

## Zweifache Deprotonierung von 2-Aryl-1-nitroethanen Umpolung der Nitroolefin-Reaktivität<sup>1, 2)</sup>

Dieter Seebach<sup>\*)</sup>, Rainer Henning<sup>\*\*)</sup> und Jutta Gonnermann<sup>\*\*)</sup>

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich<sup>\*)</sup>,  
ETH-Zentrum, Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich, und

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität Gießen<sup>\*\*)</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

Eingegangen am 16. März 1978

$\beta$ -Arylnitroethane **4** können bei  $-80$  bis  $-90^\circ\text{C}$  in HMPTA-haltigem THF mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zu den Dilithiumderivaten **6** doppelt deprotoniert werden, die man als Reduktionsprodukte (s. **3** und **16b**) von  $\omega$ -Nitrostyrolen **2** auffassen kann. Sie reagieren mit Alkylhalogeniden ( $\rightarrow$  **7**), Aldehyden und Ketonen ( $\rightarrow$  **8**),  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen ( $\rightarrow$  Michael-Addukte **13** und **14**) und  $\omega$ -Nitrostyrolen ( $\rightarrow$  **15**) am benzylicischen C-Atom. Säurechlorid und Trimethylchlorosilan greifen wahrscheinlich am Sauerstoff an (s. Zwischenprodukte **17–19**). Als mit den chemischen Befunden am besten vereinbare Schreibweise für die neuartigen Reagentien schlagen wir die von *Super-enaminen* **16b** vor; in Tab. 1 ist ihre Ladungsaffinität mit der von Nitroethanen (den Vorläufern) und von Nitroethylenen (den oxidierten Formen, s. **2**  $\rightarrow$  **3**) verglichen und gezeigt, daß sie umgepolte Nitroolefine oder Homonitronate sind. Die Gegenüberstellung in Tab. 2 demonstriert, daß die Dilithiumverbindungen **6** als Synthesebausteine für Amine und Carbonylverbindungen normale Reaktivität haben („Doppelumpolung“).

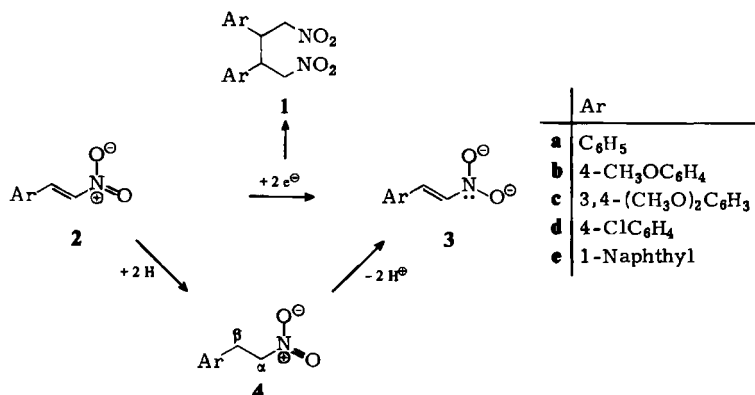
### Double Deprotonation of 2-Aryl-1-nitroethanes. – Umpolung of the Nitroolefin Reactivity<sup>1, 2)</sup>

$\beta$ -Arylnitroethanes **4** are doubly deprotonated to the dilithio derivatives **6** when treated with two equivalents of *n*-butyllithium in HMPTA-containing THF at  $-80$  to  $-90^\circ\text{C}$ . The reagents (**6**) may be considered as the products (see **3** and **16b**) of reduction of  $\omega$ -nitrostyrenes **2**. They react with haloalkanes ( $\rightarrow$  **7**), aldehydes and ketones ( $\rightarrow$  **8**),  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones ( $\rightarrow$  Michael adducts **13** and **14**), and  $\omega$ -nitrostyrenes ( $\rightarrow$  **15**) in the benzylic position. With acyl chloride and chlorotrimethylsilane attack occurs probably on an oxygen of **6** (see intermediates **17–19**). A representation of the novel reagents, best compatible with the chemical results, is that of *super-enamines* **16b**; their charge affinity is compared with that of nitroethanes (the precursors) and that of nitroethylenes (the oxidized forms, see **2**  $\rightarrow$  **3**), and it is shown in table 1 that they are nitroolefins with reactivity umpolung or homonitronates. The comparison made in table 2 demonstrates that the dilithio derivatives **6** are synthetically equivalent with enamines and enolates of normal reactivity (“double umpolung”).

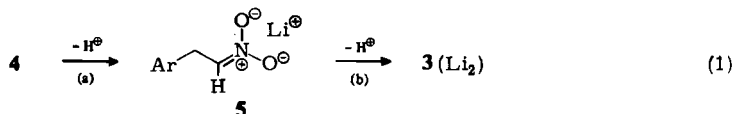
Normalerweise ist es im präparativen Maßstab nicht möglich, heteroatomhaltige  $\pi$ -Systeme durch direkte Elektronenzufuhr (elektrochemisch oder mit unedlen Metallen) zu den Dianionen zu reduzieren, da die intermediären Radikalanion- und die gewünschten Dianion-Derivate dimerisieren oder mit noch nicht reduzierten Vorläufern kuppeln<sup>3)</sup>. Eine Umgehung dieser Schwierigkeit ist die doppelte Deprotonierung von Hydrierungs-

produkten der entsprechenden  $\pi$ -Systeme, ein Weg, den wir im Falle von Thiocarbonylverbindungen beschrieben haben<sup>3)</sup>. Man erhält so  $\pi$ -Systeme, in denen – zumindest formal – das LUMO-Orbital mit zwei Elektronen gefüllt ist, was zu einer Umkehr der normalen HOMO-Reaktivität führt.

Auf  $\omega$ -Nitrostyrole **2** übertragen, sollte man nach diesem Prinzip durch Reduktion zu Arylnitroethanen **4** und deren doppelte Deprotonierung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zur Nitrogruppe Dianion-Derivate **3** erhalten. Eine Reduktion **2**  $\rightarrow$  **3** tritt vielleicht bei der elektrochemischen<sup>4, 5)</sup> oder Metall-Reduktion von Nitroolefinen auf<sup>6)</sup>. Kopplungsprodukte **1** entstehen bei der katalytischen Hydrierung von  $\omega$ -Nitrostyrolen mit Platinschwarz<sup>7)</sup>. Ein Dianion **3** auf der Nitroso-Oxidationsstufe ist unseres Wissens bisher nicht nachgewiesen oder chemisch abgefangen worden.

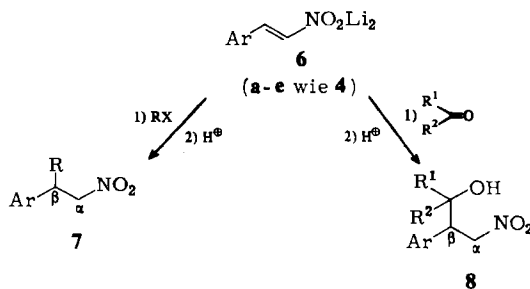



Die aus  $\omega$ -Nitrostyrolen (Reduktion mit NaBH<sub>3</sub>CN<sup>8)</sup> oder über die zugehörigen Nitroaldolacetate (Hydrierung mit NaBH<sub>4</sub><sup>9)</sup> zugänglichen Nitroethane **4** sollten sich wie andere Nitroalkane nach Gl. (1) (a) mit schwachen Basen in die Nitronate **5** überführen lassen, während der Schritt der Zweitdeprotonierung zu **3** (Li<sub>2</sub>) nach unseren Erwartungen nur mit sehr starken Basen möglich sein sollte [siehe Gl. (1)]. Deshalb mußte ein aprotisches Medium gewählt werden. Wir wußten nun von Untersuchungen an einfachen,



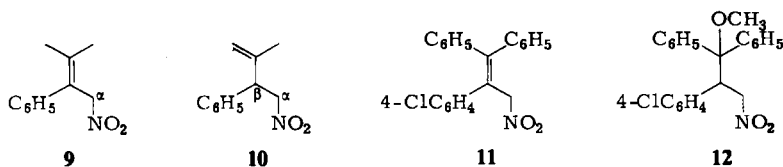
primären Nitroalkanen<sup>10)</sup>, daß sich in Substanz hergestellte Lithiumnitronate nicht mehr in für Metallierungen gebräuchlichen Lösungsmitteln auflösen lassen. Eine in-situ-Reaktion nach Gl. (2) hätte andererseits bedeutet, daß zwei Äquivalente eines Metallierungsmittels wie n-Butyllithium zur Erzeugung von **3** (Li<sub>2</sub>) hätten eingesetzt werden

müssen und daß neben der gewünschten Dilithiumverbindung ein Equivalent Lithiumalkoholat oder -amid vorgelegen hätte (mögliche Komplikationen bei Umsetzungen mit Elektrophilen). Eine Erstdeprotonierung mit *n*-Butyllithium [Schritt (a) von Gl. (1)] erschien zunächst wenig aussichtsreich, weil bekannt ist<sup>11)</sup>, daß Nitroalkane mit Grignard- und Lithium-Derivaten komplexe Produktgemische liefern. Diese resultieren nicht nur aus Folgereaktionen von primär gebildetem Nitronat, sondern auch aus dem Angriff der Metallorganyle am Stickstoff und Sauerstoff der Nitrogruppe sowie aus Einelektronenübertragung. Nach vielen Optimierungsversuchen fanden wir, daß diese Komplikationen weitgehend vermieden werden können, wenn man die Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF)/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) 5:1 bei  $-90^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur (mit flüssigem Stickstoff verfestigtes Methanol) durchführt. Die *n*-Butyllithiumlösung (in Hexan) wird dabei schnell zugetropft, nach beendeter Zugabe des ersten Equivalents liegt eine gelbe Mischung vor (Nitronat 5), von Beginn der Zugabe des zweiten Equivalents an entsteht eine zunehmend intensivere, rote – bei 4e violette – Farbe. Wie die Umsetzungen mit Elektrophilen zeigen, muß diese den  $\text{Li}_2$ -Derivaten 6 zugeschrieben werden. Aus den Ausbeuten der Reaktionen geht hervor, daß sich 6 in nur wenig (ca. 10%) verminderter Ausbeute bildet, wenn man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur (Isopropylalkohol/Trockeneis) arbeitet, während ohne HMPTA eine Ausbeuteverminderung auf etwa zwei Drittel in Kauf genommen werden muß. Nach der Erzeugung von 6 wurde in jedem Falle in 20 bis 30 min auf  $-78^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Es lagen dann 0.15 M homogene Lösungen vor, die man unter Schutzgasatmosphäre ohne Verlust an 6 für 10 bis 15 h sogar bei Raumtemperatur aufbewahren konnte; nach drei Tagen war 6 dagegen nicht mehr nachweisbar.



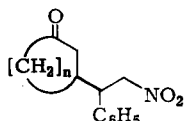
7		8			
Ar	R	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>b</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	
<b>c</b>	3,4-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>d</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
<b>e</b>	1-Naphthyl	<b>e</b>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		H
		<b>f</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
		<b>g</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		<b>h</b>	1-Naphthyl	3,4-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H

Zur Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen wurden diese in equimolarer Menge bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Lösung von **6** gegeben und, wenn nötig, so lange langsam aufgewärmt, bis die rote Farbe in Gelb übergegangen war. Danach wurde wieder auf Trockeneis-temperatur abgekühlt und mit Eisessig versetzt. Die Alkylierung mit *n*-Alkyliodiden und mit Benzylbromid lieferte die Produkte **7** in Ausbeuten zwischen 56 und 76% nach Umkristallisation oder Chromatographie. Die Konstitution **7** geht eindeutig aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren hervor, in denen die beiden  $\alpha$ -Nitro- $\text{CH}_2$ -Wasserstoffe als typischer  $^{12)}$  AB-Teil eines ABX-Systems erscheinen. Die Alkylhalogenide reagieren mit Dilithiumverbindungen **6** überraschend langsam: Bei der Benzilylierung von **6a** zu **7a** verschwand die rote Farbe oberhalb von  $0^{\circ}\text{C}$ , die Butylierung von **6e** zu **7e** war nach diesem Kriterium nach drei Stunden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  vollständig, während die donorsubstituierten **6b** und **6c** sich in kurzer Zeit bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu **7b** bzw. **7c** umsetzten. Die Additionen von **6** an aromatische und aliphatische Aldehyde und Ketone liefen dagegen alle rasch bei der tiefen Temperatur ab; sie ergaben ebenfalls die in Benzylstellung substituierten 3-Nitroalkohole **8a**–**h** in Ausbeuten von 65 bis 90% nach der Reinigung. Dies gilt auch für Aceton und Cyclopentanon, die mit vielen anderen Nucleophilen unter weitgehender Enolatisierung reagieren. Die Aldehydaddukte **8a, b, e, f, h** entstehen laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren als Diastereomerenmische (Verhältnis ca. 1:1), was sich bei den festen Produkten mit aromatischen Aldehyden auch in unscharfen Schmelzpunkten bemerkbar machte  $^{13)}$ . Beim Behandeln mit Thionylchlorid in Benzol/Pyridin bei  $0^{\circ}\text{C}$   $^{14)}$  bildete sich aus **8c** ein nicht trennbares 1:2-Gemisch der Olefine **9** und **10**, während aus **8g** unter diesen Bedingungen das tetrasubstituierte Ethylen **11** entstand, welches beim Versuch der Umkristallisation aus Methanol in **12** überging.



Ließ man  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen für **6h** bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit **6a** reagieren, erhielt man nach Aufarbeitung und Chromatographie über Kieselgel oder Umkristallisation die *Michael*-Addukte **13** und **14**. Nur im Falle von Zimtaldehyd konnten wir überhaupt ein 1,2-Addukt (**8i**) isolieren. Neben den Cyclopentenon-, -hexenon- und -heptenon-1,4-Addukten **13** waren nur Spuren von Ausgangsmaterial in den ersten Fraktionen der Chromatographien nachweisbar, während das fehlende Material nicht eluiert werden konnte. Die Zuordnungen der Konstitutionen und das Vorliegen von Diastereomerenmischen gingen aus den  $^1\text{H}$ - (zwei  $\alpha$ -Nitro- $\text{CH}$ -Wasserstoffe),  $^{13}\text{C}$ -NMR- (mehr als die für ein Isomeres erwartete Anzahl von Signalen) und IR-Spektren (Carbonylbande bei den für **13** und **14** typischen Wellenzahlen) hervor.

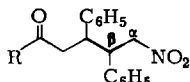
Mit  $\omega$ -Nitrostyrolen setzte sich **6a** ebenfalls unter 1,4-Addition zu den Dinitrobutan-derivaten **15** um. Symmetrische Produkte dieses Typs (z. B. **15a**) waren, wie oben erwähnt  $^{7)}$ , schon früher durch Kopplung von Nitrostyrolen erhalten worden, wie in unserem Fall als Gemische von Diastereomeren. Bei langsamer Zugabe einer verdünnten Lösung der Nitrostyrole zur **6**-Lösung (2–3 h,  $-78^{\circ}\text{C}$ ) wurde **15a** zu 80%, **15b** zu 65% gebildet.



**13a:** n = 2 (62%)

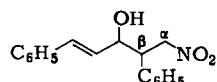
**b:** n = 3 (49%)

**c:** n = 4 (64%)

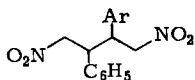


**14a:** R = H (14%)

**b:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (47%)

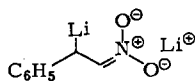


**8i** (53%)

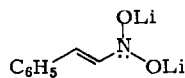


**15a:** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**b:** Ar = 3,4-(OCH<sub>2</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>



**16a**



**16b**

Die oben beschriebenen Reaktionen belegen zweifelsfrei, daß bei der Umsetzung von Arylnitroethanen mit zwei mol *n*-Butyllithium ein Dilithioderivat entsteht und daß dieses mit Alkylhalogeniden, Carbonylverbindungen und Nitroolefinen in  $\beta$ -Stellung zur Nitrogruppe reagiert<sup>15)</sup>. Rein phänomenologisch ist die Reaktivität von **6** mit der Regel von Hauser<sup>16)</sup> vereinbar, nach der eine polydeprotonierte Spezies bevorzugt an demjenigen Zentrum mit Elektrophilen reagiert, an welchem das letzte Proton bei ihrer Erzeugung abstrahiert wurde, siehe Gl. (1) und Schreibweise **16a**.

Dies sagt natürlich nichts über die Struktur unserer neuartigen Reagenzien aus. Eine <sup>7</sup>Li-NMR-Messung der Lösung von **6a** zeigt eine einzige, breite, von  $-80$  bis  $+30^\circ\text{C}$  unveränderte Lithiumresonanz<sup>17)</sup>. Dies spricht nach unseren bisherigen Erfahrungen mit der <sup>7</sup>Li-Resonanz für das Vorliegen von Kontaktionenpaaren oder kovalent gebundenem Lithium<sup>17)</sup>. Weitere physikalische Daten liegen über **6** bisher nicht vor. Wir bevorzugen aufgrund der chemischen Beobachtungen die Schreibweise **16b** des Dilithiumderivates eines *N,N*-Dihydroxyenamins oder Ennitrosohydrats gegenüber **16a**, einer Benzyl-lithiumverbindung, die zusätzlich eine Nitronatgruppe enthält. Hierfür spricht die relativ geringe Reaktivität, vor allem gegenüber Alkylhalogeniden (Epoxide reagieren gar nicht), die für eine dilithiierte Verbindung überraschend große thermische Stabilität, die Tatsache, daß man auch Derivate dieses Typs ohne Arylsubstituent erzeugen kann<sup>2, 10)</sup> (eine Benzylstabilisierung ist also nicht nötig), der Befund, daß **6** sich an Enone 1,4-addiert, was typisch für „weiche“<sup>18)</sup> Nucleophile, aber nicht für Alkyl- oder Benzyl-lithiumverbindungen ist; schließlich sollte man erwarten, daß das viel reaktivere Benzyl-lithiumzentrum in **16a** den Angriff eines Acylierungs- oder Silylierungsreagenzes auf sich lenken könnte, wir finden aber, daß diese ladungsgelenkt reagierenden bzw. „harte“<sup>18)</sup> Zentren bevorzugenden Elektrophile keine C–C- bzw. Si–C-Verknüpfungsprodukte liefern (vgl. die Reaktion dieser Elektrophile mit Enolaten<sup>19)</sup>). Bei der Zugabe von Benzoylchlorid zur Lösung von **6a** tritt bei  $-78^\circ\text{C}$  in fünf min Entfärbung ein, gleichzeitig bildet sich ein Niederschlag. Während der Aufarbeitung schwimmt die Hauptmenge des eingesetzten Materials an der Grenze zwischen wäßriger und etherischer Phase, es ist nach Abfiltrieren und Trocknen ein farbloses, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Wir vermuten, daß die Benzoylierung am Sauerstoff stattgefunden hat, daß das

Tab. 1. Normale und in 6 umgepolte Reaktivität von Nitroaliphaten

Nitroverbindung	Produkte		Lit.
	allgemeiner Typ	Beispiel	
<b>normale Reaktivität</b>			
	1,2-, 1,4- ..., 1,2n-Abstand der funktionellen Gruppen		
			12)
			22)
			7)
<b>umgepolte Reaktivität</b>			
	1,3-, 1,5- ..., [1,(2n + 1)]-Abstand der funktionellen Gruppen		
			siehe 8c
			siehe 13b

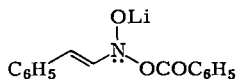
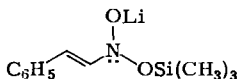
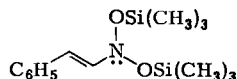
a) Reagentien dieses Typs mit anderen Substituenten R siehe Lit. 2, 10, 21).

Tab. 2. Nitroverbindungen als Amin- oder Carbonyl-Synthesebausteine

Nitroderivat	Amin- oder Carbonyl-Synthon	
	<b>umgepolt</b>	
	<b>normal</b>	

a) Reagentien dieses Typs mit anderen Substituenten R siehe Lit. 2, 10, 21).

gebildete Addukt **17** unter  $\beta$ -Eliminierung von Benzoat in die Ennitroverbindung übergeht, deren Polymerisationsprodukt wir dann letztlich isolieren. Mit Benzoesäuremethyl ester war die rote Farbe von **6a** nach 4 h bei  $-30^\circ\text{C}$  unverändert, die Aufarbeitung lieferte die Ausgangskomponenten. In der Hoffnung, ein *O,O*-Bis(trimethylsilyl)-Derivat **19** zu erhalten, gaben wir die **6**-Lösung zum dreifachen molaren Überschuß an Chlorsilan, erhielten aber trotz nichtwäßriger Aufarbeitung wieder das Pulver [Eliminierung von  $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$  aus **18** oder von Hexamethyldisiloxan aus **19**].

**17****18****19**

Synthetisch sind die Reagentien **6**, wie aus der Zusammenstellung in Tab. 1 hervorgeht, umgepolte  $\omega$ -Nitrostyrole. Am C-Atom des nucleophilen Angriffs an den Nitroolefinen tritt jetzt Verknüpfung mit einem elektrophilen Partner ein. Man erhält folglich Produkte mit anderem Substitutions- und Funktionalitätsmuster; vgl. zum Beispiel die durch *Michael*-Additionen zugänglichen  $\gamma$ -Nitroketone (normale Nitroaliphatenreaktivität, Tab. 1, oberer Teil) mit den hier dargestellten  $\delta$ -Nitroketonen (Tab. 1, unterstes Beispiel). Berücksichtigt man, daß Nitroaliphaten durch Reduktion oder *Nef*-Reaktion ihrer Umwandlungsprodukte als Amin- bzw. Carbonylsynthesebausteine fungieren (Tab. 2, oberer Teil<sup>12, 20</sup>), dann ist klar, daß die umgepolten Nitroolefine vom Typ **6**, wie in Tab. 2 unten angedeutet, die normale Enamin- bzw. Enolatreaktivität repräsentieren (Doppelumpolung).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen sind wir den Herren Dr. *H.-O. Kalinowski*, *W. Kreiling*, *A. Schönke* und Frau *E. Sauerwein* (Universität Gießen) zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einer Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur gemessen; sie sind nicht korrigiert; Siedepunkte sind Ölbadtemperaturen bei der Mikrokratzwegdestillation bzw. Luftbadtemperaturen bei der Kugelrohrdestillation. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarot-Gitterspektrometer. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Jeol Minimar 100-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Varian CFT 20-,  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren: Varian XL 100-Gerät. Die NMR-Daten sind  $\delta$ -Werte, bezogen auf TMS als inneren Standard. — Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren gereinigt<sup>23</sup>. THF für Metallierungen wurde unter Schutzgas von  $\text{LiAlH}_4$  abdestilliert. HMPTA (Vorsicht, potentielles Carcinogen!<sup>24</sup>) wurde über Calciumhydrid destilliert und über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt. Die verwendete *n*-Butyllithiumlösung (ca. 1.6 N in Hexan, Metallgesellschaft AG) wurde vor Gebrauch nach der Diphenyllessigsäure-Methode<sup>25</sup> titriert.

*1-Nitro-2-phenylethan* (**4a**): 81.80 g (0.45 mol) 1-Brom-2-phenylethan wurden zusammen mit 51.8 g Natriumnitrit und 45 g Harnstoff in 900 ml absol. DMF gelöst. Nach 60 h Rühren bei Raumtemp. wurde in 2.25 l Wasser gegossen und viermal ausgeethert; die Etherextrakte wurden sechsmal mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man das Rohprodukt, aus dem durch Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen

17.50 g (26%) **4a** vom Sdp. 82–85°C/12 Torr gewonnen wurden,  $n_D^{20} = 1.5290$  (Lit.<sup>26</sup>) Sdp. 125.5°C/10 Torr,  $n_D^{20} = 1.5270$ .

2-(4-Methoxyphenyl)-1-nitroethan (**4b**): Zur Lösung von 10 g (60 mmol) 1-Brom-2-(4-methoxyphenyl)ethan in 100 ml Pentan wurden 30 g (98 mmol) Silbernitrit gegeben und unter Lichtausschluß 24 h bei 0°C, dann 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel entfernt. Destillation lieferte 4.55 g (27%) **4b** vom Sdp. 119–123°C/1.3 Torr (Lit.<sup>27</sup>) Sdp. 140 bis 145°C/0.1 Torr).

IR (Film): 3045, 3010, 2965, 2945, 2845, 1633, 1618, 1588, 1555 (NO<sub>2</sub>), 1520, 1471, 1443, 1383 (NO<sub>2</sub>), 1347, 1308, 1285, 1255, 1197, 1121, 1042, 877, 838 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.1 (t, *J* = 7.2 Hz; 2H, β-CH<sub>2</sub>), 3.69 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.36 (t, *J* = 7.2 Hz; 2H, α-CH<sub>2</sub>), 6.79 (mc; 4H, Aromaten-H).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.68 H 6.20 N 7.25

2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-nitroethan (**4c**): 10.5 g (50.0 mmol) 3,4-Dimethoxy-ω-nitrostyrol<sup>12</sup>), 3.5 g (55.0 mmol) Natriumcyanborhydrid und etwas Bromthymolblau als Indikator wurden in 125 ml Ethanol gelöst. Konz. Salzsäure wurde zugetropft, bis die Lösung gelb gefärbt war. Im Verlauf der Reaktion wurde von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen konz. Salzsäure auf Gelb titriert. Nach 3 h wurde mit 750 ml Wasser verdünnt und mit Ether aufgearbeitet. Nach Destillation wurden 4 g (40%) **4c** vom Sdp. 139–141°C/0.1 Torr erhalten, das nach einiger Zeit kristallisierte, Schmp. 51–52°C (aus Ether/Pentan).

IR (Film): 3025, 2980, 2955, 2860, 1600, 1555 (NO<sub>2</sub>), 1525, 1480–1430, 1387, 1350, 1270, 1245, 1167, 1051, 1037, 880, 821, 775 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.13 (t, *J* = 7.2 Hz; 2H, β-CH<sub>2</sub>), 3.73 (s; 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 4.45 (t, *J* = 7.2 Hz; 2H, α-CH<sub>2</sub>), 6.6–6.8 (m; 3H, Aromaten-H).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (211.2) Ber. C 56.86 H 6.20 N 6.63 Gef. C 57.09 H 6.12 N 6.57

2-(4-Chlorphenyl)-1-nitroethan (**4d**): 6.1 g (0.10 mol) Nitromethan wurden mit 0.5 g (5.0 mmol) Triethylamin versetzt. Nach Zugabe von 14.1 g (0.1 mol) 4-Chlorbenzaldehyd in 15 min bei 0°C wurde über Nacht auf Raumtemp. aufgewärmt. Nach erneuter Abkühlung auf 0°C wurden sehr langsam 0.6 g konz. Schwefelsäure zugefügt, dann auf 35°C erwärmt. Es wurden 10.2 g (0.1 mol) Acetanhydrid und nach 1/2 stdg. Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 2.65 g (0.07 mol) Natriumborhydrid in DMSO zugetropft. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde die Mischung langsam in 180 ml Wasser gegossen und mit Ether aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde dreimal von Zinkstaub über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, Ausb. an **4d** 3.2 g (32%), Sdp. 104°C/0.4 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.17 (t, *J* = 7 Hz; 2H, β-CH<sub>2</sub>), 4.45 (t, *J* = 7 Hz; 2H, α-CH<sub>2</sub>), 7.1 (mc; 4H, Aromaten-H).

2-(1-Naphthyl)-1-nitroethan (**4e**): 10.1 g (43.0 mmol) 1-Brom-2-(1-naphthyl)ethan wurden mit 6.2 g (50.0 mmol) Silbernitrit analog der Herstellung von **4b** umgesetzt. Man erhielt nach Destillation 2.70 g (35%) **4e** vom Sdp. 114–118°C/0.8 Torr, Schmp. 44°C (aus Ether/Pentan).

IR (Film): 3070, 3020, 2965, 2930, 1634, 1602, 1566, 1553 (NO<sub>2</sub>), 1518, 1440, 1385 (NO<sub>2</sub>), 1286, 1221, 1194, 1173, 1033, 881, 870, 820–780, 747, 701 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.58 (t, *J* = 7.3 Hz; 2H, β-CH<sub>2</sub>), 4.5 (t, *J* = 7.3 Hz; 2H, α-CH<sub>2</sub>), 7.1–8.0 (m; 7H, Aromaten-H).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (201.2) Ber. C 71.63 H 6.96 N 5.51 Gef. C 71.60 H 6.99 N 5.48

#### Allgemeine Vorschrift zur doppelten Deprotonierung von **4a–e**<sup>28)</sup>

Unter Schutzgas wurden 5 mmol Arylnitroethan in 25 ml absol. THF und 5 ml HMPTA gelöst (bei Ansätzen anderer Größe entsprechende Mengen). Bei **4a**, **4b** und **4d** wurden bei –90°C, bei **4c** und **4e** bei –78°C schnell 7 ml (10 mmol) *n*-Butyllithium zugetropft. Die entstehenden Mi-



schungen (Farbe siehe allg. Teil) wurden 20 bis 30 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, worauf man genau ein Äquivalent des Elektrophils zugab.

**1-Nitro-2,3-diphenylpropan (7a):** 1.51 g (10.00 mmol) **4a** wurden nach der allg. Vorschrift bei  $-90^{\circ}\text{C}$  doppelt metalliert. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden 1.61 g (10.00 mmol) Benzylbromid zugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde noch 15 h gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden 2 ml Eisessig zugespritzt. Die kalte Lösung wurde in 50 ml Wasser gegossen und dreimal mit 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden einmal mit gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und viermal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt (Badtemp. ca.  $40^{\circ}\text{C}$ ). Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Ether/Pentan (1.5:1) als Laufmittel säulenchromatographiert. Man erhielt 1.8 g (75%) **7a**,  $n_D^{20} = 1.5671$ .

IR (Film): 3085, 3065, 3030, 2925, 2855, 1605, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1495, 1453, 1430, 1377 ( $\text{NO}_2$ ), 1200, 1072, 1028, 910, 761,  $696\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.72$  (quint,  $J = 7\text{ Hz}$ ; 1H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.90 (mc; 2H, benzyl.  $\text{CH}_2$ ), 4.48 (mc; 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.73–7.33 (m; 10H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 39.95 (t, benzyl. C), 45.95 (d, CH), 79.51 (t,  $\alpha\text{-C}$ ), 126.72, 127.56, 128.09, 128.53, 128.81, 129.06, 137.94, 139.28 (Aromaten-C).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (242.3) Ber. C 74.67 H 6.27 N 5.80 Gef. C 74.78 H 6.40 N 5.85

**2-(4-Methoxyphenyl)-1-nitropropan (7b):** 0.91 g (5.00 mmol) **4b** wurden bei  $-90^{\circ}\text{C}$  nach der allg. Vorschrift zweifach deprotoniert. Nach Zugabe von 0.71 g (5.00 mmol) Methyljodid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde in 4 h auf  $-30^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Zugabe von 1 ml Eisessig bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und Aufarbeitung mit Ether lieferte das Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel [Ether/Pentan (1:1) als Laufmittel] und anschließende zweimalige Kugelrohrdestillation gereinigt wurde; Ausb. 0.70 g (69%), Sdp.  $145^{\circ}\text{C}/0.3\text{ Torr}$ .

IR (Film): 3060, 3000, 2960, 2935, 2835, 1610, 1580, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1510, 1470–1420, 1380, 1300, 1250, 1177, 1120, 1030, 838, 770–710, 697,  $550\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.29$  (d,  $J = 6.6\text{ Hz}$ ; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.48 (mc; 1H,  $\beta\text{-CH}$ ), 3.75 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.33 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ ; 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.93 (mc; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (195.2) Ber. C 61.53 H 6.71 N 7.17 Gef. C 62.24 H 6.70 N 6.65

**2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-nitropentan (7c):** 1.04 g (5.00 mmol) **4c** wurden nach der allg. Vorschrift bei  $-78^{\circ}\text{C}$  metalliert. Nach Zugabe von 0.86 g (5.00 mmol) 1-Iodpropan wurde in 3 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Acidifizierung mit 1 ml Eisessig ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) und übliche Aufarbeitung mit Ether ergab ein Rohprodukt, das an einer Kieselgel-Säule chromatographiert wurde [Laufmittel Ether/Pentan (1:1)]. Das Eluat wurde zur weiteren Reinigung kugelrohrdestilliert (Sdp.  $160^{\circ}\text{C}/0.15\text{ Torr}$ ), worauf es kristallisierte, blaßgelbe Nadeln vom Schmp.  $70.0\text{--}71.5^{\circ}\text{C}$  (aus Ether/Pentan), Ausb. 0.70 g (56%).

IR (KI): 3010, 2965, 2880, 2840, 1595, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1510, 1468, 1423, 1381 ( $\text{NO}_2$ ), 1255, 1240, 1165, 1147, 1030, 813, 770,  $660\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ ; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.03–1.35 (m; 2H,  $\delta\text{-CH}_2$ ), 1.45–1.75 (m; 2H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 3.39 (mc; 1H,  $\beta\text{-CH}$ ), 3.7 (s, 6H, 2  $\text{OCH}_3$ ), 4.55 (d,  $J = 8.6\text{ Hz}$ ; 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.68–6.97 (m; 3H, Aromaten-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$  (253.3) Ber. C 61.64 H 7.56 N 5.53 Gef. C 61.78 H 7.56 N 5.53

**2-(4-Chlorphenyl)-1-nitrooctan (7d):** Nach der allg. Vorschrift wurden 0.93 g (5.00 mmol) **4d** bei  $-90^{\circ}\text{C}$  ins Dianion-Derivat **6d** verwandelt. Zugabe von 1.05 g (5.00 mmol) 1-Iodhexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , Aufwärmen in 3 h auf  $-30^{\circ}\text{C}$ , Protonierung mit 1 ml Eisessig bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , Aufarbeitung mit Ether und Destillation des Rohprodukts ergaben 1.0 g (76%) **7d** vom Sdp.  $130^{\circ}\text{C}/0.06\text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1.5106$ .

IR (Film): 3020, 2960–2900, 2850, 1565 (NO<sub>2</sub>), 1530, 1490, 1460, 1428, 1410, 1375, 1337, 1196, 1089, 1011, 826, 713, 545 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.87 (mc; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05–1.8 (m; 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 3.35 (mc; 1H, β-CH), 4.45 (d, J = 7 Hz; 2H, α-CH<sub>2</sub>), 7.22 (mc; 4H, Aromaten-H).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub> (269.8) Ber. C 62.37 H 7.42 N 5.19 Gef. C 61.83 H 7.34 N 5.51

2-(1-Naphthyl)-1-nitrohexan (**7e**): 0.5 g (2.5 mmol) **4e** wurden nach der allg. Vorschrift bei –78 °C zu **6e** umgesetzt. Bei –78 °C wurden 0.47 g (2.50 mmol) 1-Iodbutan zugegeben. Nach 3stdg. Rühren bei –30 °C wurde bei –78 °C mit 1 ml Eisessig versetzt und mit Ether aufgearbeitet. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:2) als Laufmittel und dreimalige Kugelhrohrdestillation lieferten 0.42 g (65%) **7e** vom Sdp. 170 °C/0.2 Torr.

IR (Film): 3040, 2960, 2925, 2860, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1510, 1465, 1430, 1378 (NO<sub>2</sub>), 950, 798, 778 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84 (t, J = 6 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05–1.55 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.7–2.05 (m; 2H, γ-CH<sub>2</sub>), 4.2–4.8 (m; 3H, β-CH und α-CH<sub>2</sub>), 7.3–8.2 (m; 7H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7 (q, CH<sub>3</sub>), 22.61, 29.04, 32.76 (3 t, CH<sub>2</sub>), 38.24 (d; β-C), 80.66 (t, α-C), 122.45, 123.64, 125.41, 125.88, 126.67, 128.06, 129.25, 131.84, 134.25, 135.67 (10 Aromaten-C).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (257.3) Ber. C 74.68 H 7.44 N 5.44 Gef. C 76.00 H 7.41 N 5.17

3-Nitro-1,2-diphenyl-1-propanol (**8a**, Diastereomerengemisch): 0.75 g (5.00 mmol) **4a** wurden bei –90 °C nach der allg. Vorschrift in **6a** übergeführt. Nach Zugabe (–78 °C) von 0.53 g (5.00 mmol) Benzaldehyd wurde 4 h bei –20 °C gerührt. Das nach Versetzen mit 3 ml Eisessig bei –90 °C und Aufarbeitung mit Ether erhaltene Rohprodukt wurde an 60 g Kieselgel mit Ether/Pentan (2:1) chromatographiert. Man eluierte 1.05 g (80%) **8a** vom Schmp. 72–77 °C (nach einer Umkristallisation aus CCl<sub>4</sub>/Pentan).

IR (KI): 3550–3300 (OH), 3090, 3065, 3035, 2930, 2880, 1560 (NO<sub>2</sub>), 1494, 1455, 1381 (NO<sub>2</sub>), 1202, 1063, 1020, 922, 767, 703, 669, 630, 580, 544 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.28 (br. s; 1H, OH), 3.4–3.8 (m; 1H, β-CH), 4.35–4.85 (m; 3H, α-CH<sub>2</sub> und CHOH), 6.7–7.25 (m; 10H, Aromaten-H).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (257.3) Ber. C 70.02 H 5.88 N 5.44 Gef. C 70.53 H 5.82 N 5.58

1-(4-Chlorphenyl)-3-nitro-2-phenyl-1-propanol (**8b**, Diastereomerengemisch): 1.51 g (10.00 mmol) **4a** wurden mit 14 ml (20 mmol) n-Butyllithiumlösung bei –90 °C metalliert. 1.41 g (10.00 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd, gelöst in 7 ml THF, wurden bei –78 °C zugegeben. Nach Aufwärmen auf –30 °C in 3 h und <sup>1</sup>/<sub>2</sub>stdg. Rühren bei dieser Temp. wurde bei –78 °C mit 2 ml Eisessig versetzt. Aufarbeitung mit Ether und Chromatographie des Rohproduktes an 100 g Kieselgel mit Ether/Pentan (1.5:1) lieferte 2.3 g (78%) eines Diastereomerengemisches von öligem **8b**, das nach längerer Zeit kristallisierte, Schmp. 79–92 °C (aus CCl<sub>4</sub>/Pentan).

IR (Film): 3600–3300 (OH), 3100, 3080, 3045, 2970, 2940, 2890, 1560 (NO<sub>2</sub>), 1500, 1387, 1214, 1100, 1023, 843, 800, 761, 710 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.0 (br. s; 1H, OH), 3.6–4.0 (m; 1H, β-CH), 4.5–5.1 (m; 3H, α-CH<sub>2</sub> und CHOH), 6.9–7.5 (m; 9H, Aromaten-H).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub> (291.7) Ber. C 61.76 H 4.83 N 4.80 Gef. C 61.64 H 4.61 N 4.75

2-Methyl-4-nitro-3-phenyl-2-butanol (**8c**): Nach der allg. Vorschrift wurden 1.51 g (10.00 mmol) **4a** mit 14 ml (20 mmol) n-Butyllithiumlösung bei –78 °C umgesetzt. 0.58 g (10.00 mmol) Aceton wurden zugegeben und noch 5 h gerührt. Zugabe von 3 ml Eisessig, Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1.5:1) als Laufmittel und Destillation bei 140 °C/0.6 Torr ergaben 1.34 g (64%) **8c**, Schmp. 46–47 °C.

IR (Film): 3600–3350 (OH), 3060, 3030, 2975, 2930, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1493, 1452, 1436, 1378 (NO<sub>2</sub>), 1200, 1150, 952, 893, 748, 703 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.05 und 1.19 (2s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.08 (br. s; 1H, OH), 3.53 (X-Teil eines ABX-Systems; 1H, β-CH), 4.95 (AB-Teil eines ABX-Systems;

2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.33 (s; 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.87, 29.20 (2 q; 2 CH<sub>3</sub>), 54.79 (d;  $\beta$ -C), 72.04 (s; COH), 76.93 (t,  $\alpha$ -C), 127.73, 128.46, 129.04, 137.30 (Aromaten-C).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (209.2) Ber. C 63.19 H 7.23 N 6.70 Gef. C 63.08 H 7.32 N 6.67

1-(2-Nitro-1-phenylethyl)-1-cyclopentanol (**8d**): 0.75 g (5.00 mmol) **4a** wurden analog der allg. Vorschrift bei  $-90^{\circ}\text{C}$  doppelt deprotoniert. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erfolgte die Zugabe von 0.42 g (5.00 mmol) Cyclopentanon. Nach Aufwärmen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  wurde 3 h bei dieser Temp. gerührt. Zugabe von 3 ml Eisessig bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und Aufarbeitung mit Ether lieferte ein orangegelbes Öl, das an 40 g Kieselgel mit Ether/Pentan (2:1) chromatographiert wurde. Es wurden 0.8 g (69%) **8d** eluiert.  $n_D^{20} = 1.5449$ .

IR (Film): 3600–3400 (OH), 3060, 3030, 2960, 2875, 1563 (NO<sub>2</sub>), 1498, 1456, 1440, 1382 (NO<sub>2</sub>), 1200, 1090, 1030, 1010, 753, 707 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.2–2.0 (m; 9H, 4 Cyclopentyl-CH<sub>2</sub> und OH), 3.4 (t,  $J$  = 7 Hz; 1H,  $\beta$ -CH), 4.81 (d,  $J$  = 7 Hz; 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.12 (m; 5H, Aromaten-H).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (235.3) Ber. C 66.49 H 7.26 N 5.93 Gef. C 66.46 H 7.09 N 6.09

2-(4-Methoxyphenyl)-1-[3,4-(methylenedioxy)phenyl]-3-nitro-1-propanol (**8e**, Diastereomerenmischung): Eine aus 0.54 g (3.00 mmol) **4b** und 6.0 mmol n-Butyllithium bei  $-78^{\circ}\text{C}$  hergestellte Lösung von **6b** wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 0.45 g (3.00 mmol) Piperonal, gelöst in 5 ml THF, versetzt. Man ließ in 4 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Nach Zuspitzen von 1 ml Eisessig bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und Aufarbeiten mit Ether wurde das Rohprodukt aus CCl<sub>4</sub>/Pentan umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 132–137 $^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 0.9 g (90%).

IR (KI): 3600–3200 (OH), 3005, 2960, 1605, 1540 (NO<sub>2</sub>), 1482, 1430, 1373 (NO<sub>2</sub>), 1240, 1173, 1093, 1028, 927, 838, 818, 790, 640 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.98 (br. s; 1H, OH), 3.80 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.65–4.0 (m; 1H,  $\beta$ -CH), 4.6–5.0 (m; 3H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> und CHOH), 5.98 (s; 2H, OCH<sub>2</sub>O), 6.67–7.25 (m; 7H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 50.93 (d;  $\beta$ -C), 55.14 (q; OCH<sub>3</sub>), 74.99 (d; COH), 77.32 (t;  $\alpha$ -C), 101.05 (t; OCO), 106.53, 107.94, 114.08, 119.86, 127.08, 128.59, 129.03, 129.64, 134.39 (Aromaten-C).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub> (331.3) Ber. C 61.63 H 5.10 N 4.20 Gef. C 61.46 H 5.10 N 4.25

2-(4-Chlorphenyl)-1-nitro-3-pentanol (**8f**, Diastereomerenmischung): Bei  $-90^{\circ}\text{C}$  wurden 0.93 g (5.00 mmol) **4d** nach der allg. Vorschrift doppelt deprotoniert. Nach Zufügen von 0.29 g (5.00 mmol) Propionaldehyd bei  $-90^{\circ}\text{C}$  wurde 3 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gerührt. Bei  $-90^{\circ}\text{C}$  wurde mit 3 ml Eisessig versetzt und mit Ether aufgearbeitet. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (2:1) und Destillation ergaben 0.95 g (75%) **8f** vom Sdp. 160 $^{\circ}\text{C}/0.25$  Torr,  $n_D^{20} = 1.5390$ .

IR (Film): 3600–3400 (OH), 3025, 2965, 2935, 2875, 1990, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1490, 1455, 1410, 1375 (NO<sub>2</sub>), 1190, 1110, 1090, 1013, 967, 823, 792, 723, 692, 628, 617 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.0–1.4 (m; 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.2 (br. s; 1H, OH), 3.1–3.9 (m; 2H, CHOH und  $\beta$ -CH), 4.4–5.0 (m; 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.18 (mc; 4H, Aromaten-H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub> (243.7) Ber. C 54.21 H 5.79 N 5.75 Gef. C 54.42 H 5.91 N 5.45

2-(4-Chlorphenyl)-3-nitro-1,1-diphenyl-1-propanol (**8g**): Nach der allg. Vorschrift wurden 0.93 g (5.00 mmol) **4d** doppelt metalliert. 0.91 g (5.00 mmol) Benzophenon, gelöst in 5 ml THF, wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  langsam zugegeben. Nach 3 h Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  3 ml Eisessig zugespritzt und mit Ether aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan erhielt man 1.2 g (65%) **8g** vom Schmp. 161–162.5 $^{\circ}\text{C}$ .

IR (KI): 3500 (OH), 3080, 3050, 3025, 2900, 1540 (NO<sub>2</sub>), 1490, 1448, 1380, 1325, 1195, 1107, 1090, 1067, 1051, 1031, 1019, 998, 840, 789, 750, 700 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 2.5 (s; 1H, OH), 4.6–4.8 (m; 3H,  $\beta$ -CH und  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.0–7.7 (m; 14H, Aromaten-H).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>3</sub> (367.8) Ber. C 68.57 H 4.97 N 3.81 Gef. C 68.49 H 4.74 N 3.88

*1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(1-naphthyl)-3-nitro-1-propanol (8h, Diastereomerenmischung)*: 0.51 g (2.50 mmol) **4e** wurden mit 3.5 ml (5.00 mmol) *n*-Butyllithiumlösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu **6e** umgesetzt. Die tiefviolette Lösung wurde nach 30 min mit 0.42 g (5.00 mmol) Veratrumaldehyd, gelöst in 5 ml THF, versetzt. Nach 2 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 0.5 ml Eisessig versetzt und mit Ether aufgearbeitet. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert, Schmp.  $149-150^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 0.72 g (77%).

IR (KI): 3590 (OH), 3040–3010, 3005, 2965, 2940, 2840, 1592, 1545 ( $\text{NO}_2$ ), 1510, 1461, 1415, 1378 ( $\text{NO}_2$ ), 1270, 1232, 1137, 1059, 1022, 867, 813, 781, 775, 756,  $642\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.40$  (br. s; 1 H, OH), 3.64 und 3.72 (2 s; 6 H, 2  $\text{OCH}_3$ ), 4.7–5.15 (m; 4 H,  $\beta\text{-CH}$ ,  $\alpha\text{-CH}_2$  und  $\text{CHOH}$ ), 6.60–6.93 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.3–8.2 (m; 7 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  (367.4) Ber. C 68.65 H 5.76 N 3.81 Gef. C 68.74 H 5.69 N 3.85

*2-Methyl-4-nitro-3-phenyl-2-buten (9) und 2-Methyl-4-nitro-3-phenyl-1-buten (10) aus 8c*: Zu einer Lösung von 0.21 g (1.00 mmol) **8c** in 5 ml Benzol/3.2 ml Pyridin wurde unter Eiskühlung langsam die Lösung von 0.11 g Thionylchlorid in 3 ml Benzol getropft, wobei sich ein Niederschlag von Pyridiniumchlorid bildete. Nach 35 min bei  $0^{\circ}\text{C}$  wurde auf Eiswasser gegossen und zweimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) chromatographiert. Man erhielt 0.14 g (84%) eines 1:2-Gemisches aus **9** und **10**, das im Kugelrohr destilliert wurde, Sdp.  $105^{\circ}\text{C}/0.4\text{ Torr}$ .

IR (Film): 3080, 3060, 3030, 2980, 2920, 1648 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1600, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1491, 1452, 1440, 1432, 1376 ( $\text{NO}_2$ ), 1308, 1202, 1113, 1021, 900, 753, 702,  $625\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{HNMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.63$  (s;  $\text{CH}_3$  **10**), 1.68 und 1.90 (2 s; 2  $\text{CH}_3$  **9**), 4.0–4.25 (m;  $\beta\text{-CH}$  **10**), 4.45–4.9 (m;  $\alpha\text{-CH}_2$  **10**), 4.95 (mc;  $=\text{CH}_2$  **10**), 5.20 (br. s;  $\alpha\text{-CH}_2$  **9**), 7.0–7.4 (m; Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (191.1) Ber. C 69.13 H 6.86 N 7.33 Gef. C 68.30 H 6.85 N 7.17

*2-(4-Chlorphenyl)-3-nitro-1,1-diphenyl-1-propen (11) aus 8g*: Analog der vorstehenden Vorschrift wurden 0.37 g (1.00 mmol) **8g** mit Thionylchlorid/Pyridin umgesetzt. Es wurden 0.35 g Rohprodukt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.6-5.05$  (m; 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.8–7.7 (m; 14 H, Aromaten-H).

*2-(4-Chlorphenyl)-1-methoxy-3-nitro-1,1-diphenylpropan (12)*: Das Rohprodukt **11** wurde mit 15 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen bildeten sich 0.35 g (91%) Kristalle von **12**, Schmp.  $57-58^{\circ}\text{C}$ .

IR (KI): 3080, 3025, 2930, 2820, 1545 ( $\text{NO}_2$ ), 1490, 1440, 1370 ( $\text{NO}_2$ ), 1190, 1178, 1087, 1065, 1010, 832, 765, 743, 703, 680,  $641\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.85$  (s; 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.4–5.32 (m; 3 H,  $\beta\text{-CH}$  und  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.6–7.2 (m; 4 H, Aromaten-H), 7.4 (s; 10 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$  (383.9) Ber. C 68.83 H 5.25 N 3.65 Gef. C 68.98 H 5.07 N 3.54

*3-(2-Nitro-1-phenylethyl)-1-cyclopentanon (13a, Diastereomerenmischung)*: 1.51 g (10.00 mmol) **4a** wurden bei  $-90^{\circ}\text{C}$  nach der allg. Vorschrift mit 14 ml (20 mmol) *n*-Butyllithiumlösung versetzt (Metallierungszeit 30 min). Nach Zugabe von 0.82 g (10.00 mmol) 2-Cyclopenten-1-on wurde 6 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei sich ein dichter Niederschlag bildete, der sich aber nach Zugabe von 3 ml Eisessig bei  $-90^{\circ}\text{C}$  wieder löste. Nach Aufarbeitung mit Ether wurde an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ /Aceton (9:1) chromatographiert. Man eluierte 1.22 g (62%) **13a**, Schmp.  $85-105^{\circ}\text{C}$  (aus Ether/ $\text{CHCl}_3$ ).

IR (KI): 3040, 2985, 2960, 2925, 1742 (CO), 1553 ( $\text{NO}_2$ ), 1496, 1455, 1440, 1382, 1198, 1163, 1080, 766, 705, 698, 623,  $530\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23-2.79$  (m; 7 H, 3  $\text{CH}_2$  und CH cyclopentyl), 3.18–3.63 (m; 1 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 4.56–4.95 (m; 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.29 (br. s; 5 H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.80, 27.91, 38.11, 38.46, 40.04, 40.15, 43.25, 49.47, 49.78$  (aliph. C),

78.79 und 79.37 (2 t,  $\alpha$ -C), 127.46, 127.64, 128.75, 137.65, 138.13 (Aromaten-C), 215.98 und 216.28 (2s, CO).

$C_{13}H_{17}NO_3$  (235.3) Ber. C 66.95 H 6.44 N 6.01 Gef. C 66.78 H 6.47 N 6.08

*3-(2-Nitro-1-phenylethyl)-1-cyclohexanon (13b)*, Diastereomerengemisch): Nach der allg. Vorschrift wurden 1.51 g (10.00 mmol) **4a** 5 min bei  $-90^\circ\text{C}$  und 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten Butyllithium umgesetzt. Bei  $-90^\circ\text{C}$  gab man 0.97 g (10.00 mmol) 2-Cyclohexen-1-on zu und führte anschließend 6 h bei  $-78^\circ\text{C}$ . Nach Versetzen mit 3 ml Eisessig wurde mit Ether aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Ether/ $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert, Schmp.  $126^\circ\text{C}$ , Ausb. 1.20 g (49%).

IR (KI): 3030, 2960, 2920, 2865, 1710 (CO), 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1445, 1383, 1350, 1287, 1240, 1205, 1105, 912, 760, 703, 661, 550,  $522\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1-2.6$  (m; 9H, 4  $\text{CH}_2$  und CH cyclohexyl), 3.2–3.6 (m; 1H,  $\beta$ -CH), 4.4–4.9 (m; 2H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 7.0–7.5 (m; 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.70, 28.37, 29.36, 41.00, 41.56, 45.17, 46.06, 49.37$  (aliph. C), 78.23 und 78.34 (2 t,  $\alpha$ -C), 127.92, 128.22, 128.89, 137.44 (Aromaten-C), 209.39 (s; CO).

$C_{14}H_{17}NO_3$  (249.3) Ber. C 67.99 H 6.93 N 5.66 Gef. C 67.59 H 6.84 N 5.55

*3-(2-Nitro-1-phenylethyl)-1-cycloheptanon (13c)*: 1.51 g (10.00 mmol) **4a** wurden mit 14 ml (20 mmol) n-Butyllithium bei  $-90^\circ\text{C}$  metalliert. Es wurde 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, dann 1.1 g (10.0 mmol) 2-Cyclohepten-1-on zugefügt. Nach 6 h bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde bei  $-90^\circ\text{C}$  mit 3 ml Eisessig protoniert und mit Ether aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde an 130 g Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ /Aceton (9:1) chromatographiert. 1.67 g (64%) **13c** wurden eluiert und zur weiteren Reinigung destilliert, Sdp.  $180^\circ\text{C}/0.02\text{ Torr}$ ,  $n_D^{22} = 1.5294$ .

IR (Film): 3020, 2960–2840, 1695 (CO), 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1492, 1440, 1375, 1255, 1197, 908, 728, 697, 643,  $515\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05-2.7$  (m; 11H, 5  $\text{CH}_2$  und CH cycloheptyl), 3.24–3.63 (m; 1H,  $\beta$ -CH), 4.5–4.95 (m; 2H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 7.11–7.53 (m; 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.90, 24.18, 27.82, 28.12, 33.26, 34.53, 38.40, 38.99, 43.52, 46.75, 47.49, 48.95, 49.55$  (aliph. C), 78.23 (t,  $\alpha$ -C), 127.80, 128.24, 128.79, 137.57 (Aromaten-C), 212.34 (s; CO).

Eine korrekte Elementaranalyse konnte, vermutlich wegen geringer Zersetzung infolge des hohen Siedepunktes, nicht erhalten werden.

*5-Nitro-3,4-diphenylpentanal (14a)* und *5-Nitro-1,4-diphenyl-1-penten-3-ol (8i)* aus **6a** und Zimtaldehyd: 1.51 g (10.00 mmol) **4a** wurden nach der allg. Vorschrift doppelt metalliert. 1.3 g (10.0 mmol) Zimtaldehyd wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  zugesetzt und noch 6 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Zersetzung des Ansatzes mit 3 ml Eisessig bei  $-90^\circ\text{C}$  wurde mit Ether aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde mit wenig Ether versetzt, worauf sich im Kühlschrank 0.40 g (14%) **14a** vom Schmp.  $205-208^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ ) abschieden.

IR (KI): 3060, 3025, 2930, 2835, 2730, 1728 (CO), 1547 ( $\text{NO}_2$ ), 1491, 1450, 1380, 1360, 1280, 1200, 1180, 1075, 786,  $595\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.25-2.85$  (m; 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.33–3.9 (m; 2H,  $\text{CHCH}_2\text{CO}$  und  $\beta$ -CH), 4.05–6.60 (m; 2H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 7.3 (mc; 10H, Aromaten-H), 9.4 (mc; 1H, CHO). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 43.58$  (t, CCO), 48.59, 49.92 (2 d; benzyl. C), 79.45 (t;  $\alpha$ -C), 127.85, 128.01, 128.11, 128.43, 129.08, 129.34, 129.47, 136.11 (Aromaten-C), 199.59 (s; CO).

$C_{17}H_{17}NO_3$  (283.4) Ber. C 72.07 H 6.05 N 4.94 Gef. C 70.02 H 5.79 N 4.94

Der Eindampfrückstand der Mutterlauge wurde an Kieselgel mit Ether/Pentan (7:3) chromatographiert, wobei 1.50 g (53%) **8i** als nicht destillierbares Öl erhalten wurden.

IR (Film): 3550–3300 (OH), 3060, 3025, 2920, 1670, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1493, 1450, 1378 ( $\text{NO}_2$ ), 1120, 968, 788, 749,  $698\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.0$  (br. s; 1H, OH), 3.48–3.84 (m; 1H,  $\beta$ -CH), 4.23–5.04 (m; 3H, CHOH und  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 5.76–6.72 (m; 2 olefin. H), 7.02–7.47 (m; 10H, Aromaten-H).

**5-Nitro-1,3,4-triphenyl-1-pentanon (14b):** Nach der allg. Vorschrift wurden 1.51 g (10.00 mmol) **4a** mit 14 ml (20 mmol) n-Butyllithiumlösung umgesetzt. Nach Zugabe von 2.08 g (10.00 mmol) Benzylidenacetophenon, gelöst in 10 ml THF, bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde 6 h bei dieser Temp. gerührt, dann mit 3 ml Eisessig versetzt und mit Ether aufgearbeitet. **14b** fiel aus der Etherphase aus und wurde aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert, Schmp.  $210^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 1.68 g (47%).

IR (KI): 3080, 3060, 3020, 2925, 1676 (CO), 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1491, 1445, 1372, 1281, 1231, 1182, 1073, 972, 912, 778, 760, 745, 699, 688,  $562\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.73 - 5.13$  (m; 6H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $\text{CHCH}_2\text{CO}$ ,  $\beta\text{-CH}$  und  $\alpha\text{-CH}_2$ ),  $7.23 - 7.77$  (m; 15H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 43.53, 44.49, 49.93$  (aliph. C), 79.85 (t,  $\alpha\text{-C}$ ), 127.52, 127.81, 127.96, 128.08, 128.31, 129.12, 132.88, 137.90, 140.98 (Aromaten-C), 197.51 (s; CO).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (359.4) Ber. C 76.86 H 5.89 N 3.90 Gef. C 75.90 H 5.68 N 3.96

**1,4-Dinitro-2,3-diphenylbutan (15a):** 0.75 g (5.00 mmol) **4a** wurden nach der allg. Vorschrift zweifach deprotoniert. Eine Lösung von 0.75 g (5.00 mmol)  $\omega$ -Nitrostyrol in 15 ml THF wurde im Verlauf von 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Nach 5 h bei dieser Temp. wurden 2 ml Eisessig zugespritzt und mit Ether aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus viel Chloroform umkristallisiert: 1.26 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp.  $233 - 235^{\circ}\text{C}$  (Zers.) [Lit.<sup>29)</sup> Schmp.  $235 - 240^{\circ}\text{C}$  (Zers.)].

IR (KI): 3085, 3030, 2950, 2910, 1545 ( $\text{NO}_2$ ), 1495, 1455, 1440, 1378 ( $\text{NO}_2$ ), 1358, 1333, 1306, 1288, 1204, 1189, 1080, 972, 915, 790, 767, 742, 704, 626, 580,  $521\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  wurde wegen zu geringer Löslichkeit nicht gemessen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.56 H 5.13 N 9.16

**2-[3,4-(Methylenedioxy)phenyl]-1,4-dinitro-3-phenylbutan (15b):** Nach der allg. Vorschrift wurden 0.75 g (5.00 mmol) **4a** metalliert. 0.96 g (5.00 mmol) 3,4-Methylenedioxy- $\omega$ -nitrostyrol, gelöst in 15 ml THF, wurden innerhalb 1 h bei  $-90^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Die Lösung wurde in 4 h auf Raumtemp. aufgewärmt, dann bei  $-90^{\circ}\text{C}$  mit 3 ml Eisessig versetzt und mit Ether aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Man erhielt 1.1 g (65%) **15b** als Monohydrat, Schmp.  $224 - 226^{\circ}\text{C}$  (ab  $205^{\circ}\text{C}$  Zers.).

IR (KI): 3600 – 3400 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 3020, 2915, 1610, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1501, 1490, 1443, 1379 ( $\text{NO}_2$ ), 1251, 1189, 1105, 1041, 932, 908, 866, 828, 703,  $650\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $3.4 - 5.1$  (m; 6H,  $\beta\text{-CH}$  und  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.03 (s; 2H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ),  $6.8 - 7.6$  (m; 8H, Aromaten-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (362.4) Ber. C 56.36 H 7.73 Gef. C 56.21 H 7.74

**Umsetzung von 4a mit Benzoylchlorid:** 0.75 g (5.0 mmol) **4a** wurden nach der allg. Vorschrift in eine Lösung von **6a** in THF übergeführt. Auf Zugabe von 0.7 g (5.0 mmol) Benzoylchlorid entfärbte sich die Lösung, gleichzeitig entstand ein Niederschlag. Nach 4 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 2 ml Eisessig versetzt. Die Mischung wurde in Wasser/Ether gegossen und filtriert. Der Filterrückstand wurde im Exsiccator zu einem farblosen Pulver getrocknet, das in keinem Lösungsmittel löslich war, Ausb. 0.6 g.

**Umsetzung von 4a mit Chlortrimethylsilan:** Nach der allg. Vorschrift wurden 0.48 g (3.00 mmol) **4a** doppelt metalliert. Die Anionenlösung wurde mit einem Siphon zu 1 g (9 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml THF gedrückt. Es trat sofort Aufhellung, begleitet von Niederschlagsbildung ein. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurden die Lösungsmittel mit einer Ölpumpe entfernt. Aus dem Rückstand konnte mit Pentan/Ether (2:1) kein monomeres Material extrahiert werden.

## Literatur

- <sup>1)</sup> Aus der Dissertation von R. Henning, Univ. Gießen 1978, und der Staatsexamenszulassungsarbeit von J. Gonnermann, Univ. Gießen 1977.
- <sup>2)</sup> Vorläufige Mitteil.: R. Henning, F. Lehr und D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2213 (1976); D. Seebach, R. Henning, F. Lehr und J. Gonnermann, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1161.
- <sup>3)</sup> K.-H. Geiß, D. Seebach und B. Seuring, *Chem. Ber.* **110**, 1833 (1977), und dort zit. Lit.
- <sup>4)</sup> M. M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, S. 319, Dekker, New York 1973.
- <sup>5)</sup> F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, S. 174 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- <sup>6)</sup> Vgl. die elektrochemische [A. Darchen und C. Moinet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 487] und Aluminiumamalgam-Reduktion [C. Shin, H. Narukawa, M. Yamaura und J. Yoshimura, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2147] von Nitroverbindungen zu Nitrosohydraten.
- <sup>7)</sup> Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. X/1, S. 427–429, und dort zit. Lit., Thieme, Stuttgart 1971.
- <sup>8)</sup> R. O. Hutchins, D. Rotstein, N. Natale, J. Fanelli und D. Dimmel, *J. Org. Chem.* **41**, 3328 (1976).
- <sup>9)</sup> G. B. Bachman und R. J. Maleski, *J. Org. Chem.* **37**, 2810 (1972).
- <sup>10)</sup> D. Seebach und F. Lehr, *Angew. Chem.* **88**, 540 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 505 (1976), und unveröffentlichte Versuche von F. Lehr, ETH Zürich 1977/78.
- <sup>11)</sup> A. K. Hoffmann, A. M. Feldman und E. Gelblum, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 646 (1964); S. Wawzonek und J. V. Kempf, *J. Org. Chem.* **38**, 2763 (1973).
- <sup>12)</sup> D. Seebach, H. F. Leitz und V. Ehrig, *Chem. Ber.* **108**, 1924 (1975).
- <sup>13)</sup> Weder bei der Säulen- noch bei Dünnschichtchromatographie (beide Kieselgel) konnte eine Auftrennung der Isomeren beobachtet werden. Bei **8a** führte auch mehrfaches Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub>/Pentan nicht zu einer Anreicherung eines der Diastereomeren.
- <sup>14)</sup> Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. V/1 b, S. 70, Thieme, Stuttgart 1972.
- <sup>15)</sup> Die alkylierten  $\beta$ -Arylnitroalkane **7** lassen sich nicht nochmals doppelt  $\alpha,\beta$ -deprotonieren, was wir mit **7b** und **7c** versucht haben.
- <sup>16)</sup> E. M. Kaiser, J. D. Petty und P. L. A. Knutson, *Synthesis* **1977**, 509, und dort zit. Lit.
- <sup>17)</sup> H.-O. Kalinowski und R. Henning, unveröffentlichte Versuche, Univ. Gießen 1977; Meßfrequenz 38.8 MHz, Feldstärke 21 kG, äußerer Standard 0.1 M LiBr in CD<sub>3</sub>OD, Li-shift von **6a** – 20 Hz, Basisbreite der Linie 200 Hz.
- <sup>18)</sup> I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, J. Wiley and Sons, London 1976.
- <sup>19)</sup> H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, S. 734–765, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park 1972.
- <sup>20)</sup> D. Seebach, V. Ehrig, H. F. Leitz und R. Henning, *Chem. Ber.* **108**, 1946 (1975).
- <sup>21)</sup> D. Seebach, R. Henning und F. Lehr, *Angew. Chem.* **90**, 479 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 458 (1978): R = CH<sub>2</sub>=CH–.
- <sup>22)</sup> Y. Nagao, K. Kaneko und E. Fujita, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1215.
- <sup>23)</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.
- <sup>24)</sup> J. A. Zapp jr., *Science* **190**, 422 (1975).
- <sup>25)</sup> W. G. Kofron und L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).
- <sup>26)</sup> W. Borsche und F. Sinn, *Liebigs Ann. Chem.* **553**, 260 (1942).
- <sup>27)</sup> A. J. Birch und K. A. M. Walker, *Aust. J. Chem.* **24**, 513 (1971).
- <sup>28)</sup> Für die Arbeitstechnik bei Metallierungen siehe D. Seebach und K.-H. Geiß, *Organolithium Compounds in Organic Synthesis, Recent Developments*, J. Organomet. Chem. Library, Bd. 1, S. 1 ff. (Herausgeber D. Seyferth), Elsevier, Amsterdam 1976.
- <sup>29)</sup> A. Sonn und A. Schellenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50**, 1513 (1917).