

2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane, 2<sup>1)</sup>

## Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden. – Kristall- und Molekülstruktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran

Rolf W. Saalfrank<sup>a</sup>, Thomas Lutz<sup>a</sup>, Bernd Hörner<sup>a</sup>, Jürgen Gündel<sup>a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, W-8520 ErlangenMax-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 8. März 1991

**Key Words:** 2,3-Dihydrofuran-2,3-diones / Alkylidenebutenolides

### 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurans, 2<sup>1)</sup>. – Versatile Synthesis of 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurans and Alkylidenebutenolides. – Crystal and Molecular Structure of 5-(4-Chlorophenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran

Reaction of the 1,3-dicarbonyl compounds **5a–f**, containing at least one  $\alpha$ -hydrogen atom in  $R^1$  and/or  $R^2$ , with oxalyl halides **2** in the presence of magnesium chloride yields regio- and on the whole stereospecifically the previously unknown (Z)-alkylidenebutenolides **7a–f**. Similarly, the 4-alkoxycarbonyl-5-aryl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofurans **6g–p** are obtained (X-ray structure of **6i**) starting from 3-aryl-3-oxo-propanoates **5g–p**. Correspondingly, malondiamides **8a, b, e, f** react with oxalyl chloride (**2a**) to give the 2,3-dioxo-2,3-dihydrofurans **9a, b** and **11a, b**. Having mono(alkyl/aryl)amino substituents in position 5, compounds **11a, b** spontaneously tautomerize to give imino enols **12a, b**. Hydrochlorides **10a, b** are formed on treatment of malondiamides **8c, d** with oxalyl chloride (**2a**). In

the case of the  $\beta$ -oxocarboxamides **13/14** the substituents at the amide nitrogen atom control the regiochemistry. Starting from **13** ( $R^2 = \text{Ph}$ ) and oxalyl chloride (**2a**), 4-acetyl-5-diphenylamino-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**15**) is formed regioselectively, whereas under the same conditions **13/14** ( $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ ) afford 4-dibenzylcarbamoyl-5-methyl/phenyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofurans **16/17**. Furanone **16** spontaneously enolizes to give 4-dibenzylcarbamoyl-3-hydroxy-5-methylene-2(5H)-furanone (**18**). Similarly, the *N*-monosubstituted  $\beta$ -oxocarboxamides **19a, b** readily react regioselectively with oxalyl chloride (**2a**) to give via the 2,3-dioxo-2,3-dihydrofurans **20a, b** the imino enols **21a, b**.

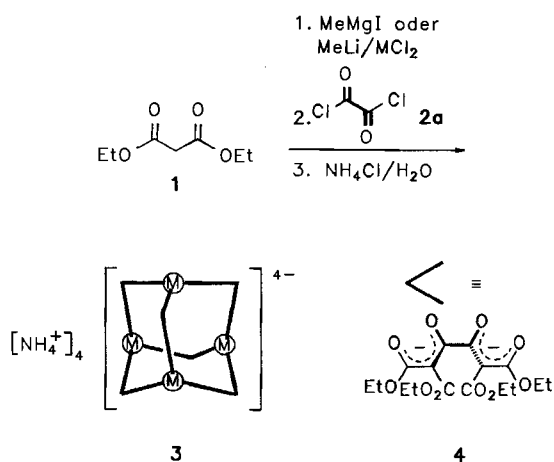
Bei der Umsetzung von Malonsäure-diethylester (**1**) mit Methylmagnesiumiodid oder dem System Methylolithium/Metallchlorid und Oxalylchlorid (**2a**) bei  $-78^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran und anschließendem Aufarbeiten mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung erhielten wir tetranukleare Metallchelatkomplexe **3**<sup>2)</sup>. Schlüsselschritt dieser Reaktion ist die Verknüpfung von zwei Malonester-Monoanionen mit Oxalylchlorid (**2a**) zu 2,3-Dihydroxy-1,3-buta-

dien-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetraethylester, dessen anschließende zweifache Deprotonierung den doppelt zweizähligen Brückenliganden **4** liefert.

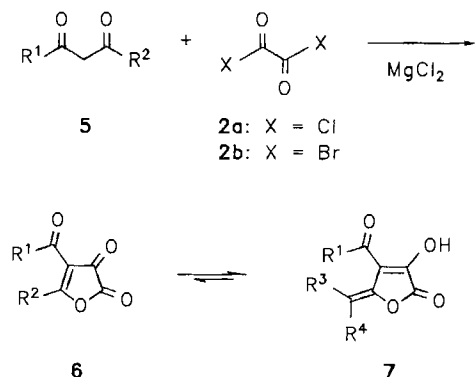
Im Gegensatz dazu entstehen unter den oben genannten Bedingungen aus 1,3-Diketonen **5** ( $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) durch *spontane Selbstorganisation* keine adamantanoiden Chelatkomplexe vom Typ **3**.

Bekanntlich reagiert 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (**5**,  $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ ) mit **2a** glatt zu 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran (**6**,  $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ )<sup>3)</sup>. Ziegler et al.<sup>3)</sup> berichten allerdings, daß ihre Versuche, aus Acetylaceton (**5**,  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ), Benzoylaceton (**5**,  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ) etc. mit **2a** analog gebaute 2,3-Furandione **6** herzustellen, erfolglos waren.

Wie wir bereits früher zeigen konnten<sup>1)</sup>, gelingt es jedoch, in Gegenwart katalytischer Mengen an Magnesiumchlorid<sup>4)</sup> aus 1,3-Diketonen **5** ( $R^1/R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) und **2a** regio-spezifisch ( $R^1 \neq R^2$ ) 4-Acyl-5-alkyl/aryl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofurane **6** darzustellen, die gegebenenfalls stereospezifisch zu den entsprechenden (Z)-Enolen **7** ( $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{Alkyl}$ ) tautomerisieren. Die Gleichgewichtslage  $\mathbf{6} \rightleftharpoons \mathbf{7}$  ist lösungsmittel-, temperatur- und substituentenabhängig. Im Falle der Magnesiumchlorid-induzierten Umsetzung von 1,3-Di-



ketonen **5** ( $R^1/R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) mit Oxalylchlorid (**2a**) ist offensichtlich ein *intramolekularer Ringschluß* gegenüber einer *intermolekularen Kupplung*, wie sie bei Malonsäure-diethylester (**1**) beobachtet wurde, favorisiert<sup>1,2)</sup>.



5,6,7	a	b	c	d	e	f
R <sup>1</sup>	Et	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	CMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub>	OMe
R <sup>2</sup>	Et	CHMe <sub>2</sub>	Et	Et	Et	CH <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub>
R <sup>3</sup>	H	Me	H	H	H	H
R <sup>4</sup>	Me	Me	Me	Me	Me	CHMe <sub>2</sub>

5,6	g	h	i	j	k
R <sup>1</sup>	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R <sup>2</sup>					

5,6	l	m	n	o	p
R <sup>1</sup>	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R <sup>2</sup>					

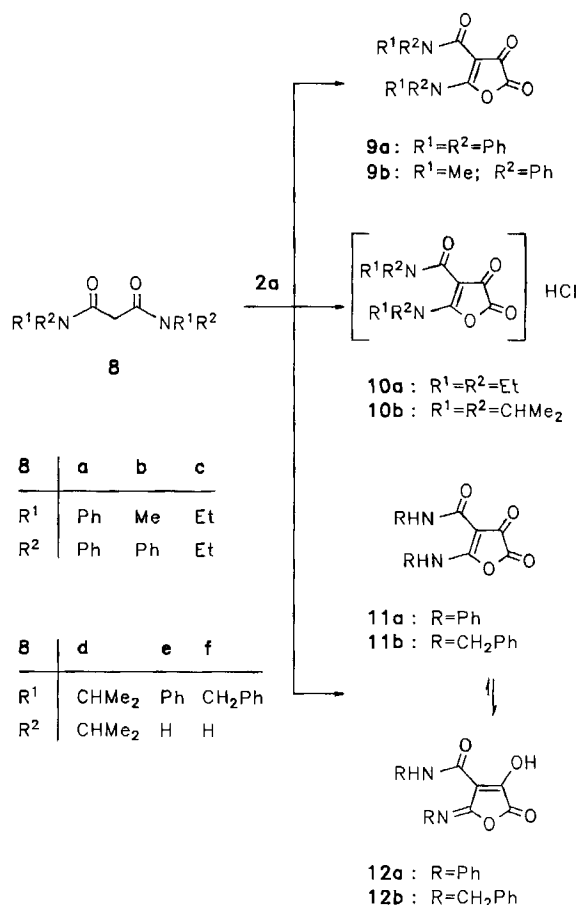
Zu dieser Thematik haben wir nunmehr weitere Untersuchungen durchgeführt. Ausgehend von **5a–e** und Oxalylhalogenid (**2**) erhielten wir durch Aktivierung mit Magnesiumchlorid zusätzlich eine Reihe neuer 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **6a–e**. Aufgrund der spektroskopischen Befunde (Exp. Teil) verläuft bei **5c–e** die intramolekulare Cyclisierung streng regiospezifisch. Die sich anschließende Tautomerisierung erfolgt in der Regel stereospezifisch. Das Tautomeriegleichgewicht **6a,c–e**  $\rightleftharpoons$  **7a,c–e** liegt in Chloroform praktisch ausschließlich auf der Seite der (*Z*)-Isomere **7a,c–e** ( $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{Alkyl}$ ). Nur im Falle von **7a,d** entstehen neben den (*Z*)-Isomeren **7a,d** auch die entsprechenden (*E*)-Isomere **7a,d** zu ca. 1 bzw. 13%. Ausgehend von 5-Methyl-3-oxohexansäure-ethylester (**5f**) und Oxalylchlorid (**2a**) erhielten wir in Gegenwart von Magnesiumchlorid ebenfalls regio- und stereospezifisch das (*Z*)-Alkylidenbutenolid **7f**. Die für die Alkylidenbutenolide **7a,c–f** vorgeschlagene (*Z*)-Konfiguration wird durch die aus einem NOE-Differenzspektrum (Deuteriochloroform, 400 MHz) von (*Z*)-3-Hydroxy-4-methoxycarbonyl-5-(2-methylpropyliden)-

2(*5H*)-furanon (**7f**) gewonnenen Kenntnisse gestützt. Sättigung des Dubletts bei  $\delta = 5.63$  ( $=\text{CH}$ ) von **7f** resultiert in einem positiven NOE bei  $\delta = 4.00$  ( $\text{OCH}_3$ ).

Setzt man anstelle der 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen **5a–f** 3-Aryl-3-oxopropansäureester **5g–p** mit Oxalylchlorid (**2a**) und Magnesiumchlorid um, dann entstehen regiospezifisch die entsprechenden 4-Alkoxy-carbonyl-5-aryl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofurane **6g–p**.

Bisher haben wir keine schlüssige Erklärung dafür, weshalb bei der Reaktion von Malonsäure-diethylester (**1**) mit Oxalylchlorid (**2a**) vierkernige Chelatkomplexe **3** entstehen, während die 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen **5** ( $R^1 = \text{Alkyl, OR}$ ;  $R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) mit **2** ausnahmslos die entsprechenden 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **6** bilden.

Um über mehr experimentelles Material zu verfügen, haben wir daher zunächst Malonsäurediamide **8** mit Oxalylchlorid (**2a**) umgesetzt. Anstelle der erwarteten vierkernigen Chelatkomplexe<sup>2)</sup> vom Typ **3** erhielten wir 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **9** und **11**. Die in 5-Position Mono(alkyl/aryl)-amino-substituierten 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **11** liegen praktisch vollkommen in Form der entsprechenden Imino-enole **12** vor.



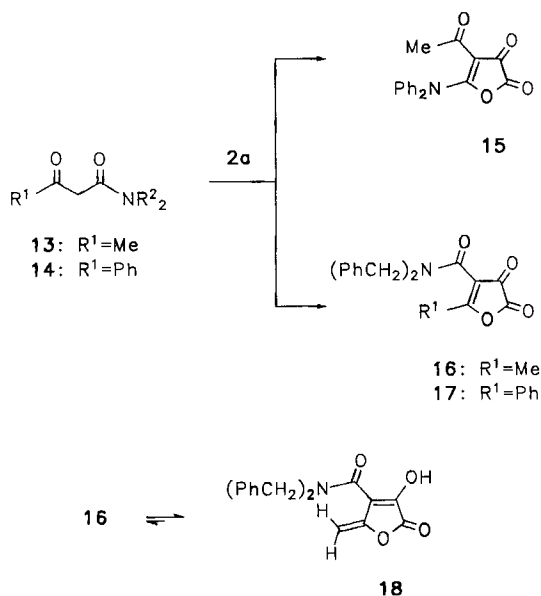
<b>8</b>	a	b	c
R <sup>1</sup>	Ph	Me	Et
R <sup>2</sup>	Ph	Ph	Et

<b>8</b>	d	e	f
R <sup>1</sup>	CHMe <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> Ph
R <sup>2</sup>	CHMe <sub>2</sub>	H	H

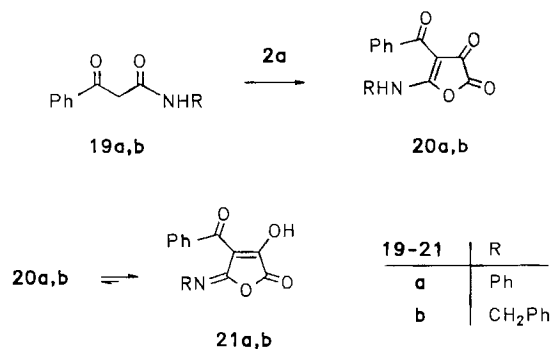
Im Falle der Umsetzung von **8c,d** mit Oxalylchlorid (**2a**) handelt es sich um einen Sonderfall. Bei diesen beiden Beispielen binden die primär entstehenden 2,3-Furandione aufgrund einer stark basischen Amin-Funktion [ $\text{NET}_2/\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ ] in 5-Stellung den während der Reaktion auftretenden

Chlorwasserstoff, und man isoliert unter diesen Voraussetzungen die entsprechenden Hydrochloride **10a, b**. (Von **10b** liegt eine Röntgenstruktur vor, die in anderem Zusammenhang ausführlich diskutiert werden wird.)

Im Falle der  $\beta$ -Oxosäureamide **13/14** ist bemerkenswert, daß bei deren Umsetzung mit Oxalylchlorid (**2a**) die Substituenten am Amid-Stickstoff-Atom über die Regiochemie der entstehenden 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **15** bzw. **16/17** entscheiden. Ausgehend von **13** ( $R^2 = \text{Ph}$ ) entsteht regiospezifisch 4-Acetyl-5-diphenylamino-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**15**), während die  $\beta$ -Oxosäureamide **13/14** ( $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ ), unter sonst gleichen Bedingungen (wiederum regiospezifisch) 4-Dibenzylcarbamoyl-5-methyl/phenyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran **16/17** bilden. Das Furanon **16** enolisiert spontan zu 4-Dibenzylcarbamoyl-3-hydroxy-5-methylen-2(5*H*)-furanon (**18**). Aufgrund der Tatsache, daß im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17** selbst über  $100^\circ\text{C}$  für die  $\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ -Gruppe noch zwei getrennte, scharfe Signale auftreten, handelt es sich bei dieser Verbindung um ein Amid, wodurch eine Enamin-Struktur vom Typ **15** ausgeschlossen wird.

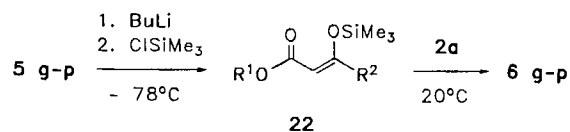


Auch die Mono(alkyl/aryl)amino-substituierten  $\beta$ -Oxosäureamide **19** reagieren glatt und regiospezifisch mit Oxalylchlorid (**2a**). In diesem Fall enolisieren aber die intermediär auftretenden 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **20** spontan zu den Imino-enolen **21**.



Es fällt auf, daß nur die Umsetzungen der 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen **5** mit Oxalylhalogeniden **2** durch Magnesiumchlorid aktiviert werden müssen, während die Malon säurediamide **8** sowie die  $\beta$ -Oxosäureamide **13/14** bzw. **19** auch ohne Magnesiumchlorid die Produkte **9-12**, **15-18** bzw. **20, 21** bilden.

Gegenüber diesem bequemen Verfahren zur Darstellung von **6g-p** aus **5g-p** und **2a** ist die Variante über die Silylenolether **22** nicht konkurrenzfähig.



Das neue, einfache Verfahren stellt eine erhebliche Erweiterung der Synthesemöglichkeiten von 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofuranen<sup>3,5)</sup> dar.

### Kristall- und Molekülstruktur von **6i**

Die Konstitution der 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **6g-p** geht nicht eindeutig aus den IR- und NMR-Spektren hervor. Die erhaltenen Daten wären auch mit den Strukturisomeren vereinbar, die durch Austausch von  $R^1$  gegen  $R^2$  entstehen. Deshalb haben wir von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**6i**) eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Einzelheiten der Strukturbestimmung sind Abb. 1 sowie dem Exp. Teil zu entnehmen<sup>6)</sup>.

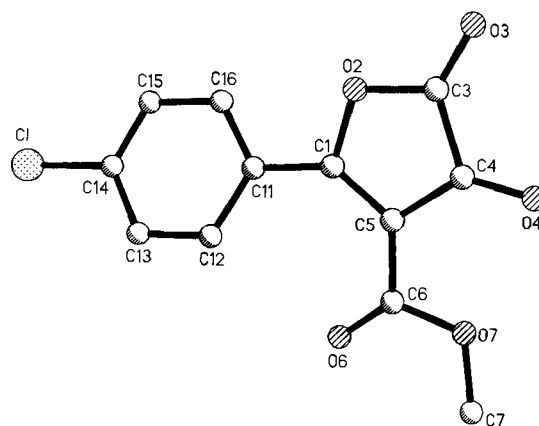


Abb. 1. Struktur von **6i** mit der Benennung der Atome analog Tab. 2 (Sauerstoff-Atome schraffiert, Chlor-Atom punktiert); ausgewählte Bindungsabstände [pm]: C(1)–C(5) 136.8(6), O(2)–C(3) 139.5(5), C(3)–C(4) 152.4(6), C(4)–C(5) 146.0(5), C(1)–O(2) 139.8(5), C(3)–O(3) 118.2(5), C(4)–O(4) 121.5(5); ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: O(2)–C(1)–C(5) 112.7(3), O(2)–C(3)–O(3) 121.7(4), C(3)–C(4)–C(5) 105.3(4), C(1)–C(5)–C(4) 107.0(3), C(1)–O(2)–C(3) 108.7(3), O(2)–C(3)–C(4) 106.3(3), C(3)–C(4)–O(4) 121.5(4)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop MS Fa. Bock, Frankfurt/Main). – IR: IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). –  $^1\text{H-NMR}$ : JNM-PX-60, C-60, JNM-PS-100 sowie JNM-

GX-400-FT (TMS int.) (Fa. Jeol). —  $^{13}\text{C}$ -NMR: JNM-GC-400-FT (100.5 MHz, TMS int.) (Fa. Jeol); Protonen-breitbandenkoppelt, die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Spektren. — MS: Varian-MAT CH-48; Direkteinlaß, 70 eV. — Die Elementaranalysen führte Frau R. Schmidt mit einem CHN-Mikroautomat der Firma Heraeus aus.

A) 4-Alkoxy-carbonyl-5-aryl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran **6**. — Allgemeine Arbeitsweise. — Variante 1: Unter Stickstoff tropft man zu einer Lösung von 30 mmol **5g-p** in 50 ml THF bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung aus 18.5 ml (30 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 N in *n*-Hexan) in 15 ml THF, rührt 1 h, gibt bei  $-78^\circ\text{C}$  5.08 ml (40 mmol) Chlortrimethylsilan zu, rührt 30 min, erwärmt innerhalb 16 h auf  $20^\circ\text{C}$ , tropft eine Lösung von 2.62 ml (30 mmol) **2a** in 20 ml THF zu, rührt 3 h, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Rückstand mit 100 ml Diethylether auf. Man filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und reinigt den Rückstand durch Kristallisation (weitere Einzelheiten siehe konkrete Beispiele).

Variante 2: Zu einer Lösung von 15 mmol **5g-p** in 50 ml Diethylether gibt man 1.00 g (10.5 mmol) Magnesiumchlorid, tropft eine Lösung von 1.31 ml (15 mmol) **2a** in 10 ml Diethylether zu, rührt 2 h bei  $20^\circ\text{C}$ , filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und reinigt den Rückstand durch Kristallisation (weitere Einzelheiten siehe konkrete Beispiele).

4-Methoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**6g**): Ausb. 2.61 g (75%), hellgelbe Nadeln, Schmp.  $90^\circ\text{C}$  [aus Diethylether/*n*-Hexan/Chloroform (3:2:1)]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1825\text{ cm}^{-1}$ , 1720, 1670 (C=O); 1585 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.89$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.57, 7.74 (t,  $J = 7$  Hz, 3H, Phenyl-H); 8.12 (d,  $J = 7$  Hz, 2H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.67$  ( $\text{OCH}_3$ ); 109.48, 152.26 (=C); 125.62, 128.93, 130.46, 136.09 (Phenyl-C); 161.21, 174.58, 180.37 (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 232 (10) [ $\text{M}^+$ ], 204 (45) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5$  (232.1) Ber. C 62.04 H 3.45 Gef. C 61.99 H 3.50

4-Methoxycarbonyl-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**6h**): Ausb. 3.18 g (81%), gelbe Kristallplättchen, Schmp.  $115^\circ\text{C}$  [aus Diethylether/*n*-Hexan (4:1)]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1840\text{ cm}^{-1}$ , 1740, 1695 (C=O); 1605 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.91$ , 3.96 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.05, 8.28 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.45$ , 55.90 ( $\text{OCH}_3$ ); 107.69, 114.75, 117.60, 133.88, 153.17, 161.87 (=C, Phenyl-C); 166.65, 174.13, 179.23 (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 262 (6) [ $\text{M}^+$ ], 234 (29) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$  (262.2) Ber. C 59.50 H 3.84 Gef. C 59.40 H 3.95

5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**6i**): Ausb. 3.23 g (81%), gelbe Prismen, Schmp.  $105^\circ\text{C}$  [aus Diethylether/Chloroform (3:1)]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1770\text{ cm}^{-1}$ , 1730, 1680 (C=O); 1590 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.91$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.56, 8.14 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.77$  ( $\text{OCH}_3$ ); 109.56, 124.04, 129.43, 131.87, 142.91, 151.94 (=C, Phenyl-C); 161.05, 174.36, 179.25 (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 266 (4) [ $\text{M}^+$ ], 238 (17) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClO}_5$  (266.1) Ber. C 54.11 H 2.65 Gef. C 53.98 H 2.57

Kristallstrukturanalyse von **6i**: Von einem gelben, transparenten Kristall ( $0.3 \times 0.3 \times 0.1$  mm) wurden die Zellparameter auf der Basis von 22 Reflexen und die Intensitäten von 2883 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte mit einer Rechenanlage Micro VAX II und dem Programmsystem SHELXTL PLUS. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Quadrate führte bei an-

isotroper Beschreibung zu den angegebenen *R*-Werten. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, die Atomparameter in Tab. 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekül **6i** mit der Benennung der Atome.

Tab. 1. Kristallographische Daten von **6i**

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClO}_5$ ; Molmasse: 266.64. —  $a = 1121.5(2)$ ,  $b = 1075.5(2)$ ,  $c = 953.8(2)$  pm;  $\beta = 100.76(2)^\circ$ ;  $V = 1130.1(4) \cdot 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d(\text{ber.}) = 1.576$  g  $\cdot$  cm $^{-3}$ . — Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $P2_1/n$ . Diffraktometer: SIEMENS R3m/W. — Strahlung: Mo- $K_\alpha$ ; Monochromator; Graphit. — Meßmethode: Wyckoff-Scan; Meßbereich [ $2\theta$ ]:  $1.75 - 27.5^\circ$ . — Ausschnitt des reziproken Gitters:  $h = 0$  bis 14,  $k = 0$  bis 13,  $l = -12$  bis 12. — Anzahl der gemessenen Intensitäten: 2883; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 2613; Anzahl der Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ : 1479. — Linearer Absorptionskoeffizient:  $0.34\text{ mm}^{-1}$ . — Absorptionskorrektur:  $\Psi$ -Scan. — Verhältnis von Parametern/ $F$ : 9.07. —  $R = 0.072$ ;  $R_w = 0.052$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ .

Tab. 2. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^{-1}$ ) [pm $^2$ ] von **6i** ( $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$ )

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	2314(1)	6893(1)	91(1)	75(1)
C(1)	-810(4)	4150(4)	3463(4)	44(1)
O(2)	-164(2)	3135(3)	4135(3)	53(1)
C(3)	-896(4)	2510(4)	4936(4)	52(2)
O(3)	-553(3)	1613(3)	5610(3)	68(1)
C(4)	-2078(4)	3242(4)	4762(4)	50(2)
O(4)	-2877(3)	2956(3)	5403(3)	67(1)
C(5)	-1950(3)	4245(3)	3770(4)	43(1)
C(6)	-2928(4)	5108(4)	3165(4)	50(2)
O(6)	-2860(3)	5972(3)	2390(3)	76(1)
O(7)	-3950(3)	4807(3)	3596(3)	64(1)
C(7)	-5001(4)	5568(4)	3071(5)	70(2)
C(11)	-77(3)	4841(4)	2609(4)	44(1)
C(12)	-321(4)	6086(4)	2219(4)	54(2)
C(13)	413(4)	6713(4)	1444(4)	55(2)
C(14)	1389(4)	6108(4)	1066(4)	53(2)
C(15)	1654(4)	4890(4)	1441(4)	57(2)
C(16)	929(4)	4256(4)	2228(4)	56(2)

4-Methoxycarbonyl-5-(2-thienyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**6j**): Ausb. 2.43 g (68%), gelbe Kristallplättchen, Schmp.  $157^\circ\text{C}$  (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1830\text{ cm}^{-1}$ , 1720, 1680 (C=O); 1550 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, [ $\text{D}_6$ ]Aceton/[ $\text{D}_8$ ]THF):  $\delta = 3.86$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.42 (t,  $J = 4$  Hz, 1H, =CH); 8.33, 8.66 (d,  $J = 5$  Hz, 1H, =CH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz, [ $\text{D}_6$ ]Aceton/[ $\text{D}_8$ ]THF):  $\delta = 52.16$  ( $\text{OCH}_3$ ); 106.32, 129.88 (=C); 130.24, 140.00, 142.23 (=CH); 153.86, 162.77, 174.10 (C=O, =C—O, zwei Signale fallen zufällig zusammen). — MS:  $m/z$  (%) = 238 (20) [ $\text{M}^+$ ], 210 (20) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ].

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$  (238.2) Ber. C 50.37 H 2.51 Gef. C 50.44 H 2.56

4-Methoxycarbonyl-5-(2-methoxyphenyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**6k**): Ausb. 3.06 g (78%), gelbes Pulver, Schmp.  $128^\circ\text{C}$  (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1810\text{ cm}^{-1}$ , 1710, 1695 (C=O); 1580 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.80$ , 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.06, 7.74 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, Phenyl-H); 7.14, 7.69 (t, 7 Hz, 1H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.12$ , 55.55 ( $\text{OCH}_3$ ); 111.71, 112.52, 115.22, 120.88, 129.68, 137.08 (=C,

Phenyl-C); 152.88, 159.60, 160.98, 174.55, 177.18 (C=O, =C-O).  
– MS:  $m/z$  (%) = 262 (3) [M<sup>+</sup>], 234 (24) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (262.2) Ber. C 59.50 H 3.84 Gef. C 59.01 H 4.00

**4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (6l):** Ausb. 3.14 g (85%), gelbe Kristalle, Schmp. 112°C [aus Diethylether/*n*-Hexan (3:1)]. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1820 cm<sup>-1</sup>, 1725, 1670 (C=O); 1590 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.37 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.58, 7.74 (t,  $J$  = 8 Hz, 3H, Phenyl-H); 8.12 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.92 (CH<sub>3</sub>); 62.00 (CH<sub>2</sub>); 109.95 (=C); 125.71, 128.91, 130.33, 135.95 (Phenyl-C); 152.39, 160.69, 174.64, 179.68 (C=O, =C-O). – MS:  $m/z$  (%) = 246 (6) [M<sup>+</sup>], 218 (13) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (246.2) Ber. C 63.36 H 4.06 Gef. C 63.35 H 4.35

**4-Ethoxycarbonyl-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (6m):** Ausb. 3.23 g (78%), gelbe Kristalle, Schmp. 103°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1835 cm<sup>-1</sup>, 1725, 1700 (C=O); 1600 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.40 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.33 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.10, 8.33 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.00 (CH<sub>3</sub>); 55.89 (OCH<sub>3</sub>); 61.75 (OCH<sub>2</sub>); 108.12 (=C); 114.71, 117.67, 133.65 (Phenyl-C); 153.23, 161.38, 166.48, 174.17, 178.65 (C=O, =C-O). – MS:  $m/z$  (%) = 276 (7) [M<sup>+</sup>], 248 (30) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (276.2) Ber. C 60.83 H 4.34 Gef. C 60.50 H 4.40

**5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4-ethoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (6n):** Ausb. 3.90 g (85%), oranges Pulver, Schmp. 131°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1820 cm<sup>-1</sup>, 1715, 1700 (C=O); 1590 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.39 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.95, 3.99 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.39 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>); 7.03, 8.02 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H; Phenyl-H); 7.90 (s, 1H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.04 (CH<sub>3</sub>); 56.07, 56.39 (OCH<sub>3</sub>); 61.82 (OCH<sub>2</sub>); 108.38 (=C); 110.98, 112.70, 117.89, 126.91 (Phenyl-C); 149.03, 153.20, 156.50, 161.58, 174.16, 178.18 (C=O, =C-O). – MS:  $m/z$  (%) = 306 (4) [M<sup>+</sup>], 278 (42) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (306.2) Ber. C 58.78 H 4.57 Gef. C 58.48 H 4.83

**4-Ethoxycarbonyl-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (6o):** Ausb. 3.78 g (75%), rote Kristalle, Schmp. 117°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1825 cm<sup>-1</sup>, 1720, 1705 (C=O); 1570 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.39 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.93 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 4.05 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.39 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>); 7.64 (s, 2H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.08 (CH<sub>3</sub>); 56.36, 61.29 (OCH<sub>3</sub>); 62.05 (OCH<sub>2</sub>); 108.54, 109.30, 119.85 (=C, Phenyl-C); 145.79, 152.83, 161.47, 174.40, 178.11 (C=O, =C-O, zwei Signale fallen zufällig zusammen). – MS:  $m/z$  (%) = 336 (5) [M<sup>+</sup>], 308 (38) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (336.2) Ber. C 57.11 H 4.76 Gef. C 57.33 H 5.00

**5-(4-Chlorphenyl)-4-ethoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (6p):** Ausb. 3.45 g (82%), dunkelgelbe Kristalle, Schmp. 58°C [aus Diethylether/CHCl<sub>3</sub> (3:1)]. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1790 cm<sup>-1</sup>, 1750, 1690 (C=O); 1585 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.37 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.38 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>); 7.56, 8.13 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.00 (CH<sub>3</sub>); 62.17 (OCH<sub>2</sub>); 109.98 (=C); 124.15, 129.43, 131.78, 142.80 (Phenyl-C); 152.05, 160.65, 174.46, 178.70 (C=O, =C-O). – MS:  $m/z$  (%) = 280 (7) [M<sup>+</sup>], 252 (15) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>5</sub> (280.2) Ber. C 55.67 H 3.21 Gef. C 55.38 H 3.50

**B) 4-Acyl-5-alkyliden-3-hydroxy-2(5H)-furanone 7.** – Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer Lösung von 50.0 mmol **5** in 50 ml

wasserfreiem Diethylether gibt man 1.2 g (12.5 mmol) Magnesiumchlorid und tropft unter heftigem Rühren innerhalb von 0.5 h eine Lösung von 4.4 ml (50.0 mmol) **2a** für **5a, b** bzw. 10.8 g (50.0 mmol) **2b** (für **5c–e**) in 25 ml trockenem *n*-Hexan zu. Nach 4 h Reaktionszeit bei 20°C fügt man 25 ml *n*-Hexan zu, filtriert, engt das Volumen der Lösung auf 30% ein, isoliert die ausgefallenen Kristalle und kristallisiert aus Chloroform um.

**(Z)-5-Ethyliden-3-hydroxy-4-propionyl-2(5H)-furanon (7a):** Ausb. 6.90 g (76%), Schmp. 117°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1735 cm<sup>-1</sup>, 1675, 1655 (C=O); 1635 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.19 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.96 (d,  $J$  = 8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.91 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.89 (q,  $J$  = 8 Hz, 1H, =CH); 10.05 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.01, 11.64 (CH<sub>3</sub>); 36.50 (CH<sub>2</sub>); 110.51 (=CH); 117.70, 143.39, 149.81 (=C); 164.31, 198.92 (C=O). – MS:  $m/z$  (%) = 182 (35) [M<sup>+</sup>], 154 (60) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (182.1) Ber. C 59.35 H 5.53 Gef. C 58.96 H 5.47

**(Z)-7a** enthält <1% **(E)-7a**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.04 (d,  $J$  = 8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.21 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.26 (q,  $J$  = 8 Hz, 1H, =CH); 10.05 (br. s, 1H, OH).

**3-Hydroxy-5-isopropyliden-4-(2-methylpropionyl)-2(5H)-furanon (7b):** Ausb. 7.60 g (72%), Schmp. 94°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1745 cm<sup>-1</sup>, 1680 (C=O); 1645 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.21 (d,  $J$  = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.29 (sept,  $J$  = 7 Hz, 1H, CH); 8.52 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.41 (2 CH<sub>3</sub>); 19.20, 19.96 (CH<sub>3</sub>); 41.45 (CH); 123.65, 123.83, 139.07, 142.27 (=C); 165.59, 203.28 (C=O). – MS:  $m/z$  (%) = 210 (26) [M<sup>+</sup>], 182 (41) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (210.2) Ber. C 62.86 H 6.72 Gef. C 62.51 H 6.79

**(Z)-5-Ethyliden-3-hydroxy-4-(2-methylpropionyl)-2(5H)-furanon (7c):** Ausb. 7.30 g (74%), Schmp. 115°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1740 cm<sup>-1</sup>, 1680, 1660 (C=O); 1635 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.20 (d,  $J$  = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.96 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.30 (sept,  $J$  = 7 Hz, 1H, CH); 5.96 (q,  $J$  = 7 Hz, 1H, =CH); 9.86 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.59 (CH<sub>3</sub>); 17.71 (2 CH<sub>3</sub>); 39.71 (CH); 111.05 (=CH); 116.95, 143.47, 148.48 (C=C); 164.78, 201.91 (C=O). – MS:  $m/z$  (%) = 196 (18) [M<sup>+</sup>], 168 (47) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (196.2) Ber. C 61.23 H 6.17 Gef. C 60.78 H 6.09

**(Z)-5-Ethyliden-3-hydroxy-4-pivaloyl-2(5H)-furanon (7d):** Ausb. 7.10 g (68%), Schmp. 132°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1770 cm<sup>-1</sup>, 1690, 1670 (C=O); 1650 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.23 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); 2.00 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.35 (q,  $J$  = 7 Hz, 1H, =CH); OH-Signal nicht auffindbar. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.14 (CH<sub>3</sub>); 25.80 (3 CH<sub>3</sub>); 45.46 (C<sub>q</sub>); 116.36 (=CH); 131.89, 139.16, 144.18 (=C); 160.06, 202.88 (C=O). – MS:  $m/z$  (%) = 210 (13) [M<sup>+</sup>], 182 (24) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (210.2) Ber. C 62.86 H 6.72 Gef. C 62.66 H 6.76

**(Z)-7d** enthält ca. 13% **(E)-7d**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.28 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); 1.92 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.38 (q,  $J$  = 7 Hz, 1H, =CH).

**(Z)-5-Ethyliden-3-hydroxy-4-(3-methylbutanoyl)-2(5H)-furanon (7e):** Ausb. 8.20 g (78%), Schmp. 113°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1740 cm<sup>-1</sup>, 1680, 1655 (C=O); 1640 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00 (d,  $J$  = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.96 (d,  $J$  = 8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.26 (m,  $J$  = 7 Hz, 1H, CH); 2.76 (d,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.93 (q,  $J$  = 8 Hz, 1H, =CH); 9.95 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.64 (CH<sub>3</sub>); 22.54 (2 CH<sub>3</sub>); 24.24

(CH); 51.66 (CH<sub>2</sub>); 110.80 (=CH); 117.91, 143.44, 149.21 (=C); 164.61, 197.97 (C=O). – MS: *m/z* (%) = 210 (33) [M<sup>+</sup>], 182 (45) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (210.2) Ber. C 62.86 H 6.72 Gef. C 62.49 H 6.71

(*Z*)-3-Hydroxy-4-methoxycarbonyl-5-(2-methylpropyliden)-2(5*H*)-furanon (**7f**): Zu einer Lösung von 15 mmol **5f** in 50 ml Diethylether gibt man 1.00 g (10.5 mmol) Magnesiumchlorid, tropft eine Lösung von 1.31 ml (15 mmol) **2a** in 10 ml Diethylether zu, rührt 2 h bei 20°C, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und reinigt den Rückstand durch Kristallisation aus Diethylether/*n*-Hexan (4:1). – Ausb. 2.70 g (85%), farblose Nadeln, Schmp. 87°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup> (OH); 1790, 1695 (C=O); 1635 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.09 (d, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 3.03 (m, 1H, CH); 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.63 (d, 1H, =CH); 9.09 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.63 (2 CH<sub>3</sub>); 28.85 (CH); 52.77 (OCH<sub>3</sub>); 111.87, 139.67, 151.49 (=C); 121.28 (=CH); 162.14, 164.58 (C=O). – MS: *m/z* (%) = 212 (32) [M<sup>+</sup>], 180 (32) [M<sup>+</sup> – MeOH].

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (212.1) Ber. C 56.60 H 5.66 Gef. C 56.48 H 5.70

C) 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane **9**, **15**, **17**, 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofuran-hydrochloride **10**, 3-Hydroxy-5-imino-2(5*H*)-furanone **12**, **21** und 3-Hydroxy-5-methyliden-2(5*H*)-furanon **18**. – Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer siedenden Lösung von 10 mmol **8** bzw. **13/14/19** in 100 ml wasserfreiem Diethylether tropft man unter Rühren 1.31 ml (15 mmol) **2a** in 20 ml wasserfreiem Diethylether, rührt 3 h unter Rückfluß, kühlt auf 0°C, filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht dieses mit eiskaltem Diethylether, dann mit *n*-Hexan. Abweichungen hiervon siehe konkrete Beispiele.

5-(*N,N*-Diphenylamino)-4-(*N,N*-diphenylcarbamoyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**9a**): 100 ml Dichlormethan, 0°C, 16 h bei 20°C. Das Produkt wird nach Einengen der Reaktionslösung auf 50 ml durch Überschichten mit Diethylether bei –18°C auskristallisiert. – Ausb. 4.00 g (87%), gelbe Nadeln, Schmp. 126°C (Zers.) (aus Chloroform). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1840 cm<sup>-1</sup>, 1710, 1655, 1600 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.57–7.43 (m, 20H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 99.39 (=C); 126.53, 127.38, 128.90, 129.72, 140.01, 141.83 (6 Signale für 16 Phenyl-C); 155.26, 160.41, 165.51, 170.25 (C=O, =C–O). – MS: *m/z* (%) = 460 (2) [M<sup>+</sup>], 432 (7) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (460.5) Ber. C 75.64 H 4.38 N 6.08  
Gef. C 75.26 H 4.53 N 6.13

5-(*N*-Methylanilino)-4-(*N*-methyl-*N*-phenylcarbamoyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**9b**): Ausb. 2.96 g (88%), gelbe Kristalle, Schmp. 116°C (Zers.) (aus Aceton). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1860 cm<sup>-1</sup>, 1840, 1650, 1620 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –57°C, 4 Rotamere):  $\delta$  = 2.26, 2.84, 3.26, 3.38, 3.48, 3.61, 3.72, 3.79 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 6.78–7.70 (m, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, 2 Rotamere):  $\delta$  = 37.05, 38.70, 40.95, 41.40 (NCH<sub>3</sub>); 95.81, 97.55 (=C); 124.95–142.90 (Phenyl-C); 155.64, 156.27, 160.61, 161.01, 167.41, 168.13, 169.30 (C=O, =C–O, 2 Signale fallen zufällig zusammen). – MS: *m/z* (%) = 336 (4) [M<sup>+</sup>], 308 (10) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (336.3) Ber. C 67.85 H 4.80 N 8.33  
Gef. C 67.73 H 4.61 N 8.32

5-(*N,N*-Diethylamino)-4-(*N,N*-diethylcarbamoyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran-hydrochlorid (**10a**): Ausb. 2.6 g (85%), farblose Kristalle, Schmp. 74°C (aus Chloroform). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1840 cm<sup>-1</sup>, 1700, 1600 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.32, 1.49 (2 t, eng beieinander liegend, *J* = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 3.60 (q, *J* = 7 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>); 3.90, 4.47 (q, *J* = 7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>); 14.91 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.28,

11.61, 12.70, 12.79 (CH<sub>3</sub>); 42.01, 44.93, 45.14, 45.70 (NCH<sub>2</sub>); 88.55 (=C); 154.94, 163.41, 165.51, 165.89 (C=O, =C–O). – MS: *m/z* (%) = 268 (3) [M<sup>+</sup> – HCl], 240 (3) [M<sup>+</sup> – HCl – CO].

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (304.8) Ber. C 51.21 H 6.94 N 9.19  
Gef. C 51.89 H 6.86 N 9.09

5-(*N,N*-Diisopropylamino)-4-(*N,N*-diisopropylcarbamoyl)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran-hydrochlorid (**10b**): Ausb. 3.64 g (93%), farblose Nadeln, Schmp. 129°C (aus Chloroform, mit *n*-Hexan überschichtet). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1850 cm<sup>-1</sup>, 1750, 1710, 1610 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.22–1.68 (8 Diastereomere, teilweise zusammenfallende d, *J* = 7 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>); 3.73, 3.80, 3.89, 4.31 (sept, *J* = 7 Hz, 1H, CH); 14.14 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.87, 19.20, 19.60, 19.70, 20.11, 20.46, 21.19, 22.48 (CH<sub>3</sub>); 49.92, 51.24, 53.58, 54.51 (CH); 91.21 (=C); 155.34, 165.20, 165.34, 167.29 (C=O, =C–O). – MS: *m/z* (%) = 324 (4) [M<sup>+</sup> – HCl], 100 (100) [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>].

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (360.9) Ber. C 56.57 H 8.10 N 7.76  
Gef. C 56.89 H 7.36 N 7.78

3-Hydroxy-4-(*N*-phenylcarbamoyl)-5-(*N*-phenylimino)-2(5*H*)-furanon (**12a**): 150 ml Acetonitril, 50°C. Das Produkt wird nach Einengen der Reaktionslösung auf 50 ml durch Überschichten mit Diethylether bei –18°C auskristallisiert. – Ausb. 2.50 g (81%), gelbe Kristalle, Schmp. 142°C (Zers.) (aus Chloroform). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1710, 1655, 1595 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 6.97–7.63 (m, 10H, Phenyl-H); 8.65 (br. s, 1H, NH); 10.29 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 93.46 (=C); 119.13, 122.64, 126.98, 128.66, 128.86, 128.94, 132.41, 139.41 (Phenyl-C); 161.02, 164.70, 170.10, 171.38 (C=O, C=N, =C–OH). – MS: *m/z* (%) = 308 (32) [M<sup>+</sup>], 280 (4) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (308.3) Ber. C 66.23 H 3.92 N 9.09  
Gef. C 66.40 H 4.05 N 9.43

4-(*N*-Benzylcarbamoyl)-5-(*N*-benzylimino)-3-hydroxy-2(5*H*)-furanon (**12b**): Ausb. 2.79 g (83%), farbloses Pulver, Schmp. 151°C (aus Chloroform, mit *n*-Hexan überschichtet). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1760 cm<sup>-1</sup>, 1690, 1640 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 4.45, 4.57 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>); 7.22–7.33 (m, 10H, Phenyl-H); 8.20 (br. s, 1H, NH); 8.31 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 40.08, 42.55 (NCH<sub>2</sub>); 90.34 (=C); 127.14, 127.28, 128.48, 128.53, 137.14, 138.56 (6 Signale für 8 Phenyl-C); 163.13, 164.53, 170.47, 172.56 (C=O, C=N, =C–OH). – MS: *m/z* (%) = 336 (29) [M<sup>+</sup>], 106 (100) [PhCH<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>].

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (336.3) Ber. C 67.85 H 4.80 N 8.33  
Gef. C 67.08 H 4.86 N 8.51

4-Acetyl-5-(*N,N*-diphenylamino)-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**15**): 9.96 ml (11 mmol) **2a** bei 0°C zutropfen, 1 h bei 0°C, 2 h bei 20°C. – Ausb. 2.46 g (80%), gelbe Kristalle, Schmp. 104°C (Zers.) (aus Dichlormethan, mit *n*-Hexan überschichtet). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1820 cm<sup>-1</sup>, 1730, 1645, 1610 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.25 (s, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16.28 (CH<sub>3</sub>); 117.18 (=C); 129.17, 141.50 (2 Signale für 8 Phenyl-C); 152.22, 160.39, 172.39, 186.05 (C=O, =C–O). – MS: *m/z* (%) = 307 (17) [M<sup>+</sup>], 279 (33) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (307.3) Ber. C 70.35 H 4.26 N 4.56  
Gef. C 70.01 H 4.12 N 4.67

4-(*N,N*-Dibenzylcarbamoyl)-5-phenyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran (**17**): Ausb. 3.66 g (92%), gelbe Kristalle, Schmp. 154°C (Zers.) (aus Chloroform). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1825 cm<sup>-1</sup>, 1725, 1625, 1600 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.31, 4.68 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>); 7.04–7.87 (m, 15H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz,

[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 46.65, 50.92 (NCH<sub>2</sub>); 113.12 (=C); 126.16–129.48 (12 Signale für 12 Phenyl-C); 154.12, 161.98, 170.84, 176.81 (C=O, =C–O). – MS:  $m/z$  (%) = 397 (9) [M<sup>+</sup>], 196 (100) [(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>].

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (397.4) Ber. C 75.55 H 4.48 N 3.53  
Gef. C 75.25 H 4.91 N 3.65

4-(*N,N*-Dibenzylcarbamoyl)-3-hydroxy-5-methyliden-2(5*H*)-furanon (**18**): Das Produkt wird nach Einengen der Reaktionslösung auf 30 ml durch Übersichten mit *n*-Hexan bei –18°C auskristallisiert. – Ausb. 2.25 g (67%), farblose Kristalle, Schmp. 58°C (Zers.) (aus Chloroform, mit *n*-Hexan überschichtet). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1800 cm<sup>-1</sup>, 1780, 1650, 1630 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.39, 4.67 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>); 5.17, 5.48 (je d, *J* = 3 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>); 7.10–7.38 (m, 10H, Phenyl-H); OH-Signal nicht auffindbar. – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 47.36, 51.03 (NCH<sub>2</sub>); 101.21 (=CH<sub>2</sub>); 126.97–135.26 (8 Signale für 8 Phenyl-C); 134.21, 148.45, 149.37, 159.45, 159.80 (C=O, =C–O). – MS:  $m/z$  (%) 335 (11) [M<sup>+</sup>], 196 (33) [(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>].

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (335.4) Ber. C 71.63 H 5.11 N 4.18  
Gef. C 72.36 H 5.03 N 4.08

4-Benzoyl-3-hydroxy-5-(*N*-phenylimino)-2(5*H*)-furanon (**21a**): Ausb. 2.67 g (91%), gelbe Kristalle, Schmp. 162°C (Zers.) (aus Dichlormethan, mit Diethylether überschichtet). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1775 cm<sup>-1</sup>, 1735, 1650, 1600 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 7.34–7.72 (m, 10H, Phenyl-H); 8.67 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 101.42 (=C); 127.08, 127.71, 128.05, 128.60, 128.83, 132.12, 132.29, 137.28 (Phenyl-C); 163.76, 169.19, 170.81, 184.92 (C=O, =C–O). – MS:  $m/z$  (%) = 293 (17) [M<sup>+</sup>], 265 (23) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (293.3) Ber. C 69.62 H 3.78 N 4.78  
Gef. C 69.34 H 3.76 N 4.71

4-Benzoyl-5-(*N*-benzylimino)-3-hydroxy-2(5*H*)-furanon (**21b**): Das Produkt wird nach Einengen der Reaktionslösung auf 30 ml durch Übersichten mit *n*-Hexan bei –18°C auskristallisiert. – Ausb. 1.90 g (62%), gelbe Kristalle, Schmp. 96°C (aus Chloroform, mit *n*-Hexan überschichtet). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1725, 1670, 1590 (C=O bzw. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.85 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>); 7.25–8.18 (m, 10H, Phenyl-H); 13.88 (br. s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 41.94 (NCH<sub>2</sub>); 98.76 (=C); 127.56–134.89 (Phenyl-C); 160.96, 175.12, 176.39,

179.98 (C=O, N=C, =C–OH). – MS:  $m/z$  (%) = 307 (17) [M<sup>+</sup>], 279 (5) [M<sup>+</sup> – CO].

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (307.3) Ber. C 70.35 H 4.26 N 4.56  
Gef. C 69.34 H 4.35 N 4.71

CAS-Registry-Nummern

**2a**: 79-37-8 / **2b**: 15219-34-8 / **5a**: 7424-54-6 / **5b**: 18362-64-6 / **5c**: 7424-53-5 / **5d**: 20734-29-6 / **5e**: 21890-66-4 / **5f**: 30414-55-2 / **5g**: 614-27-7 / **5h**: 22027-50-5 / **5i**: 22027-53-8 / **5j**: 134568-16-4 / **5k**: 54177-02-5 / **5l**: 94-02-0 / **5m**: 2881-83-6 / **5n**: 4687-37-0 / **5o**: 3044-56-2 / **5p**: 2881-63-2 / **6g**: 134567-87-6 / **6h**: 134567-88-7 / **6i**: 134567-89-8 / **6j**: 134567-90-1 / **6k**: 134567-91-2 / **6l**: 134567-92-3 / **6m**: 134567-93-4 / **6n**: 134567-94-5 / **6o**: 134567-95-6 / **6p**: 134567-96-7 / (Z)-**7a**: 134567-97-8 / (E)-**7a**: 134567-98-9 / **7b**: 134567-99-0 / (Z)-**7c**: 134568-00-6 / (Z)-**7d**: 134568-01-7 / (E)-**7d**: 134568-02-8 / (Z)-**7e**: 134568-03-9 / (Z)-**7f**: 134568-04-0 / **8a**: 106993-46-8 / **8b**: 36949-57-2 / **8c**: 33931-42-9 / **8d**: 16463-67-5 / **8e**: 621-10-3 / **8f**: 10255-99-9 / **9a**: 134568-05-1 / **9b**: 134568-06-2 / **10a**: 134568-07-3 / **10b**: 134568-08-4 / **12a**: 134568-09-5 / **12b**: 134568-10-8 / **13** (R<sup>2</sup> = Ph): 2540-31-0 / **13** (R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>Ph): 61845-91-8 / **14** (R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>Ph): 54568-57-9 / **15**: 134568-11-9 / **17**: 134568-12-0 / **18**: 134568-13-1 / **19a**: 959-66-0 / **19b**: 10229-22-8 / **21a**: 134568-14-2 / **21b**: 134568-15-3

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: R. W. Saalfrank, T. Lutz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1041.

<sup>2)</sup> R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **102** (1990) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 311; R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **100** (1988) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 851.

<sup>3)</sup> E. Ziegler, G. Kollenz, H. Igel, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 1769.

<sup>4)</sup> Eine allgemeine Diskussion zur Aciditätssteigerung durch Metall-Komplexierung findet man bei R. P. Houghton, *Metal Complexes in Organic Chemistry*, S. 114–116, Cambridge University Press, Cambridge 1979; vgl. hierzu auch: M. W. Rathke, P. J. Cowan, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2622; M. W. Rathke, M. A. Nowak, *Synth. Commun.* **15** (1985) 1039; J. Skarzewski, *Tetrahedron* **45** (1989) 4593; S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **102** (1990) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 256.

<sup>5)</sup> S. Murai, K. Hasegawa, N. Sonoda, *Angew. Chem.* **87** (1975) 668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 636; H. Alper, G. Vasapollo, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 2617.

<sup>6)</sup> Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55168, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[109/91]