

Reaktionen von 1-Nitrosamino-allyllithiumverbindungen. Reversibilität der Carbonyladdition¹⁾

Bernd Renger und Dieter Seebach*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

Eingegangen am 27. September 1976

Lithiiertes Allyl-*tert*-butyl- (2) und -methylnitrosamin (14) werden mit Alkylierungsmitteln, Aldehyden und Ketonen umgesetzt. Beide zeigen kinetisch bevorzugte α -Reaktivität: die irreversiblen Alkylierungen führen nur zu α -Produkten 4 bzw. 15a α . Das *tert*-Butylderivat 2 reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu α - und γ -Produkten 7 α und 7 γ , deren Mengenverhältnis von der Art der Carbonylverbindung und den Reaktionsbedingungen abhängt. Es wird bewiesen, daß die Addition von 2 an Benzaldehyd und Cyclohexanon reversibel ist, was bei thermodynamischer Versuchsführung zur ausschließlichen Bildung der γ -Isomeren 7 γ (siehe 11 \rightarrow 12) und 7d γ führt. Im Falle des Methylderivates 14 wird die Reversibilität der Carbonyladdition durch α/γ -Isomerisierung des Benzophenonadduktes (15d α \rightarrow 15d γ) und durch die Äquilibration der beiden Diastereomeren von 15c α bewiesen. Die thermodynamische Stabilität der Primäraddukt-Li-Alkohlolate steuert also letztlich die Produktbildung. Aus K-Derivaten von 1 und 13 entstehen mit Benzaldehyd und Benzophenon dieselben Produkte wie bei Verwendung der Li-Verbindungen 2 und 14. Die allgemeine Bedeutung der Reversibilität von Carbonyladditionsreaktionen wird diskutiert.

Reactions of 1-Nitrosamino-allyllithium Compounds. Reversibility of the Carbonyl Addition¹⁾

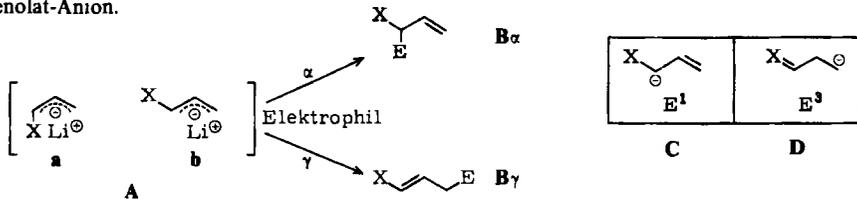
The reaction of lithiated allyl-*tert*-butyl- (2) and -methylnitrosamine (14) with alkylating and hydroxyalkylating reagents is investigated. Both show kinetically favoured α -reactivity. The irreversible alkylations lead exclusively to α -products 4 and 15a α , respectively. The *tert*-butyl derivative 2 adds to aldehydes and ketones to give α - and γ -products 7 α and 7 γ , the ratio of which depends upon the nature of the carbonyl compound employed and the conditions used. It is proved, that the additions of 2 to benzaldehyde and cyclohexanone are reversible: if the reactions are carried out under thermodynamic conditions the γ -isomers 7 γ (see 11 \rightarrow 12) and 7d γ are formed exclusively. In the case of the methyl derivative 14 the reversibility of the carbonyl addition reactions is demonstrated by the α/γ isomerization of the benzophenone adduct (15d α \rightarrow 15d γ) and by the equilibration of the two diastereomers 15c α . Thus the thermodynamic stabilities of the primary Li alkoxide adducts control product formation. The potassium derivatives of 1 and 13 yield the same products with benzaldehyde and benzophenone as the corresponding Li derivatives 2 and 14. The general importance of the reversibility of carbonyl additions is discussed.

α -Heterosubstituierte Organolithiumverbindungen²⁾ werden als synthetisch nützliche Reagenzien immer häufiger angewendet. Dabei konzentrierte sich das Interesse neuerdings auf Allyl-

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von B. Renger, Univ. Gießen.

²⁾ Neuere Übersicht: D. Seebach und K.-H. Geiß, J. Organomet. Chem., Library 1, S. 1–92, Elsevier Co., Amsterdam 1976.

systeme A^{2,3}), die meist in der cisoiden Form A_a vorliegen. Wenn sie mit Elektrophilen in α -Stellung des Heteroatoms X zu B _{α} reagieren, liegt wie bei analogen nichtallylischen Vertretern eine E¹-Umpolung^{2,4} der Reaktivität vor, siehe C (X = O,N). Bei Verknüpfung in γ -Stellung zu B _{γ} ist das Reagenz A letztlich ein Baustein D (X = O) mit E³-Umpolung^{2,4}, also ein Homoenolat-Anion.



Die α/γ -Reaktivität der ambidenten⁵ Systeme A hängt von vielen Faktoren ab, so daß es schwer vorherzusagen ist, welches Produkt man nach der Umsetzung eines bestimmten Paares von Reaktionspartnern A und Elektrophil isoliert. So findet man in der Literatur², daß das Heteroatom X und die daran gebundenen Gruppen (X = -BR₂, -NR₂, -NR₃, -NC, -OR, -SiR₃, -POR₂, -SR, -SOR, -SO₂R, -Cl, -SeR, -SeOR), Substituenten an den drei Kohlenstoffatomen, das Metall (Na, K, Rb, Mg, Zn statt Li), die Art des Elektrophils (H⁺, RX, R₂CO, X₂), sowie Solvens und Zusätze (TMEDA, HMPTA, DABCO, GLYME) das α/γ -Verhältnis oft stark beeinflussen. Vor allem bemerkt man in vielen Arbeiten^{2,3} einen Verlust oder gar eine Umkehr der bei Alkylierungen beobachteten Selektivitäten, wenn man zur Addition an Carbonylverbindungen übergeht.

Wir haben nun mit *N*-Methyl- und *N*-*tert*-Butyl-nitrosaminoallyllithium eine Untersuchung durchgeführt, deren wichtigste Lehre es ist, daß die Reaktionen mit Carbonylverbindungen reversibel sein können, was bisher für Allyllithiumderivate noch nicht beschrieben ist⁶).

A. Reaktionen des *tert*-Butylderivates 2 mit Elektrophilen

Wir wählten zunächst Allyl-*tert*-butylnitrosamin (1), weil es (a) wie alle anderen *tert*-Butylnitrosamine nur in der *E*-Form existiert (einfachere NMR-Produktanalysen), (b) weil es nur auf einer „Seite“ abstrahierbare α -Wasserstoffe hat⁷), (c) weil in ihm maxi-

³) Bisherige eigene Arbeiten auf diesem Gebiet: D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17; D. Seebach, B.-Th. Gröbel, A. K. Beck, M. Braun und K.-H. Geiß, *Angew. Chem.* **84**, 476 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 443 (1972); D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, *Angew. Chem.* **85**, 42 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 69 (1973); K.-H. Geiß, B. Seuring, R. Pieter und D. Seebach, *Angew. Chem.* **86**, 484 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 479 (1974); D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3171; D. Seebach, K.-H. Geiß und M. Pohmakotr, *Angew. Chem.* **88**, 449 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 437 (1976); K.-H. Geiß, D. Seebach und B. Seuring, *Chem. Ber.* **110**, 1833 (1977).

⁴) Übersichten: D. Seebach und M. Kolb, *Chem. Ind. (London)* **1974**, 687; D. Seebach und D. Enders, *Angew. Chem.* **87**, 1 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 15 (1975); *New Synthetic Methods*, Vol. 2, S. 65, Verlag Chemie, Weinheim 1975; B.-Th. Gröbel und D. Seebach, *Synthesis* **1977**, im Druck.

⁵) R. Gompper und H. U. Wagner, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).

⁶) ^{6a}) Allyl-Mg-Derivate: R. A. Benkeser und W. E. Broxtermann, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5162 (1969); R. A. Benkeser und M. P. Siklowski, *J. Org. Chem.* **41**, 3212 (1976); T. Holm, *Acta Chem. Scand.* **B 30**, 985 (1976). — ^{6b}) Allyl-Zn-Derivate: F. Gerard und P. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1924, 2527; F. Bernadou und P. Miginiac, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3083.

⁷) ^{7a}) D. Seebach und D. Enders, *Chem. Ber.* **108**, 1293 (1975). — ^{7b}) D. Seebach, D. Enders und B. Renger, *ebenda* **110**, 1852 (1977). — ^{7c}) B. Renger, H. O. Kalinowski und D. Seebach, *ebenda* **110**, 1866 (1977).

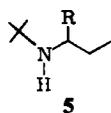
male sterische Behinderung an der α -Position vorliegt und (d), da nach unseren bisherigen Erfahrungen⁷⁾ die gebildeten Derivate kristallin sein sollten. Aus dem Lithiumorganyl **2** und Elektrophilen sind zwei Produkttypen zu erwarten: **3 α** und **3 γ** . Ihr Verhältnis läßt sich aus den NMR-Spektren der Rohproduktgemische leicht bestimmen: **3 α** zeigt die allylischen und vinylichen Wasserstoffe als ABMX-System, **3 γ** als ABX₂-System. Dasselbe gilt auch für die weiter unten besprochenen Methyl-allylnitrosaminderivate.



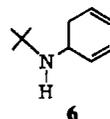
A1. Isolierung, Trennung und Aufklärung der Produkte vom Typ 3

Das Lithiumderivat **2** entsteht unter den üblichen Bedingungen⁷⁾ aus **1** und Lithium-diisopropylamid (LDA) bei -78°C innerhalb von 5 min quantitativ: Nach der Zugabe von Methyljodid erhält man ein öliges Rohprodukt, in dessen ¹H-NMR-Spektrum kein Ausgangsnitrosamin mehr nachweisbar ist; es handelt sich eindeutig um das α -Produkt **4a** (3 vinyliche H, CH₃ als Dublett, $J = 7$ Hz).

4	R	Ausb. (%)	
		spektr.	isoliert
a	CH ₃	>95	80
b	C ₈ H ₁₇	95	75
c	i-C ₃ H ₇		40
d		95	85
e		>95	80



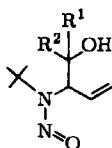
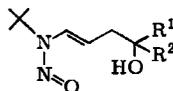
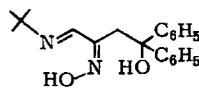
5a: R = CH₃
5b: R = C₈H₁₇



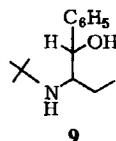
Wir verwendeten für diese und alle anderen Umsetzungen folgende Standardbedingungen: Zugabe des Elektrophils bei -78°C , Aufwärmen auf -30°C innerhalb von 8 h bei Alkylierungen, innerhalb von 2 h bei Hydroxyalkylierungen und Stoppen der Reaktion durch Wasserzugabe. Die Alkylierungen mit 1-Iodooctan und 2-Iodpropan sowie die Allylierung mit Allylbromid ergaben ebenfalls ausschließlich die α -Produkte **4b**, **c** bzw. **d**. Nur im Falle des α -Monomethylderivates **4a** erhält man nach 70 min Metallierung in Gegenwart von HMPTA und anschließender Umsetzung mit Methyljodid das γ -Produkt **4e**. Die HMPTA-Zugabe erhöht dabei die Ausbeute beträchtlich, hat jedoch keine Auswirkungen auf die Reaktionsrichtung. Das entstandene gelbe, ölige En-Nitrosamin **4e** läßt sich im Gegensatz zu den entsprechenden γ -Hydroxyverbindungen unzersetzt destillieren. Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt **4e** als *E*-Isomeres vor ($J_{\text{Allyl}} = 2$ Hz).

Entnitrosierung mit Raney-Nickel⁸⁾ überführte **4a** in *N*-sek-Butyl-*tert*-butylamin (**5a**), **4b** in das entsprechende Dialkylamin **5b**. Die Doppelbindung wird dabei schneller hydriert als die Nitrosogruppe abgespalten wird: Wenn man ausgehend von **4b** mit 4 Äquivalenten frisch vorbereitetem Raney-Nickel ohne H₂-Atmosphäre bei Raumtemp. arbeitet, liegt – laut NMR-Analyse entnommener Proben – nach 2 Tagen das gesättigte Nitrosamin vor und erst nach 4 Tagen das Amin **5b**. Die Abspaltung mit trockenem HCl-Gas in Benzol⁹⁾ führt dagegen selbst beim doppelt ungesättigten **4d** glatt zum entsprechenden Amin **6**.

Im Gegensatz zur Alkylierung liefert die Hydroxyalkylierung α/γ -Gemische **7**. Das Verhältnis, in dem sich die beiden Isomeren bilden, hängt stark von der eingesetzten Carbonylkomponente ab. So ergibt Propanal (\rightarrow **7a**) keine nachweisbaren Mengen des γ -Produktes; Aceton (\rightarrow **7b**), Cyclohexanon (\rightarrow **7c**) und Benzaldehyd (\rightarrow **7d**) führen zu Gemischen, während aus der Reaktion mit Benzophenon (\rightarrow **7e**) – wiederum ausschließlich – das γ -Produkt isoliert wird (s. Aufstellung unter den Formeln). Die chemischen Gesamtausbeuten liegen in allen Fällen über 85%. Die Gemische **7ba/7b γ** , **7ca/7c γ** und **7da/7d γ** konnten jeweils in eine kristalline α -Fraktion und eine ölige γ -Fraktion getrennt werden. Alle Verbindungen wurden analysenrein hergestellt. Die als *trans*-Isomeren anfallenden γ -Produkte sind sehr labil gegen Licht und zersetzen sich auch im Dunkeln bei Raumtemp. rasch. Nur beim Benzophenonderivat **7e γ** konnte ein einheitliches Zersetzungsprodukt **8** isoliert werden. Es resultiert aus einer von uns schon an anderen En-nitrosaminen^{1a, 1b)} beobachteten 1,3-NO-Verschiebung.

**7a****7 γ** **8**

7α/7γ	R ¹	R ²	Ausb. (%)	α/γ -Verhältnis
a	C ₂ H ₅	H	>95	>98/2
b	CH ₃	CH ₃	95	45/55
c	-[C ₆ H ₁₁] ₂		85	40/60
d	C ₆ H ₅	H	>95	45/55
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	>95	>2/98

**9**

Das Produkt **7d α** aus Benzaldehyd und **2**, welches zwei Asymmetriezentren enthält¹⁰⁾ ist ein Diastereomerengemisch, das durch fraktionierte Kristallisation in *threo*- und *erythro*-Form getrennt werden konnte. In Analogie zu ähnlichen Zuordnungen in der Lit.¹¹⁾ nehmen wir an, daß die *threo*-Verbindung (Schmp. 79°C) bevorzugt in der Konformation **E**, das *erythro*-Derivat (Schmp. 117°C) in Konformation **G** vorliegt. (In F

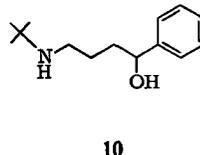
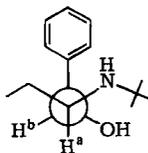
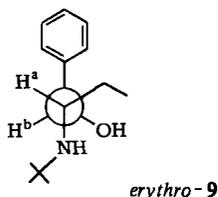
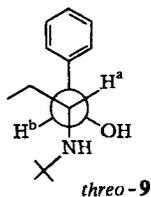
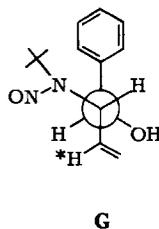
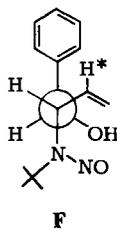
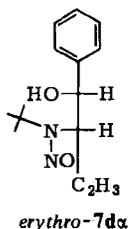
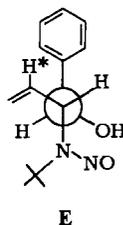
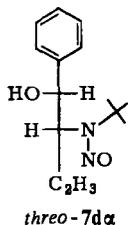
⁸⁾ D. Enders, T. Hassel, R. Pieter, B. Renger und D. Seebach, *Synthesis* **1976**, 548.

⁹⁾ F. W. C. Stewart, *Aust. J. Chem.* **22**, 2451 (1969).

¹⁰⁾ Beim ebenfalls zwei Asymmetriezentren enthaltenden **7a α** fanden wir keine Hinweise auf das Vorliegen zweier Diastereomeren im ¹H-NMR-Spektrum (s. exp. Teil).

¹¹⁾ M. Barbieux und R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2919.

stehen 4 Gruppen *gauche* zueinander.) Im NMR-Spektrum des höher schmelzenden Isomeren liegt das *tert*-Butylsignal bei $\delta = 1.32$ ppm, das einzelne Vinylwasserstoffatom (H^*) erscheint bei 6.0–6.5 ppm. Im niedriger schmelzenden Produkt sind die Werte 1.42 bzw. 5.85–6.35 ppm. Diese Unterschiede kommen durch den Anisotropieeffekt des Benzolrings in den Konformationen E und G zustande. Wir analysierten auch die NMR-Spektren der durch Entnitrosierung und Hydrierung der Doppelbindungen



von *threo*- und *erythro-7dα* erhaltenen Aminoalkohole 9. Wie für ähnliche Verbindungen beschrieben¹²⁾ muß man jetzt diejenigen Konformeren als bevorzugt annehmen, in denen >NH und -OH – zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken – *gauche* zueinander stehen. Wir ordnen daher demjenigen Isomeren 9 die *erythro*-Konfiguration zu, welches eine Kopplungskonstante $H^a\text{-}H^b$ von 4 Hz (*gauche*) zeigt; für *threo-9* finden wir eine 8 Hz-Kopplung (*anti*). Auch die Verschiebungen der benzyliischen Protonen H^b sind mit Literaturangaben¹³⁾ für verwandte Strukturen vereinbar: *threo-9*: $\delta = 4.05$, *erythro-9*: 4.60 ppm.

Die Entnitrosierung und Hydrierung⁸⁾ des γ -Benzaldehydadduktes 7d γ führt zum Aminoalkohol 10.

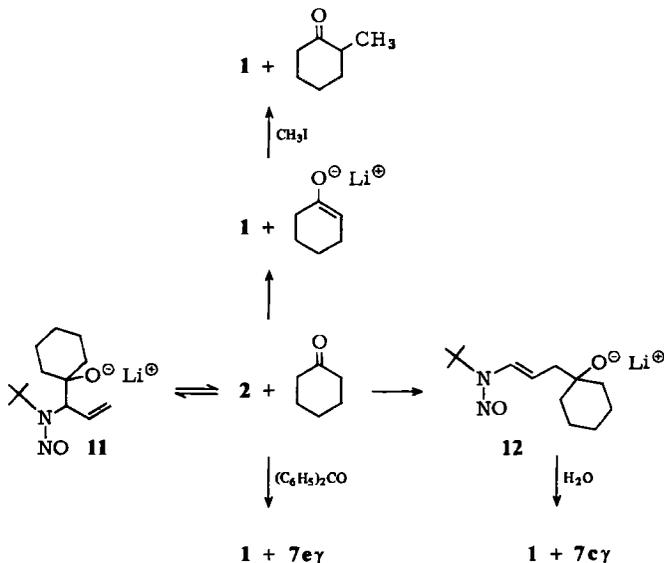
¹²⁾ ^{12a)} M. Th. Maurette, A. Gaset, R. Mathis und A. Lattes, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 398. –

^{12b)} G. A. Kingsbury und D. C. Best, J. Org. Chem. 32, 6 (1967). – ^{12c)} G. Drehsfahl, G. Henblein und E. Linke, Z. Chem. 8, 174 (1968).

¹³⁾ H. Wollweber und R. Hiltmann, Arch. Pharm. (Weinheim) 306, 284 (1973).

A2. Reversibilität der Addition von 2 an Cyclohexanon und Benzaldehyd

Bei Wiederholungen der Reaktionen zwischen 2 und Cyclohexanon bzw. Benzaldehyd, in denen wir Reaktionszeit und -temperatur variierten, erwiesen sich die oben angegebenen α/γ -Produktverhältnisse zunächst als nicht reproduzierbar. Tab. 1 zeigt, daß man nach 2 min Reaktionszeit bei -78°C in beiden Fällen etwa gleich viel α - und γ -Addukt isoliert, nach 12 h und Aufwärmen auf Raumtemp. fast ausschließlich γ -Addukt. Es bietet sich folgende, für die Cyclohexanon-Reaktion formulierte einfache Erklärung an: Das Addukt-Alkoholat 11 steht mit den Ausgangskomponenten Li-Nitrosamin 2 und Cyclohexanon im Gleichgewicht, aus denen sich das γ -Addukt-Alkoholat 12 durch



erneute Kombination bilden kann. Letzteres ist thermodynamisch stabiler, weshalb man sein Protonierungsprodukt **7cγ** isoliert (Tab. 1). Um dies zu prüfen, stellten wir eine THF-Lösung von 11 aus reinem α -Addukt **7cα** bei -78°C mit LDA her. Diese Lösung wurde zunächst 24 h bei Raumtemp. gehalten und dann aufgearbeitet: es wurden 85% des γ -Adduktes **7cγ** und 15% Nitrosamin 1 erhalten. Versetzte man die Lösung mit Methyljodid und verfuhr wie oben, erhielt man Ausgangsnitrosamin 1 und 2-Methylcyclohexanon, aber weder **7cα** noch **7cγ**. Schließlich überführte ein ähnlicher Versuch, bei dem die Lösung mit Benzophenon versetzt wurde, 11 zu 65% in das γ -Benzophenonaddukt **7eγ**. Diese Versuche beweisen: (a) Das Alkoholat 11 bildet sich reversibel aus den Ausgangskomponenten (b). Letztere liefern bei langer Reaktionszeit und höherer Temperatur durch Umprotonierung Cyclohexanon-enolat¹⁴⁾ und Nitrosamin 1. (c) Das aus Benzophenon und 2 entstehende γ -Addukt ist stabiler als 12, und dieses ist gegenüber 11 thermodynamisch bevorzugt.

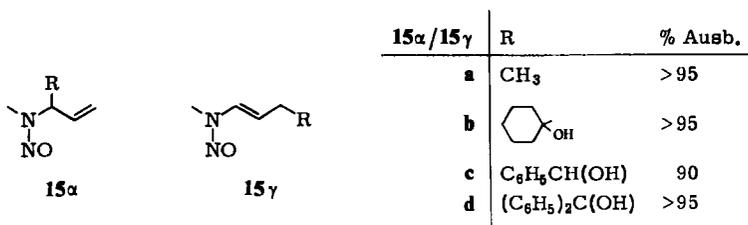
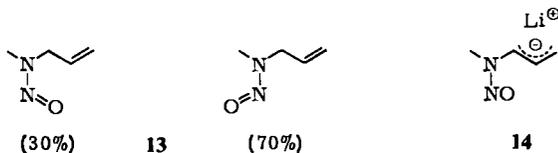
¹⁴⁾ Cyclohexanon-enolat reagiert mit Methyljodid schneller als das Lithiumderivat 2, was wir in unabhängigen Konkurrenzversuchen ebenso bestätigen konnten wie die Tatsache, daß Cyclohexanon-enolat mit 1 nicht zum lithiierten Nitrosamin 2 und Cyclohexanon und weiter zu Addukten **7cα** oder **7cγ** reagiert.

Tab. 1. α/γ -Verhältnisse in den Rohprodukten der Umsetzungen von Cyclohexanon mit **2** zu den Produkten **7c α** und **7c γ** und von Benzaldehyd zu **7d α** und **7d γ** unter verschiedenen Bedingungen

Reaktionszeit	Temperatur	α/γ -Verhältnis mit	
		Cyclohexanon	Benzaldehyd
2 min	-78 °C	50:50	55:45
5 min	-78 °C	—	55:45
35 min	-78 °C	45:55	—
2 h	-78 bis -30 °C	45:55	40:60
12 h	Raumtemp.	0:100	5:95

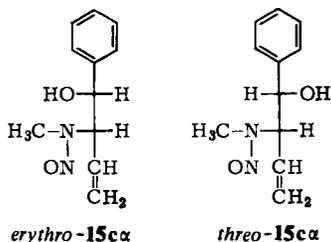
B. Reversible und irreversible Reaktionen des Methylderivates **14** mit Elektrophilen

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß das Nitrosaminoallyl-Anionensystem kinetisch die α -Reaktion bevorzugt. Ersatz der *tert*-Butylgruppe durch die sterisch weniger anspruchsvolle Methylgruppe sollte dies noch deutlicher machen. Das als *Z/E*-Isomerenmisch (Verhältnis bei Raumtemp. s. Formelbild) vorliegende Allylmethylnitrosamin (**13**) läßt sich glatt zu **14** metallieren. Hinweise auf konkurrierende Metallierung an der Methylgruppe fanden wir nicht. Tatsächlich erhält man nach kurzer Reaktionszeit bei -78 °C sowohl mit Methyljodid als auch mit Cyclohexanon, Benzaldehyd und Benzophenon ausschließlich die α -Produkte **15 α** - α .



Bei den Carbonyladditionen handelt es sich wieder um reversible Reaktionen. So geht das Benzophenon- α -Addukt-Alkoholat bereits bei -78 °C in das γ -Isomere über: man isoliert die beiden Alkohole **15d α** und **15d γ** nach 20 s, 2 min und 12 h Umsetzungsdauer im Verhältnis 100/0, 60/40 bzw. 0/100. Bei den Reaktionen mit Cyclohexanon und Benzaldehyd erfolgte selbst beim Aufwärmen auf Raumtemp. keine α/γ -Isomerisierung (**15b γ** und **15c γ** konnten nicht erhalten werden). Im letztgenannten Fall geht die Reversibilität der Addukt-Alkoholatbildung aber aus einer *erythro-threo*-Isomerisierung hervor. Der oben erwähnte Kurzzeitversuch lieferte nämlich ein *threo*- und ein *erythro*-Diastereomeres **15c α** , deren Konfigurationen wie für die schon beschrie-

benen *tert*-Butylanaloga (**7cα**) zugeordnet wurden. Tab. 2 enthält die Ergebnisse von Äquilibrierungsversuchen, die letztlich zu 100% *threo*-Produkt führten. Die Befunde mit dem Methylderivat **14** demonstrieren die erwartete höhere α-Selektivität im Vergleich zur *tert*-Butylverbindung. Hier ist – außer bei der Benzophenon-Reaktion – kinetisch und thermodynamisch das α-Produkt bevorzugt.



Tab. 2. Verhältnisse, in denen sich *erythro*- und *threo*-**15α** bei der Reaktion von **14** mit Benzaldehyd in Abhängigkeit von Reaktionsdauer und -temperatur bilden

Reaktionszeit [h]	Reaktionstemp. [°C]	15α	
		<i>erythro</i> [%]	<i>threo</i> [%]
0.1	– 78	65	35
0.6	– 78	65	35
3.2	– 78	60	40
11.0	– 78 bis + 10	–	100
18.0	– 78 bis + 25	–	100

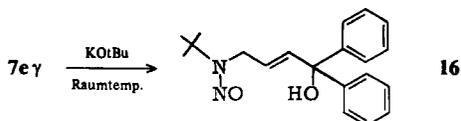
C. Kaliumderivate von **1** und **13**

Es ist also klar geworden, daß die Produktbildung bei Carbonyladditionen der Nucleophile **2** und **14** von der thermodynamischen Stabilität der zugehörigen Li-Alkoholate gesteuert wird. Deshalb könnte ein anderes Alkalimetall als Lithium die Produktverhältnisse ändern. Wir setzten daher **1** und **13** mit den nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen¹⁵⁾ Benzaldehyd und Benzophenon und Kalium-*tert*-butylat¹⁶⁾ bei –20°C in THF um und erhielten in Ausbeuten zwischen 80 und 95% dieselben Produkte, die bei thermodynamischer Reaktionsführung mit Lithium entstanden waren, also **7dγ**, **7eγ**, **15cα** bzw. **15dγ**.

Einen Ansatz, bei dem das γ-Benzophenon-Addukt **7eγ** unter den genannten Bedingungen mit Kalium-*tert*-butylat hätte entstehen sollen, vergaßen wir für einige Zeit, so daß die Temperatur zu hoch und die Reaktionszeit zu lange wurde. Wir isolierten neben chromatographisch leicht abtrennbarem dunkelbraunem Material mit 30% Ausb. das Allylnitrosamin **16**.

¹⁵⁾ Enolisierbare Carbonylverbindungen reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit Nitrosaminen: B. Renger, geplante Dissertation, Univ. Gießen.

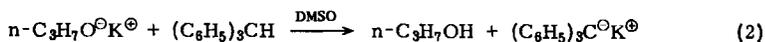
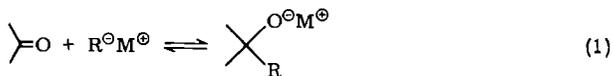
¹⁶⁾ A. Walser und G. Silverman, J. Heterocycl. Chem. **10**, 883 (1973).



Offensichtlich ist das zunächst vorhandene En-nitrosamin durch die Base unter Doppelbindungsverschiebung umgelagert worden. Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel einer Enamin-Allylamin-Isomerisierung unter basischen Bedingungen.

D. Diskussion

Die hier und in einer früheren Arbeit ^{7c)} bewiesene Reversibilität der Addition von Alkaliorganyle an Carbonylverbindungen mag auf den ersten Blick als ein triviales Ergebnis erscheinen, denn es ist klar, daß je nach der relativen Stabilität der drei Partner das Gleichgewicht (1) mehr auf der rechten oder linken Seite liegen kann. Dabei muß natürlich gewährleistet sein, daß die Reaktionslösung – wie bei den hier beschriebenen Nitrosamin-Umsetzungen stets der Fall – homogen bleibt und nicht etwa das Alkoholat



ausfällt! Es wird nun normalerweise argumentiert, daß das Gleichgewicht immer dann ganz auf der rechten Seite liegen sollte, wenn sich RM von einer „sehr schwachen“ Säure ableitet. Dies impliziert, daß das Produktalkoholat das „Salz“ einer relativ starken Säure, des Alkohols, ist. Hierbei werden zwei wichtige Tatsachen nicht berücksichtigt: (a) die Stabilität der Carbonylverbindung, d. h. die hohe O=C-Bindungsenergie (175 kcal/mol gegenüber 85 kcal für die O–C-Einfachbindung) und (b) die geringe Acidität der HO-Gruppe in *aprotischen* Solventien. So deprotoniert das Kaliumalkoholat von *n*-Propanol nach Gl. (2) in DMSO Triphenylmethan ¹⁷⁾, obwohl man einem Alkohol einen $\text{p}K_s$ -Wert von 17, dem Triphenylmethan von 33 zuschreibt ¹⁸⁾ – natürlich in verschiedenen Lösungsmittelsystemen gemessen! Die $\text{p}K_s$ -Werte von Alkoholen in den – üblicherweise für die hier betrachteten Reaktionen von Alkalimetallderivaten verwendeten – Lösungsmitteln (Ether, THF, HMPTA u. ä.) sind sicherlich wesentlich höher als in Wasser. Wir müssen also prinzipiell mit Gleichgewichten rechnen, außer wenn sich R^{\ominus} in Gl.(1) von einer wirklich schwachen Säure wie einem Alkan ableitet ¹⁹⁾. Im Falle von ambivalenten Nucleophilen R^{\ominus} ($\text{AB}^{\ominus} \leftrightarrow {}^{\ominus}\text{AB}$) ⁵⁾ heißt dies, daß man stets prüfen muß, ob kinetische oder thermodynamische Steuerung der Addukt-

¹⁷⁾ C. D. Richie und R. E. Uschold, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2960 (1967).

¹⁸⁾ H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Thieme, Stuttgart 1969.

¹⁹⁾ Beispiele für radikalische und/oder anionische Spaltungen von C–C-Bindungen in Alkoholen in protischen Lösungsmitteln: D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, S. 109–113 und 137–158, Academic Press, New York, 1965; vgl. auch M. Schlosser und P. Weiss, Synthesis **1970**, 257. – Anmerkung bei der Korrektur: Soeben wurde über die reversible Addition von 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian an 4-*tert*-Butyl-cyclohexanon berichtet: E. Juaristi und E. L. Eliel, Tetrahedron Lett. **1977**, 543.

alkoholatbildung vorliegt, bevor man etwa Spekulationen über elektronische Effekte wie Ladungs- und Orbitalkontrolle²⁰⁾ auf die beobachtete Selektivität anstellt. Wir sind sicher, daß auch bei vielen anderen in der Literatur beschriebenen^{2, 3)} Reaktionen von ambidenten Nucleophilen die Änderung der Selektivität beim Übergang von der irreversiblen Alkylierung zur Carbonyladdition auf einem Wechsel von kinetischer zu thermodynamischer Steuerung beruht.

Für die synthetische Praxis folgt, daß man in Fällen, bei denen sich Produktgemische aus ambidenten Nucleophilen und Carbonylverbindungen bilden, durch geeignete Variation der Reaktionsbedingungen *beide* isomeren Produkte (siehe z. B. oben **15d α** und **15d γ**) oder wenigstens das vom „thermodynamischen Adduktalkoholat“ abgeleitete als *einziges* Produkt sauber herstellen kann (s. o., **7c γ** , **7d γ** , *threo*-**15c α**).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen, für großzügige Unterstützung dieser Arbeiten. Für die Aufnahme von Spektren danken wir Frau *E. Sauerwein*, Herrn *H. O. Kalinowski* und Herrn *W. Kreiling*, für Elementaranalysen Herrn *A. Schönke* und für die Anfertigung des Manuskriptes Frau *U. Schleenbecker*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparat der Firma Büchi mit 50°C-Bereichs-Anschützthermometern (1/5°C Eichung); alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – Siedepunkte: Ölbadtemperaturen bei Mikro-Kurzwegdestillation. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer 900 Gaschromatograph. – Säulenchromatographie: wassergekühlte Normgas-Säule, Durchmesser 2 cm. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarot-Gitterspektrometer. – Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Jeol Minimar 100 und Varian T 60, das ¹³C-NMR-Spektrum mit dem Gerät Varian XL 100 aufgenommen (stets TMS innerer Standard). – Zur Arbeitstechnik siehe auch die vorangegangenen Arbeiten^{7a-c)}.

1. Darstellung der Ausgangsnitrosamine 1 und 13

N-Allyl-*N*-nitroso-*tert*-butylamin (*Allyl-tert*-butylnitrosamin) (**1**): 36,0 g *N*-Allyl-*tert*-butylaminhydrobromid (0,18 mol), dargestellt durch Umsetzung von *tert*-Butylamin mit Allylbromid in DMF²¹⁾, wurden in 150 ml 4 N H₂SO₄ gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 25 g (0,35 mol) NaNO₂ in 100 ml Wasser versetzt. Es wurde 12 h gerührt, dann mit 15 g NaCl versetzt und die wäbr. Phase viermal mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser und gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe Öl wurde destilliert. Gelbes Öl, Sdp. 70°C/5 Torr, Ausb. 14,7 g (57%); spektroskopische Daten s. Tab. 3.

N-Methyl-*N*-nitrosoallylamin (*Allylmethylnitrosamin*) (**13**) wurde durch Umsetzung von *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid mit Allylbromid, anschließendes Zersetzen des sekundären Sulfonamids mit Na in Butanol²²⁾ und Nitrosierung des so entstandenen Amins mit NaNO₂/Eisessig hergestellt. Destillation des Rohproduktes lieferte das reine Nitrosamin. Gelbes Öl, Sdp. 80°C/12 Torr (Lit.²³⁾ 170–174°C); spektroskopische Daten s. Tab. 3.

²⁰⁾ G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. **90**, 223 (1968); R. F. Hudson, Angew. Chem. **85**, 63 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 36 (1973).

²¹⁾ J. N. Tilley und A. A. R. Sayigh, J. Org. Chem. **28**, 2076 (1963).

²²⁾ A. W. Weston, A. W. Ruddy und C. M. Suter, J. Am. Chem. Soc. **65**, 674 (1943).

²³⁾ A. Partheil und H. von Broich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 618 (1897).

Tab. 3. Elementaranalysen, NMR- und IR-Daten (Ausbeuten und Schmelz- bzw. Siedepunkte siehe Einzelbeschreibungen)

Verb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H N	NMR-Spektrum ^{a)} , Lösungsmittel: (a) CCl ₄ , (b) CDCl ₃ , (c) [D ₆]DMSO; δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum ^{a)} : (a) Film, (b) KI, (c) Nujol; Hauptbanden [cm ⁻¹] (Zuordnung)
1	C ₇ H ₁₄ N ₂ O (142.2)	Ber. 59.12 9.92 20.14 Gef. 58.80 9.80 19.70	(a) 1.55 (s, t-Bu), 4.08 (ddd, J = 6, 2, 2 Hz, CH ₂), 4.85–5.10 (m, =CH ₂), 5.4–5.75 (m, CH =)	(a) 3080 (vinyl. CH), 2980, 2940, 2880 (aliphat. CH), 1640 (C=C), 1470, 1440 (NO), 1370, 1310, 1270, 1150, 1025, 990 (CH = CH ₂), 950 (CH = CH ₂)
4a	C ₈ H ₁₆ N ₂ O (156.2)	Ber. 61.50 10.32 17.93 Gef. 61.98 10.24 17.48	(b) 1.30 (d, J = 7 Hz, CH ₃), 1.42 (s, t-Bu), 4.08 (m, allyl. CH), 4.75–5.0 (m, =CH ₂), 5.75–6.10 (m, CH =)	(a) 3075 (vinyl. CH), 2990, 2940, 2900, 2870 (aliphat. CH), 1635 (C=C), 1420 (NO), 1370, 1220, 1165, 995 (CH = CH ₂), 930 (CH = CH ₂)
4b	C ₁₃ H ₃₀ N ₂ O (254.4)	Ber. 70.81 11.89 11.01 Gef. 71.00 11.78 10.90	(a) 0.88 (t, CH ₃), 1.25 (m, CH ₂), 1.44 (s, t-Bu), 3.90 (m, allyl. CH), 4.8–5.1 (m, =CH ₂), 5.9–6.3 (m, CH =)	(a) 3075 (vinyl. CH), 2980, 2960, 2920, 2850 (aliphat. CH), 1635 (C=C), 1425 (NO), 1370, 1270, 1220, 1155, 990 (CH = CH ₂), 920 (CH = CH ₂)
4c	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O (184.3)	Ber. 65.17 10.94 15.20 Gef. 65.35 10.81 14.91	(a) 0.75 (dd, CH ₃), 1.54 (s, t-Bu), 2.60 (m, CH), 3.40 (t, J = 10 Hz, allyl. CH), 4.8–5.15 (m, =CH ₂), 5.8–6.3 (m, CH =)	(a) 3080 (vinyl. CH), 2970, 2870, (aliphat. CH), 1635 (C=C), 1425, (NO), 1370, 1265, 1220, 1150, 995 (CH = CH ₂), 930 (CH = CH ₂)
4d	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O (182.3)	Ber. 65.89 9.96 15.37 Gef. 65.78 10.01 15.04	(a) 1.56 (s, t-Bu), 2.2–2.9 (m, allyl. CH ₂), 4.03 (q, J = 8 Hz, allyl. CH), 4.8–5.2 (m, =CH ₂), 5.4–6.4 (CH =)	(a) 3080 (vinyl. CH), 2980, 2915, (aliphat. CH), 1640 (C=C), 1430 (NO), 1370, 1270, 1160, 990 (CH = CH ₂), 915 (CH = CH ₂)
4e	C ₉ H ₁₈ N ₂ O (170.2)	Ber. 63.49 10.66 16.46 Gef. 63.71 10.88 16.35	(a) 0.95 (t, CH ₃), 1.00–1.60 (m, CH ₂), 1.55 (s, t-Bu), 1.72 (d, J _{allyl} = 2 Hz, CH ₃), 5.45 (dt, J _{allyl} = 2 Hz, CH =)	(a) 3080 (=CH), 2980, 2930, 2870 (aliphat. CH), 1675 (C=C), 1460 (NO), 1370, 1270, 1140, 1020, 980, 845, 795 (C=CH)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse				NMR-Spektrum ^a , Lösungsmittel: (a) CCl ₄ , (b) CDCl ₃ , (c) [D ₆]DMSO; δ [ppm] Multiplizität, Zuordnung	IR-Spektrum ^a ; (a) Film, (b) KI, (c) Nujol; Hauptbanden [cm ⁻¹] (Zuordnung)
		C	H	N	N		
5a	[C ₈ H ₁₀ N]Cl (165.7)	Ber. 58.00 Gef. 58.18	12.17 12.18	8.45 8.43	(a) 0.8–1.3 (m, CH ₃ , CH ₂ , NH), 1.05 (s, t-Bu), 2.60 (q, CH)	(a) 3400 (NH), 2960, 2920, 2870 (aliph. CH), 1460, 1385, 1365, 1225	
5b	C ₁₅ H ₁₃ N (227.4)	Ber. 79.22 Gef. 79.22	14.63 14.46	6.16 6.02	(a) 0.8–1.0 (m, CH ₃), 1.05 (s, t-Bu), 1.25 (br. s, CH ₂), 2.35 (m, CH)	(a) 3400 (NH), 2960, 2930, 2860 (aliph. CH), 1465, 1370, 1360, 1230	
6	[C ₁₀ H ₂₀ N]Cl (189.7)	Ber. 63.25 Gef. 63.32	10.63 10.62	7.38 7.34	(a) 0.65 (br. s, NH), 1.04 (s, t-Bu), 1.95–2.2 (m, allyl. CH ₂), 3.20 (q, J = 8 Hz, allyl. CH), 4.85–5.2 (m, =CH ₂), 5.5–5.9 (CH =)	(a) 3320 (NH), 3080 (vinyl. CH), 2970, 2930, 2870 (aliph. CH), 1640 (C=C), 1385, 1360, 1225, 990 (CH=CH ₂), 910 (CH=CH ₂)	
7aα	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (200.3)	Ber. 60.06 Gef. 59.94	10.10 10.08	13.92 13.63	(a) 0.9 (t, CH ₃), 1.3–1.7 (m, CH ₂), 1.54 (s, t-Bu), 2.55 (br. s, OH), 3.74 (t, J = 7 Hz, allyl. CH), 4.08 (m, CH), 4.8–5.15 (m, =CH ₂), 5.8–6.1 (m, CH =)	(a) 3600–3200 (OH), 3080 (vinyl. CH), 2980, 2920, 2880 (aliph. CH), 1635 (C=C), 1460, 1410 (NO), 1370, 1270, 1220, 1170, 1130, 995 (CH=CH ₂), 950 (CH=CH ₂)	
7bα	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (200.3)	Ber. 60.06 Gef. 59.97	10.10 10.07	13.92 13.96	(b) 1.03 (s, CH ₃), 1.28 (s, CH ₃), 1.57 (s, t-Bu), 3.6 (br. s, OH), 3.94 (d, J = 8 Hz, allyl. CH) 4.85–5.30 (m, =CH ₂), 5.85–6.3 (m, CH =)	(b) 3550–3200 (OH), 3080 (vinyl. CH), 2980, 2940 (aliph. CH), 1635 (C=C), 1470, 1410 (NO), 1385, 1370, 1265, 1170, 990 (CH=CH ₂), 960 (CH=CH ₂)	
7bγ	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (200.3)	Ber. 60.06 Gef. 59.78	10.10 10.02	13.92 13.86	(a) 1.20 (s, CH ₃), 1.60 (s, t-Bu), 2.25 (m, CH ₂ und OH), 5.85–6.15 (m, CH=CH, J _{trans} = 15 Hz)	(a) 3600–3100 (OH), 3020 (=CH trans), 2980, 2930 (aliph. CH), 1640 (C=C), 1465, 1440 (NO), 1370, 1270, 1150, 960 (CH=CH, trans)	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum ^a , Lösungsmittel: (a) CCl ₄ , (b) CDCl ₃ , (c) [D ₆]DMSO; δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum ^b , (a) Film, (b) KI, (c) Nujol; Hauptbanden [cm ⁻¹] (Zuordnung)
		C	H	N		
7ca	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₂ (240.3)	Ber. 64.96 Gef. 65.18	10.07 10.04	11.66 11.71	(a) 0.9 – 1.15 und 1.3 – 1.9 (m, CH ₂ des Cyclohexan), 1.56 (s, t-Bu), 2.84 (d, J = 8 Hz, allyl. CH), 4.4 (br. s, OH), 4.7 – 5.2 (m, =CH ₂), 5.8 – 6.2 (m, CH =)	(b) 3480 (OH), 3080 (vinyl. CH), 2980, 2960, 2860 (aliph. CH), 1635 (C = C), 1470, 1410 (NO), 1370, 1280, 1200, 1190, 1170, 985 (CH = CH ₂), 935 (CH = CH ₂)
7cy	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₂ (240.3)	Ber. 64.96 Gef. 64.75	10.07 10.09	11.66 11.46	(a) 1.2 – 1.6 (m, CH ₂ Cyclohexan), 1.58 (s, t-Bu), 2.1 – 2.2 (m, CH ₂), 2.6 (br. s, OH), 5.8 – 6.05 (m, CH = CH, J _{trans} = 14 Hz)	(a) 3600 – 3400 (OH), 3020 (= CH trans), 2970, 2930, 2870 (aliph. CH), 1640 (C = C), 1440 (NO), 1370, 1260, 1160, 960 (CH = CH trans)
erythro-7da	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (248.3)	Ber. 67.71 Gef. 67.74	8.12 8.11	11.28 11.27	(b) 1.32 (s, t-Bu), 3.65 (br. s, OH), 3.98 (t, J = 6 Hz, allyl. CH), 4.80 – 5.25 (m, =CH ₂ und CH), 6.0 – 6.15 (CH =), 7.22 (s, arom. H)	(b) 3600 – 3400 (OH), 3080 (vinyl. CH), 3060, 3010 (aromat. CH), 2990, 2940 (aliph. CH), 2000 bis 1600, (monosubst. Aromat), 1635 (C = C), 1470 (NO), 1370, 1270, 1180, 990 (CH = CH ₂), 940 (CH = CH ₂), 700 (aromat.)
threo-7da	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (248.3)	Ber. 67.71 Gef. 68.04	8.12 8.19	11.28 11.39	(b) 1.42 (s, t-Bu), 3.8 (d, OH) 4.27 (t, J = 8 Hz, allyl. CH), 4.7 – 5.4 (= CH ₂ und CH), 5.85 – 6.30 (m, CH =), 7.28 (s, arom. H)	(c) 3500 – 3200 (OH), 3080 (vinyl. CH), 3060, 3020 (aromat. CH), 2980, 2920 (aliph. CH), 2000 bis 1600 (monosubst. Aromat), 1640 (C = C), 1460 (NO), 1400, 1370, 1280, 1180, 990 (CH = CH ₂), 935 (CH = CH ₂), 700 (aromat.)
7dy	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (248.3)	Ber. 67.71 Gef. 67.78	8.12 8.14	11.28 11.12	(b) 1.60 (s, t-Bu), 2.64 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 3.30 (br. s, OH), 4.78 (t, J = 7 Hz, CH), 5.8 – 6.2 (m, CH = CH, J _{trans} = 16 Hz), 7.32 (s, arom. H)	(a) 3600 – 3200 (OH), 3080 (vinyl. CH), 3060, 3020 (aromat. CH), 2980, 2930 (aliph. CH), 2000 bis 1600 (monosubst. Aromat), 1640 (C = C), 1450 (NO), 1370, 1270, 1165, 950 (CH = CH trans), 800 – 750, 700 (aromat.)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum ^a , Lösungsmitte:		IR-Spektrum ^a ; (a) Film, (b) Kl, (c) Nujol; Hauptbanden [cm ⁻¹] (Zuordnung)
		C	H	N	(a) CCl ₄ , (b) CDCl ₃ , (c) [D ₆]DMSO; δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)	(b) [D ₆]DMSO; δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)	
7eγ	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324.4)	Ber. 74.04 Gef. 73.79	7.46 7.39	8.64 8.69	(b) 1.38 (s, t-Bu), 3.10 (d, J = 8 Hz, CH ₂), 3.05 (br. s, OH), 5.4–6.1 (m, CH=CH, J _{trans} = 14 Hz), 7.1–7.5 (aromat. H)	(b) 3540 (OH), 3080 (=CH), 3060, 3020 (aromat. CH), 2990, 2940, 2880 (aliph. CH), 2000–1600 (monosubst. Aromat), 1645 (C=C), 1430 (NO), 1270, 1170, 965 (CH = CH <i>trans</i> , 700 (aromat.))	
8	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324.4)	Ber. 74.04 Gef. 73.43	7.46 7.25	8.64 8.55	(c) 1.15 (s, t-Bu), 3.30 (br. s, OH), 3.53 (s, CH ₂), 7.1–7.5 (m, aromat. H und =CH), 8.45 (s, NOH)	(b) 3400–2600 (Iminoxim), 3060, 3020 (aromat. CH), 2980, 2800 (aliph. CH), 2000–1600 (mono- subst. Aromat), 1650 (C=N), 1490, 1445, 1030, 1020, 980 (Oxim), 700 (Aromat)	
<i>erythro-9</i>	[C ₁₄ H ₂₄ NO]Cl (257.8)	Ber. 65.23 Gef. 65.07	9.38 9.40	5.43 5.36	(a) 0.80 (t, J = 6 Hz, CH ₃), 1.0–1.3 (m, CH ₂), 1.18 (s, t-Bu), 2.30 (br. s, OH und NH), 2.95 (allyl. CH), 4.60 (d, CH, J = 4 Hz), 7.35 (m, Aromat)	(a) 3550–3350 (OH, NH), 3080, 3060, 3020 (aromat. CH), 2960, 2880 (aliph. CH), 2000–1600 (monosubst. Aromat), 1450, 1360, 1220, 1195, 1050, 700 (aromat.)	
<i>threo-9</i>	[C ₁₄ H ₂₄ NO]Cl (257.8)	Ber. 65.23 Gef. 65.31	9.38 9.08	5.43 5.40	(a) 0.80 (t, J = 6 Hz, CH ₃), 1.0–1.3 (m, CH ₂), 1.02 (s, t-Bu), 2.6–2.9 (br. s, OH, NH), 2.70 (s, allyl. CH), 4.05 (d, J = 8 Hz, CH), 7.20 (m, aromat. H)	(a) 3550–3350 (OH, NH), 3080, 3060, 3020 (aromat. CH), 2960, 2880 (aliph. CH), 2000–1600 (monosubst. Aromat), 1450, 1360, 1220, 1195, 1050, 700 (aromat.)	
10	[C ₁₄ H ₂₄ NO]Cl (257.8)	Ber. 65.23 Gef. 65.27	9.38 9.28	5.43 5.49	(b) 1.45 (t-Bu), 1.70 (m, CH ₂), 2.20 (br. s, OH, NH), 2.75 (m, NCH ₂ , CH), 7.1–7.35 (m, aromat. H)	(b) 3600–3300 (OH, NH), 3020 (aromat. CH), 2980, 2960 (aliph. CH), 2800, 2550, 2000–1600 (monosubst. Aromat), 1450, 1375, 1225, 750, 700 (Aromat)	
13	Lit. ²²⁾				(a) 2.95 (s, NCH ₃ E), 3.70 (s, NCH ₃ Z), 4.15 (d, J = 8 Hz, CH ₂ Z), 4.70 (d, J = 8 Hz, CH ₂ E), 5.1–5.5 (m, =CH ₂), 5.6–6.3 (m, CH =)	(a) 3080 (vinyl. CH), 3010, 2980, 2930 (aliph. CH), 1645 (C=C), 1450 (NO), 1330, 1270, 1190, 1035, 990 (CH = CH ₂), 935 (CH = CH ₂)	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum ^{a)} , Lösungsmittel: (a) CCl ₄ , (b) CDCl ₃ , (c) [D ₆]DMSO; δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum ^{a)} , (a) Film, (b) KI, (c) Nujol; Hauptbanden [cm ⁻¹] (Zuordnung)
		C	H	N		
15aα	C ₅ H ₁₀ N ₂ O (114.1)	Ber. 52.61 Gef. 52.57	8.83 9.13	24.54 23.90	(b) 1.15 (d, J = 7 Hz, CH ₃ Z), 1.5 (d, J = 7 Hz, CH ₃ E), 2.90 (s, NCH ₃ E), 3.4 (m, allyl. HZ), 3.55 (s, NCH ₃ Z), 4.0 (m, allyl. HE), 5.0–5.4 (m, =CH ₂), 5.6–6.2 (m, CH=), (Z/E = 20:80)	(a) 3080 (vinyl. CH), 2980, 2940, 2800 (aliphatic. CH), 1640 (C=C), 1440 (NO), 1340, 1230, 1035, 995 (CH=CH ₂), 935 (CH=CH ₂)
15bα	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ (198.3)	Ber. 60.58 Gef. 60.54	9.15 9.21	14.14 14.08	(a) 1.1–1.7 (m, CH ₂), 2.4 (s, OH), 3.05 (s, NCH ₃ E), 3.75 (s, NCH ₃ Z), 4.9 (d, J = 8 Hz, allyl. CH), 5.2–5.5 (m, =CH ₂), 6.1–6.5 (m, CH=) (Z/E = 5:95)	(b) 3600–3300 (OH), 3080 (vinyl. CH), 2930, 2850 (aliphatic. CH), 1635 (C=C), 1445 (NO), 1340, 1220, 1165, 1030, 985 (CH=CH ₂), 930 (CH=CH ₂)
<i>erythro</i> -15cα	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ (206.2)	Ber. 64.05 Gef. 63.93	6.84 6.89	13.58 13.53	(a) 2.85 (s, CH ₃ E), 3.73 (s, CH ₃ Z), 3.95 (br. s, OH), 4.8–5.4 (m, allyl. CH, CH und =CH ₂), 6.05–6.4 (m, CH=), 7.30 (s, aro- mat. H), (Z/E = 15:85)	(a) 3600–3200 (OH), 3080 (vinyl. CH), 3060, 3020 (aromat. CH), 2980, 2920 (aliphatic. CH), 2000 bis 1600 (monosubst. Aromat), 1640 (C=C), 1450 (NO), 1330, 1200, 1030, 995 (CH=CH ₂), 935 (CH=CH ₂), 700 (aromat.)
<i>threo</i> -15cα	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ (206.2)	Ber. 64.05 Gef. 63.84	6.84 6.91	13.58 13.37	(a) 2.95 (s, CH ₃ E), 3.60 (s, CH ₃ Z), 4.2 (br. s, OH), 4.8–5.2 (m, allyl. CH, CH, =CH ₂), 5.6–6.0 (m, CH=), 7.25 (s, aromat. H) (Z/E = 15:85)	(a) 3600–3200 (OH), 3080 (vinyl. CH), 3060, 3020 (aromat. CH), 2980, 2920 (aliphatic. CH), 2000 bis 1600 (monosubst. Aromat), 1640 (C=C), 1450 (NO), 1330, 1200, 1030, 995 (CH=CH ₂), 935 (CH=CH ₂), 700 (aromat.)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum ^{a)} , Lösungsmittel: (a) CCl ₄ , (b) CDCl ₃ , (c) [D ₆]DMSO; δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum ^{a)} , (a) Film, (b) KI, (c) Nujol; Hauptbanden [cm ⁻¹] (Zuordnung)
		C	H	N		
15dα	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ (282.3)	Ber. 72.32	6.43	9.87	(a) 3.02 (s, CH ₃), 3.80 (s, OH), 5.0–5.4 (m, =CH ₂), 5.9–6.3 (m, 7.2–7.7 (m, arom. H) (Z/E = 0:100)	(b) 3600–3100 (OH), 3090 (vinyl. CH), 3060, 3020 (aromat. CH), 2980, 2940 (aliph. CH), 2000 bis 1600 (monosubst. Aromat), 1640 (C=C), 1450 (NO), 1430, 1330, 1240, 1065, 1030, 990 (CH=CH ₂), 935 (CH=CH ₂), 735, 700 (aromat.)
		Gef. 72.21	6.31	9.89		
15dγ	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ (282.3)	Ber. 72.32	6.43	9.87	(b) 2.5 (br. s, OH), 3.00 (s, CH ₃ E), 3.15 (d, J = 7 Hz, CH ₂), 3.70 (s, CH ₃ Z), 5.1–5.3 (m, CH=CH ₂ , J _{trans} = 14 Hz), 7.2–7.75 (m, arom. H) (Z/E = 20:80)	(b) 3350–3300 (OH), 3080 (vinyl. CH), 3060, 3020 (aromat. CH), 2960, 2940 (aliph. CH), 2000 bis 1600 (monosubst. Aromat), 1665 (C=C), 1450 (NO), 1250, 1040, 1030, 940 (CH=CH <i>trans</i>), 750, 700 (aromat.)
		Gef. 72.36	6.33	10.07		
16	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324.4)	Ber. 74.04	7.46	8.64	(b) 1.50 (s, t-Bu), 2.75 (s, OH), 4.10 (d, J = 6 Hz, NCH ₂), 5.4–6.3 (m, CH=CH, J _{trans} = 16 Hz), 7.30 (s, arom. H)	(b) 3600–3400 (OH), 3080 (vinyl. CH), 3060, 3030 (aromat. CH), 2990, 2980, 2940 (aliph. CH), 2000–1600 (monosubst. Aromat), 1670 (C=C), 1450 (NO), 1390, 1380, 1180, 1010, 970, 935 (CH=CH <i>trans</i>), 750, 700 (aromat.)
		Gef. 74.26	7.37	8.69		

^{a)} Im Falle der Verbindungen 5a, 6, 9 und 10 wurden die Daten der NMR- und IR-Spektren der freien Amine angegeben.

2. *Metallierung von 1 und 13 zu den Lithiumverbindungen 2 bzw. 4*: In einen Metallierungskolben⁷⁾ gibt man für einen 10-mmol-Ansatz 50 ml THF und 1,42 ml Diisopropylamin, das wie üblich⁷⁾ in Lithium-diisopropylamid (LDA) übergeführt wird. Zu der bei -78°C gerührten Lösung des Metallierungsmittels fügt man tropfenweise mit einer Spritze das reine Allylnitrosamin, wobei rotbraune Lösungen entstehen. Die Metallierungsdauer beträgt in beiden Fällen ca. 5 min.

3. *Allgemeine Umsetzungsverfahren und Aufarbeitung*: Zur so erhaltenen Lösung des Allyllithiumderivates **2** oder **14** gibt man bei der Herstellungstemp. mit Hilfe einer Spritze das reine oder – bei Benzophenon – in THF gelöste Elektrophil und läßt wie in den Einzelbeschreibungen angegeben reagieren. Die zur Kühlung verwendeten, flachen Dewargefäße⁷⁾ enthielten ca. 150 ml Isopropylalkohol als Badflüssigkeit. Die Badtemp. stieg in etwa 3 h von -78 auf -30°C , in etwa 6 h auf $+10^{\circ}\text{C}$, wenn man kein weiteres Trockeneis mehr zufügte. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser versetzt, in 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gegossen und zweimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden noch einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt, wobei die Rohprodukte als gelbe Öle zurückbleiben, die gelegentlich kristallisieren. Vergleich der Rohprodukt- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen der durch Destillation, Umkristallisation oder Chromatographie (s. u. Einzelbeschreibungen) gereinigten Proben zeigt, daß die Produkte in $>90\%$ Reinheit anfallen.

4. Entnitrosierungen

Methode A: Entnitrosierung mit HCl-Gas, s. allgemeine Vorschrift in Lit. ^{7a)}.

Methode B: Reduktive Entnitrosierung mit Raney-Nickel, s. allgemeine Vorschrift in Lit. ^{7b, 8)}.

Im folgenden werden die Umsetzungen und die Isolierung und Reinigung der einzelnen Verbindungen beschrieben. Elementaranalysen, IR- und NMR-spektroskopische Daten finden sich in Tab. 3.

5. Umsetzungen von lithiiertem Allyl-tert-butylnitrosamin (**2**) mit Elektrophilen zu den Produkten **4** und **7**, Entnitrosierung zu den Aminen **5**, **9** und **10** sowie Umlagerung zu **8**

3-(*N*-Nitroso-tert-butylamino)-1-buten (**4a**): 3,0 g (23 mmol) **1** wurden mit LDA (25 mmol) metalliert, nach 7 min mit 1,4 ml (23 mmol) Methyljodid umgesetzt und nach 8stündigem Aufwärmen auf -30°C wie üblich aufgearbeitet. Das braungelbe ölige Rohprodukt (3,2 g) begann bald zu kristallisieren. Leicht gelbe Kristalle vom Schmp. 39°C (Pentan), Ausb. 2,51 g (80%).

3-(*N*-Nitroso-tert-butylamino)-1-undecen (**4b**): 1,42 g (10 mmol) **1** wurden mit LDA (10,5 mmol) metalliert und nach 7 min mit 1,8 ml (10 mmol) 1-Iodoctan versetzt. Nach 8stündigem Aufwärmen auf -30°C wurde wie üblich aufgearbeitet und das braune ölige Rohprodukt (2,4 g) destilliert. Gelbes Öl vom Sdp. $130^{\circ}\text{C}/0,4$ Torr, Ausb. 1,86 g (73%).

4-Methyl-3-(*N*-nitroso-tert-butylamino)-1-penten (**4c**): Zu 1,42 g (10 mmol) **1** gab man 10,5 mmol LDA und 5 min später 1 ml (10 mmol) Isopropyljodid. Man ließ in 8 h auf Raumtemp. aufwärmen. Die Aufarbeitung lieferte ein gelbes öliges Rohprodukt (1,4 g), das bald kristallisierte. Es wurde aus Pentan umkristallisiert und anschließend sublimiert ($35^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr). Ausb. 0,68 g (39%) farblose Kristalle vom Schmp. $39,5^{\circ}\text{C}$.

3-(*N*-Nitroso-tert-butylamino)-1,5-hexadien (**4d**): Zu einer Lösung von 10,0 mmol **2** gab man 0,95 ml (10,0 mmol) Allylbromid und arbeitete nach 2stündigem Aufwärmen auf -30°C wie üblich auf (1,8 g Rohprodukt). Gelbes Öl vom Sdp. $61^{\circ}\text{C}/0,3$ Torr, Ausb. 1,42 g (83%).

2-(*N*-Nitroso-tert-butylamino)-2-penten (**4e**): 10,0 g (6,4 mmol) **4a** wurden unter Zusatz von 2 ml HMPTA mit LDA (7 mmol) metalliert und nach 70 min mit 0,4 ml (7 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach 8stündigem Aufwärmen auf -30°C wurde wie üblich aufgearbeitet und das gelbe, ölige Rohprodukt (1,10 g) destilliert. Leicht gelbes Öl vom Sdp. $85^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr, Ausb. 880 mg (82%).

2-(*tert*-Butylamino)butan (**5a**): 300 mg (1.8 mmol) **4a** wurden nach Methode B mit 1.0 g frisch bereitetem Raney-Nickel in 50 ml absol. Methanol **2d** bei 960 Torr H₂-Druck gerührt. Es wurde vom Katalysator dekantiert, mit Methanol gewaschen, und die vereinigten Methanollösungen wurden im Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde in Ether aufgenommen. Nach Trocknen mit K₂CO₃ wurde mit HCl das Hydrochlorid gefällt. Farblose Kristalle vom Schmp. 170.5°C (Aceton), Ausb. 285 mg (89%).

3-(*tert*-Butylamino)undecan (**5b**): 620 mg (2.6 mmol) **4b** wurden mit einer Suspension von 3 g frisch hergestelltem Raney-Nickel in 50 ml THF **4d** gerührt. Nach Dekantieren wurde der Katalysator noch zweimal mit Pentan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Farbloses Öl vom Sdp. 80°C/0.05 Torr, Ausb. 530 mg (90%).

3-(*tert*-Butylamino)-1,5-hexadien (**6**): In die Lösung von 1.31 g (7.6 mmol) **4d** in 60 ml trockenem Benzol wurde 20 min trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein öliges Kristallbrei zurück. Aus CCl₄ farblose Kristalle des Hydrochlorids, Schmp. 121.5°C, Ausb. 0.88 g (64%). Aus dem Hydrochlorid wurde mit K₂CO₃/Ether das Amin freigesetzt. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60°C/1 Torr, Ausb. 0.69 g (59%).

4-(*N*-Nitroso-*tert*-butylamino)-5-hexen-3-ol (**7aα**): Eine aus 0.71 g (5.0 mmol) **1** und LDA (5.5 mmol) erhaltene Lösung von **2** wurde mit 0.4 ml (5.0 mmol) Propanal versetzt. Nach 2stündigem Aufwärmen auf -30°C erhielt man durch die übliche Aufarbeitung ein gelbes öliges Rohprodukt (0.85 g), das bald kristallisierte. Schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 53°C (Pentan), Ausb. 0.81 g (81%).

2-Methyl-3-(*N*-nitroso-*tert*-butylamino)-4-penten-2-ol (**7bα**) und 2-Methyl-5-(*N*-nitroso-*tert*-butylamino)-4-penten-2-ol (**7bγ**): Aus 1.42 g (10 mmol) **1** und 10.5 mmol LDA hergestelltes **2** wurde mit 0.76 ml (10 mmol) Aceton umgesetzt. Nach Aufwärmen auf -30°C innerhalb von 2 h wurde wie üblich aufgearbeitet. Gelbes öliges Rohprodukt (1.96 g), das durch Säulenchromatographie (60 g SiO₂, Ether/Pentan 1:1) in zwei Fraktionen getrennt wurde, von denen die erste kristallisierte. Farblose Nadeln von **7bα**, Schmp. 62°C (Ether/Pentan), Ausb. 0.76 g (36%). – Die zweite Fraktion wurde nochmals unter Lichtausschluß chromatographiert (30 g SiO₂, Ether). Gelbes, zähes, nicht destillierbares Öl, Ausb. 0.85 g (42%) **7bγ**.

1-[1-(*N*-Nitroso-*tert*-butylamino)-2-propenyl]-1-cyclohexanol (**7cα**): 0.47 g (3.3 mmol) **1** wurden mit 3.5 mmol LDA metalliert und nach 7 min mit 0.33 ml (3.3 mmol) Cyclohexanon versetzt. Die Reaktion wurde nach 2 min bei -78°C durch Zugabe von 0.1 ml Wasser gestoppt. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierte aus dem öligen Rohprodukt (0.8 g) **7cα** aus. Farblose Nadeln vom Schmp. 95°C (Ether/Pentan), Ausb. 0.32 g (41%). Laut ¹H-NMR-Analyse (Spektren der reinen α- und γ-Addukte s. Tab. 3) enthielt das Rohprodukt **7cα** und **7cγ** im Verhältnis von ca. 1:1. Arbeitete man in einem Parallelversuch unter sonst genau gleichen Bedingungen erst nach 2 h bei -78°C auf, so war das Verhältnis 45:55. Praktisch reines γ-Addukt isolierte man, wenn man wie im nächsten Versuch beschrieben verfährt.

1-[3-(*N*-Nitroso-*tert*-butylamino)-2-propenyl]-1-cyclohexanol (**7cγ**): Eine Lösung von 3.3 mmol **2** wurde mit 0.33 ml (3.3 mmol) Cyclohexanon versetzt. Nach 2 h bei -78°C ließ man in 10 h auf Raumtemp. erwärmen. Die Aufarbeitung lieferte ein gelbes öliges Rohprodukt (0.7 g) von **7cγ**, das durch Säulenchromatographie (30 g SiO₂, Ether/Pentan 1:1) gereinigt wurde. Zähes gelbes, nicht destillierbares analysenreines Öl, Ausb. 0.61 g (76%). Die Substanz ist wie alle öligen γ-Addukte selbst bei -30°C unter Licht- und Luftausschluß nur wenige Wochen haltbar.

2-(*N*-Nitroso-*tert*-butylamino)-1-phenyl-3-buten-1-ol (**7dα**): Zu einer aus 1.42 g (10 mmol) **1** und 10.5 mmol LDA hergestellte Lösung von **2** gab man 10.0 ml (10 mmol) Benzaldehyd, stoppte

die Reaktion nach 5 min mit 0.2 ml Wasser und arbeitete auf. Braunes öliges Rohprodukt (2.25 g, Zusammensetzung s. Tab. 1), aus dem durch Säulenchromatographie (60 g Al_2O_3 , Akt.-St. III, Ether/Pentan 1:1) 1.10 g (43%) farblose Kristalle des – schneller laufenden – α -Diastereomeregemisches erhalten wurden.

erythro-7d α : Dreimaliges Umkristallisieren dieses Gemisches aus Ether/Pentan lieferte eine Probe des reinen schwerer löslichen *erythro*-Isomeren. Farblose Kristalle vom Schmp. 117°C, Ausb. 0.31 g (14%, bez. auf eingesetztes 1).

threo-7d α : Die vereinigten Mutterlaugen obiger Umkristallisationen wurden eingedampft und der Rückstand in siedendem Pentan gelöst. Bei Raumtemp. kristallisierten aus dieser Lösung 0.51 g eines *erythro*/*threo*-7d α -Gemisches. Anschließendes Abkühlen auf –30°C führte zur Kristallisation von 0.25 g (10%) reinem *threo*-7d α ; farblose Kristalle vom Schmp. 79°C.

4-(N-Nitroso-tert-butylamino)-1-phenyl-3-buten-1-ol (7d γ): 1.0 g (7.0 mmol) **1** wurden mit 7.5 mmol LDA metalliert und mit 0.7 ml (7 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Es wurde 2 h bei –78°C, dann ohne weitere Kühlung 10 h bis zum Aufwärmen auf Raumtemp. gerührt und aufgearbeitet. Dunkelbraunes öliges Rohprodukt (1.63 g), das durch Säulenchromatographie (40 g SiO_2 , Ether/Pentan 2:1) gereinigt wurde. Nach Eluieren von ca. 5% 7d α wurde das γ -Isomere als zähes gelbes, nicht destillierbares Öl (1.37 g, 78%) erhalten.

erythro-2-(tert-Butylamino)-1-phenyl-1-butanol (erythro-9): 500 mg (2.0 mmol) *erythro*-7d α wurden nach Methode B durch 2tägiges Rühren in einer Suspension von 2 g Raney-Nickel in 50 ml Methanol bei 960 Torr H_2 -Druck gerührt, dann die Lösung vom Katalysator dekantiert, dieser noch zweimal mit Methanol gewaschen und die vereinigten Lösungen eingengt. Der Rückstand wurde mit Ether aufgenommen, mit K_2CO_3 getrocknet und durch Einleiten von HCl-Gas das Hydrochlorid gefällt. Farblose Kristalle von Zers.-P. 213°C (Aceton/Methanol), Ausb. 480 mg (93%). Aus dem Hydrochlorid wurde mit K_2CO_3 /Ether das Amin freigesetzt. Farbloses Öl vom Sdp. 160°C/0.1 Torr.

threo-2-(tert-Butylamino)-1-phenyl-1-butanol (threo-9): Reduktive Entnitrosierung von 200 mg (0.80 mmol) *threo*-7d α mit 1 g Raney-Nickel lieferte wie vorstehend das entsprechende *threo*-Hydrochlorid. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 194°C (Aceton), Ausb. 180 mg (88%). Aus dem Hydrochlorid wurde mit KOH/Ether das Amin freigesetzt. Farbloses Öl vom Sdp. 150°C/0.1 Torr.

4-(tert-Butylamino)-1-phenyl-1-butanol (10): 300 mg (1.2 mmol) 7d γ wurden nach Methode B mit 1.2 g Raney-Nickel in 50 ml Methanol 2 d bei 200 Torr H_2 -Überdruck gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und aus der etherischen Lösung des Rückstandes mit HCl-Gas das Hydrochlorid gefällt. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 166°C (Aceton/Ether), Ausb. 265 mg (85%). Aus dem Hydrochlorid wurde mit K_2CO_3 /Ether das Amin freigesetzt. Farblose Nadeln vom Schmp. 203°C (Ether).

4-(N-Nitroso-tert-butylamino)-1,1-diphenyl-3-buten-1-ol (7e γ): 5.0 mmol **2** (aus 0.71 g **1** mit LDA, wie üblich) wurden mit 0.95 g (5.0 mmol) Benzophenon in 5 ml THF umgesetzt. Man ließ innerhalb von 2 h auf –30°C aufwärmen und arbeitete auf. Gelbes kristallines Rohprodukt (1.55 g). Hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. 103°C aus Ether/Pentan, Ausb. 1.48 g (90%).

1-tert-Butylimino-4-hydroxy-4,4-diphenyl-2-butanon-oxim (8): 650 mg (2.0 mmol) 7e γ wurden in 40 ml siedenden CCl_4 gelöst. Nach Abkühlen der gelben Lösung kristallisierte **8** (210 mg) aus. Farblose Kristalle vom Schmp. 180°C (CH_2Cl_2), Ausb. 180 mg (28%). – MS, Massenzahl (rel. Intensität/Zuordnung): 324 (M^{\oplus}); 183 (19/ C_6H_5) $_2\text{COH}$); 142 (100/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}_3\text{H}_4\text{NOH}$); 105 (76/ C_6H_5) $_2\text{CO}$); 86 (96/ $\text{HNC}_3\text{H}_4\text{NOH}$); 77 (42/ C_6H_5); 57 (32/ C_4H_9). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ -DMSO), δ in ppm: 157.7 (C-1), 156.3 (C-1 des Aromaten), 147.8 (Oxim-C), 127.5, 126.2 und 125.6 (übrige arom. C), 75.5 (>CO), 57.2 (tert. C), 41–37 (CH_2 + DMSO), 28.9 (CH_3). – ^1H -NMR- und IR-Spektren (vgl. Lit. ^{7a)}) s. Tab. 3.

6. Umwandlungen des Alkoholats 11 von 7c α

Umlagerung von 7c α in 7c γ über die Alkoholate 11 und 12: 600 mg reines, umkristallisiertes, DC-einheitliches 7c α wurden in 30 ml THF bei -78°C mit der äquivalenten Menge LDA in das Li-Alkoholat 11 übergeführt. Die erst farblose Lösung wurde bald gelb. Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet. Das gelbe ölige Rohprodukt (510 mg) bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zu 85% aus dem γ -Addukt 7c γ und zu 15% aus 1.

Umsetzungen von 11 mit Methyljodid zu 1 und 2-Methylcyclohexanon: Zu einer wie oben beschrieben aus 250 mg 7c α dargestellten Lösung von 1 und 11 in 30 ml THF wurden bei -78°C 0.06 ml (1.0 mmol) Methyljodid gegeben, dann wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und aufgearbeitet. Das gelbe ölige Rohprodukt (180 mg) bestand laut $^1\text{H-NMR}$ - und gaschromatographischer Analyse überwiegend aus 1 und 2-Methylcyclohexanon, während 7c α und 7c γ nicht nachgewiesen werden konnten. Das methylierte Keton wurde durch GC- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert.

Reaktion von 11 mit Benzophenon zu 1 und 7e γ : Zu einer wie oben beschrieben aus 250 mg 7c α dargestellten Lösung von 1.0 mmol 11 in 30 ml THF wurden bei -78°C 180 mg (1.0 mmol) Benzophenon gegeben, 12 h wurde bei Raumtemp. gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das gelbe ölige Rohprodukt (380 mg) wurde durch präp. DC (SiO_2 , PSC-Fertigplatten 20 cm \times 20 cm, Fa. Merck, Ether/Pentan 1:1) gereinigt. Die zweite Zone (210 mg, $R_f = 0.45$) bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus einem Gemisch von 64 Mol-% γ -Benzophenonaddukt 7e γ und 36% 1.

7. Umsetzungen von lithiiertem Allylmethylnitrosamin (14) mit Elektrophilen zu den Produkten 15
3-(N-Nitrosomethylamino)-1-buten (15a α): 10 mmol 14, hergestellt aus 1.0 g 13 und 11 mmol LDA, wurden mit 0.6 ml (10 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach 8stündigem Aufwärmen auf -30°C wurde wie üblich aufgearbeitet. Das dunkelbraune ölige Rohprodukt (1.2 g) konnte durch Destillation gereinigt werden. Hellgelbes Öl, Sdp. $120^{\circ}\text{C}/12$ Torr, Ausb. 1.0 g (87%).

1-[1-(N-Nitrosomethylamino)-2-propenyl]-1-cyclohexanol (15b α): Eine Lösung von 5 mmol 14, dargestellt aus 0.50 g (5.0 mmol) 13, wurde nach 5 min mit 0.50 ml (5.0 mmol) Cyclohexanon versetzt. Nach 2stündigem Aufwärmen auf -30°C wurde aufgearbeitet. Gelbes öliges Rohprodukt (0.98 g), das bald kristallisierte. Farblose Nadeln vom Schmp. 62°C (Ether/Pentan), Ausb. 0.91 g (92%).

erythro-2-(N-Nitrosomethylamino)-1-phenyl-3-buten-1-ol (erythro-15c α): 1.0 g (10 mmol) 13 wurden mit LDA (11 mmol) metalliert, mit 1.0 ml (10 mmol) Benzaldehyd umgesetzt und noch 35 min bei -78°C gerührt. Dann wurde mit Wasser versetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 1.94 g eines gelben öligen Diastereomerengemisches von 15c α (Verhältnis *erythro:threo* s. Tab. 2), aus dem durch Säulenchromatographie (80 g SiO_2 , Ether/Pentan 2:1) das schneller laufende *erythro*-Isomere als erste Fraktion abgetrennt wurde. Hellgelbes, zähes Öl vom Sdp. $170^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 1.02 g (51%).

threo-2-(N-Nitrosomethylamino)-1-phenyl-3-buten-1-ol (threo-15c α): 10 mmol 14 (aus 1.0 g 13 mit LDA, wie üblich) wurden mit 1.0 ml (10 mmol) Benzaldehyd versetzt und nach 11stündigem Aufwärmen auf $+10^{\circ}\text{C}$ aufgearbeitet. Das Rohprodukt (1.9 g) bestand aus 90% reinem *threo*-15c α , das destilliert wurde. Zitronengelbes zähes Öl, Sdp. $180^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 1.70 g (84%).

2-(N-Nitrosomethylamino)-1,1-diphenyl-3-buten-1-ol (15d α): Eine Lösung von 10 mmol 14 (aus 1.0 g 13 und LDA) wurde bei -78°C unter heftigem Rühren in einem Schuß mit einer Lösung von 1.82 g (10 mmol) Benzophenon in 5 ml THF versetzt. Nach 20 s wurde die Reaktion mit 0.2 ml Wasser gestoppt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (2.8 g) wurde aus Ether umkristallisiert; Schmp. 123°C , Ausb. 2.38 g (80%).

4-(*N*-Nitrosomethylamino)-1,1-diphenyl-3-buten-1-ol (**15d γ**): Zu 10 mmol **14** (aus 1.0 g **13** und 11 mmol LDA) wurden 1.82 g Benzophenon in 5 ml THF gegeben, dann wurde 12 h bei -78°C gerührt. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein gelbes, kristallines Rohprodukt (2.7 g). Schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 101°C (Ether/Pentan), Ausb. 2.14 g (76%).

8. Umsetzungen der Kaliumderivate von **1** und **13** mit Benzaldehyd und Benzophenon zu Derivaten vom Typ **7** und **15** sowie Umlagerung von **7e** zu **16**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Metallierungskolben wird trockenes Kalium-*tert*-butylat (1.23 g, 11 mmol, je 10 mmol Nitrosamin) in THF (50 ml je 10 mmol Nitrosamin) unter Argonüberdruck in einem Eis/Kochsalzbad (-20°C) gerührt. Man gibt das Nitrosamin mit Hilfe einer Spritze zu, wobei die Mischung sofort zitronengelb wird. Nach 1 min wird das Elektrophil (Benzaldehyd rein, Benzophenon als THF-Lösung) zugespritzt. Nach Beendigung der Reaktion wird Wasser zugegeben und, wie unter 3. beschrieben, aufgearbeitet.

Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd zu **7d γ** : Zu einer wie oben beschrieben dargestellten Mischung von 2.0 g (14 mmol) **1** und 1.8 g (16 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurden 1.4 ml (14 mmol) Benzaldehyd gegeben, und innerhalb 30 min wurde auf 0°C aufgewärmt. Aufarbeitung lieferte ein gelbes öliges Rohprodukt (3.2 g), aus dem durch Chromatographie (40 g Al_2O_3 bas., Akt.-St. III, Ether/Pentan 2:1) 2.82 g (82%) spektroskopisch reines **7d γ** erhalten wurden.

Umsetzung von **1** mit Benzophenon zu **7e γ** : Zu einer Mischung aus 1.42 g (10 mmol) **1** und Kalium-*tert*-butylat (wie üblich) wurden bei -20°C 1.82 g Benzophenon in 5 ml THF gespritzt. Nach 30 min Aufwärmen auf -5°C wurde aufgearbeitet. Das kristalline Rohprodukt (3.05 g, 94%) bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus reinem **7e γ** .

4-(*N*-Nitroso-*tert*-butylamino)-1,1-diphenyl-2-buten-1-ol (**16**)

a) Aus **1** und Benzophenon: 0.50 g (3.5 mmol) **1** und 0.60 g (0.55 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurden mit 0.65 g (3.5 mmol) Benzophenon versetzt, 1 h bei -20°C und danach noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das dunkelbraune schmierige Rohprodukt (0.8 g) wurde chromatographiert (50 g SiO_2 , Ether/Pentan 1:1), wobei **16** als zweite Fraktion hinter dem schneller laufenden Benzophenon erhalten wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 108°C (Ether/Pentan), Ausb. 380 mg (33%).

b) Aus **7e γ** : 350 mg (1.1 mmol) **7e γ** wurden mit 340 mg (3.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml THF gemischt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das braune zähe Rohprodukt (240 mg) durch Chromatographie (10 g SiO_2 , Ether/Pentan 1:1) gereinigt. Man erhielt 90 mg (26%) spektroskopisch reines **16**.

Umsetzung von **13** mit Benzaldehyd zu **15c α** : Zu einer Mischung von 0.50 g (5.0 mmol) **13** und 0.80 g (7.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml THF wurden 0.50 ml (5.0 mmol) Benzaldehyd gegeben und 12 h bei -20°C gerührt. Aufarbeitung lieferte ein gelbes öliges Rohprodukt (1.0 g) und Filtrieren durch 10 g SiO_2 mit Ether 0.92 g (90%) spektroskopisch reines **15c α** , das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus 80% *threo*- und 20% *erythro*-Isomerem bestand.

Umsetzung von **13** mit Benzophenon zu **15d γ** : Eine Mischung von 0.50 g (5.0 mmol) **13** und 0.80 g (7.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml THF wurde mit Benzophenon (0.91 g, 5 mmol, in 5 ml THF) umgesetzt. Nach 30 min Aufwärmen auf 0°C wurde aufgearbeitet und das gelbe kristalline Rohprodukt (1.36 g) zweimal mit Ether/Pentan dekantiert. Man erhielt so 1.27 g (90%) spektroskopisch reines **15d γ** .