Specht, Monatsh. Chem. **91**, 1011 (1960).

Methoxyalkylden-Derivate zu bestätigen²⁾. Ob primär doch die instabilere *Z*-Form von **11a–e** entsteht und dann zur stabileren *E*-Form isomerisiert, wie verwandte Beispiele belegen^{16, 20, 21)}, bleibt noch offen. Gleichzeitig zu den Enoläthern **11a–e** werden in einer Konkurrenzreaktion von der tautomeren Form **10** die Methoxyderivate **12a–e** in etwa gleicher Menge gebildet. Hieraus darf aber keinesfalls auf das Gleichgewichtsverhältnis der Enole **9** und **10** geschlossen werden, da Methylierungen mit Diazomethan von zahlreichen Faktoren und Reaktionsparametern in ihrer Reaktionsrichtung sehr beeinflußt werden.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren (CHCl_3) wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer 237, die NMR-Spektren (CDCl_3 ; $\tau = 10$ für TMS) mit dem Varian-A-60 Spektrometer gemessen. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach/Engelskirchen.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 3-(1-Alkoxyalkylden)-Derivate 1a–e und 7a–l: 100 mmol des Butenolids **3a–c** bzw. des benzo-kondensierten Derivats **6a–d** werden mit einem Überschuß Orthoester **2a–d** auf 140–160°C erhitzt. Nach ca. 48 h (eventuell NMR-Kontrolle) wird der überschüss. Orthoester i. Vak. entfernt und der Rückstand anschließend destilliert oder aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert (Tab. 3).

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der Verbindungen **11**, **12**

Substanz	% Ausb.	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
3-(1-Methoxyäthyliden)-5-phenyl-2(3 <i>H</i>)-furanon (11a)	40	102	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (216.2)	Ber. 72.21 5.59 Gef. 72.10 5.71
3-(1-Methoxybenzyliden)-5-phenyl-2(3 <i>H</i>)-furanon (11b)	30	83	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (278.3)	Ber. 77.68 5.07 Gef. 77.54 5.07
3-(1-Methoxybenzyliden)-1-methyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]-pyrrol-2-on (11e)	45	77	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (265.3)	Ber. 76.96 5.70 Gef. 76.87 5.82
3-Acetyl-2-methoxy-5-phenylfuran (12a)	40	96	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (216.2)	Ber. 72.21 5.59 Gef. 71.98 5.69
3-Benzoyl-2-methoxy-5-phenylfuran (12b)	45	104	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (278.3)	Ber. 77.68 5.07 Gef. 77.54 5.07
3-Acetyl-2-methoxybenzo[<i>b</i>]-furan (12c)	55	68	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2)	Ber. 69.46 5.30 Gef. 69.51 5.34
3-Acetyl-2-methoxy-1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]pyrrol (12d)	63	112	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (203.2)	Ber. 70.91 6.45 Gef. 70.42 6.57
3-Benzoyl-2-methoxy-1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]pyrrol (12e)	43	92	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (265.3)	Ber. 76.96 5.70 Gef. 76.87 5.82

²⁰⁾ B. Eistert, F. Arndt, L. Loewe und E. Ayca, Chem. Ber. **84**, 156 (1951).

²¹⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl-Müller). 4. Aufl., Bd. X/4. S. 761, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

Methylierung der α -Acylderivate 8a–e mit Diazomethan: 100 mmol der α -Acylverbindung werden in 30 ml Äther gelöst bzw. suspendiert und unter Rühren bei -10°C portionsweise mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, bis die Substanz vollständig gelöst ist und die starke N_2 -Entwicklung aufgehört hat. Nach 30 min Stehenlassen wird das Kühlbad entfernt, der Äther i. Vak. entfernt und der aus 11a–e/12a–e bestehende Rückstand durch fraktionierte Kristallisation oder besser säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt. Von den Produkten (Tab. 4) erweisen sich als identisch: 11c mit 7a und 11d mit 7l.

[334/75]