

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten von (4).

¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , TMS, δ- Werte)	¹³ C-NMR [a] (101 MHz, CDCl ₃ , δ-Werte)
6.96, 5.23 (je 1 br. s, NH); 5.64 (10-H); 3.74, 3.72, 3.70, 3.67, 3.622, 3.616 (je ein OCH ₃); 3.47/3.38 (<i>J</i> _{AB} = 16.7 Hz, 18-CH ₂); 3.07 (ca. dd mit <i>J</i> = 6.9 und 3.4 Hz, 13-H); 2.38 (15-CH ₃); 2.16 (5-CH ₃); 1.80 (7-CH ₃); 1.76, 1.53, 1.50, 1.40 (1-, 2-, 12α-, 17-CH ₃); 1.22 (12β-CH ₃)	177.5 (2C), 174.7, 173.74, 173.67, 173.0, 172.7, 172.4, 172.03 (2C), 171.95, 169.6 (sieben CO und C-4,9,11,14,16); 161.6 (C-6); 151.6 (C-19); 124.6 (C-18); 106.9 (C-5); 104.9 (C-15); 92.4 (C-10); 84.7 (C-1); 65.2 (C-17); 58.5 (C-8); 56.6 (C-3); 52.8 (C-13); 52.6, 51.9, 51.8 (je ein OCH ₃); 51.7 (drei OCH ₃); 47.9, 47.0 (C-2,12); 46.1 (C-ε'); 41.1 (C-α'); 34.3, 32.7, 31.2, 31.0, 30.7, 29.8, 29.1, 28.7, 26.6, 25.8 (neun CH ₂ und 12β-CH ₃); 24.9 (1-CH ₃); 20.4 (17-CH ₃); 19.5, 19.2 (7-, 12α-CH ₃); 16.2 (2-CH ₃); 15.8 (5-CH ₃); 15.4 (15-CH ₃)

[a] Die Resonanzen der quartären und der Methoxy-C-Atome konnten anhand ihrer geringen Intensitäten identifiziert werden. Zwischen δ = 178 und 170 kann wegen des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht ganz sicher auf die relativen Intensitäten geschlossen werden. Für C-7 wurde kein Signal gefunden; in Analogie zum Spektrum von Cobester-*c*-amid in CDCl₃ (unveröffentlicht) ist es bei δ = 51–52 zu erwarten, dürfte hier also von anderen Resonanzen überlagert sein. CDCl₃: δ = 77.05.

mung von C-5, 7, 8 und von C-ε' um 3–5 ppm in (4) (relativ zum „Cobester“^[3]) und die Abschirmung von C-6 um ca. 2 ppm sprechen für eine *c*-Amidgruppe. Im Cobester^[3] befinden sich die Signale von C-18 und C-19 bei δ = 39.2 bzw. 74.7; in (4) sind sie in den Olefinbereich, vermutlich nach δ = 124.6 bzw. 151.5, verschoben. Auch die Signale von C-17 (δ = 58.3–65.2), C-1 (δ = 82.5–84.7) und 17-CH₃ (δ = 18.3–20.4) sind deutlich tieffeldverschoben. Nach all diesen Befunden handelt es sich bei (4) um das Δ¹⁸-Olefin.

Das Moleküllion im FD-Massenspektrum (*M*⁺ = 1071) stimmt mit der zu erwartenden Summenformel (C₅₃H₇₀N₇O₁₃Co) überein. Die Basislinie (1019) entspricht *M*⁺ – 2CN.

Eingegangen am 15. April 1981 [Z 915]

[1] B. Dresow, G. Schlingmann, W. S. Sheldrick, V. B. Kopenhagen, *Angew. Chem.* 92, 303 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 321 (1980).

[2] B. Dresow, G. Schlingmann, L. Ernst, V. B. Kopenhagen, *J. Biol. Chem.* 255, 7637 (1980).

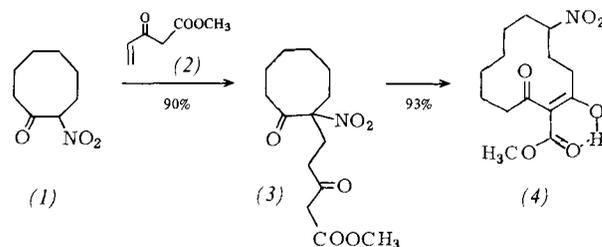
[3] L. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 376.

Die Kohlenstoff-Zip-Reaktion: eine Methode zur Erweiterung von Carbocyclen^[**]

Von Yoshihiko Nakashita und Manfred Hesse^[*]

Vor einiger Zeit haben wir über die Ringerweiterung *N*-alkylierter Lactame durch die Zip-Reaktion berichtet^[1]. Wir konnten nun auch Carbocyclen durch eine solche Reaktion erweitern.

Wie am Beispiel eines achtegliedrigen Ringes gezeigt wird, läßt sich ein bereits an offenkettigen Systemen erprobtes Reaktionsprinzip^[2] auch zur Ringerweiterung verwenden. Cyclooctanon wurde mit Amylnitrat in Gegenwart von *K*-*tert*-Butylalkoholat nach^[3] zu 2-Nitrocyclooctanon (1) umgesetzt. Die Reaktion von (1) mit 3-Oxo-4-



pentensäuremethylester (2)^[4] in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) ergab das Michael-Kondensationsprodukt (3), das in CDCl₃ hauptsächlich in der Ketoform vorliegt^[5]. Durch Behandlung von (3) mit TBAF in THF (30 min 0°C/7 h 20°C) entstand Methyl-2-hydroxy-5-nitro-12-oxo-1-cyclododecencarboxylat (4), welches aus Essigester/Hexan/Ether farblose Nadeln bildet [Fp = 81.1–81.8°C; IR (KBr): 1678, 1652, 1580, 1548 cm⁻¹]. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) legt nahe, daß vier Konformere existieren [δ = 13.34 + 13.32 (ca. 0.5 H) + 13.28 + 13.26 (ca. 0.2 H), *d* × *d*-artig, enol. H; 4.97–4.50 (ca. 0.6 H) und 4.40–3.97 (ca. 0.4 H), 2 m, 5-H; 3.9–3.7 (1 Hauptsignal bei δ = 3.83 und etwa 4 kleinere Si-

[*] Prof. Dr. M. Hesse, Dr. Y. Nakashita
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.