

144. NMR.-Untersuchungen an einfachen Furenidonsystemen. Synthese des unsubstituierten Δ^2 -Furenidons-(4) (α - β -Hydroxyfuran)

von A. Hofmann¹⁾, W. v. Philipsborn und C. H. Eugster

(17. VI. 65)

In früheren Veröffentlichungen über Δ^2 -Furenidone-(4)²⁾ gaben wir Synthesen von zahlreichen Alkylderivaten dieses Systems bekannt [1] [2] [3]. Die übereinstimmenden spektralen Eigenschaften zeigten eindeutig das ausschliessliche Vorliegen der Ketoform; die β -Hydroxyfuran-Form konnte nicht nachgewiesen werden. Diese tritt nur in 2-Acyl- oder 2-Carbäthoxy-Derivaten des Furans, z. B. im Isomaltol (IVa) auf, in denen durch das Zusammenwirken verschiedener Effekte die Enolform stabilisiert ist (vgl. die Diskussion in [3] und [18]).

Die ausgesprochene Säurestabilität der Furenidone bewog uns, sie nicht als Derivate des 2,3-Dihydrofurans zu benennen²⁾.

Ausstehend blieb bisher die Synthese des Grundkörpers II, der zwar als α - β -Hydroxyfuran in der Literatur bereits beschrieben wurde [4], dessen Existenz und Natur jedoch von verschiedenen Autoren mit guten Gründen in Zweifel gezogen worden ist [5].

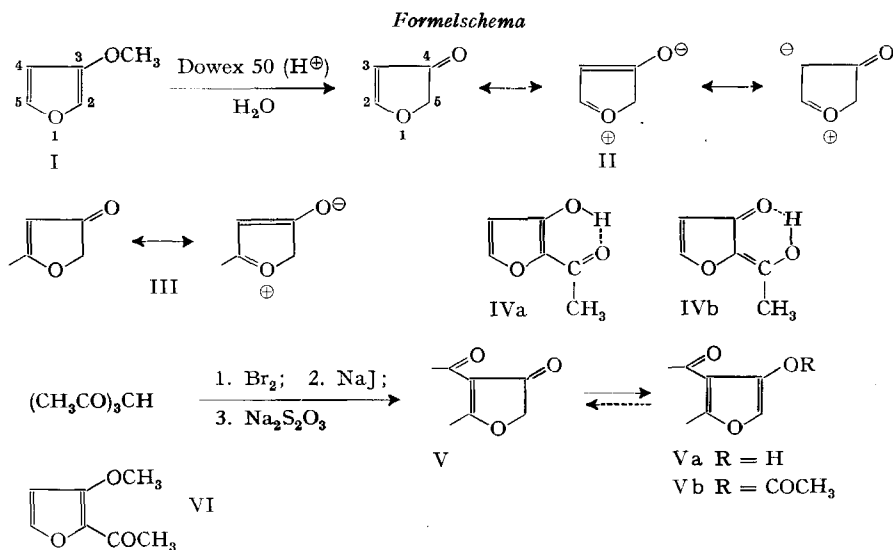
Wir haben nun II durch schonende Säurespaltung an β -Methoxyfuran (I) mittels eines Ionenaustauschers in geringer, aber reproduzierbarer Ausbeute (10–15%) erhalten können. II ist ein farbloses Öl, das sich bei Zutritt von Luft rasch gelb verfärbt und zu unbekanntenen Produkten verharzt.

Übereinstimmend mit allen unseren bisher untersuchten Furenidonen ist auch seine Alkalilabilität und sein Reduktionsvermögen gegenüber FEHLING's und TOLLENS' Reagens stark ausgeprägt. Auch die Spektren beweisen, dass II ausschliesslich in der Δ^2 -Furenidon-(4)-Form vorliegt: mit $\lambda_{\max}^{\text{Äther}}$ 251 nm ($\epsilon = 10700$) ist II erwartungsgemäss das kurzwelligst absorbierende Furenidon der bisher ausgemessenen Vertreter (2-Methylfurenidon und 2,5-Dimethylfurenidon haben z. B. $\lambda_{\max}^{\text{Alk}}$ 258 bzw. 260 nm). Die Absorptionsbande weist Anzeichen einer Feinstruktur auf. Im IR. findet sich die typische und intensive Doppelbande bei 1706 (α, β -unges. Fünfringketon) und 1572 cm^{-1} (Enoläther-Doppelbindung) nebst einer nun stark ausgeprägten weiteren Bande bei 1733 cm^{-1} . Eine solche ist, wenn auch schwächer, bereits beim 2-Methylfurenidon bei 1742 cm^{-1} nachzuweisen; 2,5-Dimethylfurenidon hat nur eine schwach angedeutete Schulter bei ca. 1745 cm^{-1} . UV.- und IR.-Spektren von II und III: vgl. die Figuren 1, 2, 3.

Eingehender untersucht wurden die *Protonenresonanz-Spektren* der Furenidone, da sie besonders geeignet sind, die Strukturen dieser Stoffe festzulegen, und darüber hinaus erlauben, Aussagen über die Elektronenverteilung des konjugierten Systems im Grundzustand zu machen. Diese Spektren wurden daher einer eingehenden Ana-

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von ALFRED HOFMANN.

²⁾ Zur Nomenklatur vgl. [3], Fussnote 1 a.



lyse unterzogen³⁾. Das 60-MHz-Spektrum des unsubstituierten Furenidons II in CDCl₃ (Fig. 4) zeigt die Signale zweier Vinylprotonen, deren relative chemische Verschiebung $\Delta\delta = 2,53$ ppm beträgt. Das Dublett bei 5,70 ppm ($J = 2,5$ Hz) wird dem Proton an C-3, das Triplett aufspaltung zeigende Dublett bei 8,23 ppm dem Proton

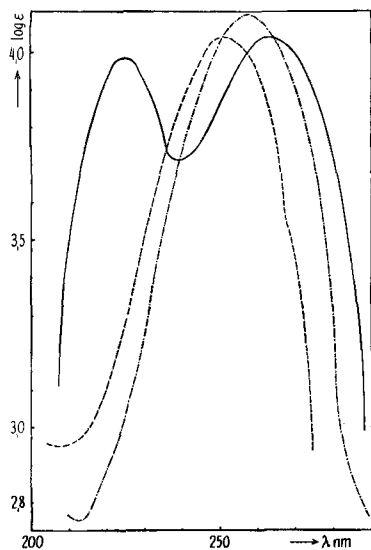
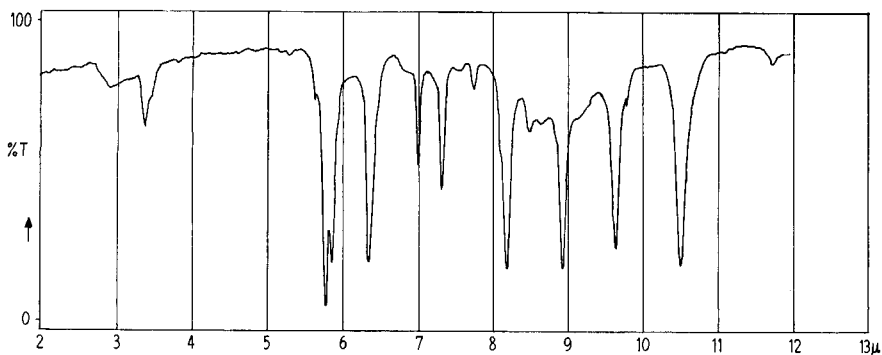
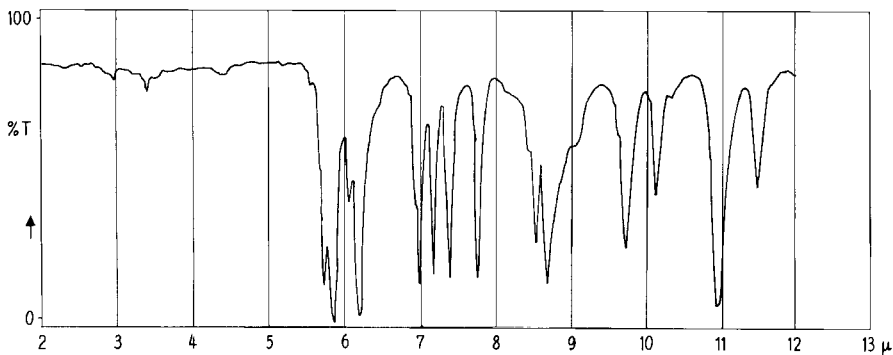
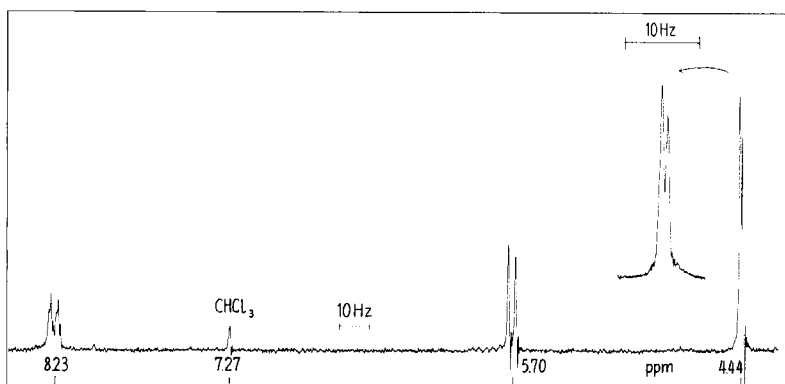


Fig. 1. UV-Spektren von II (in Äther) -----, III (in Äthanol) - · - · - ·, V (in Äther) ———

an C-2 zugeordnet. Ein zwei Protonen entsprechendes Signal bei 4,44 ppm ist in ein Dublett aufgespalten. Diese Feinaufspaltung ist auf Spinkopplung mit dem (C-2)-Proton zurückzuführen und wird noch näher diskutiert werden. Es handelt sich somit

³⁾ Ein erster Teil ist bereits beschrieben in [3] sowie in [6].

Fig. 2. IR.-Spektrum von II in CCl_4 Fig. 3. IR.-Spektrum von III in CCl_4 Fig. 4. NMR.-Spektrum von II in CDCl_3

um das Signal zweier magnetisch identischer Protonen, wie es für die Methylengruppe in 5-Stellung der Formel II zu erwarten ist.

Die grosse *relative* chemische Verschiebung sowie die *absoluten* δ -Werte der Vinylprotonen sind ebenfalls, wie die UV.- und IR.-Spektren, höchst charakteristisch und illustrieren den Übergang von einem in β -Stellung durch Sauerstoff substituierten Furan – z. B. dem Ausgangsmaterial für die Synthese: β -Methoxyfuran (I) – in ein

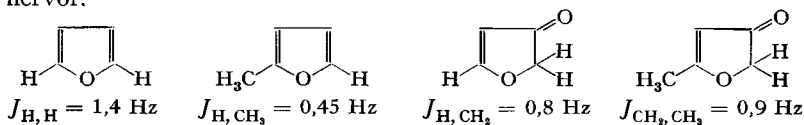
Δ^2 -Furenidon-(4). Das Spektrum von I zeigt die charakteristischen Multipletts der beiden Furan- α -Protonen an C-2 bei 7,00 und an C-5 bei 7,12 ppm, und dasjenige des β -ständigen Protons bei 6,11 ppm. In dem Furenidon II wird also das dem Ring-sauerstoff benachbarte α -Vinylproton um mehr als 1 ppm nach *tieferen* Feldstärken, das der Sauerstofffunktion in 4-Stellung benachbarte β -Proton um mehr als 1 ppm nach *höheren* Feldstärken verschoben. Diese entgegengesetzten Effekte sind beim Übergang vom cyclisch konjugierten π -Elektronensystem des Furans in das linear konjugierte, vinyloge Lactonsystem in II zu erwarten, wenn man die den Grundzustand von II zweifellos⁴⁾ mitbestimmenden, polaren mesomeren Formulierungen betrachtet. Dies sollte zu einer positiven Abschirmung des β -Protons und einer negativen Abschirmung des α -Protons⁵⁾ führen, wie es tatsächlich sehr ausgeprägt beobachtet wird.

Eine weitere charakteristische Grösse des Furenidon-Spektrums ist die Spinkopplung der Methylenprotonen mit dem Vinylproton an C-2, welche zu einer Tripletts-Struktur des Dubletts bei 8,23 ppm führt. Die Kopplungskonstante wurde aus dem besser aufgelösten Dublett der Methylenprotonen (s. Fig. 4) bestimmt: $J_{H\alpha, CH_2} = 0,8 \pm 0,1$ Hz. Diese Aufspaltung durch Kopplung über vier Bindungen wäre an sich nicht ungewöhnlich [8] [9] [10], wenn sie nicht bei Ersatz des (C-2)-Vinylprotons durch eine Methylgruppe im Spektrum von 2-Methylfurenidon in ihrer Grösse erhalten bliebe. Das Spektrum von III zeigt ein Quartett bei 4,60 ppm mit $J = 0,9 \pm 0,1$ Hz (Fig. 5) für die Methylenprotonen an C-5, während das Methylgruppen-Signal bei 2,23 ppm durch weitere Spinkopplung mit dem Vinylproton an C-3, Multiplett bei 5,41 ppm, ein wenig strukturiertes, verbreitertes Signal liefert (vgl. Tabelle).



Fig. 5. Methylenprotonen-Signal aus dem NMR.-Spektrum von III in CCl_4

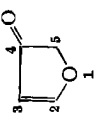
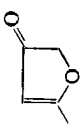
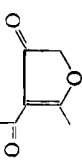
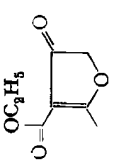
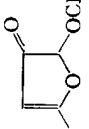
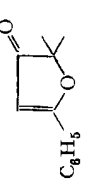
In diesem Zusammenhang soll die Kopplung $J_{H\alpha, H\alpha'} = 1,4$ Hz in Furan [8] mit $J_{H\alpha, CH_2} = 0,45$ Hz in 2-Methylfuran [13e] verglichen werden. Der starke Abfall der Spinwechselwirkung bei Vergrößerung des Protonenabstandes um eine C-C-Bindung ist typisch und hebt andererseits die besonderen Bindungsverhältnisse bei den Furenidonen hervor.



⁴⁾ Vgl. hierzu auch die chemischen Eigenschaften der Δ^2 -Furenidone [3].

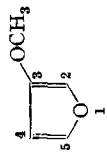
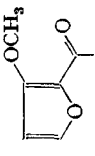
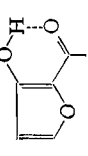
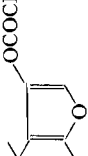
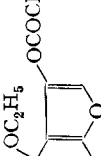
⁵⁾ Ein entsprechender Effekt wird in der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen des Systems $-O-CH=C-COOR$ beobachtet [7].

NMR.-Daten* von Δ^2 -Furenidonen und β -Hydroxyfuran-Derivaten

	H-(2)	H-(3)	H-(4)	H-(5)	=C-CH ₃	O-CH ₃	C-COCH ₃	O-COCH ₃
 II $J_{2,3} = 2,5$ $J_{4,5} = 0,8 \pm 0,1$	8,23 (M) $J_{2,3} = 2,5$ $J_{4,5} = 0,8 \pm 0,1$	5,70 (D) $J_{3,4} = 2,5$		4,44 (D) 2 H $J_{5,2} = 0,8 \pm 0,1$				
 III		5,41 (Q) $J_{3,CH_3} \approx 1$		4,60 (Q) 2 H $J_{5,CH_3} = 0,9 \pm 0,1$	2,23 (M) 3 H			
 V				4,50 (Q) 2 H $J_{5,CH_3} = 0,9 \pm 0,1$	2,54 (T) 3 H		2,32 (S) 3 H	
 [3]				4,48 (Q) 2 H $J_{5,CH_3} = 0,8$	2,55 (T) 3 H			
 [3]		5,88 (br. S)		5,66 (Q) $J = 0,8$	2,50 (br. S) 3 H		3,78 (S) 3 H	
 [3]		5,90 (S)			1,43 (S) 6 H			

**)

NMR.-Daten*) von Δ^2 -Furenidenen und β -Hydroxyfuran-Derivaten (Fortsetzung)

	H-(2)	H-(3)	H-(4)	H-(5)	=C-CH ₃	O-CH ₃	C-COCH ₃	O-COCH ₃
<p>****) </p> <p>I</p>	7,00 (M)		6,11 (Q)	7,12 (M)		3,62 (S) 3 H		
<p>VI </p> <p>VI</p>			6,25 (D)	7,28 (D) $J_{4,5} = 2,0$		3,88 (S) 3 H	2,28 (S) 3 H	
<p>IVa </p> <p>IVa [3]</p>		=C(3)-OH: 8,95 (S)	6,23 (D)	7,23 (D) $J_{4,5} = 2,0$			2,35 (S) 3 H	
<p>Vb </p> <p>Vb</p>				7,52 (S)			2,48 (S) 3 H	2,25 (S) 3 H
<p></p> <p>[3]</p>				7,38 (S)			2,53 (S) 3 H	2,22 (S) 3 H

*) Vgl. Exp. Teil. Alle Spektren wurden in CCl₄ gemessen, mit Ausnahme von II (CDCl₃) und **).

(S) = Singulett, (D) = Dublett, (T) = Triplett, (Q) = Quartett, (M) = Dublett mit Triplett-Feinstruktur, (br) = breit.

**) In CF₃COOH gemessen.

****) Vgl. auch [13e].

Die konstante Aufspaltung der Methylenprotonen-Signale in den Spektren von II und III erlaubt folgende Interpretation: Die mesomeren polaren Grenzformen von II müssen einen wesentlichen Anteil am Grundzustand des Furenidons haben. Dann lässt sich die etwa gleich grosse Spinkopplung über 4 bzw. 5 Bindungen auf das allylische (H-C=X-C-H) bzw. homoallylische System (H-C-C=X-C-H) zurückführen, für welche bei X = C, N, S Kopplungen von 1–3 Hz bekannt sind [9] [11] [12]. Diese durch σ, π -Konfigurationswechselwirkung deutbaren [13] «long-range»-Kopplungen sind seit einiger Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen. Grössenordnung [13a, b] [9], rel. Vorzeichen [13a–d] und die Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen der z -Achse des π -Orbitals und der =X-C-H-Ebene [13a–d] [15] sind bekannt. Kürzlich konnte auch eine starke Abhängigkeit der homoallylischen Kopplung von der Elektronegativität vorhandener Substituenten nachgewiesen werden [11a].

Aus dem vorliegenden Fall einer Kopplung über 4 bzw. 5 Bindungen lässt sich schliessen, dass gleichartige, wenn auch kleinere Spinkopplungen auftreten, wenn ein C-Atom in den allylischen bzw. homoallylischen Sequenzen durch ein Oxonium-Ion $=\overset{+}{O}$ ersetzt wird. Da in den Furenidonen diese Spinkopplung auf die mesomeren polaren Grenzformen zurückgeführt werden muss, welche den Grundzustand der Molekel zu einem vorläufig unbekanntem Anteil mitbestimmen, beansprucht dieser direkte «Nachweis» des Ausmasses einer vorhandenen Elektronendelokalisation durch Kernresonanzmessungen im Grundzustand einer Molekel ein gewisses Interesse. Obwohl die σ, π -Protonenkopplungen proportional η_{π}^2 sein sollten⁶⁾ [14], lassen sich mangels geeigneter Vergleichssubstanzen vorläufig noch keine quantitativen Aussagen über die $-\overset{+}{C}=\overset{+}{O}-\pi$ -Bindungsordnung in den Furenidonen machen. Ein geeignetes System wäre ein am Carbonylsauerstoff protoniertes oder durch LEWIS-Säuren komplexiertes Furenidon. Aus der Grösse der allylischen bzw. homoallylischen Kopplung in einer solchen Molekel könnte dann die $-\overset{+}{C}=\overset{+}{O}-\pi$ -Bindungsordnung und der Anteil der polaren mesomeren Grenzformen am Grundzustand des Furenidons II abgeschätzt werden. Die relative Säurestabilität dieser Verbindung sollte diese Messungen ermöglichen, worüber wir später zu berichten gedenken.

Es sei noch erwähnt, dass gleichartige homoallylische Kopplungen in 2-Methyl-3-carbäthoxy- Δ^2 -furenidon-(4) und 2-Methyl-5-methoxy- Δ^2 -furenidon-(4) beobachtet und in unserer früheren Arbeit [3] beschrieben wurden. Auch das jetzt synthetisierte und näher untersuchte 2-Methyl-3-acetyl- Δ^2 -furenidon-(4) (V) fügt sich auf Grund seines NMR.-Spektrums (CCl₄, Fig. 6) als ein typischer Vertreter in diese Reihe ein ($J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 0,9 \pm 0,1$ Hz). Diese Kopplung ist also eine nützliche struktursignifikante Grösse (vgl. Tabelle).

Die an Δ^2 -Furenidon-(4) und an 2-Methylfurenidonen beobachtete allylische, bzw. homoallylische Protonkopplung kann durch den Mechanismus einer σ, π -Wechselwirkung gedeutet werden. Er lässt ein negatives Vorzeichen für $J_{\text{H}(2), \text{CH}_2}$ in II und ein positives für $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2}$ in III und IV erwarten. Diese prinzipiell mögliche Vorzeichen-

⁶⁾ $J_{\text{H}, \text{H}'}^{\pi} = \beta^2 Q^2 \eta_{\pi}^2 / h \Delta E$, β = BOHR'sches Magneton, Q = ESR.-Hyperfeinstruktur-Konstante für das $\dot{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ -Fragment (bzw. $\dot{\text{C}}-\text{H}$ -Fragment bei allylischen Systemen), ΔE = «mittlere» Singulett-Triplett-Anregungsenergie, vgl. [14].

bestimmung steht vorläufig noch aus. Bemerkenswert ist ferner, dass keine messbare Kopplung des (C-3)-Protons mit den Methylenprotonen an C-5, welche gleichfalls «allylständig» sind, beobachtet wird. $J_{H,H}$ (proportional η_{π}^2) könnte jedoch durch eine kleinere π -Bindungsordnung für die C(3)–C(4)- als für die O(1)–C(2)-Bindung stark herabgesetzt werden und in die Grössenordnung der beobachteten Linienbreiten fallen.

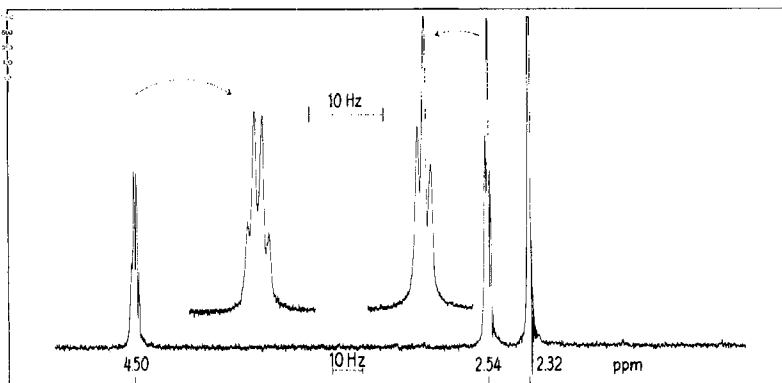


Fig. 6. NMR.-Spektrum von V in CCl_4

Die im Gegensatz zu den bisher besprochenen Furenidonen beobachtete vollständige Enolisierung des 5-Acetyl- Δ^2 -furenidons-(4) (Isomaltol, IVa) wurde bereits beschrieben und das NMR.-Spektrum analysiert [3]. Falls zwei durch unsymmetrische Potentialminima charakterisierte tautomere Formen IVa und IVb zur Diskussion stehen, und hier nicht ein sog. «protomeres» System vorliegt [16], kann auf Grund eines Vergleiches der typischen Furan-Vinyl-Absorptionen $\delta_{H\alpha} = 7,23$, $\delta_{H\beta} = 6,23$ ppm in IV mit denen des 2-Acetyl-3-methoxy-furans (VI) $\delta_{H\alpha} = 7,28$ ppm, $\delta_{H\beta} = 6,25$ ppm und der δ -Werte von I einerseits und mit den entsprechenden Werten der Furenidone andererseits ein Entscheid zugunsten von IVa, d. h. der sicherlich chelierten β -Hydroxyfuran-Struktur für Isomaltol getroffen werden. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Resonanzpositionen der Vinylsignale in IV und VI bestätigt erneut und eindrücklich die Berechtigung, Isomaltol als IVa zu formulieren. IR.-Messungen scheinen überdies eine *intramolekulare* Chelierung zu bestätigen [18].

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse ist bewiesen, dass « β -Hydroxyfuran» wie seine Homologen als tautomeres Δ^2 -Furenidon-(4) existiert. Die von HODGSON & DAVIES [4] beschriebene, kristalline, phenolartige Substanz stellt sicher kein β -Hydroxyfuran vor. Ihre Natur bleibt weiterhin ungeklärt. Die Reindarstellung des bereits in [3] erwähnten 2-Methyl- Δ^2 -furenidons-(4) ist im experimentellen Teil beschrieben. UV-, IR.- und NMR.-Spektren, siehe Fig. 1, 3, 5. 2-Methyl-3-acetyl- Δ^2 -furenidon-(4) (V) haben wir in Anlehnung an die von BECKER benutzte Methode [17] aus Triacetyl-methan hergestellt. Die farblose, kristallisierte Verbindung liegt in Lösung, wie die Spektren eindeutig zeigen (Fig. 1 und 6), ebenfalls als α, β -ungesättigtes Keton vor, obschon hier prinzipiell eine Stabilisation der β -Hydroxyfuran-Form durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke denkbar wäre. Dies kontrastiert erneut mit dem Verhalten des Isomaltols (IVa). Durch Acetylierung kann aber aus V im Gegensatz zu den Furenidonen II und III unschwer die O-Acetylverbindung Vb hergestellt werden.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekte Nr. 3254 und Nr. 3394) für finanzielle Unterstützung, ferner Herrn R. GOOD für die Mithilfe bei Synthesen sowie Herrn H. FROHOFER für Analysen und IR.-Spektren.

Experimenteller Teil

Vorbemerkung: UV.-Spektren wurden am BECKMAN-DU und BECKMAN-DK2 gemessen; IR.-Spektren an einem PERKIN-ELMER-21-Spektrographen; NMR.-Spektren wurden in CCl_4 bzw. CDCl_3 an einem VARIAN-A-60(MHz)-Spektrometer mit Tetramethylsilan = 0 als internem Standard aufgenommen, Resonanzpositionen sind in δ -Einheiten (ppm) angegeben. Kopplungskonstanten wurden mit einer Magnetfeldänderung von 0,2 Hz/s in beiden Richtungen bestimmt.

1) *A²-Furenidon-(4) (II)*. 50 mg β -Methoxyfuran (I), dargestellt aus Isomaltol nach [18], wurden in 3 ml Wasser mit 100 mg Dowex 50 (H^+) 30 Min. auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Kühlen mit Eis und Sättigen mit Kochsalz wurde die Lösung 10mal mit je 4 ml Äther extrahiert. Zugabe von 5 mg Hydrochinon zur Ätherlösung. Nach Waschen mit Sole und Trocknen mit Na_2SO_4 wurde unter N_2 filtriert und der Äther im Vakuum abgezogen. Der Rückstand destillierte bei 59–60°/12 Torr (Luftbadtemperatur, Kugelrohr). Ausbeute 5 mg. Das Produkt nimmt rasch Feuchtigkeit auf.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ (84,07) Ber. C 57,14 H 4,80% Gef. C 56,24 H 5,32%

Spaltungsversuche von I mit 4N, 2N, 1N H_2SO_4 und *p*-Toluolsulfonsäure führten zu Verharzungen. Mit 0,1N H_2SO_4 entstand das Furenidon neben grösseren Mengen eines Produktes mit λ_{max} 350 nm. Spaltungen mit HCl aq. misslangen.

2) *2-Methyl- Δ^2 -furenidon-(4) (III)*. 500 mg frisch sublimiertes 2-Methyl-3-carbäthoxy- Δ^2 -furenidon-(4) [17] wurden mit 10 ml 4N H_2SO_4 30 Min. unter Rückfluss (N_2) gekocht. Nach Austausch des Rückflusskühlers gegen einen absteigenden und Zugabe von 5 ml Wasser zur Lösung wurde so lange mit Wasserdampf destilliert, bis 90–100 ml Destillat angesammelt waren (Dauer 2–3 Std.). Hierauf erschöpfende Extraktion des Destillates mittels Chloroform, Waschen des Extraktes mit Sole, Trocknen über MgSO_4 und vorsichtiges Entfernen des Lösungsmittels. Das erhaltene gelbliche Öl (60 mg) wurde nach Kugelrohrdestillation (60°/12 Torr; $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk.}}$ 258 nm, $\epsilon = \text{ca. } 10000$) an Kieselgel-Celite (9:1; Säule 10×50 mm) mit Benzol-Äther (9:1) chromatographiert; Fraktionen zu 1 ml; Prüfung im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G MERCK, Benzol-Äther (9:1), Joddampf). Reinsubstanz in Fraktionen 5–8. Nach Redestillation (60°/12 Torr) 20 mg farbloses Öl.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ (98,10) Ber. C 61,21 H 6,17% Gef. C 61,14 H 6,30%

UV.: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk.}}$ 258 nm, $\epsilon = 12550$; IR. (CCl_4): 1742/1707/1645/1608 cm^{-1} .

3) *2-Methyl-3-acetyl- Δ^2 -furenidon-(4) (V)*. 2 g Triacetylmethan in 4 ml Eisessig wurden unter Rühren und Kühlen bei 5° allmählich mit 1,60 ml trockenem Br_2 versetzt. Nachher Zugabe von 2 ml Eisessig, gesättigt mit HBr. Nach 3 Std. goss man auf Eis und extrahierte das Gemisch mit Äther. Waschen des Extraktes mit Sole, Trocknen über MgSO_4 . Nach Eindampfen wurde das Bromid in 15 ml Aceton mit 2,1 g NaJ in 30 ml Aceton während 5 Min. bei 25° umgesetzt. Anschliessend Zugabe von 3,5 g Thiosulfat in 30 ml Wasser; Rühren während 30 Min., dann Eindampfen im Vakuum und Extraktion des Rückstandes mit Äther. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der erhaltene semikristalline Rückstand durch Sublimation (30–35°/10⁻⁵ Torr) und Umkristallisation aus Hexan gereinigt. Farblose Nadeln, Smp. 62,5–63°; Ausbeute 20%. Keine Reaktion mit FeCl_3 in Wasser; rasche Reduktion von NESSLER'S, TOLLENS' und FEHLING'S Reagens. λ_{max} : in Äther: 224/264 nm ($\epsilon = 9680/10890$); in Alkohol: 228/266 nm ($\epsilon = 9970/10830$); in Wasser: 232/265 nm ($\epsilon = 10500/11450$); in 0,1N HCl: 232/266 nm ($\epsilon = 10600/11510$); in 1N H_2SO_4 : 232/266 nm ($\epsilon = 10000/11050$).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ (140,13) Ber. C 59,99 H 5,75% Gef. C 60,12 H 5,80%

Enolacetat Vb. Hergestellt aus V mittels Essigsäureanhydrid-Natriumacetat, analog Helv. 46, 1280 (1963). Reinigung durch Sublimation (25°, 10⁻⁵ Torr) und Umkristallisation aus Hexan; Smp. 70–70,5°. $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}}$ 262 nm, $\epsilon = 2840$; IR. (CCl_4): 1786/1764/1681, 1592, 1546 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ (182,17) Ber. C 59,33 H 5,53% Gef. C 59,46 H 5,54%

SUMMARY

The parent compound of the Δ^2 -furenidones-(4) (= « β -hydroxyfurans») has been prepared by mild hydrolysis of β -methoxyfuran. It is not a phenolic substance, but exists as the tautomeric α, β -unsaturated ketone (or vinylogous lactone), as shown by UV-, IR- and NMR.-spectra. The synthesis of 3-acetyl- Δ^2 -furenidone-(4) is described and the chemical and physical properties of this compound are compared with those of isomaltol.

A detailed analysis of the proton magnetic resonance spectra of the furenidones is carried out and comparison is made with data of true β -hydroxyfuran derivatives. Two significant long-range proton couplings *via* the ring oxygen have been measured and are interpreted. The proposed allylic and homoallylic type of mechanism for these interactions must arise from a strong π -electron delocalisation in the furenidone system, which is in agreement with its chemical behaviour. The observed coupling has been found to be a significant spectral feature of this class of compounds.

Zürich, Organisch-Chemisches
Institut der Universität

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. H. EUGSTER, *Helv.* **40**, 2462 (1957); C. H. EUGSTER, F. HÄFLIGER, R. DENSS & E. GIROD, *Helv.* **41**, 205 (1958).
- [2] C. H. EUGSTER, K. ALLNER & R. E. ROSENKRANZ, *Chimia* **15**, 516 (1961).
- [3] R. E. ROSENKRANZ, K. ALLNER, R. GOOD, W. v. PHILIPSBORN & C. H. EUGSTER, *Helv.* **46**, 1259 (1963).
- [4] H. H. HODGSON & R. R. DAVIES, *J. chem. Soc.* **1939**, 806, 1013.
- [5] P. S. BAILEY & J. V. WAGGONER, *J. org. Chemistry* **15**, 159 (1950); M.P. CAVA, C. L. WILSON & C. J. WILLIAMS JR., *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2303 (1956); vgl. auch A. P. DUNLOP & F. N. PETERS, *The Furans*, Reinhold, N. Y. 1953, S. 170ff.
- [6] W. v. PHILIPSBORN, *Habilitationsschrift*, Universität Zürich 1962.
- [7] G. ALBERS-SCHÖNBERG & H. SCHMID, *Helv.* **44**, 1447 (1961); G. ALBERS-SCHÖNBERG, W. v. PHILIPSBORN, L. M. JACKMAN & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1406 (1962).
- [8] G. S. REDDY & J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 583 (1962).
- [9] Vgl. S. STERNHELL, *Rev. pure appl. Chemistry* **14**, 15 (1964).
- [10] R. BARNER, A. BOLLER, J. BORGULYA, E. G. HERZOG, W. v. PHILIPSBORN, C. v. PLANTA, A. FÜRST & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 94 (1965).
- [11] a) F. WEYGAND, W. STEGLICH, D. MAYER & W. v. PHILIPSBORN, *Chem. Ber.* **97**, 2023 (1964); b) R. S. ATKINSON & E. BULLOCK, *Canad. J. Chemistry* **41**, 625 (1963).
- [12] L. PETRAKIS & C. H. SEDERHOLM, *J. chem. Physics* **35**, 1243 (1961).
- [13] a) M. KARPLUS, *J. chem. Physics* **33**, 1842 (1960); b) R. A. HOFFMAN & S. GRONOWITZ, *Arkiv Kemi* **16**, 471 (1960); c) *idem*, *ibid.* **15**, 563 (1960); d) R. A. HOFFMAN, *ibid.* **17**, 1 (1961); C. N. BANWELL & N. SHEPPARD, *Discuss. Farad. Soc. Nr.* **34**, 115 (1962); e) S. GRONOWITZ, G. SÖRLIN, B. GESTBLUM & R. A. HOFFMAN, *Arkiv Kemi* **19**, 483 (1963).
- [14] H. M. MCCONNELL, *J. chem. Physics* **24**, 460 (1956); *J. mol. Spectroscopy* **1**, 11 (1957).
- [15] J. R. PINHEY & S. STERNHELL, *Tetrahedron Letters* **1963**, 275.
- [16] H. ZIMMERMANN & J. RUDOLPH, *Angew. Chem.* **77**, 65 (1965).
- [17] A. BECKER, *Helv.* **32**, 1114 (1949).
- [18] B. E. FISHER & J. E. HODGE, *J. org. Chemistry* **29**, 776 (1964).