

## Eine variationsfähige Synthese von 2,3-disubstituierten Furanen<sup>1)</sup>

Heiner Glombik und Werner Tochtermann\*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
Olshausenstr. 40 – 60, D-2300 Kiel

Eingegangen am 7. Februar 1983

Die DIBAH-Reduktion der leicht zugänglichen Furopyrone **1** und **2** führt zu den Furanen **3a** und **3i** mit sauerstoffhaltigen Substituenten in 2- und 3-Stellung. Mehrere Abwandlungen des Hydroxyketons **3a** werden beschrieben. Der Anwendungsbereich dieses Verfahrens wird am Beispiel der Synthese methylierter Derivate von **1** diskutiert.

### A Versatile Synthesis of 2,3-Disubstituted Furans<sup>1)</sup>

The DIBAH-reduction of the easily available furopyrones **1** and **2** leads to the furans **3a** and **3i** with oxygen-containing substituents in the positions 2 and 3. Several reactions of the hydroxyketone **3a** are described. The scope of this procedure is discussed on the basis of the synthesis of methylated derivatives of **1**.

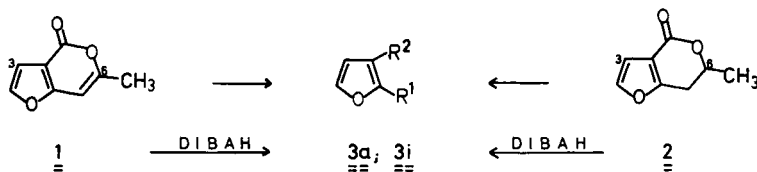
Furane besitzen wegen ihrer Verwendungsmöglichkeit als Dienkomponenten und als geschützte 1,4-Dicarbonylverbindungen großes Interesse. Außerdem enthalten viele Naturstoffe einen Furanring<sup>2)</sup>. Dabei ist es aufgrund der Reaktivitätsunterschiede zwischen den Ring-Positionen 2 und 5 einerseits und 3 und 4 andererseits offenbar immer noch schwierig, gezielt bestimmte Substitutionsmuster zu erreichen. So findet man gerade in der jüngsten Literatur zahlreiche neue Synthesen für mehrfach und verschieden substituierte Furane<sup>3)</sup>.

Bei unseren Arbeiten zur Transposition von Heterogruppen in Ringen benötigen wir für Diels-Alder-Reaktionen geeignete 2,3-disubstituierte bzw. 2,3-anellierte Furane mit Sauerstoff-Funktionen in den Seitenketten<sup>4)</sup>. Zahlreiche Bemühungen, solche Verbindungen analog zu den von uns früher verwendeten Tetrahydrobenzo[*b*]furanonen und Furoazepinen herzustellen, scheiterten<sup>1,4)</sup>. In diesem Zusammenhang stießen wir auf das von *Bisagni*, *Civier* und *Marquet*<sup>5)</sup> beschriebene Furopyron **1**, welches aus Dehydracetsäure (nach Desacetylierung)<sup>6)</sup> und Chloracetaldehyd in wünschenswerten Mengen erhältlich ist. **1** selbst ging mit einer Reihe von Alkinen keine Diels-Alder-Reaktionen ein<sup>1)</sup>. Wir suchten daher nach geeigneten Abwandlungsmöglichkeiten und berichten hier über eine variationsfähige Synthese von 2,3-disubstituierten Furanen des Typs **3** aus **1**.

Zentrale Bedeutung kommt der reduktiven Ringöffnung des Pyronringes von **1** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH)<sup>7)</sup> in Tetrahydrofuran bei –25 bis –30°C zu, wodurch in 84proz. Ausb. das Hydroxyketon **3a** erhalten wird.

Die Bildung von **3a** aus **1** dürfte analog zu einem verwandten Beispiel von *Trost* und Mitarbb.<sup>8)</sup> durch Hydridangriff am Carbonylkohlenstoff, Ringöffnung zu einem Aldehyd mit Aluminiumenolat-Partialstruktur und Weiterreduktion der Aldehydfunktion erfolgen<sup>7)</sup>. **3a** ist – vermutlich wegen der großen Tendenz zur Ausbildung eines 3-Furylmethyl-Kations<sup>1)</sup> – sehr empfindlich und läßt sich destillativ nicht reinigen. Auch verdünnte Etherlösungen sind nur wenige Tage haltbar. Allerdings fällt **3a** für

weitere Umsetzungen genügend rein an. So führt die katalytische Hydrierung mit Palladium/Kohle in 62proz. Ausb. zum Keton **3b** mit 3-ständiger Methylgruppe.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<u>3a</u>	CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	<u>3f</u>	CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	CHO
<u>3b</u>	CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<u>3g</u>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
<u>3c</u>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	<u>3h</u>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH	COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<u>3d</u>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<u>3i</u>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH	CHO
<u>3e</u>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>			

**3b** ist das letzte, bislang noch fehlende<sup>9)</sup> Isomere der drei möglichen 1-(Methyl-2-furyl)-2-propanone: Das 4-Methylisomere wurde durch oxidativen Abbau von Dehydrosiosperman<sup>10)</sup> erhalten; das 5-Methyl-Derivat ist in der Patentliteratur als Aromastoff beschrieben<sup>11)</sup>. Die strukturelle Verwandtschaft von **3b** mit 2-(3-Methyl-2-furyl)-acetaldehyd – dem Zwischenprodukt einer Rosenfuran-Synthese<sup>12)</sup> – regte zu Wittig-Reaktionen an, zumal schon **3b** selbst einen angenehmen, an etherische Öle erinnernden Geruch besitzt. Bei Verwendung der Natriumamid-Methode<sup>13)</sup> zur Erzeugung von Triphenylphosphonium-methylid und -ethylid entstanden die Olefinierungsprodukte **3c** und **3d** in 57- bzw. 75proz. Ausb.

Das Integral der Signale für zwei verschiedene 2-Furylmethylenprotonen bei  $\delta = 3.22$  und  $3.29$  im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3d** zeigte ein 13:87-Stereoisomerengemisch an. Bei Einstrahlung im Bereich der endständigen Methylgruppe spaltet auch das Multiplett für die Vinylprotonen ( $\delta = 5.3$ ) zu zwei verbreiterten Singulets bei  $\delta = 5.26$  und  $5.35$  entsprechender Intensität auf.

Eine *E/Z*-Zuordnung anhand von Verschiebungsincrementen für verwandte Strukturen<sup>14)</sup> (Überwiegen der *Z*-Form?) erscheint jedoch zu unsicher. Das erhaltene Isomerengemisch von **3d** („Isorosenfuran“) besitzt einen nur wenig intensiven Geruch.

Somit erlaubt die Carbonylgruppe in **3b** erwartungsgemäß Kettenverlängerungen in 2-Stellung. Bei Anwendung von stark basischen Bedingungen bei der Wittig-Reaktion (Natriumhydrid/Dimethylsulfoxid) wurde allerdings Wanderung der C=C-Doppelbindung in Konjugation zum Furanring beobachtet. Die Olefinierung mit Triphenylphosphonium-isopropylid gelang auch unter Bedingungen für reaktionsträge Ketone<sup>15)</sup>

bisher nicht<sup>1)</sup>. Die Hydrierung von **3c** führt zu 2-Isobutyl-3-methylfuran (**3e**); auch dieses einfache Furan wurde unseres Wissens bislang noch nicht beschrieben.

Die Oxidation des Hydroxymethylketons **3a** mit Pyridiniumchlorochromat in Dichlormethan bei 0–20°C ergibt in 43proz. Ausb. den Oxoaldehyd **3f**, der sich für Seitenkettenverlängerungen und 2,3-Anellierungen anbietet.

Die angegebene Ausbeute liegt im üblichen Bereich für die Oxidation solcher Furane<sup>16)</sup> zu Aldehyden, da bei längeren Reaktionszeiten der Furanring selbst angegriffen werden kann<sup>17)</sup>. Versuche zur direkten Gewinnung von **3f** durch Reduktion von **1** mit DIBAH bei tieferen Temperaturen (bis –70°C)<sup>7)</sup> führten stets zu zwar chromatographisch trennbaren<sup>1)</sup> **3a/3f**-Gemischen, so daß der hier angegebene Weg **1** → **3a** → **3f** günstiger ist. Schließlich sei erwähnt, daß sich beide Sauerstoff-Funktionen von **3a** im Hinblick auf weitere Abwandlungen mit Methanol/Orthoameisensäure-trimethylester in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (24 h bei Raumtemp.) unter Bildung des Methoxydimethylacetals **3g** (Ausb. 60%) schützen lassen.

Eine Variation unseres Synthesepinzips ergibt sich aus der Beobachtung, daß die C=C-Doppelbindung des Pyronringes von **1** in einer zweistufigen Reaktionsfolge selektiv mit Natriumborantat reduziert werden kann<sup>18)</sup>.

Die Umsetzung von **1** mit Natriumborantat in Isopropylalkohol bei Gegenwart von etwas Natronlauge liefert in 68proz. Ausb. den Isopropylester **3h**. **3h** dürfte durch Umesterung der Lactonfunktion unter Ringöffnung zu einem Oxo-isopropylester und anschließende Reduktion der Ketogruppe in der 2-ständigen Seitenkette mit Natriumborantat entstehen. **3h** läßt sich mit *p*-Toluolsulfonsäure zu **2** recyclisieren, dessen DIBAH-Reduktion (–70°C in Toluol) den Hydroxyaldehyd **3i** (Ausb. 68%) ergibt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren liegt **3i** in CDCl<sub>3</sub> zu mindestens 95% als offenkettiger Aldehyd, in CD<sub>3</sub>OD dagegen als 57:43-Aldehyd:Lactol-Gemisch vor<sup>19)</sup>.

Der Vergleich der Konstitutionsisomeren **3a** und **3i** zeigt, daß sie formal Edukt und Produkt der neuartigen *1,5-Vertauschungsfolge* **3a** ← **1** → **2** → **3i** einer Carbonyl- mit einer Hydroxyfunktion sind.

Das hier beschriebene Verfahren dürfte sich auch auf höher substituierte Furane ausweiten lassen: Im Experimentellen Teil werden Synthesen der zu **1** homologen 2- und 3-Methyl-Derivate (**1**, CH<sub>3</sub> statt H an C-2 bzw. C-3) beschrieben.

Das 2-Methyl-Isomere ist durch mehrtägige katalytische Hydrierung des bekannten 2-Formyl-Derivates<sup>5)</sup> zugänglich. Diese Hydrierung gibt zunächst das 2-Hydroxymethyl-Derivat, welches nach einer Stunde isoliert werden kann. Die Einführung der 3-ständigen Methylgruppe (jeweils Bezifferung von **1**) gelingt durch primäre *O*-Alkylierung von 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on („Desacetylierte Dehydracetsäure“)<sup>5,6)</sup> mit Chloraceton unter Phasentransfer-Bedingungen und anschließende saure Cyclisierung. Das 3-Methylhomologe von **1** wurde bereits als chromatographisch abgetrenntes Nebenprodukt einer anderen Reaktion von Dehydracetsäure beschrieben<sup>20)</sup>. Die hier angegebene, noch nicht optimierte Synthese ermöglicht jetzt einen einfachen Zugang im Gramm-Maßstab. Dies könnte nützlich sein, da die zu **3a** oder **3f** homologen 4-Methyl-Derivate (**3a/3f**, CH<sub>3</sub> statt H an C-4) eine Partialstruktur von Furanosesquiterpenen<sup>21)</sup> enthalten.

Da die im Formelschema aufgeführten Verbindungen **2** und **3** unseres Wissens nicht bekannt waren, sollten die besprochenen Reaktionen zur Gewinnung von Furanen mit

einer 2-ständigen 2-Oxopropylgruppe eine Lücke füllen. Die Konstitution aller neuen Verbindungen folgt aus den im Experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen und analytischen Daten.

Über die Verwendung von **3** zur Sauerstoff-Transposition in Ringen<sup>1)</sup> werden wir gesondert berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die Gewährung von Sachbeihilfen. H. G. ist der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Förderung seines Studiums zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Alle Versuche mit metallorganischen Verbindungen und mit Hydriden wurden unter Stickstoff ausgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 oder 283 B. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker HX 90-R (δ-Skala gegen TMS als inneren Standard). – Massenspektren (70 eV): Atlas CH4B. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

### A. 2,3-Disubstituierte Furane aus 6-Methyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (**1**)

1. *1-(3-Hydroxymethyl-2-furyl)-2-propanon (3a)*: Zu einer Lösung von 20.0 g (133 mmol) 6-Methyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (**1**)<sup>5,6)</sup> in 1 l trockenem Tetrahydrofuran (THF) läßt man bei –25 bis –30 °C (im Kryomaten temperiert) 192 ml (293 mmol) einer 25proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid<sup>22)</sup> in Toluol tropfen. Nach beendeter Zugabe rührt man die Lösung 1 h bei –25 °C, fügt tropfenweise Methanol bis zum Ende der Gasentwicklung hinzu (ca. 30 ml) und rührt weitere 15 min. Nach dem Erwärmen auf 0 °C wird unter Rühren portionsweise Eis und gesättigte NaCl-Lösung hinzugegeben, bis die Mischung gelartig erstarrt. Man saugt die Lösung vom festen Rückstand ab und wäscht diesen mehrfach mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand mit trockenem Ether aufgenommen und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. erhält man 16.9 g (84%) **3a** als Rohprodukt, das für weitere Umsetzungen (<sup>1</sup>H-NMR) genügend rein ist. Das Produkt läßt sich nicht durch Destillation reinigen; durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2 mm) mit Ether wird die Ausbeute auf 60% reduziert. **3a** und seine Dichlormethanlösungen färben sich innerhalb eines Tages dunkel; verdünnte Etherlösungen sind für einige Tage haltbar. – IR (Film): 3600–3100 (O–H), 3120 (Furan-C–H), 1713 cm<sup>–1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 1H, OH), 3.77 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COR), 4.42 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.38 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 4-H), 7.31 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 5-H).

2. *1-(3-Methyl-2-furyl)-2-propanon (3b)*: 20.0 g (130 mmol) **3a** in 250 ml Ethylacetat werden nach Zusatz von 2.00 g 10proz. Palladium/Aktivkohle und 1.00 g *p*-Toluolsulfonsäure bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird die Hydrierung unterbrochen. Die Lösung wird filtriert und am Rotationsverdampfer bei möglichst niedriger Badtemp. soweit eingengt, daß noch keine starke Dunkelfärbung eintritt. Man nimmt den Rückstand mit Ether auf und neutralisiert sorgfältig mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung und Wasser. Der Rückstand der über Natriumsulfat getrockneten organischen Phase wird im Feinvak. über eine Kolonne destilliert. Ausb. 11.3 g (62%) **3b** mit Sdp. 37–38 °C/0.01 Torr. – IR (Film): 1715 cm<sup>–1</sup> (C=O). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 217 (3.91), 275 nm (2.27). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.97 (s, 3H, Furyl-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 3.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COR), 6.21 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 4-H), 7.29 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.72 (q, Furyl-

CH<sub>3</sub>), 28.86 (q, COCH<sub>3</sub>), 41.46 (t, CH<sub>2</sub>COR), 113.18 (d, C-4), 117.01 (s, C-3), 141.19 (d, C-5), 144.05 (s, C-2), 204.26 (s, C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 138 (7%, M<sup>+</sup>), 137 (4), 123 (5, M – CH<sub>3</sub>), 109 (24), 95 (45, M – CH<sub>3</sub>CO), 83 (21), 81 (21), 71 (45), 70 (25), 69 (68), 67 (23), 65 (21), 57 (100, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>), 56 (26, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sup>+</sup>), 55 (77).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (138.2) Ber. C 69.55 H 7.29 Gef. C 69.45 H 7.39

3. *3-Methyl-2-(2-methylallyl)furan (3c)*: 31.1 g (87.1 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 2.82 g (72.4 mmol) Natriumamid werden in 300 ml trockenem THF solange zum Rückfluß erhitzt, bis am Gasauslaß der Apparatur kein Ammoniak mehr nachweisbar ist (ca. 24 h). Die mit Eiswasser gekühlte gelbe Lösung wird unter Luftausschluß vom weiß-grauen Rückstand abgesaugt und dann tropfenweise mit 5.00 g (36.2 mmol) **3b** in 30 ml THF versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, dann Wasser und so viel Pentan zugesetzt, daß eine Phasentrennung eintritt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und bei einer Badtemp. unter 30°C soweit eingeeengt, daß sich beim Zusatz von 250 ml Pentan ein Niederschlag (Triphenylphosphanoxid) abscheidet. Man rührt die Suspension 6 h bei Raumtemp., trennt die organische Phase ab, trocknet nochmals und destilliert den nach Entfernen des Lösungsmittels resultierenden Rückstand im Wasserstrahlvak. über eine Vigreuxkolonne. Ausb. 2.81 g (57%) Furan **3c** mit Sdp. 67°C/20 Torr. – IR (Film): 3145, 3100, 3075 (C–H), 1650, 1507 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 220 (3.67), 279 nm (2.18). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.70 (s, 3H, C(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, Furyl-CH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.69 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.78 (m, 1H, =CH<sub>2</sub>), 6.17 (m, 1H, 4-H), 7.22 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 5-H). – MS (70 eV): *m/e* = 137 (6%), 136 (4, M<sup>+</sup>), 135 (9), 121 (12, M – CH<sub>3</sub>), 97 (49), 95 (36, M – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 81 (21, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 77 (31), 69 (50), 68 (37), 59 (32), 57 (35), 55 (100, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 53 (42), 51 (35).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.38 H 8.87 Gef. C 79.51 H 9.16

4. (*E/Z*)-*3-Methyl-2-(2-methyl-2-butenyl)furan (3d)*: Aus 22.0 g (59.3 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid, 1.90 g (48.7 mmol) Natriumamid und 250 ml trockenem THF wird wie unter 3. beschrieben eine Ylidlösung hergestellt. Hierzu tropft man bei Raumtemp. 4.00 g (28.9 mmol) **3b** in 25 ml THF. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird wie unter 3. aufgearbeitet. Die Destillation im Feinvak. ergibt 3.72 g (75%) **3d** mit Sdp. 74–75°C/20 Torr. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 219 (4.03), 270 nm (2.37). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5–1.8 (m, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Furyl-CH<sub>3</sub>), 3.22 und 3.29 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.30 (m, 1H, Vinyl-H), 6.13 (m, 1H, 4-H), 7.19 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 5-H). – MS (70 eV): *m/e* = 150 (9%, M<sup>+</sup>), 135 (11, M – CH<sub>3</sub>), 105 (53), 91 (67), 83 (44), 81 (34, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>), 79 (44), 77 (56), 69 (94, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 67 (40), 59 (100), 58 (57), 57 (66), 56 (47), 55 (95, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 53 (72), 51 (41).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.19 H 9.39

5. *2-Isobutyl-3-methylfuran (3e)*: 1.00 g (7.34 mmol) **3c** in 10 ml Pentan wird nach Zusatz von 0.10 g 10proz. Palladium/Kohle bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird die Lösung vom Katalysator filtriert und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvak. in einer Kugelrohrapparatur destilliert. Ausb. 680 mg (67%) **3e**. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 220 nm (3.78). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.80–2.10 (m), darin bei 1.94 (s) (4H, Furyl-CH<sub>3</sub> und CHR<sub>2</sub>), 2.41 (d, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.13 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 4-H), 7.19 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 5-H). – MS (70 eV): *m/e* = 138 (1%, M<sup>+</sup>), 95 (49, M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 81 (28, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 77 (40), 69 (79), 67 (45), 65 (40), 59 (37), 57 (88, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 55 (100), 53 (50), 51 (57).

6. *2-(2-Oxopropyl)-3-furancarbaldehyd (3f)*: 7.30 g (47.4 mmol) **3a** werden in 50 ml gereinigtem Dichlormethan gelöst und bei 0°C tropfenweise zu einer Suspension von 21.0 g (97.4 mmol) Pyridiniumchlorochromat<sup>22)</sup> in 250 ml Dichlormethan gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension 3 h bei Raumtemp. gerührt und mit 300 ml trockenem Ether versetzt. Man dekantiert

die Lösung, filtriert über eine kurze Säule mit Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2 mm) und entfernt die Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand kristallisiert beim Abkühlen und wird aus Ether/Methanol umkristallisiert. Man erhält 3.10 g (43%) **3f** mit Schmp. 34–35 °C. – IR (KBr): 1720, 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 201 (4.24), 217, sh (3.91), 263 nm (3.75). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.78 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, 4-H), 7.41 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, 5-H), 9.91 (s, 1H, CHO). – MS (70 eV):  $m/e$  = 152 (44%,  $\text{M}^+$ ), 137 (19,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 135 (10), 111 (19), 110 (100,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ), 109 (87), 108 (13), 95 (17,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ), 94 (26), 83 (17), 81 (26), 59 (22), 58 (19), 57 (9,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ ), 55 (22), 53 (42), 52 (29), 51 (39), 50 (20).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  (152.2) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.38 H 5.27

*Bis(2,4-dinitrophenylhydrazon)*: Ausb. 86% mit Schmp. 240 °C. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 223 (4.81), 260, sh (4.67), 295, sh (4.28), 373 nm (4.97).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_9$  (512.4) Ber. C 46.88 H 3.15 N 21.87 Gef. C 46.83 H 3.15 N 22.12

7. *2-(2,2-Dimethoxypropyl)-3-(methoxymethyl)furan (3g)*: 20.0 g (130 mmol) **3a** werden zu einer Mischung aus 300 ml trockenem Methanol, 100 ml Orthoameisensäure-trimethylester und 0.27 g *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und unter Feuchtigkeitsausschluß 1 d bei 20–25 °C gerührt. Nach Zugabe von 1 g Kaliumcarbonat läßt man 10 min rühren, saugt die Lösung vom Feststoff ab, entfernt leicht flüchtige Bestandteile i. Vak. und destilliert den Rückstand im Feinvak. Ausb. 19.2 g (69%) **3g** mit Sdp.  $76^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-2}$  Torr. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 nm (3.89). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OR})_2\text{CH}_3$ ), 3.26 (s, 6H,  $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$ ), 3.31 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 4.28 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 6.35 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, 4-H), 7.31 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.41 (q,  $\text{CH}_3$ ), 33.96, (t,  $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OR})_2\text{CH}_3$ ), 48.39 (q,  $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{R}$ ), 57.71 (q,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 65.96 (t,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 101.29 (s,  $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OR})_2\text{CH}_3$ ), 111.23 (d, C-4), 118.80 (s, C-3), 141.26 (d, C-5), 148.89 (s, C-2). – MS (70 eV):  $m/e$  = 215 (1%,  $\text{M} + 1$ ), 213 (1), 199 (3,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 183 (1,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 99 (19), 89 (100), 72 (9), 71 (10), 69 (10), 59 (9), 45 (35,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.46 H 8.36

## B. Synthese und Abwandlungen von 6,7-Dihydro-6-methyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (2)

1. *2-(2-Hydroxypropyl)-3-furancarbonsäure-isopropylester (3h)*: 20.0 g (133 mmol) 6-Methyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (**1**)<sup>5,6</sup> werden mit 5.4 g (140 mmol) Natriumboranat und 1 ml 30proz. Natronlauge in 300 ml technischem Isopropylalkohol zunächst 1 h auf 30–40 °C erwärmt, dann 12 h bei Raumtemp. gerührt und zur Vervollständigung der Reaktion nochmals 1 h auf 30 °C erwärmt. Nach dem Erkalten wird Ether und soviel gesättigte Natriumchloridlösung hinzugefügt, daß ein Zweiphasensystem entsteht. Die organische Phase wird abgetrennt und gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung der Lösungsmittel im Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 18.8 g (68%) Isopropylester **3h** mit Sdp.  $87^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-2}$  Torr. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 200 (Endabsorption), 210, sh (3.83), 243 nm (3.84). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.65 (s, 1H, OH), 3.17 (d,  $J$  = 5.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.18 (m, 1H,  $\text{CHOH}$ ), 5.18 (m, 1H,  $\text{CO}_2\text{CH}$ ), 6.65 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 1H, 4-H), 7.28 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 1H, 5-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 212 (2%,  $\text{M}^+$ ), 168 (25), 126 (100), 125 (11), 108 (34), 81 (12,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$ ), 52 (10).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 61.96 H 7.48

2. *6,7-Dihydro-6-methyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (2)*: 20.0 g (94.3 mmol) Isopropylester **3h** und 350 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden in 400 ml trockenem Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man zunächst ca. 200 ml Lösungsmittel ab, dampft im Rotationsverdampfer ein und reinigt das dunkle Kristallisat durch Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser (3:1). Ausb. 9.2 g (64%) **2** mit Schmp. 104 °C. – IR (KBr): 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205 (Endabsorption), 211 (3.93), 243 nm (3.67). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.53 (d,  $J$  = 6 Hz,

CH<sub>3</sub>), 2.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.76 (m, 1H, CH), 6.72 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, 3-H), 7.38 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.47 (q, CH<sub>3</sub>), 29.73 (t, C-7), 74.87 (d, C-6), 107.92 (d, C-3), 111.52 (s, C-3a), 143.40 (d, C-2), 161.18 (s, C-7a), 162.48 (s, C-4). – MS (70 eV): *m/e* = 152 (19%, M<sup>+</sup>), 149 (14), 109 (20), 108 (100), 83 (14), 80 (61), 71 (12), 69 (14), 59 (14), 58 (44), 57 (28), 55 (24), 52 (28), 51 (20).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (152.2) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.32 H 5.40

3. 2-(2-Hydroxypropyl)-3-furancarbaldehyd (3i): Eine Suspension von 20.0 g (131 mmol) 2 in 1.2 l Toluol, das über Lithiumaluminiumhydrid destilliert wurde, wird unter Stickstoff im Kryomaten auf –70 °C gekühlt und tropfenweise mit 160 ml (ca. 245 mmol) einer 25proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 15 min gerührt und dann bei –70 °C tropfenweise mit 25 ml Methanol versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. gibt man 100 ml Wasser und 200 ml Dichlormethan hinzu und rührt 30–40 min kräftig, bis eine helle Suspension entsteht. Die Lösung wird vom Niederschlag abgesaugt, der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und die organischen Phasen getrennt eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit trockenem Ether aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Anschließend Säulenfiltration über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) ergibt 13.8 g (68%) 3i als farblose Flüssigkeit. Die Feinvakuum-Destillation des nicht chromatographierten Rohprodukts ergibt nur 6.84 g (34%) 3i mit Sdp. 96–97 °C/3 · 10<sup>–2</sup> Torr, da hierbei offenbar ein großer Teil polymerisiert. – IR (Film): 3410 (OH), 1670 cm<sup>–1</sup> (C=O). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 202 (4.21), 217, sh (3.90), 263 nm (3.80). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (d, *J* = 6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 1H, OH), 3.08 (d, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.20 (sext, *J* = 6 Hz, CH(OH)R), 6.71 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 4-H), 7.35 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 5-H), 9.92 (s, 1H, CHO). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 1.17 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.80 (m) und 3.08 (d, *J* = 6.4 Hz) (2H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (m, 1H, CH(OR)CH<sub>3</sub>), 5.38 und 9.92 (s, 1H, CHO und Lactol-CH), 6.35 und 6.70 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 4-H), 7.32 und 7.47 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 5-H); die Höhen der Integralstufen ergeben ein Verhältnis von 57% δ-Hydroxyaldehyd zu 43% Lactol. – MS (70 eV): *m/e* = 154 (<1%, M<sup>+</sup>), 153 (1), 137 (49, M – OH), 110 (100), 109 (76), 81 (24), 55 (10), 53 (45), 52 (16), 51 (24).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 61.72 H 6.38

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Ausb. 86% mit Schmp. 171 °C. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 223 (4.44), 255 (4.33), 292, sh (4.16), 385 nm (4.66).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (334.3) Ber. C 50.30 H 4.22 N 16.76 Gef. C 50.23 H 4.10 N 16.68

### C. Synthese 2,3-anellierter Furane

1. 2-Hydroxymethyl-6-methyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (1, CH<sub>2</sub>OH statt H an C-2): Eine Suspension von 1.00 g (5.61 mmol) 6-Methyl-4-oxo-4H-furo[3,2-c]pyran-2-carbaldehyd (1, CHO statt H an C-2)<sup>5)</sup> in 250 ml Ethylacetat wird nach Zusatz von 0.10 g 10proz. Palladium/Kohle und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure unter Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (ca. 1 h) wird die entstandene Lösung filtriert, weitgehend eingengt, mit Dichlormethan versetzt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 650 mg (64%) mit Schmp. 149–151 °C. – IR (KBr): 3500 bis 3250 (OH), 1730 cm<sup>–1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.98 (s, 1H, OH), 4.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.39 (s, 1H, 7-H), 6.70 (s, 1H, 3-H). – MS (70 eV): *m/e* = 180 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (180.2) Ber. C 60.00 H 4.48 Gef. C 60.09 H 4.60

2. 2,6-Dimethyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (1, CH<sub>3</sub> statt H an C-2): 2.00 g (11.1 mmol) 6-Methyl-4-oxo-4H-furo[3,2-c]pyran-2-carbaldehyd<sup>5)</sup> in 150 ml Ethylacetat werden nach Zusatz von 0.40 g 10proz. Palladium/Kohle und 0.40 g *p*-Toluolsulfonsäure bei Normaldruck hydriert. Das

Edukt löst sich dabei langsam unter Wasserstoffaufnahme. Nach 4 bis 5 d ist die Hydrierung beendet. Die Lösung wird filtriert, weitgehend eingengt, mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und dann i. Vak. eingedampft. Ausb. 790 mg (43%) mit Schmp. 88 °C (aus Ether/Methanol). – IR (KBr): 1745  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.31$  (s, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 6.34 (m, 1H, 7-H), 6.41 (m, 1H, 3-H). – MS (70 eV):  $m/e = 164$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$  (164.2) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef. C 65.72 H 4.89

3. 6-Methyl-4-(2-oxopropoxy)-2H-pyran-2-on: 50.0 g (397 mmol) 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on<sup>5,6</sup> werden in einer Lösung von 31.7 g (792 mmol) Natriumhydroxid in 650 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man 650 ml Dichlormethan, 67.2 g (198 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 64 ml (796 mmol) Chloraceton und rührt das Zweiphasensystem mindestens 3 d bei Raumtemp. Nach Abtrennung der organischen Phase schüttelt man mit Dichlormethan aus, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand kristallisiert mit wenig Methanol. Ausb. 14.4 g (20%) mit Schmp. 128 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.22$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.29 (d,  $J \approx 1.4$  Hz, 1H, 3-H), 5.91 (m, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.82$  (q, 6- $\text{CH}_3$ ), 26.35 (q,  $\text{COCH}_3$ ), 72.37 (t,  $\text{CH}_2$ ), 88.45 (d, C-3), 100.15 (d, C-5), 162.74 (s, C-6), 164.42 (s, C-2), 169.59 (s, C-4), 201.34 (s, C=O). – MS (70 eV):  $m/e = 182$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  (182.2) Ber. C 59.34 H 5.53 Gef. C 59.41 H 5.50

4. 3,6-Dimethyl-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (1,  $\text{CH}_3$  statt H an C-3): 14.0 g (76.6 mmol) des unter 3. beschriebenen  $\alpha$ -Pyrons in 1.4 l trockenem Toluol werden mit 5.0 g *p*-Toluolsulfonsäure 10 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Man schüttelt die dunkle Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung aus, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Toluol i. Vak. Nach dem Filtrieren des Rückstandes über Kieselgel mit Ether und Umkristallisieren aus Ether/Methanol erhält man 3.30 g (26%) des Dimethyl-Derivates mit Schmp. 129–130 °C. – IR (KBr): 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.30$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.35 (s, 1H, 7-H), 7.29 (m, 1H, 2-H). – MS (70 eV):  $m/e = 164$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$  (164.2) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef. C 65.77 H 4.95

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarbeit und Dissertation *H. Glombik*, Univ. Kiel, 1981 und 1983.

<sup>2)</sup> Übersichten: *A. P. Dunlop* und *F. N. Peters*, *The Furans*, Reinhold, New York 1953; *P. Boss-hard* und *C. H. Eugster*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **7**, 377 (1966); *M. V. Sargent* und *T. M. Cresp* in *Comprehensive Organic Chemistry* (Barton-Ollis), Bd. 4, S. 693, Pergamon Press, Oxford 1979; *W. Kreiser*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **29**, 118 (1981); *F. M. Dean*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **30**, 168 (1982); **31**, 238 (1982).

<sup>3)</sup> Ausgewählte Beispiele: *D. M. Burness*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 4, S. 649, John Wiley, New York 1963; *I. F. Bel'skii* und *N. I. Shuikin*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1963**, 723 [*Chem. Abstr.* **59**, 7458b (1963)]; *G. Büchi*, *E. Sz. Kovats*, *P. Enggist* und *G. Uhde*, *J. Org. Chem.* **33**, 1227 (1968); *M.-C. Zaluski*, *M. Robba* und *M. Bonhomme*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1838; *Y. Gopichand*, *R. S. Prasad* und *K. K. Chakravarti*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5177; *S. Kumazawa*, *K. Nishihara*, *T. Kato*, *Y. Kitahara*, *H. Komae* und *N. Hayashi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1530 (1974); *N. D. Ly* und *M. Schlosser*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2085 (1977); *D. R. Gedge* und *G. Pattenden*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4443; *H. Kotake*, *K. Inomata*, *H. Kinoshita*, *S. Aoyama* und *Y. Sakamoto*, *Heterocycles* **10**, 105 (1978); *H.-D. Scharf* und *E. Wolters*, *Chem. Ber.* **111**, 639 (1978); *N. Fukamiya* und *S. Yasuda*, *Chem. Ind. (London)* **1979**, 126; *M. Stähle* und *M. Schlosser*, *Angew. Chem.* **91**, 938 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 875 (1979); *H. Nishiyama*, *M. Sasaki* und *K. Itoh*, *Chem. Lett.* **1981**, 1363; *H. König*, *F. Graf* und *V. Weberndörfer*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 668; *Y. Fujiwara*, *O. Maruyama*, *M. Yoshidomi* und *H. Tanijuchi*, *J. Org. Chem.* **46**, 851 (1981); *D. W. Knight* und *D. C. Rustidge*, *J. Chem. Soc., Perkin 1* **1981**, 679; *T. Mandai*, *S. Hashio*, *J. Goto* und *M. Kawada*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2187 (1981); *R. Antonioletti*, *J. D'Auria*, *G. Piancatelli* und



- A. Scettri, J. Chem. Soc., Perkin 1 **1981**, 2398; S. M. Nolan und T. Cohen, J. Org. Chem. **46**, 2373 (1981); F. Camus, B. Hasiak, M. Martin und D. Couturier, Synth. Commun. **12**, 647 (1982); R. Okazaki, Y. Negishi und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1055; P. Gariboldi, G. Jommi und M. Sisti, J. Org. Chem. **47**, 1961 (1982); A. G. Schultz und L. A. Motyka, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5800 (1982).
- 4) W. Tochtermann und M. Heuer, Chem. Ber. **115**, 2125 (1982), und dort zitierte Literatur.
- 5) E. Bisagni, A. Civier und J.-P. Marquet, J. Heterocycl. Chem. **12**, 461 (1975).
- 6) C. S. Wang, J. Heterocycl. Chem. **7**, 389 (1970).
- 7) Übersicht: E. Winterfeldt, Synthesis **1975**, 617.
- 8) B. M. Trost, K. Hiroi und N. Holy, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5873 (1975).
- 9) **3b** wird zwar in Chem. Abstr., 8<sup>th</sup> Coll. Ind. 66–75, 2001 F (1967–1971) erwähnt; in der angegebenen Originalliteratur<sup>10)</sup> wird jedoch nur über das isomere 1-(4-Methyl-2-furyl)-2-propanon berichtet.
- 10) H. Bornowski, Tetrahedron **27**, 4101 (1971).
- 11) Übersicht: G. Ohloff, Fortschr. Chem. Forsch. **12**, 185 (1969); Firmenich + Cie (Erf. M. Winter, F. Gautschi, I. Flament, M. Stoll und I. M. Goldman) US-Pat. 3924015 (2. Dez. 1975) [Chem. Abstr. **84**, P164364g (1976)]; Firmenich + Cie (Erf. M. Winter, F. Gautschi, I. Flament und M. Stoll) US-Pat. 3931245 und US-Pat. 3931246 (6. Jan. 1976) [Chem. Abstr. **84**, P180019d, P180020x (1976)].
- 12) O. P. Vig, A. K. Vig, V. K. Handa und S. D. Sharma, J. Indian Chem. Soc. **51**, 900 (1974), über weitere Rosenfuran-Synthesen s. Lit.<sup>3)</sup>.
- 13) A. Maercker, Org. React. **14**, 270 (1965); R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **1970**, 211.
- 14) E. Pretsch, I. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Strukturaufklärung organischer Verbindungen, S. H215, Springer, Berlin 1976.
- 15) R. L. Snowden, Tetrahedron Lett. **22**, 101 (1981).
- 16) T. M. Cresp und F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. **99**, 194 (1977).
- 17) G. Piancatelli, A. Scettri und M. D'Auria, Tetrahedron **36**, 661 (1980). Zur Bildung eines dimeren Nebenproduktes bei der **3a**-Oxidation s. Lit.<sup>1)</sup>.
- 18) Die selektive Hydrierung der C=C-Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurederivaten ist bekannt: S. B. Kadin, J. Org. Chem. **31**, 620 (1966), und dort zitierte Literatur.
- 19) J. Lehmann, Chemie der Kohlenhydrate, S. 7, Thieme, Stuttgart 1976.
- 20) T. D. Cyr und G. A. Poulton, Can J. Chem. **56**, 1796 (1978).
- 21) H. Hikino und C. Konno, Heterocycles **4**, 817 (1976).
- 22) Handelsprodukt der Fa. EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.

[37/83]