

143. Synthesen von ω -substituierten ω -Nitrocarbonsäureestern aus α -Nitrocycloalkanonen

von Walter Huggenberg¹⁾ und Manfred Hesse

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

(8.IV.83)

Synthesis of ω -Nitroalkanoates Substituted in ω -Position from α -Nitrocycloalkanones

Summary

α -Nitrocycloalkanones substituted in α -position by a functionalized alkyl residue underwent ring opening to the corresponding chain derivatives by intermolecular nucleophilic attack; ω -nitroalkanoates substituted in ω -position were obtained (Scheme 1). The so formed methyl 6-nitro-9-oxodecanoate (**3**) was used to prepare methyl 8-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)octanoate (**15**), an intermediate in the synthesis of the sex pheromone of the honey bee.

Kürzlich haben wir über die Verwendung von in 2-Stellung substituierten 2-Nitrocycloalkanonen bei der Synthese von Verbindungen mit mittleren und grossen Ringen durch Anwendung der «Zip»-Reaktion berichtet. Dabei wird durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff die Bildung von Carbocyclen [1] [2], Lactonen [3] bzw. Lactamen [4] ermöglicht. Im folgenden wird über den intermolekularen nukleophilen Angriff an derartigen Systemen berichtet.

Das 2-Nitrocyclohexanon (**1**), hergestellt durch Nitrierung ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$) von 1-Acetoxy-cyclohexen [5], lieferte bei der *Michael*-Addition mit Methylvinylketon in 98proz. Ausbeute 4-(1'-Nitro-2'-oxocyclohexyl)-2-butanon (**2**). Behandlung von **2** mit $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ bei 0° ergab in 93proz. Ausbeute 6-Nitro-9-oxodecansäure-methylester (**3**) als gelbes Öl, dessen Struktur sich gegenüber 2 u. a. durch eine zusätzliche Methylestergruppe [IR (Film): 1738 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,67 ppm, *s*, und 1 H neben der NO_2 -Gruppe ($^1\text{H-NMR}$: 4,47 ppm, *quint.*)] unterscheidet, vgl. *Schema 1*. In analoger Weise wurden 2-Nitrocycloheptanon (**4**) über das *Michael*-Additionsprodukt **5** in 7-Nitro-10-oxoundecansäure-methylester (**6**, 86%), 2-Nitrocyclooctanon (**7**) *via* **8** in 8-Nitro-11-oxododecansäure-methylester (**9**, 86%) und 2-Nitrocyclododecanon (**10**) *via* **11** in 12-Nitro-15-oxohexadecansäure-methylester (**12**, 53%, [6]) übergeführt, vgl. *Schema 1*.

Durch Behandlung der 4-(1'-Nitro-2'-oxocycloalkyl)-2-butanone mit anderen Nucleophilen als CH_3O^- resultierten Derivate der offenkettigen Verbindungen vom

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von *W. H.*, Universität Zürich.

dem Sexualpheromon der Honigbiene (*Apis mellifera*), wurde 8-(2'-Methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)octanesäure-methylester (**15**) als Zwischenprodukt hergestellt [10] [11]. Die gleiche Verbindung liess sich auch aus **3** gemäss *Schema 2* synthetisieren: Acetalisierung von **3** mit HOCH₂CH₂OH/HC(OCH₃)₃ lieferte **16**, dessen Lithiumnitronat oxidativ [12] in die entsprechende Ketoverbindung **17** umgewandelt wurde. Durch *Wolff-Kishner-Reduktion* konnte aus **17** die Desoxocarbonsäure **18** bereitet werden, deren Nachveresterung (CH₃I/1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en/Benzol [13]) **15** in einer Ausbeute von 79% (bzgl. **3**) ergab.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* in dankenswerter Weise unterstützt. Den analytischen Abteilungen unseres Institutes gebührt Dank für die Aufnahme von Spektren, Dr. *Yoshihiko Nakashita* für wertvolle Anregungen und cand. biochem. *Th. Schmid* für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [2]. IR-Spektren als Film. Säulenchromatographie auch an Kieselgel (Merck, 0,040–0,063 mm). Abkürzungen: DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, THF = Tetrahydrofuran.

2-Nitrocycloalkanone 1, 4, 7 und 10. Die Verbindungen **1** und **4** wurden nach [5] bzw. [14], **7** und **10** nach [15] hergestellt.

4-(1'-Nitro-2'-oxocyclohexyl)-2-butanon (2). Vgl. [2]; zusätzliche Angaben: IR: 1725, 1548, 1360. ¹³C-NMR: 206,1 (s, CO–CH₃); 200,7 (s, C(2'), Ring); 96,5 (s, C(1')); 39,8 (t, C(3')); 37,7 (t, C(3)); 37,3 (t, C(6')); 29,9 (q, C(1)); 29,1, 26,7 (2 t, C(4'), C(5')); 21,5 (t, C(4)).

6-Nitro-9-oxodekansäure-methylester (3). In ca. 40 ml CH₃OH wurden bei 0° 1,75 g (31 mmol) NaOCH₃ gelöst, und mit 2,99 g (14 mmol) **2** in ca. 10 ml CH₃OH versetzt. Nach 4 Std. Rühren bei 0° wurde AcOH (ca. 2 ml) zugefügt und i.RV. eingedampft. Der feste feuchte Rückstand wurde mit CHCl₃ und 5proz. wässr. NaHCO₃ versetzt, die H₂O-Phase 3mal mit CHCl₃ extrahiert, die CHCl₃-Phase mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 3,18 g (92,7%) **3**, gelbes Öl. IR: 1738 (C=O, Ester), 1720 (C=O, Keton), 1550 (NO₂), 1364 (NO₂). ¹H-NMR: 4,47 (*quint.*, H–C(6)); 3,67 (s, CH₃O); 2,48 (t, 2 H–C(8)); 2,30 (t, 2 H–C(2)); 2,2–1,1 (*m*, 11 H), darin bei 2,13 (s, 3 H–C(10)). ¹³C-NMR (50,4 MHz): 206,4 (s, C(9)); 173,6 (s, C(1)); 87,7 (*d.* C(6)); 51,6 (q, CH₃O); 38,9 (t, C(8)); 33,5 (t, C(2), C(5)); 30,0 (q, C(10)); 27,3, 25,2, 24,2 (3 t, C(3), C(4), C(7)). MS: 199 (0,3; [M–NO₂]⁺), 184 (0,9), 95 (6), 81 (12), 67 (7), 59 (6), 55 (16), 43 (100), 41 (17).

C₁₁H₁₉NO₅ (245,275) Ber. C 53,87 H 7,81 N 5,71% Gef. C 54,10 H 7,67 N 6,00%

8-(2'-Methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)-6-nitrooctansäure-methylester (16). Ein Gemisch von 2,21 g (9 mmol) **3**, 30 ml Äthylenglycol und 10 ml HC(OCH₃)₃ sowie einer katalytischen Menge *p*-TsOH wurde 3 Std. bei 100–110° gerührt. Nach Abkühlen und Einengen i.RV. wurde nacheinander Na₂CO₃, CH₂Cl₂ und H₂O zugefügt und 3mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phase wurde 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das gelbe Öl wurde 4 Std. i.HV. bei 70–80° getrocknet: 2,496 g (95,9%) **16**. IR (CH₂Cl₂): 1735 (C=O, Ester), 1550 (NO₂), 1363 (NO₂). ¹H-NMR: 4,62–4,32 (*m*, H–C(6)); 3,91 (s, 2 H–C(4'), 2 H–C(5')); 3,65 (s, CH₃O); 2,28 (t, 2 H–C(2)); 2,14–1,15 (*m*, 13 H), darin bei 1,27 (s, CH₃–C(2')). ¹³C-NMR (50,4 MHz): 173,4 (s, C(1)); 109,0 (s, C(2')); 88,4 (*d.* C(6)); 64,6 (t, C(4'), C(5')); 51,4 (q, CH₃O); 34,9, 33,5, 33,4 (3 t, C(2), C(5), C(8)); 28,2, 25,2, 24,1 (3 t, C(3), C(4), C(7)); 23,7 (q, CH₃–C(2')). MS: 274 (4, [M–CH₃]⁺), 258 (2, [M–OCH₃]⁺), 243 (1, [M–NO₂]⁺), 99 (14), 87 (100), 73 (19), 69 (5), 55 (10), 43 (54), 41 (10).

C₁₃H₂₃NO₆ (289,328) Ber. C 53,97 H 8,01 N 4,84% Gef. C 53,72 H 8,17 N 4,93%

8-(2'-Methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)-6-oxooctansäure-methylester (17) [12]. Zu 579 mg (2 mmol) **16** wurden 80 mg (2,1 mmol) LiOCH₃ in CH₃OH bei 0° gegeben und 15 Min. gerührt. Dann wurde i.RV. eingengt und das Lithiumnitronat in ca. 25 ml ges. wässr. Na₂B₂O₇ (pH 9–10) gelöst. Bei 0° wurden 316 mg (2 mmol) KMnO₄ in 25 ml ges. Na₂B₂O₇-Lösung zugetropft, das Eisbad entfernt und

das Gemisch 30 Min. gerührt, vom entstandenen Braunstein abfiltriert und das violette Filtrat solange mit NaHSO_3 versetzt, bis es farblos war. Dann wurde das Filtrat 3mal mit CHCl_3 (über bas. Aluminiumoxid filtriert) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, i.RV. eingedampft und i.HV. getrocknet: 502 mg (97,2%)²⁾ **17** als leicht gelbliches Öl, DC-rein. IR: 1738 (C=O, Ester), 1712 (C=O, Keton). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 3,89 (s, 2 H-C(4')), 2 H-C(5'); 3,63 (s, CH_3O); 2,54–2,21 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(5), 2 H-C(7)); 1,89 (t, 2 H-C(8)); 1,64–1,49 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 209,5 (s, C(6)); 173,5 (s, C(1)); 109,1 (s, C(2')); 64,5 (t, C(4), C(5')); 51,3 (q, CH_3O); 42,1 (t, C(5)); 37,2 (t, C(7)); 33,7, 32,7 (2 t, C(2), C(8)); 24,4, 23,8, 23,1 (C(3), C(4), $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). MS: 243 (2, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 227 (2, $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$), 99 (11), 87 (100), 55 (6), 43 (36).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (258,314) Ber. C 60,45 H 8,58% Gef. C 60,37 H 8,33%

8-(2'-Methyl-1', 3'-dioxolan-2'-yl)octansäure (**18**). Zu 337 mg (6 mmol) KOH in ca. 5 ml Diäthylenglykol wurden 700 mg (14 mmol) 99–100proz. Hydrazinhydrat und 258 mg (1 mmol) **17** gegeben. Unter Ar wurde dann 3 Std. bei 100–110° Ölbadtemp. unter Rückfluss gerührt. Bei ca. 200° Ölbadtemp. wurde nun während 1,5 Std. Hydrazin und H_2O abdestilliert und dann erneut 1 Std. unter Rückfluss (230–240° Ölbadtemp.) erhitzt. Nach Abkühlung auf 25° wurde bei $\text{pH} \approx 6,5$ (Phosphatpuffer) mit CH_2Cl_2 extrahiert (Flüssig-Flüssig-Extraktor). Die erhaltenen 607 mg Extrakt wurden an Kieselsäure (Mallinckrodt, Pentan/ Et_2O 1:4) chromatographiert: 222 mg (96,4%)³⁾ **18**, gelbes Öl. IR (CH_2Cl_2): 3500 (OH), 2670 (br., OH); 1710 (C=O). $^1\text{H-NMR}$: 9,33 (br. s, OH); 3,92 (s, 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 2,32 (t, 2 H-C(2)); 1,7–1,2 (m, 15 H), darin bei 1,30 (s, $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 179,4 (C(1)); 110,1 (C(2')); 64,5 (C(4), C(5')); 39,1 (C(8)); 34,0 (C(2)); 29,6, 29,1, 28,9 (C(4), C(5), C(6)); 24,6, 23,9, 23,6 (C(3), C(7), $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). MS: 215 (11, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 87 (100), 55 (9), 43 (42), 41 (9).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (230,307) Ber. C 62,58 H 9,63% Gef. C 62,78 H 9,91%

8-(2'-Methyl-1', 3'-dioxolan-2'-yl)octanesäure-methylester (**15**). Eine Lösung von 138 mg (0,6 mmol) **18** und 99 mg (0,65 mmol) DBU in 3 ml Benzol wurde 10 Min. bei 20°, nach Zusatz von 99 mg (0,7 mmol) CH_3I in 2 ml Benzol, weitere 90 Min. bei 20° gerührt [7]. Nach Zugabe von weiteren 70 mg CH_3I wurde nochmals 30 Min. gerührt, vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat 3mal mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft: 129 mg (88%) **15**, gelbe Flüssigkeit. IR: 1740 (C=O). $^1\text{H-NMR}$: 3,92 (s, 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 3,65 (s, CH_3O); 2,29 (t, 2 H-C(2)); 1,7–1,2 (m, 15 H), darin bei 1,29 (s, $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). vgl. [10]. $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 173,9 (C(1)); 109,9 (C(2')); 64,4 (C(4), C(5)); 51,2 (CH_3O); 39,0 (C(8)); 33,9 (C(2)); 29,5, 29,1, 28,9 (C(4), C(5), C(6)); 24,8, 23,9, 23,6 (C(3), C(7), $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). MS: 229 (9, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 213 (4, $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$), 87 (100), 83 (7), 71 (6), 69 (5), 57 (6), 55 (7), 43 (24), 41 (7).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (244,334) Ber. C 63,91 H 9,90% Gef. C 64,12 H 9,90%

6-Nitro-9-oxodecansäure-äthylester (**13**). In ca. 25 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurden bei 0° portionenweise 474 mg (20,6 mmol) Na gelöst und mit 2 g (9,4 mmol) **2** versetzt. Nach 3 Std. Rühren bei 0° wurde ca. 1 ml AcOH zugefügt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit ges. wässr. NaHCO_3 versetzt und wie bei **3** aufgearbeitet: 1,92 g (78,8%) **13**, gelbes Öl. IR: 1738 (C=O, Ester), 1722 (C=O, Keton), 1550 (NO_2), 1370 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$: 4,47 (quint., H-C(6)); 4,08 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2,47 (t, 2 H-C(8)); 2,26 (t, 2 H-C(2)); 2,10 (s, 3 H-C(10)); 2,2–1,1 (m, 11 H), darin bei 1,20 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 206,4 (s, C(9)); 173,2 (s, C(1)); 87,8 (d, C(6)); 60,4 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 39,0 (t, C(8)); 33,9, 33,6 (2 t, C(2), C(5)); 30,0 (q, C(10)); 27,5, 25,3, 24,3 (3 t, C(3), C(4), C(7)); 14,3 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). MS: 214 (0,3, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$), 213 (1, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 184 (2), 167 (6), 149 (5), 125 (7), 123 (9), 107 (6), 97 (7), 95 (10), 85 (8), 81 (17), 79 (7), 71 (5), 67 (8), 55 (18), 43 (100), 41 (16).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (259,302) Ber. C 55,58 H 8,16 N 5,40% Gef. C 55,29 H 7,94 N 5,15%

6-Nitro-9-oxodecansäure-phenylthioester (**14**). In ca. 7 ml abs. THF wurden 291 mg (2,2 mmol) Natrium-thiophenolat (hergestellt durch Umsatz molarer Mengen NaH und Thiophenol in THF; zur Trockne eingedampft) aufgenommen und bei 0° mit 213 mg (1 mmol) **2** in 2 ml THF versetzt. Nach 70 Min. Rühren bei 0° wurde ges. wässr. NH_4Cl zugegeben, 3mal mit Et_2O extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Die erhaltenen 382 mg Extrakt wurden chromatographiert (Kieselgel, Pentan/ Et_2O 1:2): 241 mg (74,5%) **14**, gelbliches Öl, welches bei 0° fest wurde. IR (KBr):

²⁾ Weitere Versuche mit anderen Ansätzen ergaben Ausbeuten von 76, 87,3 und 89,1%.

³⁾ Weitere Versuche mit anderen Ansätzen ergaben Ausbeuten von 74,2 und 79,9%.

1710 (br., C=O), 1545 (NO₂), 1350 (NO₂), 748 (C–S), 690 (C–S). ¹H-NMR: 7,40 (s, 5 H, Aromat); 4,44 (*quint.*, H–C(6)); 2,62 (*t.*, 2 H–C(8)); 2,44 (*t.*, 2 H–C(2)); 2,15–1,2 (*m.*, 11 H, darin bei 2,09 (s, 3 H–C(10)). MS: 214 (2, [M–SC₆H₅]⁺), 110 (8), 109 (11), 81 (14), 79 (6), 67 (7), 65 (6), 55 (17), 43 (100), 41 (15).

C₁₆H₂₁NO₄S Ber. C 59,42 H 6,55 N 4,33 S 9,91%
(323,411) Gef. „ 59,21 „ 6,49 „ 4,52 „ 9,75%

4-(1'-Nitro-2'-oxocycloheptyl)-2-butanon (5). Analog zur Herstellung von 2 wurden 1,653 g (10,5 mmol) 2-Nitrocycloheptanon (4) mit 1,11 g (16 mmol) Methylvinylketon umgesetzt. Das Produkt destillierte als leicht gelbliches Öl bei 100–110°/ca. 2 · 10⁻² Torr und kristallisierte anschliessend: 2,16 g (90%) 5, gelbliche Kristalle. Zur Analyse wurde ein Teil mit THF und wenig Hexan umkristallisiert: farblose Kristalle, Smp. 60–61°. IR (KBr): 1717 (C=O), 1711 (C=O), 1550 und 1540 (NO₂), 1352 und 1347 (NO₂). ¹H-NMR: 2,8–2,2 (*m.*, 7 H); 2,16 (s, 3 H–C(1)); 2,1–1,6 (*m.*, 7 H). MS: 181 (1, [M–NO₂]⁺), 138 (6), 133 (5), 109 (5), 99 (17), 95 (9), 93 (11), 91 (5), 79 (8), 71 (8), 69 (5), 67 (14), 55 (19), 53 (6), 43 (100), 41 (16).

C₁₁H₁₇NO₄ (227,260) Ber. C 58,14 H 7,54 N 6,16% Gef. C 58,06 H 7,40 N 6,28%

7-Nitro-10-oxoundecansäure-methylester (6). In 3 ml CH₃OH wurden bei 0° 125 mg (2,2 mmol) NaOCH₃ aufgenommen und mit 227 mg (1 mmol) 5 versetzt. Nach 4 Std. Rühren bei 0° wurde AcOH (132 mg) zugefügt und eingedampft. Der Rückstand wurde wie bei 3 aufgearbeitet: 224 mg (86,4%) 6, gelbes Öl. IR: 1736, 1717, 1548, 1360. ¹H-NMR: 4,48 (*quint.*, H–C(7)); 3,67 (s, OCH₃); 2,48 (*t.*, 2 H–C(9)); 2,29 (*t.*, 2 H–C(2)); 2,2–1,25 (*m.*, 13 H, darin bei 2,13 (s, 3 H–C(11)). MS: 228 (0,5, [M–OCH₃]⁺), 213 (1, [M–NO₂]⁺), 198 (1,2), 181 (6), 150 (7), 145 (7), 139 (6), 137 (7), 121 (9), 119 (6), 99 (6), 97 (7), 95 (17), 93 (9), 83 (6), 81 (10), 79 (7), 74 (6), 71 (9), 69 (7), 67 (8), 59 (6), 55 (17), 43 (100), 41 (15).

C₁₂H₂₁NO₅ (259,305) Ber. C 55,58 H 8,16 N 5,40% Gef. C 55,67 H 8,02 N 5,29%

4-(1'-Nitro-2'-oxocyclooctyl)-2-butanon (8). Analog zur Herstellung von 2 wurden 171 mg (1 mmol) 2-Nitrocyclooctanon (7) mit 105 mg (1,5 mmol) Methylvinylketon umgesetzt. Verbindung 8 destillierte als leicht gelbliches Öl bei 110–130° (Kugelrohr)/ca. 3 · 10⁻² Torr: 192 mg (79,7%) 8, gelbliches Öl. IR: 1720, 1545, 1355. ¹H-NMR: ca. 2,8–2,2 (*m.*, 8 H); 2,13 (s, 3 H–C(1)); ca. 2,1–1,0 (*m.*, 8 H). MS: 211 (1, [M–NO]⁺), 195 (1, [M–NO₂]⁺), 110 (9), 109 (7), 99 (33), 97 (10), 95 (13), 93 (9), 91 (7), 83 (6), 81 (19), 79 (13), 71 (15), 69 (12), 68 (6), 67 (30), 55 (20), 54 (6), 53 (9), 43 (100), 42 (6), 41 (30).

C₁₂H₁₉NO₄ (241,287) Ber. C 59,73 H 7,94 N 5,81% Gef. C 59,46 H 7,69 N 5,59%

8-Nitro-11-oxododecansäure-methylester (9). In 4 ml CH₃OH wurden bei 0° 125 mg (2,2 mmol) NaOCH₃ aufgenommen und mit 241 mg (1 mmol) 8 versetzt. Nach 2,5 Std. Rühren bei 0° und dann 2,5 Std. bei 20° sowie Aufarbeitung wie bei 6 wurden 235 mg (86,0%) 9 als gelbliches Öl erhalten. IR: 1740, 1720, 1550, 1365. ¹H-NMR: 4,46 (*quint.*, H–C(8)); 3,64 (s, CH₃O); 2,48 (*t.*, 2 H–C(10)); 2,29 (*t.*, 2 H–C(2)); 2,2–1,2 (*m.*, 15 H), darin bei 2,14 (s, 3 H–C(12)). MS: 227 (1, [M–NO₂]⁺), 211 (1), 195 (4), 109 (7), 98 (7), 97 (12), 96 (5), 95 (37), 93 (6), 85 (7), 83 (10), 82 (6), 81 (26), 80 (6), 79 (10), 74 (8), 71 (12), 70 (8), 69 (31), 68 (10), 67 (35), 59 (7), 57 (18), 56 (5), 55 (100), 54 (12), 53 (11), 43 (92), 42 (21), 41 (76).

C₁₃H₂₃NO₅ (273,329) Ber. C 57,13 H 8,48 N 5,12% Gef. C 57,28 H 8,31 N 5,13%

4-(1'-Nitro-2'-oxocyclododecyl)-2-butanon (11). Analog zur Herstellung von 2 wurden 909 mg (4 mmol) 2-Nitrocyclododecanon (10) mit 421 mg (6 mmol) Methylvinylketon in THF und ca. 30 mg Triphenylphosphin umgesetzt. Das Gemisch wurde eingedampft, i.HV. getrocknet, der feste Rückstand gut mit kaltem Et₂O gewaschen und nochmals i.HV. getrocknet: 1,142 g (96,0%) 11. Ein Teil wurde aus THF umkristallisiert: Smp. 148–149°. IR (KBr): 1726, 1718, 1537, 1367. ¹H-NMR: 3,0–1,5 (*m.*, 10 H), darin bei 2,11 (s, 3 H–C(1)); 1,24 (br. s, 14 H). MS: 267 (4, [M–NO]⁺), 249 (5), 110 (6), 109 (6), 99 (20), 97 (10), 95 (12), 93 (6), 83 (8), 81 (15), 79 (8), 71 (10), 69 (14), 67 (20), 57 (5), 55 (35), 53 (11), 43 (100), 41 (49).

C₁₆H₂₇NO₄ (297,395) Ber. C 64,62 H 9,15 N 4,71% Gef. C 64,63 H 9,35 N 4,81%

12-Nitro-15-oxohexadecansäure-methylester (12). Zu 140 mg (2 mmol) KOCH₃ in ca. 5 ml CH₃OH wurden 149 mg (0,5 mmol) 11 gegeben. Nach 5 Std. Rühren bei 20° wurde AcOH (0,2 ml) zugefügt

und eingedampft. Der Rückstand wurde in 5proz. wässr. NaHCO_3 aufgenommen, 3mal mit Et_2O extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Es wurden 145 mg (88,0%) Rohprodukt erhalten, das durch Chromatographie (Kieselgel, Benzol/ Et_2O 4:1) als Hauptprodukt 88 mg (53,3%) **12** ergab. Leicht gelbliches Öl, welches aus Pentan/ Et_2O 15:1 kristallisiert wurde. Smp. 31,5–32,5°. IR (CH_2Cl_2): 1732, 1720, 1551, 1365. $^1\text{H-NMR}$: 4,47 (*quint.*, H–C(12)); 3,64 (*s*, CH_3O); 2,48 (*t*, 2 H–C(14)); 2,29 (*t*, 2 H–C(2)); *ca.* 2,2–1,2 (*m*, 23 H), darin bei 2,12 (*s*, 3 H–C(16) und bei 1,27 (*s*-artiges *m*, 12 H)). MS: 283 (1, [$M-\text{NO}_2$] $^+$), 267 (3), 251 (5), 232 (6), 145 (7), 135 (9), 134 (8), 123 (5), 121 (8), 111 (7), 109 (10), 99 (5), 98 (13), 97 (11), 95 (17), 94 (5), 93 (7), 91 (5), 85 (6), 84 (7), 83 (14), 81 (18), 79 (6), 74 (17), 71 (10), 69 (19), 67 (15), 59 (8), 58 (5), 57 (8), 55 (38), 43 (100), 41 (29).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_5$ (329,437) Ber. C 61,98 H 9,49 N 4,25% Gef. C 62,16 H 9,51 N 4,06%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Nakashita & M. Hesse, *Angew. Chem.* 93, 1077 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed.* 20, 1021 (1981).
- [2] Y. Nakashita & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 66, 845 (1983).
- [3] K. Kostova, A. Lorenzi-Riatsch, Y. Nakashita & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 65, 249 (1982); K. Kostova & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 66, 741 (1983).
- [4] R. Wälchli & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 65, 2299 (1982).
- [5] A. A. Griswold & P. S. Starcher, *J. Org. Chem.* 31, 357 (1966).
- [6] W. Huggenberg & M. Hesse, unveröffentlichte Versuche.
- [7] H. Stetter, in W. Foerst (Ed.) «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 2, 34 (1960).
- [8] R. H. Fischer & H. M. Weitz, *Synthesis* 1980, 261.
- [9] M. Vavrečka & M. Hesse, unveröffentlichte Versuche.
- [10] B. M. Trost & T. N. Salzman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4887 (1976).
- [11] Y. Tamaru, Y. Yamada & Z.-i. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 1978, 919.
- [12] F. Kienzle, G. W. Holland, J. L. Jernow, S. Kwoh & P. Rosen, *J. Org. Chem.* 38, 3440 (1973).
- [13] N. Ono, T. Yamada, T. Saito, K. Tanaka & A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 2401 (1978).
- [14] Chr. Bischoff & E. Schröder, *J. Prakt. Chem.* 314, 891 (1972).
- [15] H. Feuer & P. M. Pivawer, *J. Org. Chem.* 31, 3152 (1966).