

10. Makrocyclische Benzolactone durch Ringerweiterung von 2-Nitrocycloalkanonen

von Hans Stach¹⁾ und Manfred Hesse*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(18.XI.85)

Macrocyclic Benzolactones by Ring Enlargement of 2-Nitrocycloalkanones

Reaction of 2-nitrocycloalkanones with 1,4-benzoquinone in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en gave (hydroxybenzo)nitrolactones of general formula **6** (*Scheme 1*). The transformation involves a *Michael* reaction, aromatization, and ring enlargement *via* a five-membered intermediate. The (hydroxybenzo)nitrolactones were converted to the already known (acetoxybenzo)oxolactones **15–17**. The characteristic mass spectral behavior of the ring-enlarged products is discussed.

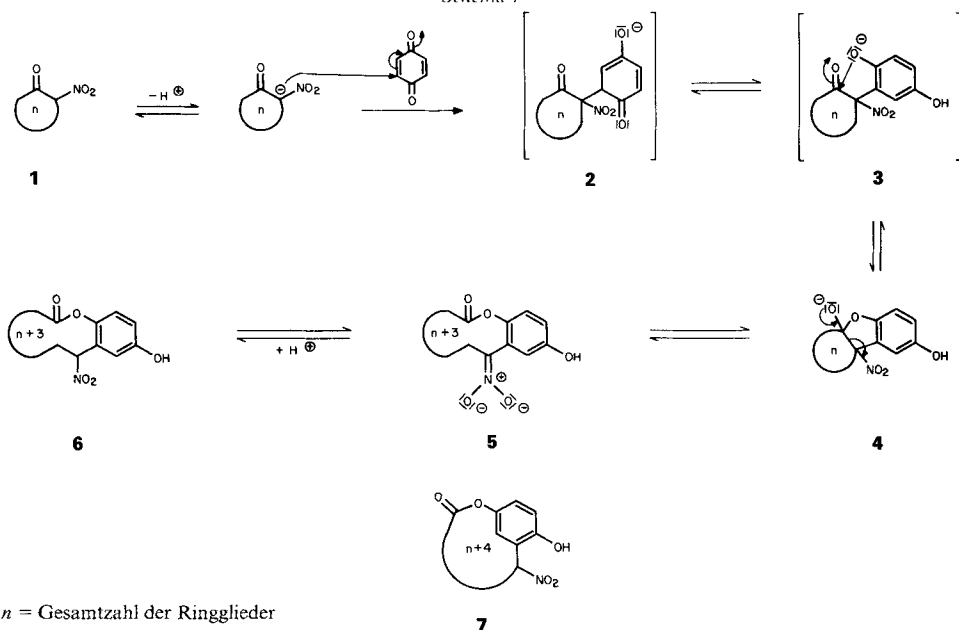
Mit Hilfe von Ringerweiterungsreaktionen lassen sich 2-Nitrocycloalkanone in makrocyclische Lactone überführen. Die notwendige Ringerweiterungseinheit kann z.B. durch eine *Michael*-Reaktion in die 2-Position eingeführt werden. Bisher wurde nur Acrylaldehyd eingesetzt und die Aldehydgruppe im Additionsprodukt durch reduktive Methylierung in den sekundären Alkohol übergeführt [1]. Diese Verbindungen können unter Einbau von vier Atomen in den Ring über ein 6gliedriges Zwischenprodukt zu makrocyclischen Lactonen umgelagert werden. Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von 2-Nitrocycloalkanonen mit 1,4-Benzochinon als *Michael*-Acceptor.

In Gegenwart katalytischer Mengen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) lieferte die Behandlung von 2-Nitrocycloalkanonen (**1**) [2] mit 1,4-Benzochinon die (Hydroxybenzo)nitrolactone der allgemeinen Formel **6**. Die Rohausbeuten betrugen ausgehend von 2-Nitrocycloheptanon 55% (Ausbeute nach Chromatographie und Kristallisation 11%), von 2-Nitrocyclooctanon 68% (16%) und von 2-Nitrocyclododecanon 84% (28%).

Es ist anzunehmen, dass die Reaktion entsprechend dem im *Schema 1* angegebenen Mechanismus abläuft. Das Primärprodukt **2** der *Michael*-Reaktion aromatisiert sich zu **3**. Der Angriff des nukleophilen O-Atoms des Phenolates auf die Oxogruppe des Cycloalkanons liefert das Zwischenprodukt **4**. Die Öffnung der Brückenbindung in der üblichen Weise [1] gibt über das Nitronat-ion **5** schliesslich das ringerweiterte (Hydroxybenzo)nitrolacton **6**. Nach diesem Mechanismus ist die Bildung der Isomeren **7** auszuschliessen, weil das **4** entsprechende Zwischenprodukt aus sterischen Gründen nicht auftreten kann (6gliedriger Ring mit (*E*)-konfigurierter Doppelbindung). Da deren Bildung aber beispielsweise *via* Umlactonisierung denkbar, eine eindeutige Zuordnung mit spektroskopischen Mitteln jedoch sehr schwierig ist, wurden die Umlagerungsprodukte in die bereits bekannten Verbindungen **15–17** übergeführt.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von H. S.

Schema 1

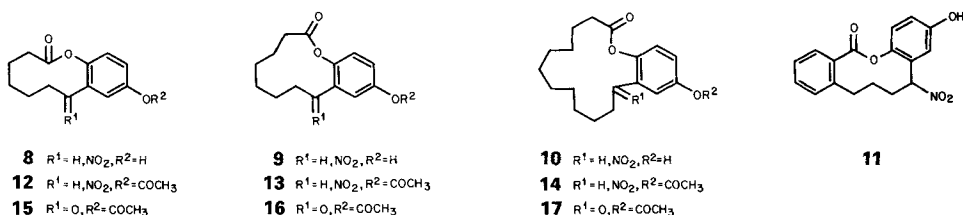


Wurde anstelle von **1** 4-Nitro-1,2-benzocyclohept-1-en-3-on eingesetzt, so entstand Verbindung **11** in 63% Rohausbeute. Die Verbindungen vom Typ **6**, d. h. **8–11**, sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich, weshalb die Reinigung der Rohprodukte (Chromatographie, Kristallisation) verlustreich verlief.

Die Strukturen der (Hydroxybenzo)nitrolactone **6** ergeben sich aus ihren Spektren, was an Verbindung **8** ($M^+ 265$ (1%)) kurz diskutiert wird.

Das IR-Spektrum (KBr) weist Banden für die phenolische OH-Gruppe (3480 cm^{-1}), das Lacton (1750 cm^{-1}), den Aromaten ($1622, 1598, 1500\text{ cm}^{-1}$) und die NO_2 -Gruppe (1555 cm^{-1}) auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CDCl_3) werden neben dem s für die OH-Gruppe (mit D_2O austauschbar) bei 3,86 ppm der 1,2,4-trisubstituierte Aromat bei 7,18 (d), 6,86 (dd) und 6,73 (d) ppm, und das $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Ar}$ als dd bei 6,11 ppm registriert. Die restlichen Protonen erscheinen zwischen 2,6 und 0,75 ppm. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (25,2 MHz, CDCl_3) weist die Absorptionen für das Lactoncarbonyl-C-Atom (174,3 ppm) die sechs aromatischen C-Atome (3s und 3d zwischen 156,5 und 112 ppm), das $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Ar}$ (d , 84,7 ppm) und fünf aliphatische C-Atome (je ein t) auf.

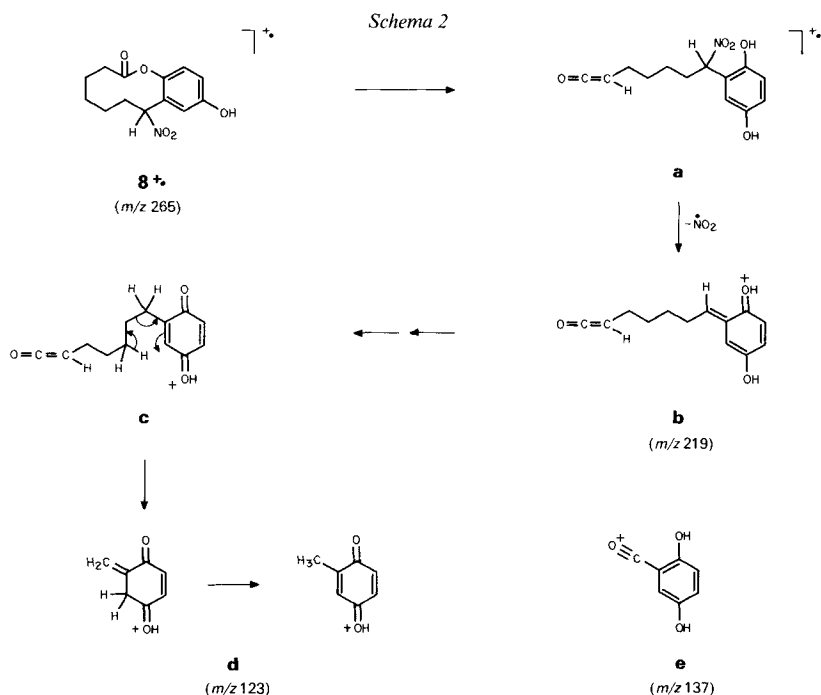
Die Acetylierung (Ac_2O /Pyridin) der (Hydroxybenzo)nitrolactone lieferte die stabilen, ebenfalls kristallinen (Acetoxybenzo)nitrolactone **12–14**. Wurde die Ringerweite-



nung und die Acetylierung im Eintopfverfahren durchgeführt, so wurden erwartungsgemäss **12** (78%), **13** (84%) bzw. **14** (83%) in höheren Ausbeuten isoliert.

Interessanterweise trat beim Erwärmen der (Acetoxybenzoxo)lactone mit Ac_2O /Pyridin 2:1 auf 100° die vollständige Umwandlung der CHNO_2 - in die $(\text{C}=\text{O})$ -Gruppe (*Nef*-Reaktion) unter Bildung der (Acetoxybenzo)oxolactone **15–17** ein. Damit lassen sich wahlweise im Eintopfverfahren die (Acetoxybenzo)nitro- bzw. (Acetoxybenzo)oxolactone herstellen. Letztere wurden bereits von Mahajan und Araújo [3] nach einem anderen Verfahren synthetisiert und charakterisiert [3] [4]. Unsere Daten stimmen mit den publizierten (Schmp., IR und ^{13}C -NMR) überein, womit die Strukturzuordnungen für **15–17** eindeutig sind.

Die Elektronenstossionisations-Massenspektren aller drei Verbindungstypen zeichnen sich dadurch aus, dass der Basispeak entweder bei m/z 123 (**8–10** und **12–14**) oder bei m/z 137 (**15–17**) liegt, falls man bei den letzteren das Acetyl-Ion m/z 43 nicht berücksichtigt. Bei den NO_2 -Derivaten erreicht dieses Signal eine Intensität von bis zu 36,3% Σ_{35} (**9**). Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses aussergewöhnliche Verhalten ist in Schema 2 für Verbindung **8** angegeben. Die Spaltung des acylierten Phenols erfolgt nach dem bekannten Mechanismus von Acetoxybenzolen und führt zu **a**. Das Ion **a** spaltet NO_2 ab und ergibt **b** bzw. **c** (m/z 219), welches seinerseits das protonierte Chinon **d** (m/z 123) bildet. Ähnlich verlaufende Reaktionen sind bei 2-Alkylchinonen bekannt [5]. Bei den O-Acetyl-Derivaten **12–14** ist dieses Fragmentierungsmuster durch Fragment-Ionen überlagert, die noch die Ac-Gruppe enthalten. Dem sehr attraktiven Ion **d** steht in den Spektren der Ketone **15–17** das weniger begünstigte Fragment-Ion **e** (m/z 137; ca. 8% Σ_{35}) gegenüber; die Bildung von **e** ist trivial.



Durch diese Experimente wurde gezeigt, dass Ringerweiterungsreaktionen, die zu Lactonen führen, auch über 5gliedrige Zwischenprodukte unter Einbau von drei Gliedern in guten Ausbeuten durchgeführt werden können.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Den analytischen Abteilungen unseres Institutes danken wir für Spektren und Analysen und Herrn Dipl.-chem. E. Benkert für die Synthese des 4-Nitrobenzocyclohept-1-en-3-ons.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Falls nicht anders angegeben, gelten: Trocknen der org. Extrakte über Na_2SO_4 . Umkristallisation aus Et_2O /Hexan. Schmp. auf *Mettler FP-5*. IR: in cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (50,4 MHz): *Varian XL-200*; in CDCl_3 relativ zu internem Tetramethylsilan, δ in ppm, J in Hz. MS: *Varian MAT 112S*, Elektronenstossionisation, in m/z ($> 5\%$ ab m/z 40). Anal. DC: Kieselgel DC-Alufohlen (*Merck*, 60 F_{254}), Et_2O /Hexan 1:1. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (*Merck*, 70–230 mesh).

1. (Hydroxybenzo)nitrolactone 8–11. – Zu einer Lsg. von 10 mmol 2-Nitrocycloalkanon [2] und 10 mmol 1,4-Benzochinon in 30 ml abs. THF wurden unter N_2 0,06 mmol DBU bei 20° gegeben. Dabei trat eine leichte Wärmeentwicklung ein, welche nach ca. 15 min abklang. Es wurde 15 min bei 20° nachgerührt und i. V. eingengt. Der Rückstand wurde in 30 ml Et_2O gelöst, mit wenig H_2O mehrmals gewaschen, getrocknet, i. V. eingengt und chromatographiert (Et_2O /Hexan 1:1).

1.1. *12-Hydroxy-9-nitro-2-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-3-on (8)*. Ausgehend von 1,45 g (9,30 mmol) 2-Nitrocycloheptanon, 1,01 g (9,30 mmol) 1,4-Benzochinon und 10,0 mg (0,06 mmol) DBU wurden 1,67 g (55%) Rohprodukt erhalten, welches nach Chromatographie 320 mg (11%) **8** ergab. Schmp. $132,1\text{--}133,7^\circ$, gelbliche Nadeln. IR (KBr): 3480 (br.), 2960, 2930, 2900, 2875, 1750s (COOR), 1622, 1598, 1555s (NO_2), 1500, 1447, 1377, 1345, 1320, 1300, 1280, 1255, 1195s, 1135, 1100, 1060, 932, 872, 840, 820, 790, 763, 720. $^1\text{H-NMR}$: 7,18 (d, $J = 9$, 1 H); 6,86 (dd, $J_1 = 9$, $J_2 = 2$, 1 H); 6,73 (d, $J = 2$, 1 H); 6,11 (dd, $J_1 = 5$, $J_2 = 3$, CHNO_2); 3,86 (br., OH); 2,60–2,35 (m, 2 H); 2,30–2,10 (m, 2 H); 2,1–1,8 (m, 2 H); 1,8–1,4 (m, 3 H); 1,0–0,75 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 174,3 (s, COOR); 156,5 (s); 141,8 (s); 129,3 (s); 125,7 (d); 116,8 (d); 112,0 (d); 84,7 (d, CHNO_2); 35,9; 34,4; 26,4; 25,7; 23,0. MS: 265 (1, M^+), 219 (10, $[M-\text{NO}_2]^+$), 201 (9), 147 (7), 123 (100), 107 (9), 81 (13), 79 (7), 77 (12), 67 (11), 65 (7), 55 (41), 53 (11), 51 (8), 43 (9), 42 (7), 41 (30).

1.2. *13-Hydroxy-10-nitro-2-oxabicyclo[9.4.0]pentadeca-1(11),12,14-trien-3-on (9)*. Ausgehend von 1,71 g (10,0 mmol) 2-Nitrocyclooctanon, 1,08 g (10 mmol) 1,4-Benzochinon und 10,0 (0,06 mmol) DBU wurden 1,89 g (68%) Rohprodukt erhalten. Die Chromatographie ergab 431 mg (16%) **9**. Schmp. $142,0\text{--}143,5^\circ$, gelbliche Nadeln. IR (KBr): 3485 (br.), 2940, 1745s (COOR), 1624w, 1600w, 1558s (NO_2), 1500, 1470, 1450, 1440, 1370, 1355, 1305, 1300, 1222, 1200s, 1140s, 1082, 870, 865, 845, 830, 815, 785, 775, 740. $^1\text{H-NMR}$: 7,12 (d, $J = 9$, 1 H); 6,76 (dd, $J_1 = 9$, $J_2 = 3$, 1 H); 6,68 (d, $J = 3$, 1 H); 6,01 (dd, $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, CHNO_2); 5,41 (br., OH); 2,85–2,5 (m, 3 H); 2,1–1,85 (m, 1 H); 1,80–1,10 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 173,4 (s, COOR); 156,9 (s); 140,5 (s); 131,6 (s); 125,3 (s); 116,7 (d); 111,8 (d); 84,8 (d, CH-NO_2); 32,9; 32,7; 24,8; 24,1; 24,0; 22,4. MS: 279 (6, M^+), 233 (25, $[M-\text{NO}_2]^+$), 215 (7), 149 (10), 147 (12), 135 (7), 124 (9), 123 (100), 107 (5), 77 (5), 55 (6), 41 (6).

1.3. *17-Hydroxy-14-nitro-2-oxabicyclo[13.4.0]nonadeca-1(15),16,18-trien-3-on (10)*. Ausgehend von 1,13 g (5 mmol) 2-Nitrododecanon, 540 mg (5 mmol) 1,4-Benzochinon und 5 mg (0,03 mmol) DBU wurden 1,41 g (84%) Rohprodukt erhalten. Die Chromatographie ergab 420 mg (28%) **10**. Schmp. $123,0\text{--}124,0^\circ$, gelbliche Nadeln. IR (KBr): 3490 (br.), 2940, 2860, 1730s (COOR), 1610, 1552s (NO_2), 1510, 1455, 1442, 1370, 1320, 1250–1100 (br.), 872, 770. $^1\text{H-NMR}$: 7,00 (d, $J = 2$, 1 H); 6,93 (d, $J = 9$, 1 H); 6,75 (dd, $J_1 = 9$, $J_2 = 2$, 1 H); 5,66 (dd, $J_1 = 6$, $J_2 = 4$, CHNO_2); 5,49 (s, OH); 2,70 (*t*-artiges m, $J \approx 6$, 2 H); 2,6, 2,3 (m, 1 H); 2,0–1,7 (m, 3 H); 1,6–1,2 (m, 14 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 172,8 (s, COOR); 154,9 (s); 140,8 (s); 127,3 (s); 123,3 (d); 117,2 (d); 113,5 (d); 83,6 (d, CHNO_2); 33,1; 31,6; 27,5; 25,9; 25,8 (2 C); 25,6; 24,8; 23,5; 23,2. MS: 335 (1, M^+), 289 (43, $[M-\text{NO}_2]^+$), 163 (18), 149 (26), 147 (4), 136 (9), 124 (9), 123 (100), 107 (8), 95 (7), 81 (7), 77 (7), 69 (7), 67 (8), 55 (25), 43 (8), 41 (28).

1.4. *16-Hydroxy-13-nitro-2-oxatricyclo[12.4.0.0^{4,9}]octadeca-1(14),4(9),5,7,15,17-hexaen-3-on (11)*. Ausgehend von 1,02 g (5,0 mmol) 4-Nitro-1,2-benzocyclohept-1-en-3-on [6], 540 mg (5 mmol) 1,4-Benzochinon und 10 mg (0,06 mmol) DBU wurden 965 mg (63%) Rohprodukt erhalten. Die Chromatographie ergab 318 mg (21%) **11**. Die Aufarbeitung erfolgte nicht mit H_2O , sondern durch Zugabe einiger Tropfen HOAc. Der Rückstand wurde durch 'Flash'-Chromatographie gereinigt. Schmp. 75° (Zers.), gelbliche Nadeln. IR (KBr): 3475 (br.), 2960, 2930, 1720s (COOR), 1620w, 1605, 1555s (NO_2), 1500, 1470w, 1455, 1145, 1372, 1300, 1280, 1260, 1250, 1215, 1198, 1172,

1120, 1105, 1082, 1070, 750. $^1\text{H-NMR}$: 8,00 (*dd*, $J_1 = 7$, $J_2 = 2$, 1 H); 7,74 (*d*, $J = 9$, 1 H); 7,6–7,2 (*m*, 3 H); 6,89 (*dd*, $J_1 = 9$, $J_2 = 2$, 1 H); 6,66 (*d*, $J = 2$, 1 H); 6,28 (*dd*, $J_1 = 6$, $J_2 = 3$, CHNO_2); 5,4 (*br. s.*, OH); 3,65–3,45 (*m*, 1 H); 2,9–2,7 (*m*, 1 H); 2,5–2,2 (*m*, 2 H); 2,2–2,0 (*m*, 1 H); 1,6–1,4 (*m*, 1 H). MS: 267 (34, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 266 (62), 265 (34), 264 (95), 263 (31), 249 (36), 248 (77), 247 (73), 238 (60), 237 (63), 236 (19), 235 (58), 223 (31), 221 (36), 210 (100), 195 (24), 189 (27), 165 (42), 152 (30), 147 (40), 137 (46), 135 (49), 131 (29), 129 (35), 128 (29), 123 (47), 118 (26), 115 (36), 109 (32), 107 (32), 105 (28), 103 (23), 95 (20), 91 (55), 90 (40), 89 (40), 77 (48), 76 (26), 63 (30), 55 (62), 44 (63), 43 (33), 41 (43).

2. (Acetoxybenzo)nitrolactone 12–14. – *a*) Eine Lsg. von 1,0 mmol (Hydroxybenzo)nitrolacton in 1,0 ml Ac_2O und 0,5 ml Pyridin wurde *ca.* 5 min auf 60° erwärmt und dann 12 h bei 20° gerührt. Das Gemisch wurde in 10 ml Et_2O (oder AcOEt) aufgenommen, mit 5% HCl -, ges. NaHCO_3 -Lsg. und H_2O gewaschen, getrocknet, i. V. eingeeengt und chromatographiert (Et_2O /Hexan 1:2).

b) Eine Lsg. von 10 mmol 2-Nitrocycloalkanon und 10 mmol 1,4-Benzochinon in 30 ml abs. THF wurde unter N_2 bei 20° mit 0,06 mmol DBU versetzt. Nach *ca.* 20 min wurden 3 ml Ac_2O und 1,5 ml Pyridin zugegeben und *ca.* 5 min auf 60° erwärmt, 12 h bei 20° gerührt, i. V. eingeeengt und wie unter *a* aufgearbeitet.

2.1. Essigsäure-[9-nitro-3-oxo-2-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-12-yl]ester (**12**). Nach Vorschrift *a* wurden, ausgehend von 200 mg (0,75 mmol) **8**, 188 mg (82%) **12**, und nach *b*, ausgehend von 1,45 g (9,3 mmol) 2-Nitrocycloheptanon und 1,01 g (9,3 mmol) 1,4-Benzochinon, 2,39 g (78%) **12** erhalten. Schmp. 112,1–113,5°, farblose Kristalle. IR (KBr): 2940, 2870, 1765s (COOR), 1552s (NO_2), 1490, 1450, 1370, 1330, 1175s, 1128s. $^1\text{H-NMR}$: 7,38 (*d*, $J = 10$, 1 H); 7,16 (*dd*, $J_1 = 10$, $J_2 = 2$, 1 H); 7,06 (*d*, $J = 2$, 1 H); 6,18–6,11 (*m*, CHNO_2); 2,7–2,45 (*m*, 2 H); 2,28 (*s*, CH_3); 2,3–2,15 (*m*, 2 H); 2,15–1,9 (*m*, 2 H); 1,8–1,5 (*m*, 3 H); 1,0–0,75 (*m*, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 172,0 (*s*, COOR); 168,7 (*s*, COOR); 148,6 (*s*); 145,1 (*s*); 128,1 (*s*); 124,7 (*d*); 122,6 (*d*); 118,7 (*d*); 83,4 (*d*, CHNO_2); 35,5 (*t*); 33,8 (*t*); 25,7 (*t*); 24,9 (*t*); 22,3 (*t*); 20,9 (*q*, CH_3). MS: 307 (1, M^+), 261 (24, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 219 (28), 201 (22), 191 (11), 173 (6), 165 (53), 149 (9), 147 (8), 145 (7), 135 (10), 131 (6), 124 (9), 123 (100), 107 (7), 91 (11), 81 (21), 79 (6), 77 (10), 67 (9), 65 (6), 55 (34), 43 (94), 41 (20), 39 (10). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (307,30): C 58,63, H 5,57, N 4,55; gef.: C 58,91, H 5,82, N 4,49.

2.2. Essigsäure-[10-nitro-3-oxo-2-oxabicyclo[9.4.0]pentadeca-1(11),12,14-trien-13-yl]ester (**13**). Nach Vorschrift *a* wurden, ausgehend von 200 mg (0,71 mmol) **9**, 180 mg (79%) **13** und nach *b*, ausgehend von 1,72 g (10 mmol) 2-Nitrocyclooctanon und 1,08 g (10 mmol) 1,4-Benzochinon, 2,69 g (84%) **13** erhalten. Schmp. 122,0–123,6°, farblose Kristalle. IR (CHCl_3): 2940, 1762s (COOR), 1595s, 1555s (NO_2), 1490, 1470w, 1450w, 1370, 1352, 1175s, 1132s, 1075, 1018, 810. $^1\text{H-NMR}$: 7,32 (*d*, $J = 9$, 1 H); 7,13 (*dd*, $J_1 = 9$, $J_2 = 2$, 1 H); 7,00 (*d*, $J = 2$, 1 H); 6,06 (*dd*, $J_1 = 9$, $J_2 = 3$, 1 H); 2,9–2,55 (*m*, 4 H); 2,28 (*s*, CH_3); 2,2–1,2 (*m*, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 170,9 (*s*, COOR); 168,8 (*s*, COOR); 148,2 (*s*); 143,8 (*s*); 130,1 (*s*); 123,9 (*d*); 122,4 (*d*); 118,1 (*d*); 83,3 (*d*, CHNO_2); 32,0 (*t*); 31,9 (*t*); 23,7 (*t*); 23,0 (*t*); 22,9 (*t*); 21,4 (*t*); 20,8 (*q*, CH_3). MS: 275 (18, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 233 (34), 215 (13), 205 (7), 189 (7), 165 (53), 163 (6), 149 (17), 147 (12), 137 (10), 136 (7), 135 (9), 124 (9), 123 (100), 107 (8), 95 (8), 81 (7), 77 (8), 67 (7), 55 (32), 54 (6), 43 (84), 42 (8), 41 (28). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ (321,33): C 59,81, H 5,96, N 4,36; gef.: C 60,03, H 5,81, N 4,50.

2.3. Essigsäure-[14-nitro-3-oxo-2-oxabicyclo[13.4.0]nonadeca-1(15),16,18-trien-17-yl]ester (**14**). Nach Vorschrift *a* wurden, ausgehend von 2,0 g (5,9 mmol) **10**, 2,05 g (90%) **14** und nach *b*, ausgehend von 1,13 g (5 mmol) 2-Nitrocyclododecanon, 1,56 g (83%) **14** erhalten. Schmp. 78,8–80,0°, farblose Kristalle. IR (CHCl_3): 2940, 2870, 1720s (COOR), 1595, 1558s (NO_2), 1495, 1370, 1180s, 1130s, 1100, 1018, 915. $^1\text{H-NMR}$: 7,40–7,14 (*m*, 3 H); 5,76 (*dd*, $J_1 = 7$, $J_2 = 3$, CHNO_2); 2,70 (*t*-artiges *m*, $J \approx 5$, 2 H); 2,6–2,4 (*m*, 1 H); 2,30 (*s*, CH_3); 2,1–1,65 (*m*, 4 H); 1,6–1,2 (*m*, 13 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 171,9 (*s*, COOR); 168,8 (*s*, COOR); 148,3 (*s*); 145,8 (*s*); 127,8 (*s*); 123,7 (*d*, 2 C); 120,8 (*d*); 83,3 (*d*, CHNO_2); 33,4 (*t*); 32,1 (*t*); 27,7 (*t*); 26,2 (*t*); 26,1 (*t*); 26,0 (*t*); 25,7 (*t*); 25,1 (*t*); 23,7 (*t*); 23,4 (*t*); 20,9 (*q*, CH_3). MS: 331 (14, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 290 (18), 289 (61), 288 (9), 179 (7), 177 (6), 175 (6), 163 (32), 153 (24), 149 (28), 147 (11), 137 (10), 136 (16), 135 (11), 133 (6), 124 (10), 123 (100), 121 (7), 119 (7), 109 (6), 107 (11), 99 (12), 98 (7), 97 (9), 95 (20), 91 (16), 84 (10), 83 (12), 81 (12), 79 (10), 77 (15), 73 (7), 71 (9), 70 (8), 69 (29), 68 (6), 67 (23), 65 (8), 58 (9), 57 (55), 55 (57), 54 (9), 53 (10), 44 (9), 43 (87), 42 (18), 41 (69). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ (377,44): C 63,64, H 7,21, N 3,71; gef.: C 63,48, H 7,15, N 3,66.

3. (Acetoxybenzo)oxolactone 15–17. – *a*) Eine Lsg. von 1,0 mmol (Acetoxybenzo)nitrolacton in 1,0 ml Ac_2O und 0,5 ml Pyridin wurde unter N_2 bei 100° (Ölbad) gerührt, dann auf Eis/ H_2O gegossen, mehrmals mit Et_2O extrahiert, die org. Phase mit 5% HCl -Lsg., ges. NaHCO_3 -Lsg. und H_2O gewaschen, getrocknet, i. V. eingeeengt und chromatographiert (Et_2O /Hexan 1:4).

b) Eine Lsg. von 10 mmol 2-Nitrocycloalkanon, 10 mmol 1,4-Benzochinon und 0,06 mmol DBU in 30 ml abs. THF wurde unter N_2 *ca.* 20 min bei 20° gerührt. Nach Zugabe von 3 ml Ac_2O und 1,5 ml Pyridin wurde *ca.* 5 min auf 60° erwärmt und weitere 12 h bei 20° gerührt. Nach Entfernung von THF i. V. und Erwärmen des öligen Rückstandes auf 100° (Ölbad) unter Rühren erfolgte die Aufarbeitung gemäss *a*.

3.1. *Essigsäure-[3,9-dioxo-2-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-12-yl]ester (15)*. Nach Vorschrift *a* wurden, ausgehend von 200 mg (0,65 mmol) **12**, 77,1 mg (43%) **15** (Reaktionsdauer 30 min) und nach *b*, ausgehend von 1,57 g (10 mmol) 2-Nitrocycloheptanon und 1,08 g (10 mmol) 1,4-Benzochinon, 1,16 g (42%) **15** erhalten. Es wurde 30 min auf 100° erwärmt. Schmp. 130,4–131,9°, farblose Nadeln. IR (CHCl₃): 2950, 1765s (2 COOR), 1680s (CO-Ar), 1635, 1615, 1585, 1482, 1420, 1372, 1310, 1270, 1235 (br.), 1180s, 1150s, 1060, 1015, 940, 920. ¹H-NMR: 7,70 (d, *J* = 2, 1 H); 7,23 (dd, *J*₁ = 7, *J*₂ = 2, 1 H); 7,18 (d, *J* = 9, 1 H); 2,93 (*t*-artiges *m*, *J* = 8, 2 H); 2,7–2,6 (*m*, 2 H); 2,31 (s, CH₃); 2,15–1,98 (*m*, 2 H); 1,8–1,6 (*m*, 4 H). ¹³C-NMR: 197,8 (s, Keton); 171,5 (s, COOR); 168,9 (s, COOR); 148,3 (s); 146,7 (s); 130,7 (s); 126,6 (d); 125,5 (d); 123,5 (d); 39,3 (*t*); 34,3 (*t*); 26,6 (*t*); 22,1 (*t*); 20,8 (*q*, CH₃); 20,1 (*t*). MS: 276 (1,3, *M*⁺), 234 (13, [*M*–COCH₂]⁺), 217 (11), 216 (28), 215 (6), 188 (10), 160 (21), 147 (6), 137 (46), 136 (11), 109 (8), 107 (8), 104 (12), 103 (10), 91 (7), 81 (11), 80 (6), 79 (13), 77 (8), 75 (6), 69 (8), 65 (6), 63 (7), 62 (8), 59 (22), 57 (19), 55 (44), 54 (7), 53 (17), 52 (8), 51 (13), 45 (39), 44 (17), 43 (100), 42 (15), 41 (37). Anal. ber. für C₁₅H₁₆O₅ (276,29): C 65,21, H 5,84; gef.: C 65,27, H 5,70.

3.2. *Essigsäure-[3,10-dioxo-2-oxabicyclo[9.4.0]pentadeca-1(11),12,14-trien-13-yl]ester (16)*. Nach Vorschrift *a* wurden, ausgehend von 200 mg (0,62 mmol) **13**, 88,1 mg (49%) **16** (Reaktionsdauer 2 h) und nach *b*, ausgehend von 1,71 g (10 mmol) 2-Nitrocyclooctanon und 1,08 g (10 mmol) 1,4-Benzochinon, 1,04 g (34%) **16** erhalten. Es wurde 2 h auf 100° erwärmt. Schmp. 101,8–104,0°, farblose Kristalle. IR (CHCl₃): 2940, 2880, 1765s (2 COOR), 1690, (CO-Ar), 1615w, 1485, 1418, 1372, 1240 (br.), 1190s, 1160, 1130, 1110, 945. ¹H-NMR: 7,33 (d, *J* = 2, 1 H); 7,3–7,1 (*m*, 2 H); 2,83 (*t*-artiges *m*, *J* ≈ 7, 2 H); 2,7–2,6 (*m*, 2 H); 2,29 (s, CH₃); 2,0–1,75 (*m*, 4 H); 1,7–1,4 (*m*, 4 H). ¹³C-NMR: 202,3 (s, Keton); 171,8 (s, COOR); 168,8 (s, COOR); 148,1 (s); 145,6 (s); 134,4 (s); 125,5 (d); 124,5 (d); 122,1 (d); 40,7 (*t*); 34,6 (*t*); 25,9 (*t*); 25,4 (*t*); 23,2 (*t*); 23,1 (*t*); 20,8 (*q*, CH₃). MS: 248 (16, [*M*–COCH₂]⁺), 230 (24), 220 (6), 203 (13), 202 (9), 188 (7), 187 (6), 174 (7), 173 (14), 163 (7), 152 (17), 147 (7), 138 (8), 137 (81), 136 (14), 135 (8), 109 (9), 108 (9), 107 (7), 91 (28), 83 (6), 81 (12), 80 (6), 79 (12), 69 (11), 67 (8), 65 (6), 57 (10), 56 (7), 55 (47), 54 (6), 53 (17), 52 (7), 51 (8), 44 (7), 43 (100), 42 (13), 41 (53). Anal. ber. für C₁₆H₁₈O₅ (290,32): C 66,19, H 6,25; gef.: C 66,07, H 6,32.

3.3. *Essigsäure-[3,14-dioxo-2-oxabicyclo[13.4.0]nonadeca-1(15),16,18-trien-17-yl]ester (17)*. Nach Vorschrift *a* wurden, ausgehend von 220 mg (0,58 mmol) **14**, 116 mg (57%) **17** (Reaktionsdauer 3 h) und nach *b*, ausgehend von 1,13 g (5,0 mmol) 2-Nitrocyclodecanon und 540 mg (5,0 mmol) 1,4-Benzochinon, 710 mg (41%) **17** erhalten. Es wurde 3 h auf 100° erwärmt. Schmp. 69,1–70,9° (Pentan), farblose Kristalle. IR (CHCl₃): 2940, 2860, 1765s (COOR), 1695 (CO-Ar), 1610w, 1590, 1490, 1415, 1370, 1185s, 1125, 1015, 930. ¹H-NMR: 7,42 (d, *J* = 2, 1 H); 7,25 (dd, *J*₁ = 9, *J*₂ = 2, 1 H); 7,21 (d, *J* = 9, 1 H); 2,89 (*t*, *J* = 7, 2 H); 2,69 (*t*-artiges *m*, *J* ≈ 5, 2 H); 2,31 (s, CH₃); 1,9–1,65 (*m*, 4 H); 1,5–1,25 (*m*, 12 H). ¹³C-NMR: 199,7 (s, Keton); 172,1 (s, COOR); 168,8 (s, COOR); 147,8 (s); 145,8 (s); 133,2 (s); 125,4 (d); 124,3 (d); 122,1 (d); 40,8 (*t*); 32,8 (*t*); 26,9 (*t*); 26,7 (*t*); 25,9 (*t*); 25,5 (*t*); 25,3 (*t*); 25,2 (*t*); 22,7 (*t*); 21,4 (*t*); 20,8 (*q*, CH₃). MS: 304 (25, [*M*–COCH₂]⁺), 268 (9), 189 (10), 188 (15), 187 (8), 179 (6), 176 (9), 174 (6), 165 (20), 163 (9), 152 (44), 147 (9), 138 (6), 137 (73), 136 (11), 135 (8), 134 (7), 123 (6), 110 (7), 109 (7), 98 (6), 84 (6), 83 (8), 81 (13), 79 (7), 73 (8), 69 (21), 67 (13), 60 (12), 57 (14), 56 (8), 55 (61), 53 (10), 43 (100), 42 (18), 41 (66). Anal. ber. für C₂₀H₂₆O₅ (346,43): C 69,34, H 7,56; gef.: C 69,34, H 7,42.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Kostova, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1713.
- [2] H. Feuer, P. M. Pivawer, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3152; Chr. Bischoff, E. Schröder, *J. Prakt. Chem.* **1972**, 314, 891.
- [3] J. R. Mahajan, H. C. Araújo, *Synthesis* **1975**, 54.
- [4] J. R. Mahajan, H. C. Araújo, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3261.
- [5] W. H. Elliott, G. R. Waller, in 'Biochemical Applications of Mass Spectrometry', Ed. G. R. Waller, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [6] E. Benkert, unveröffentlichte Versuche; F. E. Elfehail, W. W. Zajac, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3152.