

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 (J _{AB} =16.7 Hz, 18- CH ₂); 3.07 (ca. dd mit J=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-δ'); 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 Molekülion 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]

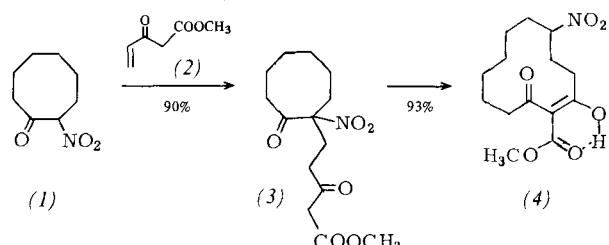
- [1] B. Dresow, G. Schlingmann, W. S. Sheldrick, V. B. Koppenhagen, Angew. Chem. 92, 303 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 321 (1980).
 [2] B. Dresow, G. Schlingmann, L. Ernst, V. B. Koppenhagen, J. Biol. Chem. 255, 7637 (1980).
 [3] L. Ernst, Liebigs Ann. Chem. 1981, 376.

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 achtgliedrigen Rings 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.

gnale), CH_3 . Das EI-Massenspektrum von (4) ist wie dasjenige der analogen Verbindungen (vgl. ^[2]) wenig informativ [M^+ : m/z 299 ($\ll 1$ rel. %)]. Die Struktur von (4) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bewiesen (Abb. 1).

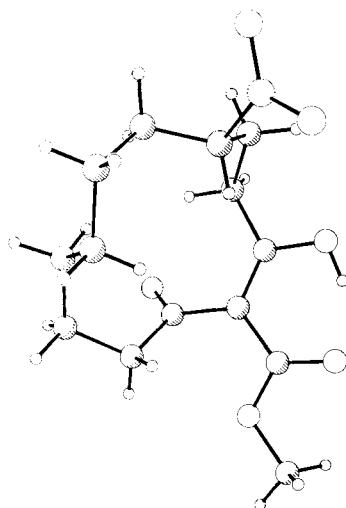


Abb. 1. Molekülstruktur von (4) im Kristall [6].

Die hier angegebene Methode ist generell zur Synthese von Ringverbindungen durch Erweiterung geeignet^[7].

Eingegangen am 4. Juni 1981 [Z 916]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 13154-28-4 / (2): 37734-05-7 / (3): 79745-52-1 / (4): 79745-53-2.

- [1] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, *Angew. Chem.* 90, 210 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 200 (1978); U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 62, 2317 (1979), zit. Lit.
- [2] A. Lorenzi-Riatsch, Y. Nakashita, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 64, 1854 (1981).
- [3] H. Feuer, P. M. Pivawer, *J. Org. Chem.* 31, 3152 (1966).
- [4] B. M. Trost, R. A. Kurz, *J. Org. Chem.* 39, 2648 (1974).
- [5] (3), 90 MHz-¹H-NMR: δ = 12.03 (s, ≈ 0.1 enol. H), 4.99 (s, ≈ 0.1 olefin. H), 3.70 (s, COOCH_3), 3.42 (s, ≈ 1.8 H), 2.9–1.3 (16-H-Multiplett); IR (CHCl_3): 1747, 1724, 1659, 1632, 1544 cm^{-1} .
- [6] Die Röntgen-Strukturanalyse von (4) wurde von Dr. J. Bieri und Dipl.-Chem. R. Prewo (Universität Zürich) ausgeführt. Strukturen zu (4) analoger Ringverbindungen: J. Bieri, Y. Nakashita, R. Prewo, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [7] Y. Nakashita, M. Hesse et al., noch unveröffentlicht.

Isobenzofulven^[**]

Von Gerhard Gross, Reinhard Schulz, Armin Schweig und Curt Wentrup^[*]

Trotz mehrerer Versuche^[1] gelang es in keinem Fall, Isobenzofulven (2-Methylen-2H-inden) (4) direkt zu beobachten. Wir berichten jetzt über Synthese und Charakterisierung dieser neuen Verbindung^[2].

2-1H-Indenylmethylacetat (2) wurde durch Pyrolyse des Diacetats (1)^[3] im Strömungssystem mit Stickstoff als Trägergas erhalten (Quarzrohr 30 × 2 cm, 550 °C, 1.8 Torr).

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, G. Gross

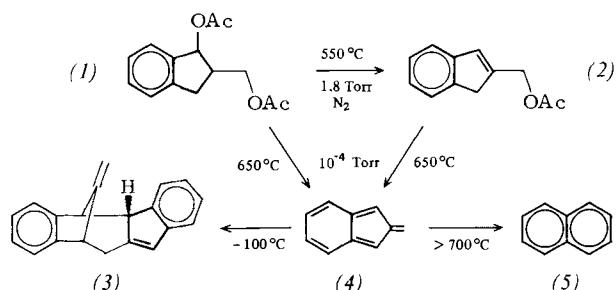
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

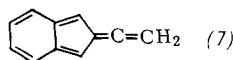
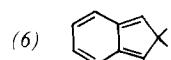
[**] 94. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 93. Mitteilung: J. Kreile, A. Schweig, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* 79, 547 (1981).

Blitzpyrolysen (650 °C, 10⁻⁴ Torr) von (1) oder (2) führten zu einem blauen Produkt auf dem Kühlfinger (–196 °C), dessen Farbe beim Aufwärmen auf –100 °C verschwand. Nach dem Öffnen der Apparatur wurden Essigsäure und ein Gemisch von $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ -Dimeren isoliert. Das vorwiegend entstandene Dimer^[4a] wurde durch präparative Schichtchromatographie gereinigt und ¹H-NMR-spektroskopisch^[1e] als *endo*-Dimer (3) identifiziert.

Bei der Blitzpyrolyse von (1) oder (2) oberhalb von 700 °C wurde neben der blauen Verbindung und ihren Dimeren auch Naphthalin (5) erhalten. Bei 800 °C bestand das Produktgemisch fast ausschließlich aus (5), desgleichen bei 650 °C, wenn der Druck in der Pyrolyseapparatur durch Verwenden von N_2 als Trägergas erhöht wurde (längere Kontaktzeiten). Diese Ergebnisse legen nahe, daß die blaue Verbindung Isobenzofulven (4) ist, welches bei höheren Temperaturen in der Gasphase zu (5) isomerisiert und bei tiefen Temperaturen in kondensierter Phase zu (3) dimerisiert. Beim direkten Einleiten der Pyrolyseprodukte (650 °C, 10⁻⁴ Torr) in die Ionenquelle eines Massenspektrometers wurde das Spektrum einer Verbindung der Zusammensetzung C_{10}H_8 (Basis-Massenlinie m/z 128) erhalten^[4b].



Die unmittelbare Charakterisierung der blauen C_{10}H_8 -Verbindung als Isobenzofulven gelang jedoch erst durch temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie (VTPES)^[5a]. Dazu wurde (2) direkt über der Ionisierungsregion eines Photoelektronenspektrometers pyrolysiert (ca. 5 · 10⁻² Torr, Kontaktzeit ca. 0.1 s^[5b]); die Photoelektronenspektren wurden in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur registriert. Abbildung 1a zeigt das Spektrum bei 25 °C mit den für das Inden-System charakteristischen $^2\text{A}''(\pi)$ -Banden bei 8.18 und 8.95 eV (vertikale IP) und Abbildung 1b das bei 590 °C gemessene Hochtemperaturspektrum, das außer den zu (2) gehörenden Banden insbesondere eine neue, dem Spektrum von (2) vorgelagerte Bande bei 7.32 eV aufweist. Bei Versuchen, durch weitere Temperaturerhöhung (>650 °C) das restliche Edukt (2) vollständig zu pyrolysierten, bildete sich (5), erkennbar an einer nadelartigen Bande bei 8.15 eV. Das Spektrum der reinen neuen Verbindung (4) (Abb. 1c) wurde durch Spektrensubtraktion^[6] zwischen 7 und 10.5 eV (d. h. bis zum Beginn der ersten Bande der Essigsäure) erhalten. Es treten Banden bei 7.32, 9.10 und 9.90 eV auf, die nach LINDO/S^[7a]-PERTCI^[7b]-Rechnungen^[7c] mit MNDO^[7d]-optimierter Geometrie (Abb. 2) und nach Vergleich mit den Spektren der 2H-Inden-Derivate (6)^[8] und (7)^[6] Isobenzofulven (4) zuzuordnen sind.



LINDO/S-PERTCI^[7a,b], CNDO/S-SECI^[9a], INDO/S-SECI^[9b] und PPP-SECI^[9c]-Berechnungen der UV/VIS-Absorptionsdaten (Tabelle 1) sind mit einem azulenähnlichen