

205. Benzolactone und Benzocarbocyclen durch Ringerweiterung von Benzocycloalkanonen

von Erwin Benkert¹⁾ und Manfred Hesse*

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

(28.VIII.87)

Benzolactones and Benzocarbocycles by Ring Enlargement of Benzocycloalkenone Derivatives

The *Michael* adducts 5–8 of benzonitrocycloalkanones 1–4 and acrylaldehyde are converted with $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{i-PrO})_2$ or NaCNBH_3 to secondary and primary alcohols, 9–12 and 13–16, respectively. These alcohols react under basic conditions to form ring-enlarged benzonitrolactones and benzooxolactones (*Scheme 1*). The configuration of the bicyclic intermediates in this enlargement step is discussed. The *Michael* reactions of benzonitrocycloalkanones with methyl vinyl ketone lead to oxoalkyl-benzonitrocycloalkanones 35–38. These products rearrange in the presence of *t*-BuOK to yield benzonitrocycloalkanones 42, 44, and 46, enlarged by two C-atoms, or tricyclic hydroxy compounds 39, 41, 43, and 45 (*Scheme 4*).

1. Einleitung. – In vorangehenden Arbeiten wurde gezeigt, dass sich die *Michael*-Addukte aus 2-Nitrocycloalkanonen [1] [2], 2-Oxocycloalkancarbonitrilen [3] und 2-Oxocycloalkancarbonsäure-estern [4] und Acrylaldehyd nach Reduktion der Aldehyd-Gruppe zum primären (NaBH_4) bzw. zum sekundären Alkohol (Umsetzung mit metallorganischen Reagentien) zu ringerweiterten Lactonen umlagern lassen. Auch strukturell verwandte Substrate können in entsprechende Lactone umgelagert werden [5]. Werden anstelle der Alkohole Ketone (z. B. *Michael*-Addukte mit Methyl-vinyl-keton) in die Ringerweiterungsreaktion eingesetzt, so resultieren Carbocyclen, die um zwei oder vier Glieder vergrößert sind, je nachdem, ob die CH_2 - oder die CH_3 -Gruppe des Ketons reagiert [6] [7].

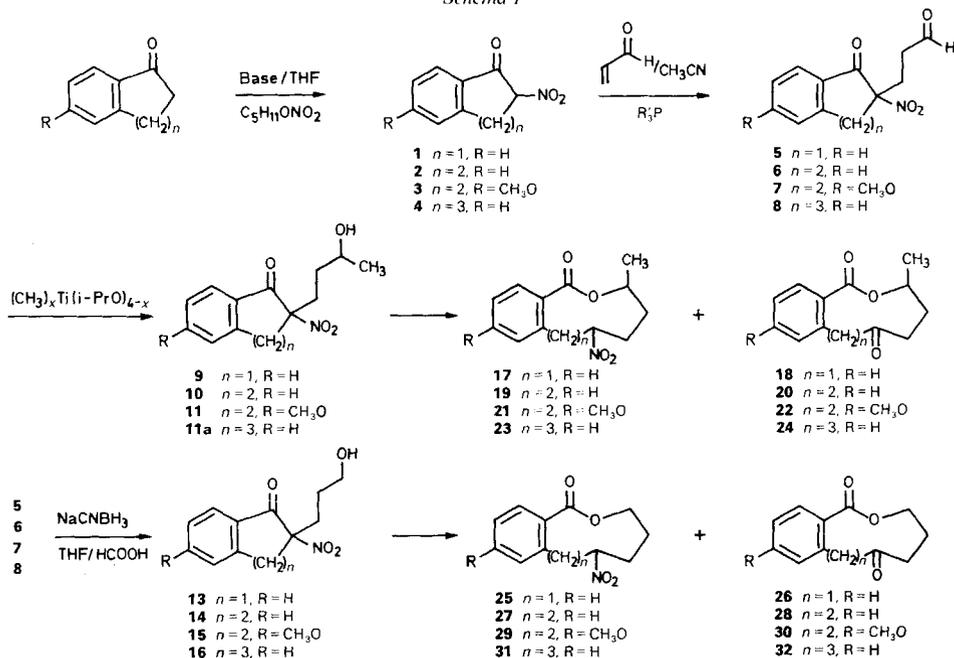
Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Untersuchungen zur Herstellung von Benzolactonen und im zweiten die zur Synthese ring-erweiterter Benzocarbocyclen diskutiert.

Als Ausgangsmaterialien wurden 1-Indanon, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-on, 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on und Benzocyclohepten-1-on, die alle käuflich sind, verwendet. Die Einführung der NO_2 -Gruppe in 2-Stellung zur CO-Gruppe wurde nach Literaturvorschriften ausgeführt: KH/THF [8] oder *t*-BuOK/THF [9], gefolgt von der Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}_2$. Die 2-Nitroketone fielen in Ausbeuten von 20 (1), 28 (2), 21 (3) und 29% (4) an (*Scheme 1*). Diese Verbindungen wurden für Untersuchungen eingesetzt.

2. Lactonisierungsreaktionen. – Die 2-Nitrocycloalkanone 1–4 wurden in Gegenwart von Ph_3P bzw. Bu_3P (bei 2) [10] mit Acrylaldehyd in MeCN zu den *Michael*-Addukten 5 (68%), 6 (90%), 7 (81%) und 8 (94%) umgesetzt (*Scheme 1*). Diese Aldehyde wurden

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von E.B.

Schema 1



entweder methyliert oder reduziert. Die Methylierung erfolgte mit $(CH_3)_2Ti(i-PrO)_2/THF$ [11], wobei im Falle von 7 die besseren Resultate mit $CH_3Ti(i-PrO)_3$ erzielt wurden.

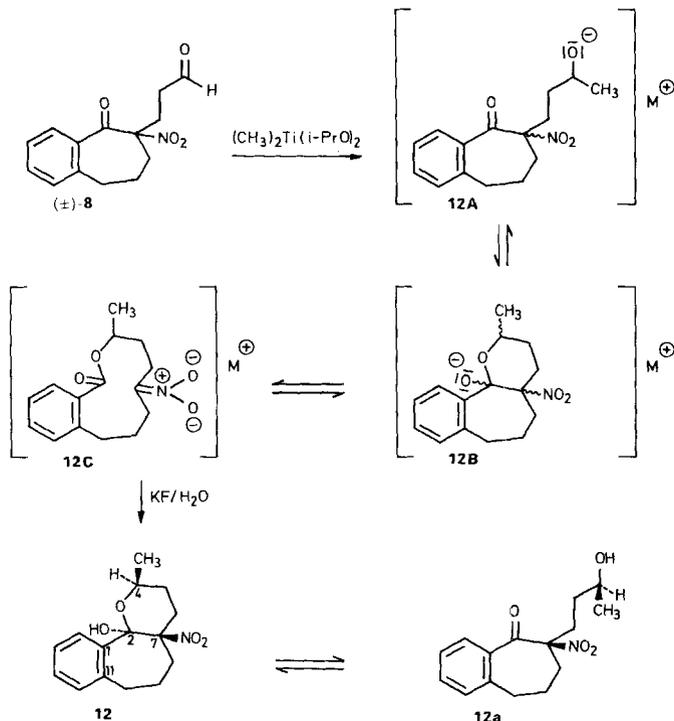
Es ist bemerkenswert, dass 5, 6 und 8 bei der Umsetzung mit 2 mol-equiv. $CH_3Ti(i-PrO)_3$ nicht methyliert wurden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurden jedoch die entsprechenden nicht-benzo-annelierten 8- und 12-Ring-Verbindungen in hohen Ausbeuten methyliert [1]. Nur 7 lieferte mit $CH_3Ti(i-PrO)_3$ (Verhältnis 1:2) das gewünschte Produkt. Für die Methylierung von 5 mussten 3,5, für diejenige von 6 6,0 und für diejenige von 8 2 mol-equiv. $(CH_3)_2Ti(i-PrO)_2$ verwendet werden. Ähnliche Beobachtungen über die Notwendigkeit variierender Mol-Verhältnisse von Substrat/Reagens wurden bereits früher gemacht [11].

Die Aufarbeitung der Methylierungsansätze erfolgte entweder mit 20% wässr. KF-Lösung oder mit 2N wässr. HCl. Behandlung mit KF führte ausschliesslich zu den sekundären Alkoholen 9 (50%), 10 (87%), 11 (94%) und zum Halbacetal 12 (92%). Wurde die Aufarbeitung mit 2N HCl durchgeführt, so entstanden im Falle der 5- und 7-Ring-Verbindung auch nur der sekundäre Alkohol 9 (95%) bzw. das Halbacetal 12 (80%); die beiden 6-Ring-Vertreter gaben neben den Alkoholen auch die entsprechenden Ringerweiterungsprodukte (s. unten).

Durch Behandlung der Aldehyde 5–8 mit $NaCNBH_3/THF/HCOOH$ [12] wurden die primären Alkohole 13 (85%), 14 (91%), 15 (96%) und 16 (79%) erhalten. Aufgrund der spektroskopischen Daten (MS, 1H - und ^{13}C -NMR) handelt es sich bei den acht Alkoholen um die in Schema 1 dargestellten Verbindungen; in keinem Fall wurde die Ring-CO-Gruppe methyliert bzw. reduziert (vgl. *Exper. Teil*). Die Verbindungen 9 und 10 sind Diastereoisomerenmischungen (Verhältnis jeweils ca. 1:1; CH_3 -Signale im 1H -NMR)²⁾. Der

²⁾ Bezüglich der spektralen Daten vgl. *Exper. Teil*.

Schema 2



Alkohol **11** liegt, falls das Methylierungsgemisch mit der KF-Lösung aufgearbeitet wurde, ebenfalls als ein *ca.* (1:1)-Gemisch vor (s. unten). Hingegen konnte von **12** nur ein Diastereoisomer isoliert werden (Schema 2). Das Vorliegen von **12** in der Halbacetal-Form stellt einen Sonderfall dar, wurden doch von den sieben anderen Alkoholen jeweils nur die offenen Formen nachgewiesen. Die relative Konfiguration des Halbacetals *t*-4-Methyl-*t*-7-nitro-3-oxatricyclo[9.4.0.0^{2,7}]pentadeca-1(11),12,14-trien-*r*-2-ol (**12**) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt [13] (vgl. Fig. 1).

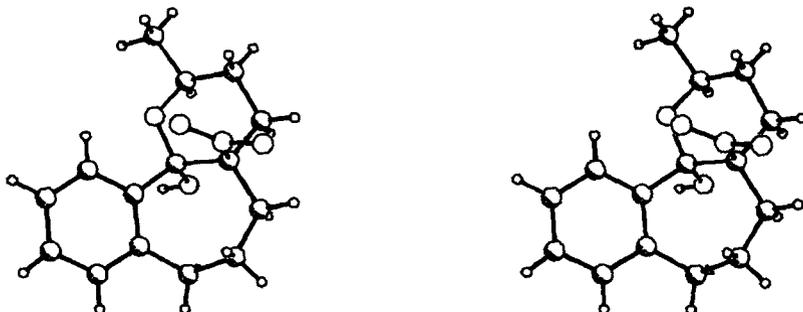


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung von *t*-4-Methyl-*t*-7-nitro-3-oxatricyclo[9.4.0.0^{2,7}]pentadeca-1(11),12,14-trien-*r*-2-ol (**12**)

Im IR-Spektrum von **12** (KBr oder Messung direkt nach dem Lösen der Kristalle in CHCl_3) wird keine Absorption in der CO-Region beobachtet. Wird hingegen das Spektrum erst 24 h nach dem Lösen in CHCl_3 gemessen, so werden u. a. zwei zusätzliche Banden bei 3610 (OH) und 1700 (br., CO) cm^{-1} registriert. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Aufnahme der NMR-Spektren gemacht. Im $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz) wurden bis ca. 10 min nach dem Lösen der Probe in Übereinstimmung mit Struktur **12** u. a. die folgenden Absorptionen gefunden: 3,82 (*dqd*, $J = 11,7, 6,2, 2,6$, H–C(4)) und 1,11 ppm (*d*, $J = 6,2$, CH_3); nach Messung der gleichen Probe, 14 Tage später, traten zusätzlich bei 3,36–3,29 (*sext.*-artiges *m*) und 0,87 ppm (*d*, $J = 6,2$) Signale auf; Mengenverhältnisse nach 14 Tagen: **12/12a** $\approx 1,5:1$. Eine ähnliche Situation liegt bei den Aufnahmen in CDCl_3 -Lösung vor, wobei das Verhältnis **12/12a** zu 1:1,3 bestimmt wurde. Die Bildung von nur einem Diastereoisomeren **12** bei der Umsetzung von **8** mit $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{i-PrO})_2$ kann gemäss *Schema 2* erklärt werden: Die Methylierung am Aldehyd-CO-C-Atom erfolgt ähnlich wie in den Fällen **5** und **6**, d. h. ohne Stereoselektivität. Da jedoch nach der Aufarbeitung nur das Diastereoisomere **12** isoliert wurde, muss angenommen werden, dass das primäre Methylierungsprodukt **12A** über das Halbacetal-Anion **12B** zum Anion des Ringerweiterungsproduktes **12C** reagiert. Bei der Aufarbeitung oder auch schon in der Reaktionslösung wird auf diese Weise das thermodynamisch stabilste cyclische Diastereoisomere **12** mit *trans*-Konfiguration an der 6-/7-Ring-Verknüpfung gebildet.

Bei Methylierung der Campher-Derivate ($1'R, 3'R$)-3-(3'-Nitro-2'-oxo-1',7',7'-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-3'-yl)propanal und dessen ($1'R, 3'S$)-Epimer mit $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{i-PrO})_2$ wurde in beiden Fällen ein (1:1)-Gemisch gebildet. Dieser Befund belegt nochmals, dass die Methylierung mit dem Ti-Reagens bei Vorliegen einer NO_2 -Gruppe in 4-Stellung zur CO-Funktion ohne Diastereoselektivität verläuft, vgl. [1].

Die Alkohole **9–12** und **13–16** wurden basenkatalysiert zu den Ringerweiterungsprodukten **17, 19, 21, 23** bzw. **25, 27, 29, 31** umgelagert (*Schema 1*). Alle Verbindungen wurden sowohl mit 0,2 equiv. KH in DME als auch mit 0,25 equiv. Bu_4NF in THF behandelt; die Aufarbeitung erfolgte jeweils mit H_2O . Bezüglich der Reaktionszeit und -temperatur s. *Exper Teil*. Ausser den genannten Umlagerungsprodukten wurden bei fast allen Reaktionen noch Ausgangsmaterial und die Benzooxolactone **18, 20, 22, 24** bzw. **26, 28, 30, 32** isoliert. Die jeweiligen Ausbeuten sind in den *Tab. 1* und *2* zusammengefasst. Es sei erwähnt, dass die meisten Reaktionen mehrmals durchgeführt und mit DC verfolgt wurden; die Ausbeuten, ausser bei den Versuchen mit **11**, wurden nur einmal bestimmt.

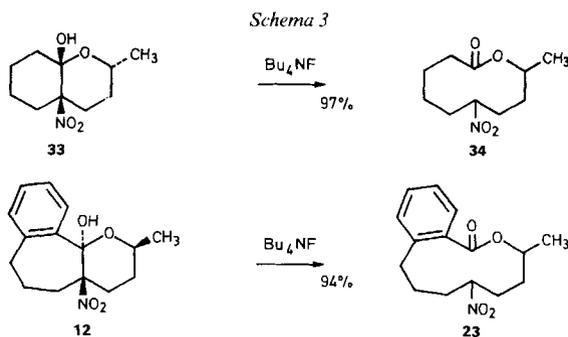
Mit beiden Basen wurden die analogen Produkte gebildet, deren Gesamtausbeuten mit einer Ausnahme zwischen 73 und 97% variierten. Unter Verwendung des Systems KH/DME wurden stets deutlich höhere Ausbeuten an den Oxolactonen gefunden als mit $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$. Diese Befunde bestätigen frühere Resultate, bei denen in Gegenwart von Bu_4NF keine oder nur geringe Umwandlung $\text{C}(\text{H})\text{NO}_2 \rightarrow \text{>C=O}$, und in Anwesenheit von KH/DME teilweise relativ hohe Ausbeuten an Oxolactonen gefunden wurden [1] [5] [14]. Über den Mechanismus dieser *Nef*-artigen Umwandlung bestehen noch Unklarheiten. Eine Hydrolyse des Nitronat-Anions bei der Aufarbeitung kann nicht ausgeschlossen werden; es ist aber auch möglich, dass das Carbonyl-O-Atom aus der NO_2 -Gruppe stammt³⁾. Reaktivitätsunterschiede zwischen den primären und den sekundären Alkoholo-

³⁾ Untersuchungen über die Abklärung des Mechanismus dieser Umwandlung sind geplant.

len wurden zwar festgestellt, eine allgemeingültige Aussage über deren Reaktivitätsunterschiede lässt sich jedoch nicht machen. Unzweideutig geht aus den Versuchen hervor, dass die 9gliedrigen Ringe schlechter gebildet werden (Produktanteil durchschnittlich 48%) als die grösseren (10gliedrig: 67, 11gliedrig: 100%). Dementsprechend ist der Anteil an zurückisolierbarem Ausgangsmaterial bei den Umlagerungsreaktionen, die zu den 9gliedrigen Ringen führen, relativ gross. Aufgrund dieser Befunde und der speziellen, unten diskutierten Untersuchung an den Systemen **11**, **21**, **22** kann geschlossen werden, dass in der basischen Lösung ein Gleichgewicht zwischen primären bzw. sekundären Alkoholaten auf der einen Seite und den entsprechenden Nitrolacton-Anionen auf der anderen Seite besteht. Durch Oxolacton-Bildung in der basischen Lösung könnten die Nitrolactone dem Gleichgewicht entzogen werden³⁾. Während bei den 9gliedrigen Nitrolactonen das Gleichgewicht bevorzugt auf der Seite der Alkohol-Komponente liegt, ist es bei den 11gliedrigen Nitrolactonen umgekehrt.

Dieses Verhalten ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass der 9gliedrige Ring durch die Benzoannelierung mit den zwei zusätzlichen sp^2 -Zentren gespannter ist als der homologe 11gliedrige Ring. In den rein alicyclischen Analoga [1] wurden derartige Gleichgewichtsreaktionen nicht beobachtet.

3. Mechanismus der Ringerweiterungsreaktion. – Die Ringerweiterungsreaktion kann dadurch eintreten, dass ein internes Anion (z. B. $-\ddot{O}|\ominus$) am Carbonyl-C-Atom unter Bildung eines tricyclischen Zwischenproduktes angreift (vgl. *Schema 2*, **12B**). Unter dem Einfluss der elektronenanziehenden NO_2 -Gruppe und dem tertiären Alkoholat-Anion wird das tricyclische Zwischenprodukt zum Ringerweiterungsprodukt geöffnet. Von Interesse ist die Frage nach der relativen Konfiguration der NO_2 - und der $(-\ddot{O}|\ominus)$ -Gruppe an den Brückenköpfen des tricyclischen Zwischenproduktes. Bei früheren Untersuchungen wurden drei, in dieser Arbeit ein weiteres protoniertes Zwischenprodukt dieser Art isoliert und deren relative Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Resultate der früheren Untersuchungen legten den Schluss nahe, dass im anionischen Zwischenprodukt eine *cis*-Anordnung der zur Diskussion stehenden Substituenten vorzuliegen scheint [6]. So verläuft die Ringerweiterung von *t*-3-Methyl-6-nitro-2-oxabicyclo[4.4.0]decan-*r*-1-ol (**33**) mit nahezu quantitativer Ausbeute zu **34** [1]. Interessanterweise wird jedoch unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch die Ringerweiterung des Halbacetals **12** zum 11-Ring-Derivat **23** mit 94% Ausbeute beobachtet, obwohl in **12** eine *trans*-Verknüpfung im vermeintlichen Zwischenprodukt nachgewiesen wurde (*Schema 3*). Diese scheinbar gegensätzlichen Resultate können bedeuten, dass die



Konfiguration des Zwischenproduktes irrelevant ist oder, was wahrscheinlicher ist, dass die Anionen von **12** oder **33** keine Zwischenprodukte sind. Die Reaktion müsste in diesem Falle über ein Epimeres der Anionen von **12** oder **33** laufen, welches sich in basischer Lösung im Gleichgewicht (Ketoalkohol \rightleftharpoons Halbacetal) bilden könnte. Vorläufig muss die Frage nach dem stereochemischen Verlauf der eigentlichen Ringerweiterungsreaktion offen bleiben.

4. Untersuchungen zur Bildung von 2-(3-Hydroxybutyl)-6-methoxy-2-nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (11) und dessen Reaktionen. – Die Bildung von **11** und dessen Reaktionen wurden eingehender untersucht (vgl. Tab. 3): Wird das Reaktionsgemisch von **7** und $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$ mit 20% wässr. KF-Lösung aufgearbeitet, so wird nur der Alkohol **11** isoliert. Dabei handelt es sich um ein (45:55)-Diastereoisomeregemisch

Tab. 3. Untersuchungen zur Bildung von 2-(3-Hydroxybutyl)-6-methoxy-2-nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (**11**) und den Ringerweiterungsprodukten **21** und **22**

Ausgangs- material	Reaktionsbedingungen	Gesamtaus- beute [%]	11 [%] (11a/11b)	21 [%]	22 [%]
7	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 20% KF/ H_2O	94 ^{a)}	94 (45:55)	0	0
7	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 30 min/ -5°	^{b)}	90 (5:95)	80	18
7	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 2 h/ 0°	^{b)}	90 (5:95)	70	35
7	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 2 h/ 20°	^{b)}	90 (5:95)	50	55
7	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 24 h/ 20°	^{b)}	90 (0:100)	0	86
7	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 47 h/ 20°	89 ^{a)}	38 (0:100)	0	51
11a/11b (45:55)	2N HCl/ H_2O , 12 h/ 20°	^{b)}	(45:55)	0	0
11a/11b (45:55)	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 2 h/ 20°	^{b)}	90 (5:95)	0	58
11a/11b (45:55)	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 5 d/ 20°	^{b)}	45 (0:100)	0	55
11a/11b (5:95)	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 5 d/ 20°	^{b)}	91 (0:100)	0	9
11b	1) $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$; 2) 2N HCl/ H_2O , 5 d/ 20°	^{b)}	94 (0:100)	0	6
11a/11b (45:55)	1) 0,2 equiv. KH/DME, 5 h/ 20° ; 2) H_2O	74 ^{a)}	15 (33:67)	0	59
11a/11b (45:55)	1) 0,25 equiv. $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$, 2,5 h/ 20° ; 2) H_2O	91 ^{a)}	66 (33:67)	20	5
11a/11b (45:55)	1) 0,25 equiv. $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$, 12 h/ 20° ; 2) H_2O	75 ^{a)}	39 (45:55)	33	6
21	1) 0,25 equiv. $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$, 12 h/ 20° ; 2) H_2O	^{b)}	90 (45:55)	37	34

^{a)} Isolierte Ausbeuten.

^{b)} Die Produkte wurden im DC analysiert und deren Verhältnisse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt (vgl. *Exper. Teil*).

11a/11b. Erfolgt die Aufarbeitung mit 2N wässr. HCl, so wird ein komplexeres Produktgemisch gebildet, welches aus **11** (**11a/11b** = 5:95), dem ringerweiterten Nitrolacton **21** und dem Oxolacton **22** besteht. Dabei ist das Verhältnis der einzelnen Komponenten von der Temperatur und der Dauer der HCl-Behandlung abhängig. Mit längerer Reaktionszeit und bei höherer Temperatur wird weniger **21** aber mehr **22** gefunden. Bereits nach 24 h HCl-Behandlung konnte kein **21** mehr nachgewiesen werden. Das Verhältnis **11a/11b** ändert sich gleichzeitig von 5:95 zu 0:100. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Methylierung ein nahezu (1:1)-Gemisch **11a/11b** gebildet wird, welches sich erst durch die Weiterreaktion ändert. Die eigentliche Konfiguration der Verbindung **11b** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (*Fig. 2*). In Gegenwart von 2N HCl bildet sich bei der Aufarbeitung des Methylierungsansatzes auch das Nitrolacton **21**, welches in das Oxolacton **22** übergeht. Je länger die Reaktionszeit ist, um so mehr **22** – und damit um so weniger **21** – fallen an. Offensichtlich lagert sich nur **11a** unter den Reaktionsbedingun-

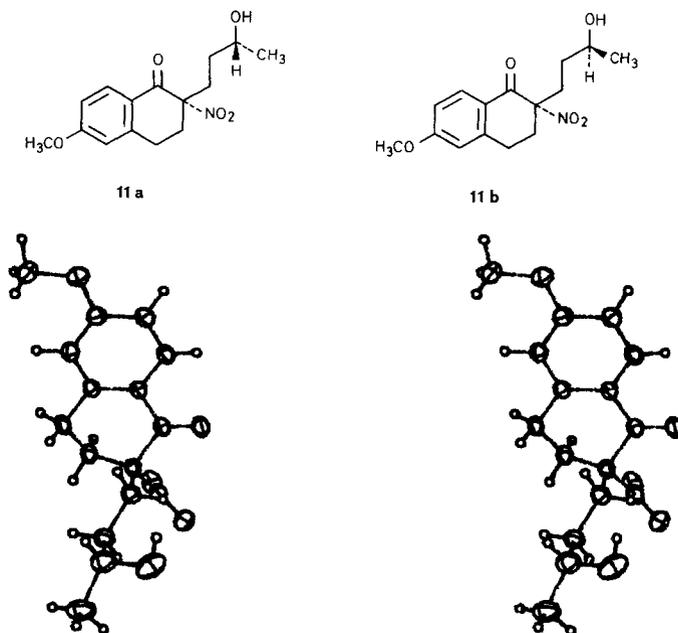


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung von **11b** in der (S,S)-Konfiguration

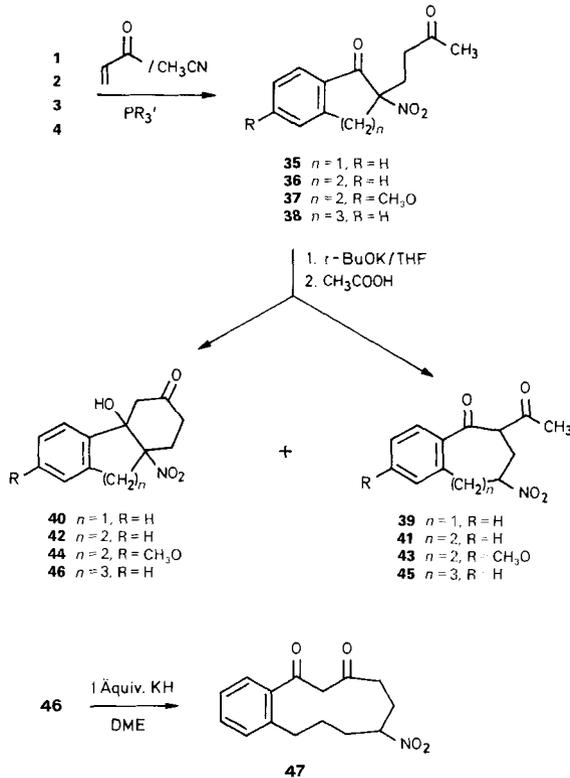
gen ($\text{CH}_3\text{Ti}(\text{i-PrO})_3$, gefolgt von 2N $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, 5 d/ 20°) in die Ringerweiterungsprodukte **21** bzw. **22** um; **11b** hingegen ist weitgehend stabil. Bei Behandlung von reinem **11b** wurden nur geringe Mengen der genannten Umlagerungsprodukte gebildet. In reiner 2N $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ werden **11a** und **11b** nicht verändert. Erst in Gegenwart von Ti-Ionen konnte die Ringerweiterung nachgewiesen werden.

Bei der Basenbehandlung von **11** werden die gleichen Produkte gefunden wie bei den oben beschriebenen Versuchen. Erfolgt die Umlagerung in Gegenwart von KH/DME , so ist die Bildung des Oxolactons **22** bevorzugt. Unter Basenkatalyse scheint sich ein Gleichgewicht zwischen **11a/11b** und den Ringerweiterungsprodukten einzustellen, was durch Behandlung von **21** mit Bu_4NF gezeigt werden konnte.

5. Ringerweiterungen zu Benzocarbocyclen. – Die 2-Nitroketone **1–4** wurden in Gegenwart von Ph_3P bzw. Bu_3P (bei **2**) mit Methyl-vinyl-keton in MeCN zu den *Michael*-Addukten **35** (95), **36** (75), **37** (74) und **38** (95%) umgesetzt (*Schema 4*). Diese Verbindungen wurden mit *t*- BuOK in THF bei -40 bis -25° behandelt (vgl. [6]). Anschliessend wurde mit AcOH neutralisiert und aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in *Schema 4* zusammengefasst. Sieht man von der Bildung eines *retro-Michael*-Produktes (7%) aus dem 7gliedrigen Ausgangsmaterial ab, so verhalten sich die vier Ausgangsmaterialien prinzipiell gleich. Alle bilden Erweiterungsprodukte um zwei Ringglieder. Aus dem 5gliedrigen **35** bildet sich das 7gliedrige **39** in ca. 78% Ausbeute⁴). Die Ausbeuten an den

⁴) Bei der Chromatographie an Kieselsäure wurde **39** zerstört; das ¹H-NMR des Rohproduktes (87%) zeigt neben 10% **35** keine weiteren Substanzen an.

Schema 4



8gliedrigen **41** und **43** liegen mit 60 bzw. 64% etwas tiefer, und das 9gliedrige **45** entsteht nur noch zu 18%. Als weitere Produkte wurden die tricyclischen Verbindungen **42**, **44** und **46** gefunden; ein sicherer Nachweis für **40** fehlt. Die drei Verbindungen können als Zwischenprodukte der Ringerweiterung um vier Ringglieder aufgefasst werden; die 9-, 10- und 11gliedrigen Endprodukte hingegen wurden nicht gefunden. In offensichtlicher Weise korrelieren die Ausbeuten mit den Ringgrössen der Ausgangsmaterialien: Die Tendenz zur Ringerweiterung um zwei Glieder vermindert sich mit fallender Ringgrösse, während die der Bildung des tricyclischen Zwischenproduktes gleichzeitig steigt. Erst nach Behandlung des Zwischenproduktes **46** mit KH/DME (20°) wurde das entsprechende ringerweiterte Produkt **47** in einer Ausbeute von 25% isoliert.

Vergleicht man die hier untersuchten Systeme mit den alicyclischen Analoga [6], so fällt eine gewisse Parallelität der Produktverteilung auf. Aus 2-Nitro-2-(3-oxobutyl)-cyclohexanon – das 5gliedrige Homologe wurde nicht untersucht – entsteht ausschliesslich das um zwei Glieder erweiterte Produkt. Mit zunehmender Ringgrösse nimmt dieser Produkttyp ab. Gleichzeitig nimmt aber der Anteil an Verbindungen zu, die um vier Glieder erweitert wurden. Ein **42**, **44** und **46** entsprechendes bicyclisches System wurde nur in einem Fall isoliert. Die Ringerweiterung um vier Glieder wird zweifellos von Faktoren verhindert, die in den rein alicyclischen Verbindungen [6] nicht vorhanden sind.

Es liegt nahe, die beiden zusätzlichen sp^2 -hybridisierten Ring-C-Atome des ankondensierten Aromaten dafür verantwortlich zu machen. Es ist möglich, dass die Ringspannung der um vier C-Atome erweiterten Produkte, die ja mittlere Ringe sind, so gross ist, dass das Gleichgewicht (in der Reaktionslösung oder bei der Aufarbeitung) stark auf seiten der tricyclischen Zwischenprodukte liegt. Diesbezügliche Beweise stehen noch aus. Als *ein* Indiz kann jedoch gewertet werden, dass die Verbindungen **42**, **44** und **46** isomerenrein (^1H -, ^{13}C -NMR, Kristalle) sind, weshalb eine Analogie zur Bildung der Halbacetale **12** und **33** vermutet werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie unterstützt. Den analytischen Abteilungen unseres Institutes gebührt Dank, und zwar den Herren Dr. R. Kunz, M. Hofer und U. Piantini (NMR), Herrn H. Frohofer (IR, Mikroanalysen), Frau Dr. A. Lorenzi-Riatsch (Massenspektren) und Herrn Dr. R. Prewo (Röntgenstrukturanalysen). Herrn Dr. Y. Nakashita danken wir für wertvolle Anregungen und Dipl.-chem. E. Schöpp für die HPLC-Trennung von **11a/11b**.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Falls nicht anders angegeben, gelten: Bu_4NF wurde vor jeder Reaktion 3 h bei 50° i. HV. getrocknet, KH (24,6% in Öl, Ventron) mit abs. Pentan gewaschen. Trocknung der org. Phasen über MgSO_4 . Für alle Umlagerungsreaktionen wurde frisch sublimiertes *t*-BuOK verwendet. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck 70–230 mesh) bzw. mit Kieselsäure (Mallinckrodt, 100 mesh). Schmp.: Mettler FP-5. IR: in KBr, Angaben in cm^{-1} . ^1H -NMR (200 bzw. 400 MHz): Varian XL-200 bzw. Bruker AM-400. ^{13}C -NMR (50,3 bzw. 25,2 MHz): Varian XL-200 bzw. XL-100-12, in CDCl_3 , chem. Verschiebungen in δ [ppm] rel. zu internem TMS, *J* in Hz. Elektronenstoss-Massenspektren (EI-MS): Varian MAT 112S. Chemische Ionisations-Massenspektren (CI-MS): Reaktandgas Methylpropan, Varian MAT 112, in m/z ($> 10\%$ ab m/z 40).

1. Nitrierungsprodukte. – 1.1. *2-Nitro-1-indanon (1)*. Unter Ar wurden 4,6 g (28,3 mmol) KH [8] in 25 ml abs. THF suspendiert, auf -15° abgekühlt, 3,4 g (25,7 mmol) 1-Indanon in 25 ml abs. THF zugetropft und gerührt, bis die Enolat-Bildung beendet war. Die Lsg. wurde auf -30° abgekühlt, 3,6 g (27,0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}_2$ in 10 ml abs. THF innerhalb von 30 min zugetropft, 2 h bei -20° gerührt, auf 40 ml eisgekühlte 2*N* HCl gegossen und mit Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden mit H_2O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und i. V. eingeengt. Umkristallisation aus Aceton ergab 0,9 g (20%) **1**. ^1H -NMR: 7,87–7,70 (*m*, 2 H); 7,59–7,27 (*m*, 2 H); 5,50 (*dd*, *J* = 8,0, 4,5, HCNO_2); 3,89 (*dd*, *J* = 17,7, 4,5, 1 H–C(3)); 3,70 (*dd*, *J* = 17,7, 8,0, 1 H–C(3)). ^{13}C -NMR (Keto-Enol-Gemisch, chem. Verschiebungen der Enol-Form *kursiv*): 192,1 (*s*, CO); 168,5 (*s*, COH); 151,2, 140,7, 136,9, 133,8, 132,9 (*5s*); 132,8, 128,7, 127,9, 126,6 (*4d*); 125,3 (*s*, CNO_2); 125,4, 125,2, 123,1 (*3d*); 87,3 (*d*, CHNO_2); 31,8, 31,7 (*2t*). Kristallin liegt **1** in der Keto-Form vor (IR in KBr); nach 5 d in CDCl_3 liegen *ca.* 90% in der Enol-Form vor (^1H -NMR).

1.2. *2-Nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (2)*. Unter Ar wurden 17,6 g (0,11 mmol) KH in 150 ml abs. THF suspendiert, auf 0° abgekühlt, 14,614 g (0,10 mol) 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-on in 100 ml abs. THF innerhalb von 60 min zugetropft und 1 h gerührt. Danach wurde das Gemisch auf -30° abgekühlt, 14,4 g (0,11 mol) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}_2$ in 40 ml abs. THF innerhalb von 35 min zugetropft, 14 h bei 20° gerührt, auf eisgekühlte 2*N* HCl gegossen und mit Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden mit H_2O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet, i. V. eingeengt und aus Et_2O /Hexan kristallisiert: **2** (5,4 g, 28%). Schmp. $70\text{--}71^\circ$. ^1H -NMR: 8,80 (*dd*, *J* = 7,8, 1,4, 1 H); 7,60 (*dd*, *J* = 7,8, 1,4, 1 H); 7,43–7,29 (*m*, 2 H); 5,46 (*dd*, *J* = 12,0, 4,6, HCNO_2); 3,57 (*dd*, *J* = 7,7, 4,4, 2 H–C(4)); 3,22–2,63 (*m*, 2 H). ^{13}C -NMR: 186,4 (*s*, CO); 142,7 (*s*); 134,9 (*d*); 130,3 (*s*); 128,9, 128,2, 127,5 (*3d*); 89,7 (*d*, CHNO_2); 28,2, 26,6 (*2t*). In CDCl_3 liegen nur *ca.* 2% in der Enol-Form vor (^1H -NMR: 14,7 (*s*)). Feuer und Pivawer [9] haben in CCl_4 das Verhältnis Keto-/Enol-Form = 7:3 bestimmt.

1.3. *6-Methoxy-2-nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (3)*. Unter Ar wurden 36,0 g (0,22 mol) *t*-BuOK in 180 ml abs. THF suspendiert, auf -50° abgekühlt, 35,6 g (0,2 mol) 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on in 120 ml abs. THF innerhalb von 60 min zugetropft und auf -30° erwärmt. Dann wurden innerhalb von 2 h 28,8

g (0,22 mol) $C_5H_{11}ONO_2$ [9] in 60 ml abs. THF zugegeben, 5 min nachgerührt, 60 g (1,00 mol) AcOH in 200 ml abs. Et_2O auf die Mischung gegossen und 12 h bei 0° gerührt. Der gebildete Festkörper wurde abfiltriert, das Filtrat i. V. eingengt und der Rückstand aus *i*-PrOH kristallisiert: 9,29 g (21%) **3**, farblose Kristalle. Schmp. 138–139°. IR: 2950, 2920, 2840, 1680 (br., CO), 1600, 1550 (NO_2), 1495, 1450, 1420, 1380, 1350, 1250, 1210, 1160, 1110, 1020, 920, 875, 850, 840, 820, 740. 1H -NMR: 8,08 (*d*, *J* = 8,8, 1 H); 6,89 (*dd*, *J* = 8,8, 2,6, 1 H); 6,73 (*d*, *J* = 2,6, 1 H); 5,41 (*dd*, *J* = 11,8, 4,8, HCNO₂); 3,88 (*s*, CH₃O); 3,11 (*dd*, *J* = 7,7, 4,7, 2 H–C(4)); 2,98–2,59 (*m*, 2 H). ^{13}C -NMR: 184,6 (*s*, CO); 164,8 (*s*, arom. C–O); 145,2 (*s*); 130,8 (*d*); 123,8 (*s*); 114,2, 112,8 (*2d*); 89,5 (*d*, CHNO₂); 55,6 (*s*, CH₃O); 28,4, 27,0 (2 *t*). EI-MS: 221 (49, M^+), 188 (18), 187 (21), 176 (16), 175 (100, $[M - NO_2]^+$), 174 (19), 173 (11), 163 (11), 161 (11), 160 (47), 149 (12), 148 (96), 147 (85), 146 (14), 145 (14), 133 (9), 132 (22), 131 (26), 120 (31), 117 (14), 116 (18), 115 (38), 105 (10), 104 (19), 103 (33), 102 (18), 91 (35), 89 (21), 78 (17), 77 (40), 63 (29), 62 (13), 51 (31), 50 (14), 44 (10). Anal. ber. für $C_{11}H_{11}NO_4$ (221,22): C 59,73, H 5,01, N 6,33; gef.: C 59,75, H 4,87, N 6,20.

1.4. 2,3,4,5-Tetrahydro-2-nitro-1H-benzocyclohepten-1-on (4). Unter Ar wurden 17,6 g (0,11 mol) KH in 120 ml abs. THF suspendiert, auf 10° abgekühlt und 16,0 g (0,10 mol) 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-benzocyclohepten-1-on in 100 ml abs. THF zugetropft. Nachdem die H₂-Entwicklung beendet war, wurde die Lsg. auf –30° abgekühlt, 14,4 g (0,11 mol) $C_5H_{11}ONO_2$ in 30 ml abs. THF innerhalb von 2 h zugegeben, 2 h gerührt, das Gemisch auf 20° erwärmt und 14 h gerührt. Die Lsg. wurde auf 150 ml eisgekühlte 2 N HCl gegossen, 15 min gerührt, mit Et_2O extrahiert, die org. Phase mit H₂O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Kristallisation aus Et_2O /Hexan: 6,0 g (29%) **4**. Schmp. 83–84°. IR: 2960, 2880, 1680, 1600, 1570, 1550, 1450, 1380, 1315, 1255, 1220, 1110, 965, 770. 1H -NMR: 14,4 (br. *s*, 0,4 Enol-H); 7,87 (*dd*, *J* = 7,7, 1,5, 0,6 H); 7,73 (*dd*, *J* = 7,5, 1,5, 0,4 H); 7,56–7,24 (*m*, 3 H); 5,60 (*dd*, *J* = 10,0, 6,0, 0,6 HCNO₂); 3,08–2,93 (*m*, 1,1 H); 2,87–2,44 (*m*, 2,7 H); 2,40–2,12 (*m*, 1,5 H); 2,10–1,84 (*m*, 0,7 H). ^{13}C -NMR (Keto-Form): 193,3 (*s*, CO); 141,4, 135,1 (2*s*); 133,7, 130,5, 129,9, 127,3 (4*d*); 92,5 (*d*, CHNO₂); 32,9, 27,0, 22,7 (3*t*). EI-MS: 205 (8, M^+), 172 (18), 159 (29, $[M - NO_2]^+$), 158 (14), 157 (19), 133 (18), 132 (21), 131 (100), 130 (26), 129 (96), 128 (24), 127 (11), 118 (22), 117 (17), 116 (32), 115 (42), 105 (12), 104 (54), 103 (35), 102 (12), 91 (81), 90 (28), 89 (24), 78 (17), 77 (36), 76 (10), 65 (12), 64 (10), 63 (21), 53 (11), 51 (26), 50 (13). Anal. ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$ (205,22): C 64,38, H 5,40, N 6,83; gef.: C 64,66, H 5,46, N 6,70.

2. Herstellung der Aldehyd-Derivate. – 2.1. 3-(2-Nitro-1-oxindan-2-yl)propanal (5). Gemäss 2.3 wurden, 1,416 g (7,99 mmol) **1**, 538 mg (9,60 mmol) Acrylaldehyd und 100 mg (0,38 mmol) Ph_3P umgesetzt und nach 20 min aufgearbeitet: 1,264 g (68%) **5**, farblose Kristalle. Schmp. 61–64° (Aceton). IR: 2950, 2850, 2740, 1715 (br.), 1610, 1585, 1555, 1540, 1465, 1430, 1355, 1275, 1155, 1070, 1005, 910, 860, 670. 1H -NMR: 9,78 (*s*, CHO); 7,88–7,46 (*m*, 4 H); 3,90, 3,38 (*AB*, *J* = 17,6, 2 H); 2,89–2,50 (*m*, 4 H). ^{13}C -NMR: 199,2 (*d*, CHO); 194,5 (*s*, CO); 150,7 (*s*); 136,9 (*d*); 133,0 (*s*); 128,9, 126,4, 125,9 (3*d*); 94,1 (*s*, CNO₂); 38,9, 38,1, 26,6 (3*t*). CI-MS: 234 (97, $[M + 1]^+$), 189 (22), 188 (100), 187 (15). EI-MS: 203 (7), 187 (4, $[M - NO_2]^+$), 185 (12), 157 (12), 144 (13), 143 (25), 140 (11), 132 (10), 131 (25), 129 (15), 128 (11), 116 (11), 115 (29), 98 (39), 91 (16), 84 (11), 83 (14), 77 (10), 71 (17), 70 (13), 69 (19), 57 (14), 56 (24), 55 (46), 43 (100), 42 (48), 41 (60). Anal. ber. für $C_{12}H_{11}NO_4$ (233,23): C 61,80, H 4,75, N 6,01; gef.: C 61,73, H 4,91, N 5,88.

2.2. 3-(2-Nitro-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphth-2-yl)propanal (6). Gemäss 2.3 wurden 1,164 g (6,06 mmol) **2**, 376 mg (6,71 mmol) Acrylaldehyd und 72 mg (0,36 mmol) Bu_3P umgesetzt und nach 2,5 h aufgearbeitet: 1,349 g (90%) **6**, farblose Kristalle. Schmp. 88–89° (Aceton/Hexan). IR: 3062, 3030, 2955, 2860, 2740, 1733, 1695, 1600, 1540, 1442, 1338, 1286, 1237, 932, 853, 811, 754, 670. 1H -NMR: 9,79 (*s*, CHO); 8,08 (*dd*, *J* = 7,8, 1,4, 1 H); 7,60–7,52 (*m*, 1 H); 7,42–7,34 (*m*, 1 H); 7,28–7,24 (*m*, 1 H); 3,08–2,33 (*m*, 8 H). ^{13}C -NMR: 199,3 (*d*, CHO); 188,2 (*s*, CO); 141,9 (*s*); 134,6 (*d*); 130,4 (*s*); 128,8, 128,5, 127,4 (3*d*); 93,3 (*s*, CNO₂); 38,5, 32,6, 26,1, 25,2 (4*t*). CI-MS: 248 (100, $[M + 1]^+$), 202 (59). EI-MS: 201 (15, $[M - NO_2]^+$), 200 (24), 171 (20), 159 (14), 158 (14), 157 (100), 156 (22), 155 (17), 153 (11), 145 (24), 144 (15), 143 (12), 131 (20), 130 (11), 129 (25), 128 (43), 127 (20), 119 (12), 118 (89), 117 (21), 116 (13), 115 (44), 103 (11), 91 (40), 90 (69), 89 (28), 85 (10), 77 (23), 69 (11), 65 (15), 64 (12), 63 (19), 57 (20), 55 (44), 51 (19), 43 (13), 41 (17). Anal. ber. für $C_{13}H_{13}NO_4$ (247,26): C 63,15, H 5,30, N 5,67; gef.: C 63,16, H 5,36, N 5,57.

2.3. 3-(6-Methoxy-2-nitro-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphth-2-yl)propanal (7). Zu einer Mischung von 4,520 g (20,43 mmol) **3** und 1,270 g (22,65 mmol) Acrylaldehyd in 100 ml MeCN unter Ar wurden 250 mg (0,95 mmol) Ph_3P [10] gegeben. 1,5 h bei 20° gerührt, mit 135 mg (0,95 mmol) MeI versetzt, eingedampft, der Rückstand über Kieselgel (Et_2O /Hexan 3:1) filtriert und aus Et_2O /Hexan kristallisiert: 4,589 g (81%) **7**, farblose Kristalle. Schmp. 93–96°. IR: 2850, 2840, 2740, 1760 (CO), 1690 (CO), 1600, 1570 (NO_2), 1232, 930, 850, 808, 750. 1H -NMR: 9,80 (*s*, CHO); 8,03 (*d*, *J* = 9,0, 1 H); 6,88 (*dd*, *J* = 9,0, 2,4, 1 H); 6,69 (*d*, *J* = 2,4, 1 H); 3,90 (*s*, CH₃O); 3,05–2,30 (*m*, 8 H). ^{13}C -NMR: 199,5 (*d*, CHO), 186,8 (*s*, CO); 164,6 (*s*, arom. C–O); 144,6 (*s*); 131,1 (*d*); 123,8 (*s*); 114,3, 112,5 (2*d*); 93,3 (*s*, CNO₂); 55,5 (*q*, CH₃O); 38,5, 32,7, 26,1, 25,6 (4*t*). EI-MS: 277 (2, M^+), 231 (7, $[M - NO_2]^+$), 229 (14), 221 (48), 206 (10), 203 (14), 201 (29), 189 (12), 188 (11), 187 (67), 185 (17), 175 (27), 173 (10), 162 (13), 161 (11), 160 (17), 159 (22), 149 (17), 148 (54), 147 (14), 145 (10), 144 (11), 129 (18), 128 (12), 121 (21), 120 (19), 115 (23), 111 (14), 110

(18), 106 (10), 105 (91), 101 (10), 99 (10), 98 (13), 97 (20), 95 (14), 91 (32), 89 (10), 87 (13), 85 (27), 84 (14), 83 (30), 82 (13), 81 (27), 79 (11), 77 (47), 74 (16), 73 (51), 72 (55), 71 (43), 70 (19), 69 (48), 67 (21), 63 (10), 61 (17), 60 (40), 59 (55), 57 (92), 56 (19), 55 (86), 53 (11), 51 (23), 46 (17), 45 (73), 44 (12), 43 (100), 42 (16), 41 (83). Anal. ber. für $C_{14}H_{15}NO_5$ (277,28): C 60,65, H 5,45, N 5,05; gef.: C 60,66, H 5,72, N 5,04.

2.4. 3-(2,3,4,5-Tetrahydro-2-nitro-1-oxo-1H-benzocyclohepten-2-yl)propanal (**8**). Gemäss 2.3 wurden 3,895 g (18,98 mmol) **4**, 1,177 g (21,0 mmol) Acrylaldehyd und 0,289 g (1,1 mmol) Ph_3P umgesetzt und nach 30 min aufgearbeitet: 4,644 g (94%) **8**, farbloses Öl. IR (Film): 3070, 3025, 2940, 2870, 2850, 2730, 1720, 1690, 1600, 1550 (br.), 1450, 1340, 1250, 1220, 1100, 960, 845, 770, 740. 1H -NMR: 9,77 (s, CHO), 7,54–7,14 (m, 4H); 2,99–2,37 (m, 7H); 2,17–1,91 (m, 3H). ^{13}C -NMR (25,2 MHz): 199,0 (d, CHO), 197,7 (s, CO); 138,0, 137,2 (2s); 131,9, 129,4, 129,3, 126,6 (4d); 98,5 (s, CNO_2); 38,1, 33,8, 33,1, 28,7, 23,0 (5t). CI-MS: 262 (59, $[M + 1]^+$), 244 (21), 232 (11), 231 (42), 217 (19), 216 (100), 215 (67), 214 (12), 191 (22), 188 (19), 173 (14), 169 (14), 147 (12), 145 (24), 143 (8), 99 (11), 97 (14).

3. Methylierung der Aldehyd-Derivate. – 3.1. 2-(3-Hydroxybutyl)-2-nitro-1-indanon (**9**). Entsprechend 3.2 wurden 233 mg (1 mmol) **5** mit 3,5 mol-equiv. $(CH_3)_2Ti(i-PrO)_2$ bei -25° 12 h umgesetzt. Danach wurde die Lsg. auf 250 ml eisgekühlte 2N HCl gegossen und 20 min gerührt, anschliessend mit Toluol extrahiert, die org. Phasen mit H_2O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, an Kieselsäure (Et_2O /Hexan 3:1) chromatographiert, ergab 237 mg (95%) **9** als farbloses Öl. Bei Aufarbeitung eines entsprechenden Ansatzes mit 20% wässr. KF-Lsg. wurde **9** in nur 50% Ausbeute erhalten.

9 (Diastereoisomerenmischung ca. 1:1): IR ($CHCl_3$): 3610, 3010, 2970, 2930, 1735, 1660, 1610, 1590, 1550, 1480, 1465, 1450, 1380, 1355, 1325, 1305, 945, 920, 850, 830, 690, 660. 1H -NMR: 7,82–7,67 (m, 2H); 7,56–7,42 (m, 2H); 4,00 (dd, $J = 18,0, 6,4, 1$ H); 3,85–3,75 (sext.-art. m, $H-COH$); 3,53 (d, $J = 18,0, 1$ H); 2,69–2,16 (m, 3H, darin br. OH, mit D_2O austauschbar); 1,50–1,33 (m, 2H); 1,21, 1,18 (2d, $J = 6,1, 6,1, CH_3$). ^{13}C -NMR: 195,1 194,9 (2s, CO); 151,3 (s); 136,7 (d); 133,3, 133,0 (2s); 128,7 (d); 126,4 (d); 125,7, 125,2 (2d); 95,6, 95,2 (2s, CNO_2); 67,3, 67,2 (2d, CHO); 38,0, 37,6 (2t); 32,9, 32,7 (2t); 31,0 30,7 (2t); 23,5, 23,4 (2g, CH_3). CI-MS: 250 (34, $[M + 1]^+$), 233 (16), 232 (100, $[M + 1 - H_2O]^+$), 219 (35), 204 (24), 203 (25, $[M - NO_2]^+$), 201 (20), 187 (15), 186 (81), 185 (33).

3.2. 1,2,3,4-Tetrahydro-2-(3-hydroxybutyl)-2-nitronaphthalin-1-on (**10**). Unter Ar wurden 1317 μ l (12,0 mmol) $TiCl_4$ und 3535 μ l (12,0 mmol) $Ti(i-PrO)_4$ [11] bei 5° zusammengegeben und 15 min gerührt. Nach Zugabe von 70 ml abs. THF wurde das Gemisch auf -60° abgekühlt, mit 30 ml (48 mmol) MeLi (ca. 1,6 m Lsg. in Et_2O) versetzt, 2 h gerührt, 988 mg (4,0 mmol) **6** gelöst in 20 ml abs. THF zugegeben und 7 h bei -20° gerührt. Die Lsg. wurde auf eine eisgekühlte Mischung von 200 ml Toluol/100 ml 20% wässr. KF-Lsg. gegossen, 20 min gerührt, die org. Phase mit H_2O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Kristallisation (Et_2O /Hexan) wurden 917 mg (87%) **10** (farblose Kristalle) erhalten.

10 (Diastereoisomerenmischung ca. 1:1): IR: 3340, 2980, 2930, 2890, 1695, 1600, 1550, 1485, 1450, 1425, 1370, 1350, 1325, 1300, 1275, 1230, 1145, 1120, 1100, 1075, 1040, 1015, 990, 970, 955, 940, 900, 860, 850, 820, 795, 785, 740. 1H -NMR: 8,07 (dd, $J = 7,8, 1,4, 1$ H); 7,54 (ddd, $J = 7,6, 7,0, 1,4, 1$ H); 7,36 (dd, $J = 7,8, 7,6, 1$ H); 7,26 (d, $J = 7,0, 1$ H); 3,89–3,80 (sext.-art. m, $H-COH$); 3,07–2,91 (m, 3H); 2,52–2,31 (m, 3H); 1,83 (s, OH, mit D_2O austauschbar); 1,62–1,53 (m, 2H); 1,23, 1,21 (2d, $J = 6,2, 6,2, CH_3$). ^{13}C -NMR: 188,6, 188,5 (2s, CO); 142,2 (s); 134,4 (d); 130,7, 130,5 (2s); 128,8, 128,6, 128,2 (3d); 94,6, 94,3 (2s, CNO_2); 67,4, 67,3 (2d, CHO); 33,2 (t); 31,8, 31,5 (2t); 30,2, 30,1 (2t); 25,4 (t); 23,6, 23,3 (2g, CH_3). CI-MS: 264 ($[M + 1]^+$), 246 ($[M + 1 - H_2O]^+$), 202 (17), 201 (13), 200 (64), 199 (52), 198 (24), 191 (11), 183 (13), 181 (13), 173 (17), 172 (21), 171 (36), 159 (38), 158 (17), 157 (87), 156 (19); 155 (12), 149 (15), 146 (29), 145 (44), 144 (17), 143 (27), 141 (16), 133 (19), 132 (10), 131 (44), 130 (15), 129 (56), 128 (37), 127 (14), 119 (11), 118 (68), 117 (25), 116 (15), 115 (49), 103 (10), 91 (42), 90 (45), 89 (22), 85 (23), 83 (11), 77 (12), 71 (14), 67 (11), 65 (12), 63 (11), 57 (18), 55 (100), 53 (11), 51 (13), 45 (72), 43 (59), 41 (26). Anal. ber. für $C_{14}H_{17}NO_4$ (263,30): C 63,87, H 6,51, N 5,32; gef.: C 63,58, H 6,69, N 5,16.

3.3. 1,2,3,4-Tetrahydro-2-(3-hydroxybutyl)-6-methoxy-2-nitronaphthalin-1-on (**11**). Es wurden 5,400 g (19,48 mmol) **7** unter Ar in 80 ml abs. THF gelöst, auf 0° abgekühlt und 10,5 g (39,2 mmol) $CH_3Ti(i-PrO)_3$ [11] zugegeben. Nach 4 h wurde das Gemisch auf eine eisgekühlte Mischung von 200 ml Toluol/100 ml 20% wässr. KF-Lsg. gegossen und 20 min gerührt, die org. Phase mit H_2O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 5,368 g (94%) **11**, liegt als spektrereines Diastereoisomerenmischung im Verhältnis **11a/11b** = 45:55 vor (GC, HPLC, 1H -NMR-Evidenz).

Wurde das oben erhaltene Gemisch auf eine eisgekühlte Mischung von 200 ml Toluol/100 ml 2N HCl gegossen und 2 h gerührt, die org. Phase mit ges. $NaHCO_3$ -Lsg. und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft, so resultierte ein anders zusammengesetztes Produktgemisch. Der Rückstand wurde an Kieselsäure (Benzol/Hexan 10:7) chromatographiert und ergab 3,980 g (70%) **11a/11b** (5:95), 625 mg (11%) 12-Methoxy-4-

methyl-7-nitro-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2-on (21) und 356 mg (7%) *12-Methoxy-4-methyl-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2,7-dion (22)*. Bezüglich der spektralen Daten von **21** und **22** s. 5.3.

Das Diastereoisomerenmisch wurde durch HPLC aufgetrennt. HPLC-Bedingungen: Zwei auf Rezyklisierung gekoppelte 7,8 × 250-mm-Kieselgel-Säulen (Merck, Lichrosorb SI 60, Korngrösse 5 µm), Elutionsmittel: Pentan/CHCl₃/MeOH 50:50:1; 200 ml/h; 20°; UV-Detektor 254 nm mit Integrator.

11a (farbloses Öl, nur ca. 2 mg rein erhalten): IR (CHCl₃): 3600, 3005, 2980, 2940, 2850, 1690, 1605, 1575, 1550, 1500, 1450, 1345, 1260, 1165, 1140, 1105, 1035, 960, 945, 910, 850. ¹H-NMR: 8,05 (*d*, *J* = 8,8, 1 H); 6,88 (*dd*, *J* = 8,8, 2,4, 1 H); 6,69 (*d*, *J* = 2,4, 1 H); 3,87 (*s*, CH₃O); 3,85–3,82 (*m*, H–COH); 3,07–2,95 (*m*, 3 H); 2,47–2,30 (*m*, 3 H); 1,65 (*s*, OH, mit D₂O austauschbar); 1,72–1,45 (*m*, 2 H); 1,23 (*d*, *J* = 6,2, CH₃).

11b: farblose Nadeln, Schmp. 114–116° (Et₂O/Hexan). IR: 3340 (br., OH), 2980, 2940, 2890, 2850, 1685 (CO), 1600, 1545 (NO₂), 1495, 1455, 1430, 1365, 1345, 1340, 1295, 1260, 1225, 1190, 1165, 1140, 1120, 1100, 1070, 1030, 1010, 940, 850, 845, 800, 770, 690. ¹H-NMR: 8,05 (*d*, *J* = 8,6, 1 H); 6,89 (*dd*, *J* = 8,6, 2,6, 1 H); 6,69 (*d*, *J* = 2,6, 1 H); 3,87 (*s*, CH₃O); 3,89–3,80 (*m*, H–COH); 3,07–2,87 (*m*, 3 H); 2,51–2,18 (*m*, 3 H); 1,59 (*s*, OH, mit D₂O austauschbar); 1,62–1,50 (*m*, 2 H); 1,22 (*d*, *J* = 6,2, CH₃). ¹³C-NMR: 187,2 (*s*, CO); 164,6 (*s* arom. C–O); 145,3 (*s*); 131,0 (*d*); 124,0 (*s*); 114,4, 112,7 (*2d*); 94,9 (*s*, CNO₂); 67,0 (*d*, CHOH); 55,7 (*q*, CH₃O); 33,5, 31,7, 30,2, 26,0 (*4t*); 23,4 (*q*, CH₃). EI-MS: 247 (3, [M – NO₂]⁺), 189 (12), 187 (14), 175 (10), 148 (13), 91 (13), 86 (35), 85 (49), 84 (13), 77 (11), 72 (64), 71 (18), 70 (84), 58 (100), 57 (20), 56 (22), 55 (28), 45 (26), 44 (33), 43 (27), 42 (19), 41 (27). Anal. ber. für C₁₅H₁₉NO₅ (293,32): C 61,42, H 6,52, N 4,78; gef.: C 61,46, H 6,35, N 5,00.

Von **11b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt, die die relative Konfiguration ergab (vgl. Fig. 2).

Verbindung **7** wurde wie unter 3.3 beschrieben in abs. THF gelöst und mit CH₃Ti(*i*-PrO)₃ umgesetzt. Dem Gemisch wurden Aliquote entnommen und verschiedenen Aufarbeitungsbedingungen unterworfen. Danach wurde mit Toluol extrahiert, mit H₂O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Produktverhältnisse im so erhaltenen Gemisch wurden mittels ¹H-NMR bestimmt, Bezug: H–C(8) in **11** bzw. H–C(14) in **21** und **22** (vgl. Tab. 3 und 4).

Tab. 4. Methylierung von **7** mit CH₃Ti(*i*-PrO)₃/THF: Produktverhältnisse (¹H-NMR) nach verschiedenen Aufarbeitungsmethoden

Aufarbeitungsbedingungen bis zur Extraktion	Produkte		
	11 (11a/11b)	21	22
2N HCl/H ₂ O, 5 min, 0°	100 (5:95)	78	33
2N HCl/H ₂ O, 1 h, 20°	100 (5:95)	50	50
2N HCl/H ₂ O, 12 h, 20°	100 (5:95)	22	78
2N HCl/H ₂ O, 5 d, 20°	100 (0:100)	0	124
2N HCl/H ₂ O, 5 d, 20 ^{9a)}	100 (0:100)	0	137
20% KF/H ₂ O, 5 min, 0°	100 (45:55)	0	0
20% KF/H ₂ O, 1 h, 0°	100 (45:55)	0	0

^{a)} Nach 2 d wurden noch 2 mol-equiv. CH₃Ti(*i*-PrO)₃ zugefügt.

3.4. *t*-4-Methyl-*t*-7-nitro-3-oxatricyclo[9.4.0.0^{2,7}]pentadeca-1(11),12,14-trien-*r*-2-ol (**12**). Gemäss 3.2 wurden 522 mg (2,0 mmol) **8** mit 2,0 mol-equiv. (CH₃)₂Ti(*i*-PrO)₂ bei –30° 19 h umgesetzt, aufgearbeitet und der Rückstand an Kieselsäure (Et₂O/Hexan 1:2) chromatographiert: 510 mg (92%) **12**, farblose Plättchen. Schmp. (Et₂O/Hexan) 98–101° (Zers., DC-Nachweis). Wurde ein entsprechender Ansatz mit 2N HCl aufgearbeitet, so resultierte **12** in 80% Ausbeute. Von **12** wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt, welche die relative Konfiguration ergab (vgl. Fig. 1). IR: 3420 (br., OH), 3060, 2990, 2960, 2940, 2860, 1600, 1540 (NO₂), 1485, 1450, 1380, 1350, 1340, 1330, 1295, 1235, 1225, 1210, 1145, 1120, 1080, 1060, 1050, 1035, 1000, 985, 965, 950, 920, 905, 865, 860, 845, 840, 830, 765, 750, 645. IR (CHCl₃); *kursiv* sind diejenigen Banden geschrieben, die im Spektrum 24 h nach dem Lösen zusätzlich auftraten: **12a**): 3610, 3580, 3005, 2975, 2940, 2870, 1700 (br., CO), 1600, 1545 (NO₂), 1450, 1380, 1355, 1345, 1250, 1120, 1085, 1070, 1050, 1030, 960, 945, 920, 870, 845, 710, 660, 640. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 8,25 (*dd*, *J* = 8,0, 1,4, 1 H); 7,21–7,09 (*m*, 1 H); 7,05 (*ddd*, *J* = 7,4, 7,4, 1,4, 1 H); 6,88 (*d*, *J* = 7,4, 1 H); 3,82 (*dqd*, *J* = 11,7, 6,2, 2,6, H–C(4)); 3,05 (*ddd*, *J* = 14,2, 13,0, 1,2, 1 H–C(10)); 2,32 (*dd*, *J* = 14,2, 6,6, 1 H–C(10)); 2,22 (*dddd*, *J* = 14,7, 4,2, 2,7, 1,2, 1 H–C(8)); 2,04 (*ddd*, *J* = 14,7, 13,4, 3,3, 1 H–C(8)); 2,00 (*ddd*, *J* = 14,3, 3,9, 2,7, 1 H–C(6)); 1,89 (*ddd*, *J* = 14,3, 13,9, 4,3, 1 H–C(6)); 1,39 (*s*, OH); 1,51–1,36 (*m*, 2 H–C(9)); 1,30 (*dddd*, *J* = 13,9, 13,7, 11,7, 3,9, 1 H–C(5)); 1,11 (*d*, *J* = 6,2 CH₃); 1,01 (*dddd*, *J* = 13,7, 4,3, 2,7, 2,6, 1 H–C(5)).

^{13}C -NMR (C_6D_6): 140,7 (s); 130,2, 129,5, 128,5 (3d); 128,2 (s); 126,0 (d); 96,4 (s, CNO_2); 90,4 (s, $\text{C}(\text{OH})-\text{O}$); 65,5 (d, HCCH_3); 39,8, 35,8, 34,9, 28,7, 24,7 (5t); 21,3 (q, CH_3). Beim Messen der ^1H -NMR-Spektren von **12** (sowohl in CDCl_3 als auch in C_6D_6) zeigte sich, dass nach ca. 10 min merkliche Mengen von **12a** vorliegen. Nach 14 d in C_6D_6 betrug das Verhältnis **12/12a** $\approx 1,5:1$ (in CDCl_3 fand man **12/12a** $\approx 1:1,3$). Vor und nach den Spektrenaufnahmen von **12** zeigten die DC-Analysen ein einheitliches Produkt. CI-MS: 278 ($[\text{M}+1]^+$), 260 ($[\text{M}+1-\text{H}_2\text{O}]^+$), 247 ($[\text{M}-\text{NO}]^+$), 231 ($[\text{M}-\text{NO}_2]^+$). EI-MS: 277 (1, M^+), 247 (26), 229 (19), 191 (11), 185 (17), 173 (25), 169 (10), 159 (10), 157 (12), 155 (11), 147 (24), 146 (16), 145 (100), 144 (37), 143 (32), 142 (14), 141 (23), 135 (23), 133 (13), 132 (14), 131 (48), 130 (15), 129 (70), 128 (43), 127 (16), 119 (14), 118 (15), 117 (44), 116 (17), 115 (39), 112 (11), 111 (88), 105 (15), 104 (21), 103 (29), 101 (10), 95 (11), 91 (77), 90 (20), 83 (33), 81 (33), 79 (24), 78 (13), 77 (40), 69 (16), 67 (27), 65 (19), 57 (19), 55 (97), 53 (21), 51 (15), 45 (33), 43 (54), 42 (11), 41 (57). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (277,32): C 64,97, H 6,91, N 5,05; gef.: C 64,80, H 6,90, N 4,84.

4. NaCNBH₃-Reduktion der Aldehyd-Derivate. - 4.1. *2-(3-Hydroxypropyl)-2-nitro-1-indanon (13)*. In 10 ml abs. THF wurden 787 mg (3,4 mmol) **5**, 0,73 ml (19,4 mmol) HCOOH , 293 mg (3,8 mmol) NaCNBH_3 1 h analog 4.3 umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Chromatographie über Kieselsäure ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 3:1) wurden 675 mg (85%) **13** als farbloses Öl erhalten. IR (CHCl_3): 3630, 3010, 2960, 2930, 2880, 1730 (br.), 1610, 1590, 1550, 1480, 1470, 1450, 1430, 1350, 1325, 1275, 1170, 1125, 1055, 1020, 990, 920, 885, 860, 835, 805, 690, 660. ^1H -NMR: 7,85 (dd, $J = 7,8, 1,2$, 1 H); 7,77-7,68 (m, 1 H); 7,56-7,44 (m, 2 H); 4,04, 3,44 (AB, $J = 18,0$, 2 H); 3,68 (t-art. m, CH_2OH); 2,64-2,49 (m, 1 H); 2,33-2,18 (m, 1 H); 1,70 (s, 1 H, OH, mit D_2O austauschbar); 1,67-1,53 (m, 2 H). ^{13}C -NMR: 195,0 (s, CO); 151,3 (s); 136,8 (d); 133,1 (s); 128,7, 126,4, 125,1 (3d); 95,3 (s, CNO_2); 61,8 (t, CH_2OH); 37,8, 31,1, 26,8 (3t). CI-MS: 236 (100, $[\text{M}+1]^+$), 218 (39, $[\text{M}+1-\text{H}_2\text{O}]^+$), 191 (13), 190 (80), 189 (22, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 173 (16), 172 (28), 99 (31).

4.2. *1,2,3,4-Tetrahydro-2-(3-hydroxypropyl)-2-nitronaphthalin-1-on (14)*. Entsprechend 4.3 wurden 801 mg (3,2 mmol) **6**, gelöst in 20 ml abs. THF, mit 0,72 ml (18,6 mmol) HCOOH und 230 mg (3,7 mmol) NaCNBH_3 versetzt, 1,5 h gerührt und analog 4.3 aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ wurden 734 mg (91%) **14** erhalten. Schmp. 93-94°. IR: 3440 (br.), 2950, 2900, 2850, 1695, 1600, 1540, 1455, 1445, 1340, 1300, 1230, 1200, 1160, 1140, 1065, 915, 850, 810, 740. ^1H -NMR: 8,07 (m, 1 H); 7,55-7,37 (m, 2 H); 7,26 (d, $J = 7,8$, 1 H); 3,71 (t, $J = 6,1$, CH_2OH); 3,05-2,97 (m, 3 H); 2,46-2,28 (m, 3 H); 1,75-1,63 (m, 3 H, darin OH, mit D_2O austauschbar). ^{13}C -NMR: 188,6 (s, CO); 142,2 (s); 134,5 (d); 130,5 (s); 128,8, 128,6, 127,3 (3d); 94,4 (s, CNO_2); 61,9 (t, CH_2OH); 31,5, 30,3, 27,0, 25,4 (4t). CI-MS: 250 ($[\text{M}+1]^+$), 232 ($[\text{M}+1-\text{H}_2\text{O}]^+$), 203 ($[\text{M}-\text{NO}_2]^+$). EI-MS: 203 (21, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 202 (19), 201 (37), 191 (11), 185 (39), 184 (26), 183 (10), 171 (11), 167 (19), 159 (32), 158 (13), 157 (72), 156 (13), 155 (11), 146 (16), 145 (24), 144 (28), 143 (25), 142 (15), 141 (23), 133 (15), 131 (39), 130 (15), 129 (70), 128 (43), 127 (18), 119 (15), 118 (100), 117 (24), 116 (18), 115 (61), 103 (14), 91 (55), 90 (67), 89 (27), 87 (11), 77 (16), 71 (31), 69 (8), 55 (10), 43 (14), 41 (12). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (249,27): C 62,64, H 6,07, N 5,62; gef.: C 62,59, H 6,27, N 5,50.

4.3. *1,2,3,4-Tetrahydro-2-(3-hydroxypropyl)-6-methoxy-2-nitronaphthalin-1-on (15)*. Unter Ar wurden 277 mg (1,0 mmol) **7**, gelöst in 9 ml abs. THF, mit 0,20 ml (5,2 mmol) HCOOH und 71 mg (1,1 mmol) NaCNBH_3 [12] versetzt und 1 h bei 20° gerührt. Nach Zugabe von 50 ml H_2O wurde mit ges. NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert, mit Toluol extrahiert, die org. Phase mit H_2O und ges. wässr. NaCl -Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie über Kieselsäure ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 3:1) wurden 267 mg (96%) **15** kristallin erhalten. Schmp. 82-83° ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$). IR: 3480 (br., OH), 2960, 2940, 2880, 1680 (CO), 1600, 1545 (NO_2), 1495, 1455, 1430, 1400, 1345, 1290, 1260, 1230, 1160, 1115, 1090, 1070, 1055, 1030, 1015, 975, 925, 920, 910, 850, 835, 790, 770, 740, 685, 660. ^1H -NMR: 8,05 (d, $J = 8,8$, 1 H); 6,88 (dd, $J = 8,8, 2,6$, 1 H); 6,69 (d, $J = 2,6, 1$ H); 3,87 (s, CH_3O); 3,67 (t, $J = 6,0$, CH_2OH); 3,10-2,90 (m, 3 H); 2,52-2,20 (m, 3 H); 1,77-1,60 (m, 3 H, darin OH, mit D_2O austauschbar). ^{13}C -NMR: 187,3 (s, CO); 164,5 (s, arom. C-O); 144,9 (s); 131,1 (d); 123,7 (s); 114,2, 112,5 (2d); 94,4 (s, CNO_2); 61,9 (t, CH_2OH); 55,5 (q, CH_3O); 31,4, 30,2, 27,0, 25,7 (4t). CI-MS: 280 (82, $[\text{M}+1]^+$), 262 (6, $[\text{M}+1-\text{H}_2\text{O}]^+$), 235 (19), 234 (100), 233 (29, $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$), 216 (12). EI-MS: 279 (5, M^+), 233 (21), 232 (11), 231 (28), 221 (41), 215 (49), 205 (16), 203 (11), 201 (13), 189 (30), 188 (18), 187 (100), 176 (17), 175 (23), 174 (27), 173 (16), 172 (10), 163 (10), 161 (26), 160 (16), 159 (31), 158 (13), 149 (11), 148 (70), 147 (15), 146 (17), 145 (22), 144 (14), 131 (12), 129 (11), 128 (14), 121 (26), 120 (26), 115 (22), 105 (10), 91 (27), 89 (10), 77 (24), 71 (40), 63 (10), 55 (10), 51 (11), 43 (10). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (279,30): C 60,21, H 6,14, N 5,02; gef.: C 59,97, H 6,30, N 5,26.

4.4. *2,3,4,5-Tetrahydro-2-(3-hydroxypropyl)-2-nitro-1H-benzocyclohepten-1-on (16)*. Es wurden 522 mg (2,0 mmol) **8**, gelöst in 10 ml abs. THF, mit 0,38 ml (10,1 mmol) HCOOH und 140 mg (2,2 mmol) NaCNBH_3 1,5 h entsprechend 4.3 umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselsäure ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$) wurden 416 mg (79%) **16** als farbloses Öl erhalten. IR (CHCl_3): 3580 (br.), 3400 (br.), 2940, 2870, 1695, 1600, 1545, 1445, 1340, 1280, 1250 (br.), 1050 (br.), 960, 940, 910, 845, 650. ^1H -NMR: 7,48-7,11 (m, 4 H); 3,58 (t-art. m, CH_2OH); 2,97-2,76 (m, 3 H); 2,41-1,94 (m, 5 H, darin OH, mit D_2O austauschbar); 1,55-1,43 (m, 3 H). ^{13}C -NMR: 198,4 (s,

CO); 138,2 (s); 131,8, 129,6, 129,5 (3d); 128,5 (s); 126,8 (d); 100,0 (s, CNO₂); 61,8 (t, CH₂OH); 33,7, 33,5 (2 C), 26,6, 23,3 (4t). EI-MS: 263 (0,9, M⁺), 246 (17, [M - OH]⁺), 201 (19), 200 (100), 199 (12), 144 (11), 131 (11), 129 (18), 128 (10).

5. Umlagerung der Alkohol-Derivate. - 5.1. *4-Methyl-7-nitro-3-oxabicyclo[7.4.0]trideca-1(9),10,12-trien-2-on (17)* und *4-Methyl-3-oxabicyclo[7.4.0]trideca-1(9),10,12-trien-2,7-dion (18)*. Nach *Methode A (5.3)* wurden 399 mg (1,60 mmol) **9** behandelt. Chromatographie (Et₂O/Hexan 3:1) des Rückstandes an Kieselsäure ergab 128 mg (32%) **17**, 45 mg (13%) **18** und 207 mg (52%) **9** als farblose Öle.

Nach *Methode B (5.3)* wurden 277 mg (1,11 mmol) **9** 14 d bei 20° und weitere 5 d bei 50° umgelagert. Nach Chromatographie wurden 120 mg (43%) **17**, 16 mg (7%) **18** und 115 mg (42%) **9** als farblose Öle erhalten.

17 (Diastereoisomerengemisch ca. 4:1): IR (CHCl₃): 3030, 2980, 2940, 2880, 1725 (br.), 1605, 1550, 1455, 1380, 1355, 1300, 1265, 1130, 1090, 1055, 885, 855, 710, 665. ¹H-NMR: 7,93-7,21 (m, 4 H); 5,33-5,01 (m, HC-O); 4,13 (dd, J = 15,0, 5,8, 1 H); 4,96-4,84 (m, 0,2 HCNO₂); 4,48-4,37 (m, 0,8 HCNO₂); 3,26 (dd, J = 15,0, 4,1, 1 H); 2,49-1,96 (m, 4 H); 1,47, 1,45 (2d, J = 6,4, 6,4, CH₃). ¹³C-NMR: 168,9 (s, COO); 139,5 (s); 132,7, 132,1, 131,9, 131,3 (4d); 130,5 (s); 129,1, 127,9 (2d); 90,0, 88,8 (2d, CHNO₂); 74,1, 73,6 (2d, HC-O); 38,6, 38,4 (2t); 33,1, 31,5 (2t); 29,3, 29,0 (2t); 20,3 (2q, CH₃). CI-MS: 250 (27, [M + 1]⁺), 204 (10), 203 (100, [M - NO₂]⁺), 185 (11).

18: IR (CHCl₃): 3005, 2980, 2940, 1725 (br.), 1605, 1450, 1385, 1335, 1305, 1290, 1265, 1130, 1120, 1090, 1050, 1035, 910, 700, 670. ¹H-NMR: 7,77 (dd, J = 7,4, 1,4, 1 H); 7,49-7,23 (m, 3 H); 5,24-5,14 (m, HC-O); 4,17, 3,62 (AB, J = 15,2, 2 H); 2,83-2,71 (m, 1 H); 2,55-2,42 (m, 1 H); 2,36-2,29 (m, 1 H); 2,27-2,00 (m, 1 H); 1,43 (d, J = 6,4, CH₃). ¹³C-NMR: 209,8 (s, CO); 167,3 (s, COO); 137,7 (s); 132,1, 131,9 (2d); 130,8 (s); 129,7, 127,1 (2d); 71,6 (d, HC-O); 49,0, 40,4, 34,3 (3t); 19,4 (q, CH₃). CI-MS: 220 (15, [M + 2]⁺), 219 (100, [M + 1]⁺).

5.2. *4-Methyl-7-nitro-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2-on (19)* und *4-Methyl-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2,7-dion (20)*. Ausgehend von 200 mg (0,76 mmol) **10** wurden nach *Methode A (5.3)* 60 mg (30%) **19**, 39 mg (22%) **20** und 44 mg (22%) **10** erhalten. Chromatographie über Kieselsäure (Laufmittel: Et₂O/Hexan 1:2).

Nach *Methode B (5.3)* wurden 263 mg (1,00 mmol) **10** 5 d umgelagert und aufgearbeitet. Nach Chromatographie wurden 90 mg (34%) **19** und 128 mg (49%) **10** isoliert.

19 (Diastereoisomerengemisch ca. 6:4): IR (CHCl₃): 3040, 2980, 2940, 2880, 1720, 1610, 1550, 1470, 1455, 1380, 1360, 1295, 1270, 1100, 1050, 990, 910, 890, 865. ¹H-NMR: 7,88-7,84 (m, 0,4 H); 7,68-7,63 (m, 0,6 H); 7,47-7,22 (m, 3 H); 5,29-5,20 (m, HC-O); 4,72-4,49 (m, HCNO₂); 3,38-3,24 (m, 0,4 H); 3,02-2,89 (m, 0,6 H); 2,80-1,70 (m, 7 H); 1,44, 1,42 (2d, J = 6,4, 6,4, CH₃). ¹³C-NMR: 168,3, 167,5 (2s, COO); 140,9, 139,2 (2s); 132,0, 131,2 (2d); 131,1, 130,5 (2d); 128,6 (d); 126,7, 126,6 (2d); 132,8, 126,5 (2s); 86,1, 85,8 (2d, CHNO₂); 72,9, 71,2 (2d, HC-O); 33,2, 32,0 (2t); 30,3, 29,8 (2t); 29,5, 29,0 (2t); 26,2, 24,0 (2t); 19,9, 19,4 (2q, CH₃). CI-MS: 264 ([M + 1]⁺), 246 ([M + 1 - H₂O]⁺), 233 ([M - 30]⁺), 217. EI-MS: 217 (6, [M - NO₂]⁺), 197 (19), 181 (11), 171 (15), 159 (10), 151 (10), 143 (12), 135 (46), 134 (13), 133 (100), 131 (44), 129 (25), 128 (13), 119 (14), 118 (28), 117 (32), 116 (14), 115 (22), 105 (16), 103 (14), 101 (35), 91 (42), 90 (36), 89 (20), 85 (98), 83 (13), 79 (10), 77 (21), 67 (14), 55 (36), 45 (13), 43 (23), 41 (27).

20 (farbloses Öl): IR (Film): 3060, 2980, 2940, 2875, 1740 (br.), 1600, 1450, 1430, 1380, 1350, 1320, 1290, 1265, 1200, 1130, 1090, 1080, 1040, 985, 970, 940, 895, 750, 710. ¹H-NMR: 7,79 (dd, J = 7,6, 1,4, 1 H); 7,42 (ddd, J = 7,6, 7,4, 1,4, 1 H); 7,33-7,21 (m, 2 H); 5,23-5,08 (m, HC-O); 3,64-3,50 (m, 1 H); 3,03-2,31 (m, 6 H); 2,05-1,89 (m, 1 H); 1,43 (d, J = 6,4, CH₃). ¹³C-NMR: 210,8 (s, CO); 167,3 (s, COO); 140,2 (s); 132,0, 131,4 (2d); 131,0 (s); 130,1, 126,8 (2d); 71,2 (d, HC-O); 46,1, 35,8, 32,4, 31,4 (4t); 19,6 (q, CH₃). EI-MS: 233 (16), 232 (100, M⁺), 214 (11), 205 (13), 186 (11), 172 (10), 159 (15), 149 (27), 148 (14), 145 (32), 135 (11), 133 (10), 132 (36), 131 (57), 105 (10), 104 (40), 103 (22), 101 (23), 99 (17), 98 (37), 97 (10), 83 (29), 78 (14), 77 (22), 74 (19), 73 (15), 69 (15), 60 (33), 57 (13), 56 (17), 55 (50), 45 (45), 43 (40), 42 (11), 41 (35).

5.3. *12-Methoxy-4-methyl-7-nitro-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2-on (21)* und *12-Methoxy-4-methyl-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2,7-dion (22)*. *Methode A*. Unter Ar wurden 20 mg (0,1 mmol) **11** in 10 ml abs. DME suspendiert, mit 147 mg (0,5 mmol) **11**, gelöst in 20 ml abs. DME, versetzt und bei 20° 5 d gerührt. Danach wurden 50 ml H₂O zugegeben und mit Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselsäure (Et₂O/Hexan 2:1) chromatographiert und ergab nach Kristallisation 154 mg (59%) **22** und 44 mg (15%) **11**.

Methode B. Zu 70 mg (0,24 mmol) **11**, gelöst in 15 ml abs. THF, wurden unter Ar 0,05 mmol Bu₄NF, gelöst in 0,6 ml abs. THF, getropft und 12 h bei 20° gerührt. Nach Zugabe von 25 ml H₂O wurde mit Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie wurden 23 mg (33%) **21**, 4 mg (6%) **22** und 27 mg (39%) **11** erhalten.

Bei den Umlagerungen nach *Methode A* wurde versucht, möglichst vergleichbare Reaktionsbedingungen zu schaffen, bei *Methode B* einen möglichst hohen Umsatz zu erzielen.

21 (Diastereoisomerenmischung, *ca.* 1:1): Schmp. 97–99° (Et₂O/Hexan). IR: 2980, 2950, 2940, 2880, 2850, 1695 (br., CO), 1600, 1550 (NO₂), 1500, 1465, 1450, 1380, 1360, 1350, 1345, 1325, 1285, 1270, 1260, 1175, 1135, 1120, 1085, 1000, 900, 875, 845, 835, 780, 770, 735, 720, 700, 665, 625. ¹H-NMR: 7,94 (*d*, *J* = 8,6, 1 H); 6,85 (*dd*, *J* = 8,6, 2,6, 1 H); 6,77 (*d*, *J* = 2,6, 1 H); 5,38–5,32 (*m*, HC–O); 4,60–4,53 (*m*, HCNO₂); 3,88 (*s*, CH₃O); 3,49–3,42 (*m*, 1 H); 2,71–2,43 (*m*, 3 H); 2,34–2,24 (*m*, 1 H); 2,23–2,01 (*m*, 1 H); 1,93–1,83 (*m*, 2 H); 1,46 (*d*, *J* = 6,4, CH₃). ¹³C-NMR (25,2 MHz): 167,5, 166,7 (2*s*, COO); 162,4, 162,0 (2*s*, arom. C–O); 143,7, 142,6 (2*s*); 133,4, 132,1 (2*d*); 124,2, 122,9 (2*s*); 117,0, 116,5 (2*d*); 111,7, 111,5 (2*d*); 86,3, 86,2 (2*d*, CHNO₂); 71,9, 70,3 (2*d*, HC–O); 55,3 (*q*, CH₃O); 32,8, 32,5 (2*r*); 30,8, 30,4 (2*r*); 29,7, 29,4 (2*r*); 25,7, 23,8 (2*r*); 19,9, 19,6 (2*q*, CH₃). CI-MS: 294 ([*M* + 1]⁺), 293 (*M*⁺), 276, 247. EI-MS: 294 (7, [*M* + 1]⁺), 293 (46, *M*⁺), 247 (6, [*M* – NO₂]⁺), 229 (10), 227 (10), 201 (20), 189 (14), 187 (11), 178 (10), 177 (11), 175 (15), 165 (43), 164 (15), 163 (89), 162 (10), 161 (47), 159 (18), 149 (30), 148 (39), 147 (80), 145 (11), 135 (27), 134 (27), 133 (32), 131 (14), 129 (20), 128 (55), 127 (11), 122 (11), 121 (68), 120 (28), 119 (80), 117 (25), 116 (17); 115 (23), 109 (15), 105 (31), 103 (14), 102 (14), 101 (100), 97 (13), 95 (14), 94 (10), 92 (13), 91 (71), 90 (11), 89 (12), 85 (90), 83 (43), 82 (10), 81 (26), 79 (23), 78 (16), 77 (49), 71 (50), 70 (16), 69 (31), 67 (33), 65 (24), 63 (17), 59 (18), 57 (60), 56 (13), 55 (90), 53 (17), 51 (30), 45 (25), 43 (55), 42 (11), 41 (87). Anal. ber. für C₁₅H₁₉NO₅ (293,32): C 61,42, H 6,52, N 4,78; gef.: C 61,70, H 6,68, N 4,54.

22: Schmp. 96–97° (Et₂O/Hexan). IR: 3090, 3010, 2980, 2960, 2840, 1700 (br., CO), 1610, 1565, 1495, 1455, 1425, 1385, 1350, 1325, 1270 (br.), 1220, 1190, 1175, 1155, 1140, 1120, 1095, 1035, 985, 930, 900, 890, 870, 835, 780, 720, 705, 605. ¹H-NMR: 7,96 (*d*, *J* = 8,5, 1 H); 6,86 (*dd*, *J* = 8,5, 2,5, 1 H); 6,78 (*d*, *J* = 2,5, 1 H); 5,34–5,19 (*sext.*-art. *m*, HC–O); 3,87 (*s*, CH₃O); 3,87–3,67 (*m*, 1 H); 3,00–2,76 (*m*, 3 H); 2,62–2,42 (*m*, 2 H); 2,38–2,24 (*m*, 1 H); 1,96–1,82 (*m*, 1 H); 1,45 (*d*, *J* = 6,4, CH₃). ¹³C-NMR ((D₆)Aceton, 25,5 MHz): 210,5 (*s*, CO); 166,5 (*s*, COO); 163,2 (*s*, arom. C–O); 144,6 (*s*); 133,4 (*d*); 123,6 (*s*); 117,7, 112,5 (2*d*); 70,6 (*d*, HC–O); 55,6 (*q*, CH₃O); 46,3, 36,0, 33,8, 31,8 (4*r*); 19,7 (*q*, CH₃). EI-MS: 263 (17, [*M* + 1]⁺), 262 (97, *M*⁺), 244 (16), 217 (20), 216 (10), 202 (10), 189 (13), 187 (31), 178 (15), 177 (20), 175 (31), 174 (14), 165 (10), 164 (19), 163 (22), 162 (57), 161 (100), 148 (11), 135 (11), 134 (22), 133 (14), 119 (10), 105 (10), 101 (18), 99 (26), 91 (30), 83 (23), 77 (20), 65 (10), 56 (9), 55 (23), 51 (10), 43 (24), 41 (15). Anal. ber. für C₁₅H₁₈O₄ (262,31): C 68,69, H 6,92; gef.: C 68,95, H 7,15.

Versuche. Verbindung **11** (**11a/11b**) wurde verschiedenen Umlagerungsbedingungen unterworfen. Bei Versuchen in saurem Milieu (s.u.) wurde der pH 7 mit ges. NaHCO₃-Lsg. eingestellt und analog 5.3 aufgearbeitet. Umlagerungsversuche in basischem Milieu wurden wie unter 5.3 beschrieben durchgeführt.

Verbindung **11** (**11a/11b**) wurde in abs. THF unter Ar gelöst, 2 mol-equiv. CH₃Ti(*i*-PrO)₃ bei 0° zugegeben, auf 20° erwärmt (*ca.* 30 min), danach auf 0° abgekühlt, auf eisgekühltes Et₂O/2*N* HCl gegeben, 5 d bei 20° gerührt, mit Toluol extrahiert, mit H₂O, ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft.

Die Produktverhältnisse wurden mittels ¹H-NMR (H–C(8) bzw. H–C(14); vgl. 3.3) bestimmt; Resultate s. Tab. 3 und 5.

Tab. 5. Zusätzliche Umlagerungsversuche von **11a/11b** (45:55): Produktverhältnisse (¹H-NMR) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Ausgangsmaterial	Reaktionsbedingungen	Produkte		
		11 (11a/11b) (45:55)	21	22
11	0,25 equiv. Bu ₄ NF, 20°, 66 h	100	48	30
11	0,25 equiv. Bu ₄ NF, 20°, 151 h	100	50	30
11	2 <i>N</i> HCl/Toluol, 85°, 137 h	100	0	0
11	0,5 equiv. (±)-Camphersulfonsäure, 20°, 14 d	79 ^{a)}	0	0

^{a)} Isolierte Ausbeute.

5.4. 4-Methyl-7-nitro-3-oxabicyclo[9.4.0]pentadeca-1-(11),12,14-trien-2-on (**23**) und 4-Methyl-3-oxabicyclo[9.4.0]pentadeca-1-(11),12,14-trien-2,7-dion (**24**). Aus 188 mg (0.68 mmol) **12**, umgesetzt nach Methode A (5.3), wurden nach Chromatographie (Et₂O/Hexan 1:1) 84 mg (45%) **23** als farblose Kristalle und 20 mg (13%) **24** als farbloses Öl erhalten.

Aus 554 mg (2,00 mmol) **12**, nach Methode B (5.3) 1 h umgesetzt und aufgearbeitet, resultierten nach Kristallisation aus Hexan 501 mg (90%) **23**.

23 (Diastereoisomerenmischung 6:4): Schmp. 91–102°. IR: 2940, 2870, 1690 (br.), 1600, 1535, 1485, 1465, 1450, 1375, 1360, 1340, 1285, 1275, 1255, 1230, 1130, 1120, 1110, 1090, 1070, 1050, 1030, 990, 980, 910, 895, 860, 810, 760, 745, 715, 650. ¹H-NMR: 8,05 (*dd*, *J* = 7,8, 1,6, 0,6 H); 7,57–7,20 (*m*, 3,4 H); 5,41–5,29 (*m*, HC–O); 5,01–4,95 (*m*, 0,6 H, HCNO₂); 4,81–4,74 (*m*, 0,4 H, HCNO₂); 3,56–3,46 (*m*, 0,6 H); 2,90–1,62 (*m*, 9,4 H); 1,46 (*d*, *J* = 6,5, 1,8 H, CH₃); 1,40 (*d*, *J* = 6,5, 1,2 H, CH₃). ¹³C-NMR: 168,8, 168,1 (2*s*, COO); 142,5, 139,9 (2*s*); 132,5, 131,6, 130,9, 130,6 (4*d*); 129,8 (*s*); 128,2 (*d*); 126,5, 126,2 (2*d*); 87,1, 85,9 (2*d*, CHNO₂); 72,4, 71,2 (2*d*, HC–O); 31,8, 31,6, 31,5, 30,8, 29,8, 29,2, 28,2, 27,9, 27,6, 27,3 (10*r*); 20,8, 18,9 (2*q*, CH₃). EI-MS: 277 (1, *M*⁺), 231 (5, [*M* – NO₂]⁺), 193 (10), 169 (13), 157 (14), 149 (13), 148 (29), 147 (23), 145 (24), 143 (14), 135 (45), 133 (46), 132 (12), 131 (54), 129 (46), 128 (12), 119 (16), 118 (20), 117 (41), 116 (14), 115 (24), 105 (12), 104 (15), 103 (26), 101 (55), 91 (73), 90 (31), 89 (21), 85 (37), 83 (25), 82 (14), 81 (89), 79 (19), 78 (12), 77 (41), 69 (15), 67 (35), 65 (25), 63 (18), 57 (22), 55 (99), 54 (12), 53 (21), 51 (22), 45 (24), 43 (89), 42 (10), 41 (100). Anal. ber. für C₁₅H₁₉NO₄ (277,23): C 64,97, H 6,91, N 5,05; gef.: C 64,82, H 6,87, N 4,85.

24: IR (CHCl₃): 3010, 2960, 2940, 2880, 1705 (br.), 1600, 1460, 1450, 1435, 1420, 1380, 1360, 1350, 1275, 1255, 1115, 1050, 890, 860, 710. ¹H-NMR: 7,98 (*dd*, *J* = 7,6, 1,6, 1 H); 7,42 (*ddd*, *J* = 7,6, 7,4, 1,6, 1 H); 7,32–7,19 (*m*, 2 H); 5,26–5,16 (*s*, HC–O); 3,14–3,00 (*m*, 1 H); 2,68–2,05 (*m*, 8 H); 1,91–1,69 (*m*, 1 H); 1,34 (*d*, *J* = 6,2, CH₃). ¹³C-NMR: 212,2 (*s*, CO); 168,4 (*s*, COO); 142,7 (*s*); 132,2, 132,1, 131,3 (3*d*); 130,1 (*s*); 126,2 (*d*); 72,7 (*d*, HC–O); 42,9, 36,9, 32,9, 31,1, 27,1 (5*r*); 20,1 (*q*, CH₃). EI-MS: 247 (3, [*M* + 1]⁺), 246 (16, *M*⁺), 131 (18), 118 (15), 111 (16), 98 (100), 97 (16), 90 (10), 84 (14), 83 (18), 81 (10), 70 (12), 69 (21), 57 (11), 56 (15), 55 (43), 43 (30), 42 (12), 41 (39).

5.5. 7-Nitro-3-oxabicyclo[7.4.0]trideca-1(9),10,12-trien-2-on (**25**) und 3-Oxabicyclo[7.4.0]trideca-1(9),10,12-trien-2,7-dion (**26**). Behandlung von 272 mg (1,16 mmol) **13** wie unter Methode A (5.3) beschrieben und anschließende Chromatographie (Et₂O/Hexan 3:1) ergab 16 mg (6%) **25** als farbloses Öl, 83 mg (35%) **26** als Kristalle und 99 mg (36%) **13**.

Analog Methode B wurden 193 mg (0,82 mmol) **13** 14 d bei 20° und noch weitere 5 d bei 50° umgelagert. Chromatographie ergab 19 mg (10%) **25**, 34 mg (20%) **26** und 88 mg (46%) **13**.

25: IR (CHCl₃): 3020, 2960, 2930, 2880, 1725 (br.), 1610, 1550, 1450, 1375, 1295, 1265, 1130, 1095, 1085, 1045, 990, 885, 860, 805, 710, 660. ¹H-NMR (400 MHz): 7,84 (*dd*, *J* = 7,4, 1,6, 1 H); 7,47 (*ddd*, *J* = 7,6, 7,4, 1,6, 1 H); 7,39 (*ddd*, *J* = 7,6, 7,4, 1,6, 1 H); 7,27 (br. *s*, 1 H); 4,79 (*ddd*, *J* = 11,1, 5,9, 4,5, HC–O); 4,56 (*dddd*, *J* = 9,5, 4,5, 4,1, 3,1, HCNO₂); 4,39 (*ddd*, *J* = 11,1, 8,2, 4,3, HC–O); 3,81 (*dd*, *J* = 15,4, 4,1, 1 H); 3,47 (*dd*, *J* = 15,4, 4,1, 1 H); 2,39–2,02 (*m*, 4 H). ¹³C-NMR: 169,0 (*s*, COO); 138,8 (*s*); 132,6, 131,7 (2*d*); 131,2 (*s*); 130,4, 127,9 (2*d*); 90,4 (*d*, CHNO₂); 65,7 (*t*, CH₂–O); 39,5, 31,7, 26,0 (3*r*). CI-MS: 237 (17, [*M* + 2]⁺), 236 (93, [*M* + 1]⁺), 205 (10), 190 (20), 189 (100, [*M* – NO₂]⁺), 171 (12), 117 (13).

26: Schmp. 119–120° (Et₂O/Hexan). IR: 3060, 2970, 2950, 2930, 2900, 2860, 1725, 1690, 1600, 1575, 1480, 1450, 1440, 1425, 1375, 1345, 1335, 1320, 1290, 1260, 1205, 1170, 1130, 1090, 1060, 1045, 985, 950, 900, 855, 810, 800, 775, 740, 700, 660. ¹H-NMR: 7,81 (*dd*, *J* = 7,6, 1,6, 1 H); 7,47 (*ddd*, *J* = 7,6, 7,4, 1,6, 1 H); 7,38–7,23 (*m*, 2 H); 4,50 (*t*, *J* = 5,9, CH₂–O); 3,95 (*s*, 2 H); 2,67–2,61 (*m*, 2 H); 2,29–2,18 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR: 210,1 (*s*, CO); 166,8 (*s*, COO); 137,9 (*s*); 132,0, 131,9 (2*d*); 130,1 (*s*); 129,8, 126,8 (2*d*); 63,6 (*t*, CH₂–O); 49,0, 41,9, 28,0 (3*r*). EI-MS: 204 (0,7, *M*⁺), 118 (100), 90 (37), 89 (12). Anal. ber. für C₁₂H₁₂O₃ (204,23): C 70,58, H 5,92; gef.: C 70,50, H 6,07.

5.6. 7-Nitro-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2-on (**27**) und 3-Oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2,7-dion (**28**). Aus 200 mg (0,80 mmol) **14**, 3 d 18 h umgesetzt nach Methode A (5.3), wurden nach Chromatographie (Et₂O/Hexan 1:1) 99 mg (50%) **27**, 34 mg (19%) **28** und 27 mg (14%) **14** erhalten.

Wurden nach Methode B (5.3) 158 mg (0,64 mmol) **14** 39 h umgesetzt, so resultierten nach Chromatographie 73 mg (46%) **27**, 13 mg (9%) **28** und 28 mg (18%) **14**.

27: Schmp. 66–68° (Et₂O/Hexan). IR: 3060, 3005, 2980, 2960, 2895, 1705, 1600, 1540, 1485, 1465, 1450, 1375, 1360, 1345, 1320, 1290, 1260, 1230, 1210, 1180, 1120, 1090, 1045, 1030, 1000, 975, 960, 935, 920, 895, 885, 860, 800, 785, 765, 745, 715, 705, 660, 645. ¹H-NMR: 7,83 (*dd*, *J* = 7,4, 1,6, 1 H); 7,47–7,22 (*m*, 3 H); 4,62–4,57 (*m*, HCNO₂); 4,50–4,39 (*m*, CH₂–O); 3,04–2,83 (*m*, 1 H); 2,90–2,83 (*m*, 1 H); 2,47–2,22 (*m*, 4 H); 2,15–1,99 (*m*, 1 H); 1,90–1,74 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR: 167,6 (*s*, COO); 140,9 (*s*); 131,9, 130,9, 130,3 (3*d*); 126,8 (*s*); 126,7 (*d*); 85,7 (*d*, CHNO₂); 64,6 (*t*, CH₂–O); 32,5, 29,8, 27,0, 22,6 (4*r*). CI-MS: 250 (28, [*M* + 1]⁺), 203 (78, [*M* – NO₂]⁺), 185 (11), 133 (50), 131 (18), 117 (26), 115 (11), 91 (25), 90 (18), 89 (13), 87 (77), 77 (13), 71 (100). Anal. ber. für C₁₃H₁₅NO₄ (249,27): C 62,64, H 6,07, N 5,62; gef.: C 62,73, H 6,06, N 5,82.

28: IR (CHCl₃): 3010, 2940, 2850, 1720 (br.), 1605, 1540, 1450, 1380, 1360, 1295, 1265, 1140, 1130, 1090, 1050, 1035, 950, 710. ¹H-NMR: 7,88 (*dd*, *J* = 7,5, 1,4, 1 H); 7,45 (*ddd*, *J* = 7,5, 7,5, 1,4, 1 H); 7,34–7,23 (*m*, 2 H); 4,40 (*t*, *J* = 6,1, CH₂–O); 3,34–3,28 (*m*, 2 H); 2,72–2,65 (*m*, 2 H); 2,58–2,53 (*m*, 2 H); 2,30–2,17 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR: 210,7 (*s*, CO); 167,1 (*s*, COO); 141,0 (*s*); 132,3, 131,6, 130,7 (3*d*); 130,3 (*s*); 126,8 (*d*); 64,0 (*t*, CH₂–O); 46,1, 37,9, 32,8, 25,1 (4*r*). EI-MS: 218 (100, *M*⁺), 200, (28), 173 (14), 172 (34), 171 (11), 159 (12), 149 (12), 148 (11), 147 (17), 145

(14), 144 (12), 135 (14), 134 (18), 133 (13), 132 (52), 131 (74), 118 (11), 105 (20), 104 (81), 103 (43), 98 (13), 97 (13), 91 (12), 90 (14), 89 (10), 87 (25), 85 (37), 78 (24), 77 (44), 76 (11), 69 (14), 63 (11), 57 (11), 55 (24), 51 (22), 45 (13), 43 (33), 42 (21), 41 (35).

5.7. 12-Methoxy-7-nitro-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2-on (**29**) und 12-Methoxy-3-oxabicyclo[8.4.0]tetradeca-1(10),11,13-trien-2,7-dion (**30**). Es wurden 218 mg (0.78 mmol) **15** nach *Methode A* (5.3) umgesetzt. Nach Chromatographie (Et₂O/Hexan 2:1) wurden 100 mg (46%) **29**, 31 mg (16%) **30** und 51 mg (23%) **15** isoliert. Behandlung von 162 mg (0.58 mmol) **15** während 39 h entsprechend *Methode B* (5.3) ergab nach Chromatographie 73 mg (45%) **29**, 14 mg (10%) **30** und 51 mg (32%) **15**.

29: Schmp. 129–131° (Et₂O/Hexan). IR: 2960, 2930, 2890, 2840, 1705 (CO), 1610, 1560, 1550 (NO₂), 1490, 1465, 1450, 1430, 1380, 1360, 1340, 1320, 1290, 1270, 1260, 1240, 1170, 1145, 1100, 1050, 1020, 1005, 945, 930, 900, 880, 860, 830, 780, 735, 705, 680, 610. ¹H-NMR: 7,89 (*d*, *J* = 8,6, 1 H); 6,82 (*dd*, *J* = 8,6, 2,6, 1 H); 6,75 (*d*, *J* = 2,6, 1 H); 4,65–4,49 (*m*, HCNO₂); 4,46–4,34 (*m*, CH₂–O); 3,84 (*s*, CH₃O); 3,14–3,00 (*m*, 1 H); 2,99–2,73 (*m*, 1 H); 2,56–2,18 (*m*, 4 H); 2,08–1,94 (*m*, 1 H); 1,86–1,68 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR: 167,2 (*s*, COO); 162,5 (*s*, arom. C–O); 143,9 (*s*); 133,4 (*d*); 122,8 (*s*); 117,0, 111,6 (*2d*); 86,0 (*d*, CHNO₂); 64,2 (*t*, CH₂–O); 55,4 (*q*, CH₃O); 32,6, 30,8, 27,1, 23,0 (*4t*). EI-MS: 280 (4, [*M* + 1]⁺), 279 (23, *M*⁺), 233 (3, [*M* – NO₂]⁺), 187 (17), 175 (10), 165 (30), 163 (56), 161 (33), 159 (14), 149 (17), 148 (34), 147 (73), 121 (40), 120 (20), 115 (15), 105 (13), 103 (11), 91 (45), 90 (13), 89 (16), 87 (100), 79 (11), 78 (15), 77 (45), 71 (90), 67 (10), 65 (16), 63 (21), 57 (10), 55 (18), 51 (28), 45 (17), 44 (22), 43 (47), 42 (10), 41 (52). Anal. ber. für C₁₄H₁₇NO₅ (279,30): C 60,21, H 6,14, N 5,02; gef.: C 60,34, H 6,03, N 4,88.

30: Schmp. 108–110° (Et₂O/Hexan). IR: 3000, 2970, 2840, 1710 (CO), 1690 (CO), 1610, 1565, 1490, 1460, 1430, 1385, 1365, 1350, 1330, 1265, 1220, 1190, 1170, 1135, 1080, 1045, 1035, 995, 960, 935, 890, 835, 795, 780, 740, 720, 710, 610. ¹H-NMR: 7,94 (*d*, *J* = 8,6, 1 H); 6,74 (*d*, *J* = 2,6, 1 H); 6,72 (*dd*, *J* = 8,6, 2,6, 1 H); 4,39 (*t*, *J* = 6,0, CH₂–O); 3,84 (*s*, CH₃O); 3,35–3,28 (*m*, 2 H); 2,70–2,63 (*m*, 2 H); 2,58–2,52 (*m*, 2 H); 2,28–2,17 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR: 211,0 (*s*, CO); 166,5 (*s*, COO); 162,8 (*s*, arom. C–O); 143,7 (*s*); 133,6 (*d*); 122,4 (*s*); 117,3, 111,9 (*2d*); 63,5 (*t*, CH₂–O); 55,2 (*q*, CH₃O); 45,8, 38,4, 33,5, 25,5 (*4t*). EI-MS: 249 (17, [*M* + 1]⁺), 248 (100, *M*⁺), 230 (36), 217 (12), 203 (22), 202 (15), 201 (12), 189 (11), 187 (32), 186 (10), 177 (22), 175 (13), 174 (29), 164 (26), 163 (15), 162 (52), 161 (91), 160 (10), 147 (11), 135 (14), 134 (25), 133 (16), 119 (12), 91 (17), 85 (14), 77 (11), 63 (10). Anal. ber. für C₁₄H₁₆O₄ (248,28): C 67,73, H 6,50; gef.: C 67,65, H 6,47.

5.8. 7-Nitro-3-oxabicyclo[9.4.0]pentadeca-1(11),12,14-trien-2-on (**31**) und 3-Oxabicyclo[9.4.0]pentadeca-1(11),12,14-trien-2,7-dion (**32**). Aus 487 mg (1,85 mmol) **16**, umgesetzt nach *Methode A* (5.3), wurden nach Chromatographie (Et₂O/Hexan 2:1) 341 mg (70%) **31** und 64 mg (15%) **32** als Kristalle erhalten.

Es wurden 522 mg (2,00 mmol) **16** nach *Methode B* (5.3) umgelagert und aufgearbeitet. Kristallisation aus Hexan ergab 444 mg (85%) **31**.

31: Schmp. 100–103°. IR: 2980, 2960, 2940, 2870, 1690 (br.), 1650, 1600, 1550, 1480, 1470, 1460, 1450, 1375, 1350, 1340, 1330, 1320, 1300, 1280, 1260, 1200, 1125, 1105, 1080, 1070, 1060, 1050, 1020, 975, 965, 940, 920, 900, 870, 835, 800, 760, 745, 705, 690, 650, 605. ¹H-NMR: 8,00 (*dd*, *J* = 7,8, 1,6, 1 H); 7,47 (*ddd*, *J* = 7,4, 7,4, 1,6, 1 H); 7,36–7,24 (*m*, 2 H); 4,99–4,84 (*m*, HCNO₂); 4,82–4,73 (*m*, 1 HC–O); 4,32–4,20 (*m*, 1 HC–O); 3,41–3,27 (*m*, 1 H); 2,71–2,58 (*m*, 1 H); 2,37–2,25 (*m*, 1 H); 2,17–1,65 (*m*, 7 H). ¹³C-NMR: 168,0 (*s*, COO); 142,4 (*s*); 132,5 (*d*); 131,7 (*d*, 2 C); 129,9 (*s*); 126,4 (*d*); 86,2 (*d*, CHNO₂); 64,4 (*t*, CH₂–O); 31,5, 30,1, 29,6, 27,8, 25,0 (*5t*). CI-MS: 264 ([*M* + 1]⁺). EI-MS: 264 (2, [*M* + 1]⁺), 217 (6, [*M* – NO₂]⁺), 215 (19), 197 (28), 179 (17), 169 (21), 148 (15), 147 (12), 145 (17), 143 (13), 135 (38), 133 (50), 132 (12), 131 (59), 129 (31), 128 (10), 119 (17), 118 (16), 117 (29), 115 (21), 105 (16), 104 (11), 103 (22), 97 (10), 91 (56), 90 (27), 89 (19), 87 (100), 85 (14), 83 (10), 79 (12), 77 (30), 71 (89), 69 (16), 68 (10), 67 (45), 65 (16), 63 (11), 55 (47), 53 (11), 51 (15), 45 (11), 43 (51), 41 (59). Anal. ber. für C₁₄H₁₇NO₄ (263,30): C 63,87, H 6,51, N 5,32; gef.: C 63,65, H 6,32, N 5,12.

32: Schmp. 98–100° (Et₂O/Hexan). IR: 2960, 2930, 1705 (br.), 1600, 1485, 1475, 1450, 1430, 1420, 1385, 1365, 1335, 1315, 1275, 1250, 1230, 1220, 1185, 1160, 1135, 1110, 1065, 1050, 1030, 1015, 995, 970, 920, 900, 870, 860, 810, 795, 760, 730, 710, 655. ¹H-NMR: 8,03 (*dd*, *J* = 7,7, 1,6, 1 H); 7,44 (*ddd*, *J* = 7,4, 7,4, 1,6, 1 H); 7,32–7,21 (*m*, 2 H); 4,38 (*t*, *J* = 6,0, CH₂–O); 2,79 (*t*, *J* = 7,0, 2 H); 2,58–2,50 (*m*, 4 H); 2,31–2,20 (*m*, 2 H); 2,09–1,95 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR: 211,7 (*s*, CO); 168,0 (*s*, COO); 142,9 (*s*); 132,2, 131,9, 131,3 (*3d*); 129,0 (*s*); 126,0 (*d*); 76,4 (*t*, CH₂–O); 42,8, 38,0, 32,8, 26,9, 23,8 (*5t*). EI-MS: 232 (7, *M*⁺), 131 (38), 118 (19), 97 (10), 91 (10), 90 (14), 84 (100), 55 (12). Anal. ber. für C₁₄H₁₆O₃ (232,28): C 72,39, H 6,94; gef.: C 72,42, H 7,17.

6. Herstellung der Keton-Derivate. – 6.1. 2-Nitro-2-(3-oxobutyl)-1-indanon (**35**). Analog 6.4 wurden 516 mg (2,91 mmol) **1**, 245 mg (3,50 mmol) Methyl-vinyl-keton und 38 mg (0,15 mmol) Ph₃P in 12 ml abs. MeCN bei 20° 1,5 h umgesetzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 21 mg (0,15 mmol) MeI abgebrochen und aufgearbeitet: 682 mg (95%) **35**, Kristalle, Schmp. 87–88° (Et₂O/Hexan). IR: 2880, 2860, 2840, 2810, 1725 (br.), 1610, 1590, 1545, 1480, 1465, 1440, 1425, 1380, 1360, 1350, 1325, 1295, 1280, 1235, 1205, 1185, 1170, 1160, 1085, 1025, 980, 965, 920,

900, 870, 845, 805, 760, 730, 685, 660. ¹H-NMR: 7,87–7,82 (*m*, 1 H); 7,7–7,72 (*m*, 1 H); 7,69–7,45 (*m*, 2 H); 3,95, und 3,38 (*AB*, *J* = 17,6, 2 H); 2,82–2,47 (*m*, 4 H); 2,16 (*s*, CH₃CO). ¹³C-NMR: 205,9 (*s*, CO); 194,7 (*s*, CO); 150,7 (*s*); 136,8 (*d*); 133,1 (*s*); 128,8, 126,4, 125,8 (3*d*); 94,3 (*s*, CNO₂); 39,1, 37,5 (2*t*); 29,8 (*q*, CH₃); 28,3 (*t*). CI-MS: 249 (10, [*M* + 2]⁺), 248 (77, [*M* + 1]⁺), 203 (18), 202 (100), 201 (33, [*M* – NO₂]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₁₃NO₄ (247,25): C 63,15, H 5,30, N 5,67; gef.: C 63,42, H 5,40, N 5,46.

6.2. *2-Nitro-2-(3-oxobutyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on* (36). Es wurden 2,549 g (13,3 mmol) **2**, 1,119 g (16,0 mmol) Methyl-vinyl-ke-ton und 20 mg (0,1 mmol) Bu₃P bei 20° 2 h umgesetzt (vgl. 6.3), analog aufgearbeitet und filtriert. Kristallisation aus Et₂O/Hexan ergab 2,603 g (75%) **36**, farblose Kristalle, Schmp. 57–58°. IR: 3060, 3030, 2980, 2940, 2910, 2850, 1720, 1700 (br.), 1600, 1540, 1455, 1445, 1440, 1425, 1415, 1365 (br.), 1310, 1275, 1250, 1230, 1210, 1170, 930, 860, 835, 810, 785, 760, 745, 690, 645. ¹H-NMR: 8,06 (*dd*, *J* = 7,8, 1,4, 1 H); 7,55 (*ddd*, *J* = 7,6, 7,4, 1,4, 1 H); 7,37 (*dd*, *J* = 7,8, 7,4, 1 H); 7,26 (*d*, *J* = 7,6, 1 H); 3,09–2,32 (*m*, 8 H); 2,17 (*s*, CH₃CO). ¹³C-NMR: 206,0 (*s*, CO); 188,4 (*s*, CO); 141,9 (*s*); 134,5 (*d*); 130,7 (*s*); 128,8, 128,6, 127,4 (3*d*); 93,6 (*s*, CNO₂); 37,9, 32,9 (2*t*); 29,8 (*q*, CH₃); 27,7, 25,3 (2*t*). CI-MS: 262 (24, [*M* + 2]⁺), 216 (100), 215 (46, [*M* – NO₂]⁺). EI-MS: 215 (8, [*M* – NO₂]⁺), 157 (42), 145 (13), 129 (16), 128 (14), 118 (20), 115 (14), 99 (10), 91 (10), 90 (18), 43 (100). Anal. ber. für C₁₄H₁₅NO₄ (261,28): C 64,36, H 5,79, N 5,36; gef.: C 64,22, H 6,01, N 5,17.

6.3. *6-Methoxy-2-nitro-2-(3-oxobutyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on* (37). Unter Ar wurden 2,212 g (10,0 mmol) **3** in 50 ml abs. MeCN gelöst, mit 841 mg (12,0 mmol) Methyl-vinyl-ke-ton, 26 mg (0,10 mmol) Ph₃P [9] versetzt und 3 h bei 20° gerührt. Nach Zugabe von 142 mg (1,0 mmol) MeI wurde eingedampft und der Rückstand über Kieselgel (Et₂O/Hexan 3:1) filtriert. Kristallisation aus Et₂O/Hexan ergab 2,156 g (74%) **37**, farblose Kristalle. Schmp. 87–89°. IR: 3020, 2975, 2920, 2840, 1720 (CO), 1680 (CO), 1600, 1580, 1540, (NO₂), 1500, 1435, 1415, 1365, 1345, 1335, 1325, 1285, 1260, 1230, 1165, 1095, 1025, 910, 880, 865, 840, 830, 765, 690, 635. ¹H-NMR: 8,04 (*d*, *J* = 8,8, 1 H); 6,89 (*dd*, *J* = 8,8, 2,4, 1 H); 6,69 (*d*, *J* = 2,4, 1 H); 3,87 (*s*, CH₃O); 3,05–2,30 (*m*, 8 H); 2,16 (*s*, CH₃CO). ¹³C-NMR: 206,3 (*s*, CO); 187,0 (*s*, CO); 164,5 (*s*, arom. C–O); 144,6 (*s*); 131,1 (*d*); 123,9 (*s*); 114,5, 112,5 (2*d*); 93,6 (*s*, CNO₂); 55,5 (*q*, CH₃O); 38,0 32,9 (2*t*); 29,9 (*q*, CH₃); 27,6, 25,7 (2*t*). EI-MS: 291 (3, *M*⁺), 245 (15, [*M* – NO₂]⁺), 188 (12), 187 (75), 175 (23), 148 (30), 120 (11), 91 (10), 77 (11), 71 (11), 55 (10), 43 (100). Anal. ber. für C₁₅H₁₇NO₅ (291,30): C 61,85, H 5,88, N 4,81; gef.: C 61,62, H 5,72, N 4,73.

6.4. *2,3,4,5-Tetrahydro-2-nitro-2-(3-oxobutyl)-1H-benzocyclohepten-1-on* (38). Unter Ar wurden 1,025 g (5,0 mmol) **4** in 10 ml abs. MeCN aufgenommen, mit 421 mg (6,0 mmol) Methyl-vinyl-ke-ton, 80 mg (0,3 mmol) Ph₃P versetzt, 2 h gerührt, 142 mg (1,0 mmol) MeI zugegeben, eingedampft und über Kieselgel (Et₂O/Hexan 2:1) filtriert. Kristallisation aus Et₂O/Hexan ergab 1,308 g (95%) **38**, farblose Nadeln. Schmp. 84–87°. IR: 3070, 3050, 2960, 2905, 2880, 2850, 1715 und 1705 (br.), 1600, 1560, 1540, 1490. ¹H-NMR: 7,51–7,13 (*m*, 4 H); 2,91–2,37 (*m*, 7 H); 2,15 (*s*, CH₃CO); 2,17–2,02 (*m*, 3 H). ¹³C-NMR: 205,9 (*s*, CO); 198,1 (*s*, CO); 138,2, 137,7 (2*s*); 132,0, 129,7, 129,4, 126,9 (4*d*); 98,8 (*s*, CNO₂); 37,7, 34,4, 33,1, 30,4 (4*t*); 29,9 (*q*, CH₃); 23,1 (*t*). CI-MS: 276 ([*M* + 1]⁺), 230, 229, ([*M* – NO₂]⁺). EI-MS: 29 (5, [*M* – NO₂]⁺), 145 (11), 143 (19), 141 (13), 131 (14), 129 (20), 128 (20), 115 (15), 104 (12), 103 (11), 99 (35), 91 (27), 77 (17), 71 (14), 69 (11), 55 (30), 43 (100), 41 (33). Anal. ber. für C₁₅H₁₇NO₄ (275,31): C 65,44, H 6,22, N 5,09; gef.: C 65,69, H 6,12, N 4,89.

7. **Umlagerung der Keton-Derivate.** – 7.1. *3-Acetyl-5-nitrobicyclo[5.4.0]undeca-1(7),8,10-trien-2-on* (39). Unter Ar wurden 75 mg (0,66 mmol) *t*-BuOK in 7 ml abs. THF suspendiert und auf – 78° abgekühlt. Innerhalb von 1 h 35 min wurden 82 mg (0,33 mmol) **35** in 7 ml abs. THF zugetropft, anschliessend auf – 27° erwärmt, 12 h gerührt und 0,15 ml (2,6 mmol) AcOH in 2,5 ml abs. THF zugegeben. Bei 20° wurden 15 ml ges. NaHCO₃-Lsg. zugefügt und mit Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden mit H₂O, ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingengt: 71 mg (86%) Rohprodukt (Zusammensetzung **39/35** ca. 9:1, ¹H- und ¹³C-NMR). Bei Chromatographie an Kieselsäure (Et₂O/Hexan 3:1) trat Zersetzung ein.

39 (Rohprodukt): ¹H-NMR: 16,80 (*s*, 1 enol. H); 7,72–7,69 (*m*, 1 H); 7,50–7,22 (*m*, 3 H); 5,02–4,96 (*quint.*-art. *m*, HCNO₂); 3,42 (*dd*, *J* = 14,3, 6,5, 1 H–C(6)); 3,20 (*dd*, *J* = 14,3, 6,5, 1 H–C(6)); 2,91 (*dd*, *J* = 15,6, 6,6, 1 H–C(4)); 2,77 (*dd*, *J* = 15,6, 6,0, 1 H–C(4)); 2,29 (*s*, CH₃). ¹³C-NMR: 192,3 (*s*, CO); 187,2 (*s*, CO); 136,7, 133,9 (2*s*); 131,6, 130,0, 128,1, 128,0 (4*d*); 105,1 (*s*), 87,6 (*d*, CHNO₂); 35,1, 29,1 (2*t*); 23,1 (*q*, CH₃).

7.2. *3-Acetyl-5-nitrobicyclo[6.4.0]dodeca-1(8),9,11-trien-2-on* (41) und *2-Hydroxy-7-nitrobicyclo[8.4.0.0^{2,7}]tetradeca-1(10),11,13-trien-4-on* (42). Unter Ar wurden 155 mg (1,38 mmol) *t*-BuOK in 50 ml abs. THF vorgelegt, 180 mg (0,69 mmol) **36** in 60 ml abs. THF innerhalb von 40 min zugetropft und 15,5 h bei – 50°, sodann 2,5 h bei – 15° gerührt. Hierauf wurden 4 ml (69,9 mmol) AcOH in 5 ml abs. THF zugegeben, die Lsg. i. V. auf ca. 1/3 eingengt, 150 ml ges. NaHCO₃-Lsg. beigefügt, mit Toluol extrahiert, die org. Phasen mit H₂O, ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie des Rückstandes an Kieselsäure (Et₂O/Hexan 2:1) wurden 108 mg (60%) **41** und 40 mg (22%) **42** erhalten.

41: Schmp. 103–105° (Et₂O/Hexan). IR: 3440 (br.), 3000, 2960, 2940, 2860, 1625 (br.), 1605, 1565 (br.), 1485, 1455, 1445, 1375, 1360, 1340, 1315, 1275, 1260, 1220, 1190, 1160, 1100, 1080, 1050, 1030, 990, 960, 945, 910, 880,

780, 755, 700, 595. ¹H-NMR: 16,80 (*s*, 1 enol. H); 7,47–7,26 (*m*, 4 H); 4,56 (*td*, *J* = 11,0, 5,0, HCNO₂); 2,99–2,91 (*m*, 2 H); 2,71, 2,45 (*m*, 4 H); 2,39 (*s*, CH₃CO); 2,38–2,11 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR: 197,7 (*s*, CO); 184,2 (*s*, CO); 138,6, 134,6 (2*s*); 131,3, 130,0, 127,5, 127,2 (4*d*); 107,1 (*s*); 86,0 (*d*, CHNO₂); 32,4, 31,5, 28,5 (3*t*); 25,1 (*q*, CH₃). EI-MS: 215 (2, [*M* – NO₂]⁺), 171 (10), 131 (11), 91 (10), 43 (100).

42: Schmp. 105–107° (Et₂O/Hexan). ¹H-NMR: 7,63 (*dd*, *J* = 7,5, 1,9, 1 H); 7,33–7,18 (*m*, 2 H); 7,09–7,05 (*m*, 1 H); 4,08 (*t*, *J* = 1,8, OH); 3,07, 2,44 (*m*, 8 H); 2,72 (*d*, *J* = 1,8, CH₂CO). ¹³C-NMR: 204,5 (*s*, CO); 139,7, 132,1 (2*s*); 128,5, 128,0, 127,3, 124,7 (4*d*); 92,7 (*s*, CNO₂); 76,0 (*s*, COH); 55,2 (*t*, CH₂CO); 36,9, 31,8, 29,1, 24,6 (4*t*). CI-MS: 262 (12, [*M* + 1]⁺), 244 (24, [*M* + 1 – H₂O]⁺), 216 (17), 215 (19, [*M* – NO₂]⁺), 198 (31), 197 (100). EI-MS: 243 (4, [*M* – H₂O]⁺), 198 (17), 197 (100), 171 (14), 169 (11), 167 (10), 159 (10), 158 (12), 157 (63), 156 (24), 155 (83), 145 (14), 144 (16), 143 (18), 142 (12), 141 (60), 131 (22), 130 (11), 129 (35), 128 (37), 127 (12), 118 (12), 117 (11), 116 (13), 115 (38), 91 (34), 90 (10), 77 (14).

7.3. 3-Acetyl-10-methoxy-5-nitrobicyclo[6.4.0]dodeca-1(8),9,11-trien-2-on (43) und 2-Hydroxy-12-methoxy-7-nitrotricyclo[8.4.0.0^{2,7}]tetradeca-1(10),11,13-trien-4-on (44). Unter Ar wurden 216 mg (1,92 mmol) *t*-BuOK in 75 ml abs. THF suspendiert, auf –78° abgekühlt, 255 mg (0,88 mmol) **37** in 90 ml abs. THF innerhalb von 60 min zugetropft und 21 h bei –40° gerührt. Nach Zugabe von 4 ml (69,9 mmol) AcOH in 5 ml abs. THF wurde auf 20° erwärmt, i. V. auf ca. 50 ml eingengt, ges. NaHCO₃-Lsg. zugegeben und mit Toluol extrahiert. Die org. Phase wurde mit H₂O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Kieselsäure (Et₂O/Hexan 1:3) ergab 164 mg (64%) **43** (schneller wandernd) und 39 mg (15%) **44**.

43: Schmp. 144–149° (Et₂O/Hexan). IR: 3450 (br., OH), 2960, 2950, 2830, 1600 (br.), 1550 (NO₂), 1500, 1460, 1450, 1440, 1415, 1380, 1360, 1345, 1320, 1290, 1240, 1220, 1170, 1120, 1080, 1050, 1030, 965, 895, 855, 830, 705. ¹H-NMR: 16,80 (*s*, 1 enol. H); 7,39 (*d*, *J* = 8,6, 1 H); 6,88 (*dd*, *J* = 8,6, 2,4, 1 H); 6,80 (*d*, *J* = 2,4, 1 H); 4,58 (*td*, *J* = 12,6, 5,6, HCNO₂); 3,86 (*s*, CH₃O); 2,98–2,84 (*m*, 2 H); 2,68–2,40 (*m*, 3 H); 2,38 (*s*, CH₃CO); 2,24–2,12 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (25,2 MHz): 197,1 (*s*, CO); 183,9 (*s*, CO); 161,6 (*s*, arom. C–O); 140,6 (*s*); 129,2 (*d*); 127,4 (*s*); 114,9, 112,6 (2*d*); 106,9 (*s*); 86,0 (*d*, CHNO₂); 55,3 (*q*, CH₃O); 32,3, 31,8, 28,8 (3*t*); 25,0 (*q*, CH₃). EI-MS: 291 (10, *M*⁺), 245 (7, [*M* – NO₂]⁺), 201 (24), 175 (10), 163 (11), 161 (30), 159 (12), 147 (26), 121 (13), 115 (11), 91 (14), 77 (12), 55 (10), 43 (100).

44: Schmp. 160–163° (Et₂O/Hexan). IR: 3560 (OH), 3000, 2960, 2930, 2870, 2840, 1720 (CO), 1685, 1600, 1580, 1545 (br., NO₂), 1500, 1455, 1430, 1370, 1340, 1330, 1310, 1280, 1250, 1200, 1170, 1150, 1130, 1100, 1080, 1045, 1025, 995, 975, 950, 880, 865, 830, 815, 780, 650, 610. ¹H-NMR: 7,55 (*d*, *J* = 8,6, 1 H); 6,83 (*dd*, *J* = 8,6, 2,6, 1 H); 6,59 (*d*, *J* = 2,6, 1 H); 4,06 (*t*, *J* = 1,6, OH, mit D₂O austauschbar); 3,78 (*s*, CH₃O); 3,01–2,41 (*m*, 8 H); 2,72 (*d*, *J* = 1,6, 2 H). ¹³C-NMR: 204,5 (*s*, CO); 159,1 (*s*, arom. C–O); 133,8, 131,9 (2*s*); 126,1, 113,3, 113,2 (3*d*); 92,8 (*s*, CNO₂); 75,8 (*s*, COH); 55,1 (*q*, CH₃O); 55,0 (*t*, CH₂CO); 36,8, 31,7, 29,1, 24,9 (4*t*). CI-MS: 292 (27, [*M* + 1]⁺), 291 (19, *M*⁺), 274 (34, [*M* + 1 – H₂O]⁺), 247 (16), 246 (100), 245 (26), 229 (13), 228 (64), 227 (13), 216 (13).

7.4. 3-Acetyl-5-nitrobicyclo[7.4.0]trideca-1(9),10,12-trien-2-on (45) und 2-Hydroxy-7-nitrotricyclo[9.4.0.0^{2,7}]pentadeca-1(11),12,14-trien-4-on (46). Unter Ar wurden 449 mg (4,0 mmol) *t*-BuOK in 40 ml abs. THF suspendiert, auf –78° abgekühlt, innerhalb von 2 h 35 min 550 mg (2,0 mmol) **38** in 40 ml abs. THF zugetropft und 25,5 h bei –25° gerührt. Nach Zugabe von 0,9 ml (15,7 mmol) AcOH in 2 ml abs. THF wurde auf 20° erwärmt und entsprechend 7.3 aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselsäure (Et₂O/Hexan 1:2) wurden 100 mg (18%) **45**, 290 mg (53%) **46** und 30 mg (7%) **4** erhalten. Verbindung **45** liegt im Kristall in der Enol-Form vor. Bleibt **45** 12 h oder länger in CDCl₂-Lsg., liegen ca. 75% in der Keto-Form vor.

45 (Enol-Form): Schmp. 133–136° (Et₂O/Hexan). IR: 2940, 2920, 2875, 1610 (br.), 1550 (br.), 1485, 1450, 1380, 1360, 1300, 1250, 1200, 1190, 1070, 985, 945, 900, 880, 850, 835, 780, 760, 635. ¹H-NMR: 16,80 (*s*, 0,75 enol. H); 7,46, 7,20 (*m*, 4 H); 4,40 (*t*-art. *m*, CHNO₂); 3,04–2,82 (*m*, 2 H); 2,62–2,34 (*m*, 2 H); 2,30 (*s*, CH₃CO); 2,26–1,79 (*m*, 4 H). Einige Signale der Keto-Form: 5,43 (*t*-art. *m*, CH(CO)₂); 4,78–4,68 (*m*, CHNO₂); 2,09 (*s*, CH₃CO). ¹³C-NMR (Keto-Form): 190,1 (*s*, CO); 188,1 (*s*, CO); 150,2, 143,3 (2*s*); 132,6, 132,0, 131,0, 126,6 (4*d*); 112,3 (*d*, CH(CO)₂); 87,2 (*d*, CHNO₂); 33,2, 32,3, 28,1, 26,2 (4*t*); 19,4 (*q*, CH₃). ¹³C-NMR (Enol-Form): 195 (*s*, CO); 165 (*s*, COH); 137,0 (*s*); 130,0 (*d*); 129,2 (*s*); 128,9, 126,8, 126,2 (3*d*); 107,8 (*s*); 87,8 (*d*, CHNO₂); 34,8, 33,8, 30,7, 26,5 (4*t*); 24,5 (*q*, CH₃). CI-MS: 276 ([*M* + 1]⁺), 229 ([*M* – NO₂]⁺). EI-MS: 229 (4, [*M* – NO₂]⁺), 132 (18), 131 (16), 91 (15), 43 (100).

46: Schmp. 175–184° (Et₂O/Hexan). IR: 3540 (br.), 3060, 2950, 2900, 2870, 1715 (br.), 1590, 1555, 1545, 1420, 1405, 1375, 1355, 1340, 1315, 1270, 1255, 1240, 1220, 1190, 1175, 1145, 1110, 1080, 1045, 995, 975, 960, 910, 885, 875, 855, 845, 810, 790, 780, 755, 740, 705, 655, 630. ¹H-NMR: 7,77 (*dd*, *J* = 7,8, 1,1, 1 H); 7,33–7,16 (*m*, 2 H); 7,10 (*dd*, *J* = 7,3, 1,5, 1 H); 4,72 (*d*, *J* = 3,8, OH, mit D₂O austauschbar); 3,28 (*dd*, *J* = 16,1, 3,8, 1 H, CH₂CO); 3,14–2,93 (*m*, 4 H); 2,79–2,47 (*m*, 4 H); 2,25–2,02 (*m*, 2 H); 1,82–1,62 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR: 204,9 (*s*, CO); 140,4, 138,5 (2*s*); 131,1, 128,4, 127,3, 126,9 (4*d*); 95,5 (*s*, CNO₂); 79,3 (*s*, COH); 50,3 (*t*, CH₂CO); 36,9, 36,6, 35,8, 35,5, 23,7 (5*t*). EI-MS: 276 (2, [*M* + 1]⁺), 275 (10, *M*⁺), 245 (12), 229 (9, [*M* – NO₂]⁺), 227 (36), 211 (18), 199 (18), 185

(11), 183 (15), 170 (10), 169 (43), 167 (20), 157 (16), 155 (21), 154 (12), 153 (14), 147 (11), 146 (11), 145 (32), 144 (15), 143 (24), 142 (21), 141 (41), 131 (34), 130 (24), 129 (88), 128 (41), 127 (14), 118 (23), 117 (37), 116 (14), 115 (41), 110 (10), 109 (100), 105 (14), 104 (11), 103 (19), 99 (45), 95 (17), 91 (64), 90 (15), 89 (14), 83 (26), 81 (11), 79 (16), 78 (11), 77 (31), 71 (15), 69 (11), 65 (19), 63 (12), 57 (10), 55 (65), 53 (18), 51 (17), 43 (93), 41 (31).

7.5. 7-Nitrobicyclo[9.4.0]pentadeca-1(11).12,14-trien-2,4-dion (47). Unter Ar wurden 16 mg (0,08 mmol) KH in 10 ml abs. DME suspendiert, 20 mg (0,07 mmol) **24** in 15 ml. abs. DME bei 20° zugetropft und 42 h gerührt. Danach wurde die Lsg. auf ca. 1/3 eingengt, 0,1 ml AcOH zugetropft, ges. NaHCO₃-Lsg. zugegeben und mit Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden mit H₂O und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an Kieselsäure (Et₂O/Hexan 1:2) ergab 5 mg (25%) **47**. IR (CHCl₃): 2920, 2850, 1725 (CO), 1675 (CO), 1600, 1550 (NO₂), 1480, 1460, 1445, 1375, 1290, 1235, 1090, 975, 910. ¹H-NMR (400 MHz): 7,58 (*d*, *J* = 7,7, 1 H); 7,47 (*dd*, *J* = 7,5, 7,5, 1 H); 7,35–7,24 (*m*, 2 H); 4,27, 3,92 (*AB*, *J* = 9,2, 2 H); 4,04 (*t*-art. *m*, *J* = 10,3, CHNO₂); 3,27–3,23 (*m*, 1 H); 2,85–2,79 (*m*, 2 H); 2,53–2,47 (*m*, 1 H); 2,28–2,23 (*m*, 1 H); 2,08–1,99 (*m*, 1 H); 1,89–1,80 (*m*, 1 H); 1,65–1,55 (*m*, 3 H). ¹³C-NMR: 201,3 (*s*, CO); 196,0 (*s*, CO); 141,5, 138,9 (2*s*); 132,7, 131,9, 128,7, 126,4 (4*d*); 85,3 (*d*, CHNO₂); 62,0 (*t*, CH₂(CO)₂); 37,8, 29,3, 28,5, 27,9, 27,0 (5*t*). CI-MS: 276 ([*M* + 1]⁺), 229 ([*M* – NO₂]⁺).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Kostova, A. Lorenzi-Riatsch, Y. Nakashita, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 249; K. Kostova, M. Hesse, *ibid.* **1984**, *67*, 1713.
 [2] R. C. Cookson, P. S. Ray, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 3521.
 [3] B. Milenkov, M. Süsse, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2115; B. Milenkov, M. Hesse, *ibid.* **1987**, *70*, 308.
 [4] B. Milenkov, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1323.
 [5] H. Stach, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1614 und darin zitierte Arbeiten.
 [6] Y. Nakashita, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 845.
 [7] M. Süsse, J. Hájíček, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1986.
 [8] F. E. Elefehail, W. W. Zajak, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5151.
 [9] H. Feuer, P. M. Pivawer, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3152.
 [10] D. A. White, M. M. Baizer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3597.
 [11] B. Weidmann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2451; B. Weidmann, Dissertation, ETH Zürich Nr. 7203, 1982.
 [12] J. R. Mahajan, I. S. Resck, *Synthesis* **1980**, 998; C. F. Lane, *ibid.* **1975**, 135.
 [13] R. Prewo, unveröffentlichte Resultate.
 [14] H. Stach, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 85.