

## 230. Lithium- und Kupfer-Derivate von $\alpha, \alpha$ -doppeldeprotonierten Nitroalkanen. - Erzeugung, Eigenschaften und Umsetzungen mit Alkyl- und Allylhalogeniden<sup>1)</sup>2)

von Dieter Seebach und Friedrich Lehr

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

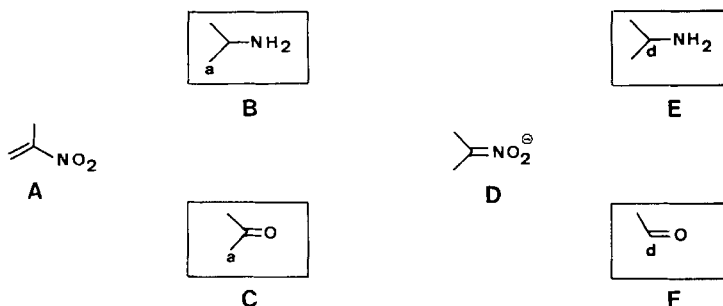
(22. VI. 79)

Lithium- and copper-derivatives of  $\alpha, \alpha$ -doubly deprotonated nitroalkanes. Generation, properties and reactions with alkyl- and allylhalides<sup>1)</sup>2)

### Summary

Primary nitroalkanes are deprotonated twice in the  $\alpha$ -position when treated with two mol-equiv. of butyllithium at  $-78^\circ$  to  $-100^\circ$  in THF containing HMPT to give dilithium derivatives **15** (the compound with  $R=C_2H_5$  is stable up to  $-30^\circ$ ). The acidity of the nitronate proton of **13** is estimated to be in the same range as that of diisopropylamine. The C-nucleophilicity of the novel reagents **15** is dramatically increased as compared with that of simple nitronates **5**: C, C-bond-forming reactions readily take place with alkylhalides ( $\rightarrow$  **22c-e, g, h, j-m**) and benzylbromide ( $\rightarrow$  **22b, f, i**); allylations are possible *via* nitroalkylcopper-lithium-derivatives ( $\rightarrow$  **27-29**).

Aliphatische Nitroverbindungen gewinnen in letzter Zeit immer mehr Bedeutung als Zwischenprodukte in der organischen Synthese [3]. Man benutzt sie zur C, C-Verknüpfung, und die Reaktionsprodukte können in «nitrofreie» Verbindungen umgewandelt werden. Dabei sind z. B. durch Reduktion Amine und durch *Nef*-



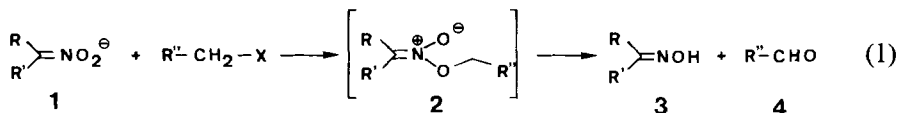
<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von F.L., ETH Zürich, 1979; Nr. 6356. Die Arbeiten wurden teilweise am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Giessen durchgeführt.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteilungen siehe [1] und [2].

Reaktion Carbonylverbindungen zugänglich [3]. Damit fungieren die Nitroaliphaten als Reagentien mit – gegenüber der natürlichen Reaktivität dieser Substanzklassen ( $a^1$  und  $d^2$ ) [4] – umgepolter  $d^1$ - und  $a^2$ -Reaktivität.

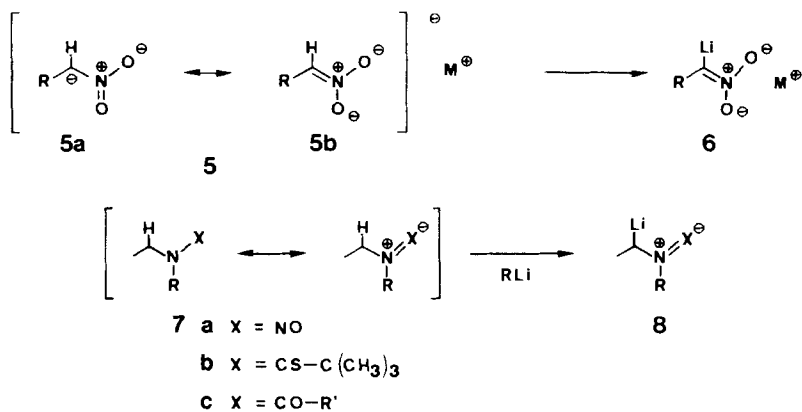
Nitroolefine **A**, die gute *Michael*-Acceptoren sind, lassen sich so als Aminoalkyl- $a^2$ - bzw. Carbonyl- $a^2$ -Reagentien einsetzen (siehe  $a^2$ -Synthone **B** und **C**). Nitronate **D**, die sich an Carbonylverbindungen (Nitroaldol- oder *Henry*-Reaktion) sowie an aktivierte Doppelbindungen (*Michael*-Addition) addieren, sind Aminoalkyl- $d^1$ - bzw. Carbonyl- $d^1$ -Reagentien (siehe  $d^1$ -Synthone **E** und **F**).

In Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen erweist sich die  $d^1$ -Reaktivität von Nitronaten **1** jedoch als sehr gering: Umsetzungen mit aliphatischen [5], allylischen [6] oder benzyllischen [7] Halogeniden liefern Nitronsäureester **2**, die im allgemeinen sofort zu Oximen **3** und Carbonylverbindungen **4** zerfallen (siehe Gl. 1). In gleicher



Weise reagieren Carbonsäurederivate mit Salzen von Nitroalkanen unter Acylierung am Sauerstoff des Nitronats [8].

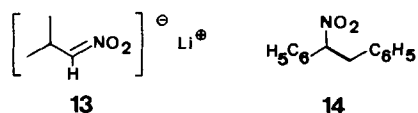
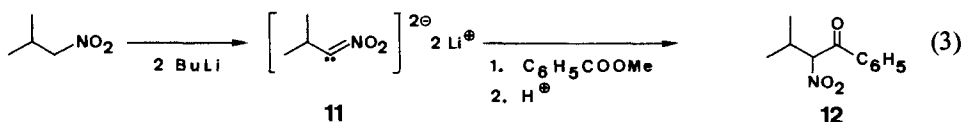
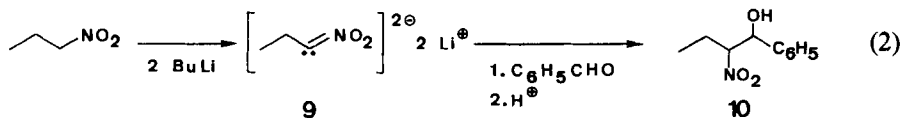
**1. Erzeugung und Nachweis von doppeldeprotonierten Nitroalkanen.** – Um die  $d^1$ -Reaktivität des Nitronates **5** zu erhöhen, haben wir versucht, das  $\alpha$ -Proton in **5** durch Lithium zu ersetzen ( $\rightarrow$  **6**). Dieser Weg schien aussichtsreich, da **5** fast ausschliesslich durch die Grenzformel **5b** [9] dargestellt wird [10], in der sich zwei negative Ladungen an den O-Atomen befinden, während das N-Atom eine positive Ladung trägt. In **5** liegen demnach ähnliche Verhältnisse vor wie beispielsweise in *N*-Nitrosaminen **7a** [11], Thiopivalamiden **7b** [12], oder sterisch gehinderten Amiden **7c** [13–18], in denen jeweils eine elektronenziehende Gruppe X das N-Atom positiviert, so dass ein benachbartes Proton acidifiziert ist und mit Organolithiumverbindungen eine Metallierung zu **8** möglich wird («dipolstabilisierte» Anionen [14]). Gegenüber den  $\alpha$ -Protonen in **7** sollte das verbleibende  $\alpha$ -Proton in **5**



zusätzlich acidifiziert sein, da es nicht an einem  $sp^3$ -, sondern an einem  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom gebunden ist [19].

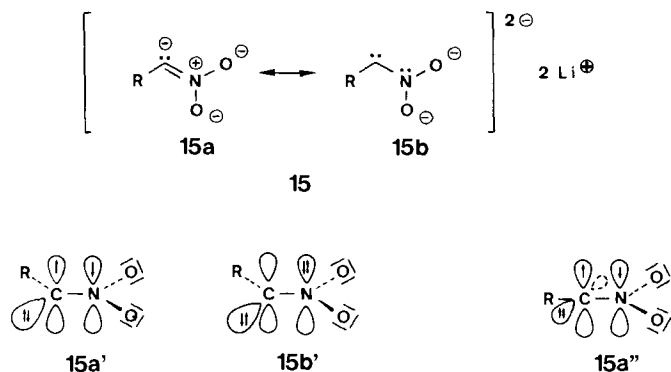
Zunächst wurde versucht, das aus 1-Nitrohexan und Lithiumalkoholat in Substanz hergestellte Lithiumnitronat **5** ( $R = C_5H_{11}$ ,  $M = Li$ ) in den für Metallierungsreaktionen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF) oder einem THF/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA)-Gemisch aufzulösen, was nicht gelang (siehe Diskussion in [20]). Daraufhin wurde Butyllithium auf die Suspensionen der Salze einwirken gelassen; es fand jedoch keine Zweitdeprotonierung statt, denn zugefügter Benzoesäuremethylester reagierte mit unverbrauchtem Butyllithium und das Nitroalkan wurde nach Protonierung vollständig zurückgehalten. Auch eine Suspension von Kalium-hexan-1-nitronat **5** ( $R = C_5H_{11}$ ,  $M = K$ ), in THF/HMPTA konnte nicht metalliert werden. Mit dem Ziel, Homogenität zu erreichen, wurde eine Lösung des Nitroalkans schliesslich direkt mit zwei Mol-Äquiv. Butyllithium versetzt: Tropfte man die Base bei *ca.*  $-90^\circ$  zu einem Gemisch aus 1-Nitrohexan, THF/HMPTA 5:1, so löste sich ausgefallenes HMPTA infolge der auftretenden Reaktionswärme auf und es entstand eine hellgelbe Lösung. Nach Protonierung mit Essigsäure, Extraktion des Gemisches mit Äther, mehrmaligem Auswaschen mit Wasser und Filtration an Kieselgel wurde das Nitroalkan in 73proz. Ausbeute zurückgewonnen. Durch die Verwendung tiefer Temperaturen ist es also einerseits gelungen, die Bildung eines Lithiumnitronat-Niederschlages zu verhindern, andererseits konnten – unter anderen Bedingungen beobachtete – Reaktionen unterdrückt werden, die unter Zerstörung der Nitrogruppe ablaufen: Metallorganische Verbindungen wie *Grignard*-Reagentien [21] [22] und Lithiumorganyle [23] gehen nämlich mit Nitroverbindungen im Temperaturbereich zwischen  $-78^\circ$  und Raumtemperatur entweder Elektronenübertragungsreaktionen ein oder greifen sie am N- oder O-Atom an, wobei die verschiedenartigsten Folgeprodukte entstehen.

Um zu untersuchen, ob sich unter obigen Metallierungsbedingungen ein Dianionderivat **6** gebildet hatte, wurde die Reaktionslösung nach der Einwirkung von zwei Mol-Äquiv. Butyllithium auf 1-Nitropropan mit Benzaldehyd versetzt,



wobei sofort Entfärbung eintrat. Nach der Aufarbeitung wurde Addukt **10** in 80proz. Ausbeute erhalten (siehe exper. Teil). Die Entstehung von **10** lässt sich hier nur über die Dilithiumverbindung **9** erklären, denn hätte keine zweifache Deprotonierung stattgefunden, so hätte das überschüssige Butyllithium mit Benzaldehyd zu 1-Phenyl-1-pentanol reagieren müssen. 1-Nitropropan liess sich auch durch Zugabe der Butyllithiumlösung bei  $-100^\circ$  und bei  $-78^\circ$  zu **9** doppelt deprotonieren, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäss um  $30^\circ$  bzw.  $23^\circ$  anstieg (Messung mit einem Platin-Temperatur-Sensor im Reaktionsgemisch). Auch war es möglich, die Base bei  $-78^\circ$  vorzulegen und 1-Nitropropan zuzufügen; der Temperaturanstieg betrug dann  $12^\circ$  (siehe *Tabelle 4* im experimentellen Teil; Nachweis der doppelten Metallierung jeweils durch Adduktbildung mit Benzaldehyd nach Gl. 2). Wurde 2-Methyl-1-nitropropan nacheinander mit zwei Mol-Äquiv. Butyllithium und mit Benzoessäuremethylester als Elektrophil umgesetzt, so entstand nach Hydrolyse das C-Acylierungsprodukt **12** laut  $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse zu 77% (s. Gl. 3). Auch hier ist die Produktbildung nur über ein Dianionderivat **11** mit gesteigerter C-Nucleophilie zu erklären. Stellte man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen mit einem Mol-Äquiv. Butyllithium das Monolithiumnitronat **13** her<sup>3)</sup>, so wurden nach Zugabe des gleichen Elektrophils nur die Ausgangsstoffe nachgewiesen. Auch aus Phenylnitromethan, zwei Mol-Äquiv. Butyllithium sowie Benzylbromid wurde das Benzylierungsprodukt **14** in 90proz. Ausbeute (spektroskopisch bestimmt) gewonnen; im parallel durchgeführten Kontrollexperiment mit einem Mol-Äquiv. Base entstanden Benzaldehyd und Benzaldoxim, die Folgeprodukte der O-Alkylierung (s. Gl. 1).

Diese Umsetzungen zeigen eindeutig, dass bei tiefen Temperaturen aus Nitroalkanen durch doppelte Deprotonierung Dilithiumderivate **15** mit enorm erhöhter d<sup>1</sup>-Reaktivität entstehen. Für den Dianionteil dieser neuartigen Carbanionide kann man die Grenzformeln **15a** und **15b** formulieren, wobei die Elektronen-anordnungen und Hybridisierungen **15a'** ( $\text{sp}^2$ -Vinylanion), **15a''** (sp, p-Anion) oder **15b'** ( $\text{sp}^2$ -Carben) denkbar wären. In Ermangelung weiterer Informationen aus physikalischen Messungen oder Berechnungen bevorzugen wir die Formulierung **15a'**.



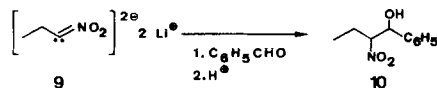
<sup>3)</sup> Die so *in situ* erzeugten Li-Nitronatlösungen müssen stark übersättigt sein (s.o., Lösungsversuche). Abscheidung von festen Nitronaten erfolgt erst nach mehr oder weniger langer Zeit.

**2. Chemische Eigenschaften von doppeldeprotonierten Nitroalkanen.** - Bei den Versuchen zur Charakterisierung der Dilithiumverbindungen **15** haben wir zunächst deren *thermische Beständigkeit* untersucht. Hierzu wurde eine bei  $-90^\circ$  hergestellte Lösung von **9** in THF/HMPT langsam aufwärmen gelassen, wobei zu bestimmten Zeiten Proben entnommen und mit Benzaldehyd nach Gl. 2 umgesetzt wurden (siehe *Tab. 1*). Bis zu einer Temperatur von  $-30^\circ$  wurden etwa die gleichen Mengen Reaktionsprodukt **10** festgestellt, woraus zu schliessen ist, dass **9** bis zu dieser Temperatur stabil ist. Um Informationen über Zerfallsprodukte zu erhalten, wurde das Dilithiumderivat von 1-Nitrooctan auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man laut Dünnschichtanalyse ein sehr komplexes Produktgemisch, das nicht aufgetrennt wurde. In der Reaktion mit Benzoessäuremethylester nach Gl. 3 erwies sich das Dianionderivat **9** nicht als extrem reaktiv, da man immer noch eine gewisse Erhöhung des Umsatzes beobachtete, wenn man die Reaktionstemperatur bis zur Zerfallstemperatur steigerte (siehe *Tab. 5* im exper. Teil).

Da die Handhabung von HMPTA besondere Vorsicht erfordert (potentielles Cancerogen [24]), wurde untersucht, welchen Einfluss das Cosolvens auf Metallierung und Umsetzung mit Elektrophilen ausübt. Für die in vier Parallelversuchen durchgeführte Addition von 1-Nitropropan an Benzaldehyd nach Gl. 2 wurde HMPTA in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Es zeigte sich, dass beim Übergang von *ca.* 20 auf 5 Vol.-% HMPTA in THF der Produktanteil von 87% auf 75%, beim Weglassen dieses Cosolvens aber auf 68% zurückging. Da gleichzeitig die Bildung von 1-Phenyl-1-pentanol, dem Addukt von Butyllithium an Benzaldehyd, zunahm, musste geschlossen werden, dass hier die Metallierung nicht mehr vollständig verlief. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer und Übergang zu etwas höheren Temperaturen konnte zwar das Ausmass der doppelten Deprotonierung etwas gesteigert werden, erreichte aber nicht so hohe Werte wie in Gegenwart des Cosolvens (siehe *Tab. 6* im exper. Teil). Bei der Alkylierung von 1-Nitropropan mit 1-Jodbutan ohne HMPTA sank die Ausbeute von 49% (10 ml HMPTA pro 100 ml THF) auf 16% (ohne HMPTA). Neben unvollständiger Metallierung verlief ohne Cosolvens wohl auch die Reaktion mit dem Alkylhalogenid viel langsamer, so dass schon ein Teil von **9** vor der Umsetzung zerfiel.

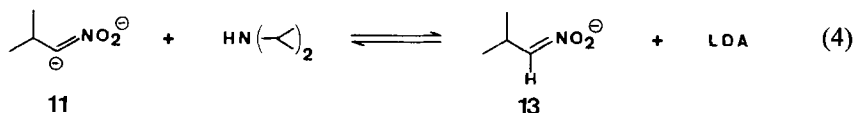
Während die  $pK_s$ -Werte für viele Nitroverbindungen in dipolar aprotischen Lösungsmitteln sowie in wässriger Lösung sehr genau bestimmt und eingehend

Tabelle 1. *Thermische Beständigkeit des Dianionderivates 9 in THF/HMPTA*



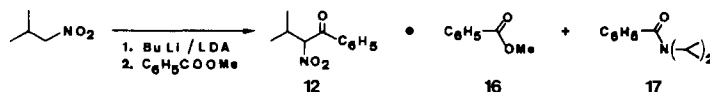
| Aufwärmdauer [Std.] | Maxim. Temp. [°] | Spektr. Ausb. [%] |
|---------------------|------------------|-------------------|
| 1,5                 | -78              | 58                |
| 2,5                 | -68              | 61                |
| 4                   | -50              | 61                |
| 5                   | -30              | 52                |
| 6                   | -10              | 13                |

diskutiert wurden [25], haben wir nun die Acidität des Nitronatprotons in **5**, welches bei der Zweitdeprotonierung entfernt wird, abgeschätzt. Dazu wurde einerseits eine Lösung der Dilithiumverbindung **11** in THF/HMPTA mit Diisopropylamin, andererseits eine Lösung des Lithiumnitronates **13** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) versetzt. Als Nachweis für noch vorhandenes bzw. gebildetes **11** diente die Reaktion mit Benzoessäuremethylester (Gl. 3, Umsetzung mit **11** erfolgt in guten Ausbeuten, es tritt keine Reaktion mit **13** ein). Wie aus *Tabelle 2* ersichtlich, wurde in beiden Fällen nahezu die gleiche Produktverteilung beobachtet. Zwischen den Reaktionspartnern **11**, Diisopropylamin, **13** und LDA bildet sich demnach das Gleichgewicht (4) aus, das in Versuch Nr. 1 der *Tabelle 2* von links und in Versuch Nr. 2 von rechts eingestellt wurde:



Über die genaue Lage dieses Gleichgewichts lässt sich jedoch keine Aussage machen, da es sowohl durch die Produktbildung ( $\rightarrow$  **12**) als auch durch die Amidbildung ( $\rightarrow$  **17**) gestört wurde. Die Tatsache aber, dass ein solches Gleichgewicht überhaupt nachgewiesen werden konnte, lässt den Schluss zu, dass die Acidität des Nitronates **13** in gleicher Grössenordnung liegt wie die von Diisopropylamin ( $\text{p}K_s$  in THF: 33)<sup>4</sup>). Dass sich unter den Reaktionsbedingungen Benzoessäurediisopropylamid **17** bilden konnte, wurde in einem Kontrollexperiment durch die Reaktion von LDA mit Benzoessäuremethylester bewiesen (siehe Beschreibung der Versuche).

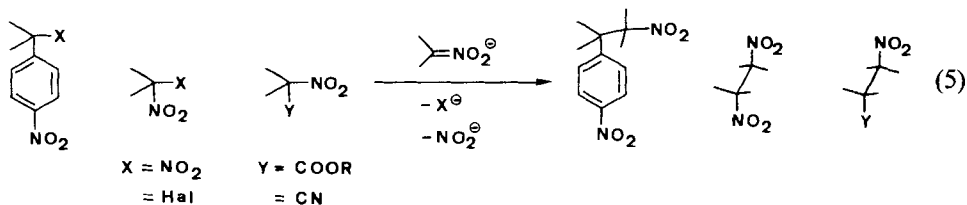
*Tabelle 2. Produktverteilung nach der Umsetzung der Gleichgewichtskomponenten 11, Diisopropylamin, 13 und LDA mit Benzoessäuremethylester und Vergleich mit dem Butyllithiumversuch (Nr. 3, s.a. Gl. 3)*



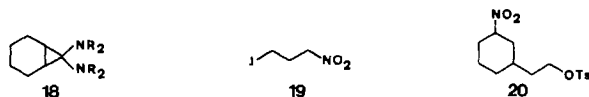
| Versuch | Reakt.-Bed.   | Produktverteilung |           |           |
|---------|---|-------------------|-----------|-----------|
|         |   | <b>12</b>         | <b>16</b> | <b>17</b> |
| 1       | 1) 2 BuLi<br>2) 1 HN( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub><br>3) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOMe<br>4) H <sup>+</sup> | 41%               | 31%       | 18%       |
| 2       | 1) 1 BuLi<br>2) 1 LDA<br>3) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOMe<br>4) H <sup>+</sup>  | 42%               | 37%       | 22%       |
| 3       | 1) 2 BuLi<br>2) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOMe<br>3) H <sup>+</sup>  | 80%               | 13%       | -         |

<sup>4</sup>) Privatmitteilung von Prof. Anderson (Univ. of Washington, Seattle, USA) an D.S.; für Triphenylmethan wird unter diesen Bedingungen ein  $\text{p}K_s$  von 31,7 angegeben.

3. Umsetzung von **15** mit Alkyl- und Allylhalogeniden sowie Cupratbildung aus **15**. - Wie die Arbeiten von Kornblum zeigen, laufen C-Alkylierungen von Nitronaten nur dann ab, wenn Radikalkettenmechanismen möglich sind, so z. B. bei den Reaktionen nach Gl. 5 mit *o*- und *p*-Nitrobenzylderivaten sowie mit  $\alpha$ -Hetero-nitroalkanen, wobei jeweils hochsubstituierte Äthane gebildet werden [26] [27].



Formal entsprechen zwar auch die Reaktionen von Nitroalkanen mit  $\beta$ -substituierten Estern [28] und Ketonen [29] oder mit Dimethylaminomethyl-Heterocyclen [29-31] Alkylierungsreaktionen, doch hier entstehen durch Eliminierung zunächst aktivierte Doppelbindungen, an die dann *Michael*-Additionen erfolgen. Auch die Umsetzung des Amins **18** mit Nitroalkanen in Anwesenheit von Methyljodid verläuft nach einem Eliminierungs-Additionsmechanismus [32].



Ausser bei der Reaktion des Natriumsalzes von 2-Nitropropan mit Tropyliumbromid [33] sowie bei den Pd-katalysierten Additionen von Nitroalkanen an 1,3-Butadien [34] und der Elektrolyse von Nitromethan mit Boralkanen [35] tritt C-Alkylierung nach unserem Wissen nur noch bei den Cyclisierungsreaktionen von **19** [36] und **20** [37] auf.

Wie *Tabelle 3* zeigt, liessen sich die verschiedensten primären Nitroalkane nach doppelter Deprotonierung in  $\alpha$ -Stellung zu **22** alkylieren und benzylieren. Um bei der Aufarbeitung solvolytische *Nef*-Reaktionen [38] zu vermeiden, wurde die Protonierung der primär gebildeten Nitronate **21** bei tiefen Temperaturen mit wasserfreier Essigsäure durchgeführt. Bis auf Nitromethan (*Tab. 3*,  $\rightarrow$  **22a**) war die Ausbeute bei den Umsetzungen von rein aliphatischen Nitroverbindungen mit Alkyljodiden sowie mit Benzylbromid mit *ca.* 50-60% akzeptabel (*Tab. 3*, **22b, c, d, f, g**), während sie bei der Verwendung eines weniger reaktiven Alkylbromids ( $\rightarrow$  **22e**) auf *ca.* 30% zurückging. Sehr gute Ergebnisse wurden im Falle von Phenylnitromethan und Nitro(phenylthio)methan erhalten (*Tab. 3*, **22h, i, j, k, l, m**, 70-80%). Das mag damit zusammenhängen, dass die Phenyl- und die Phenylthiogruppe eine zusätzlich acidifizierende Wirkung [25] [39] auf die  $\alpha$ -Stellung ausüben, und so die Deprotonierungen vollständig verlaufen. Ausserdem erscheint es möglich, dass die thermi-

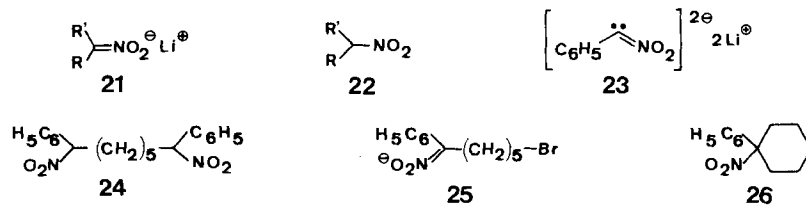


Tabelle 3. Alkylierungen über die doppelt deprotonierten Nitroalkan-Derivate **15** zu den Produkten **22**

| Alkylhalogenid (R'X)  |   | Alkylierungsprodukte <b>22</b>   |   |            |
|-----------------------|---|----------------------------------|---|------------|
|                       |   | R                                | R'  | Ausbeute % |
| 1-Jodhexan            | a | H                                | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                                | 35         |
| Benzylbromid          | b | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>                 | 53         |
| 1-Jodbutan            | c | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                 | 49         |
| 1-Jodhexan            | d | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                                | 51         |
| 1-Brom-3-phenylpropan | e | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | 31         |
| Benzylbromid          | f | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>                 | 60         |
| Jodäthan              | g | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                 | 50         |
| 1-Brompentan          | h | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                | 80         |
| Benzylbromid          | i | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>                 | 75         |
| Jodäthan              | j | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                 | 80         |
| 1,5-Dibrompentan      | k | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br                             | 40         |
| 1-Jodhexan            | l | S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                                | 75         |
| 1-Brompentan          | m | S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                | 70         |

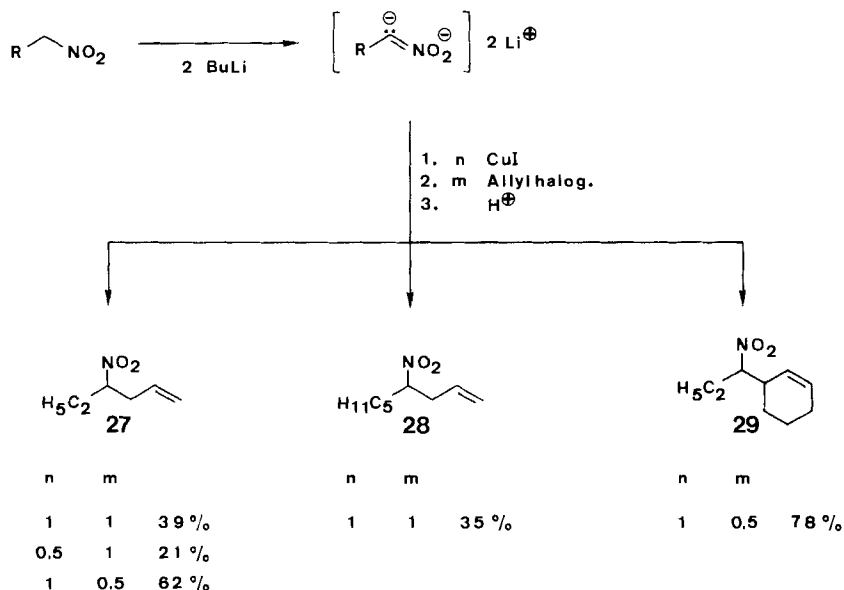
sche Beständigkeit der gebildeten Dianionen in diesen Fällen grösser ist, wodurch Reaktionen mit Amylbromid auch bei höherer Temperatur in guten Ausbeuten ablaufen.

Bei der Reaktion von doppelt deprotoniertem Phenylnitromethan **23** mit 1,5-Dibrompentan wurde neben 40% **22k** zu 30% Verbindung **24** isoliert. Eine Cyclisierung des primären Alkylierungsproduktes **25** bzw. **26** wurde nicht beobachtet. Obwohl als intramolekularer Prozess stark begünstigt, konnte die d<sup>1</sup>-Reaktion des einfachen Nitronates **25** nicht mit der - intermolekularen - Reaktion des Dianionderivates **23** konkurrieren.

Überraschenderweise konnten die Dilithiumverbindungen **15** nicht allyliert werden; nach der Umsetzung von **11** mit Allyljodid wurde Ausgangsnitroalkan zurückgewonnen, während nach der Reaktion von **9** mit Allylbromid das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum des Rohproduktes neben unverändertem 1-Nitropropan nur eine sehr geringe Menge von **27** anzeigte. Da bekannt ist, dass Alkyl- und Alkenyl-Gilman-Reagentien [40] [41] sowie auch Kupferderivate von ungesättigten Carbonsäuredianionen [42] gegenüber Alkylhalogeniden sehr reaktiv sind, haben wir die Dilithionitroalkane in Kupfer-Lithium-Derivate übergeführt und zu allylieren versucht (siehe *Schema*). Versetzte man die Lösung des Nitrohexan-Dianions (**15**, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) bei -78° mit einem Mol-Äquiv. trockenem Kupfer(I)jodid, so trat (lt. Schäumen des Kühlbades) eine exotherme Reaktion ein. Nach Zugabe von Allylbromid und der üblichen Aufarbeitung mit Essigsäure wurde 35% Allylierungsprodukt **28** und 43% Nitrohexan isoliert. Ebenso (also n = m = 1 im *Schema*) wurde aus 1-Nitropropan Verbindung **27** in ähnlicher Ausbeute erhalten, während mit nur einem halben Äquivalent Kupfer(I)jodid (n = 0,5; m = 1) die Ausbeute fast auf die Hälfte sank. Anscheinend bilden sich Kupfer-Lithium-Komplexe der Summenformel [R-C(NO<sub>2</sub>)CuLi]<sub>x</sub>, von denen nur die Hälfte der Nitroalkylgruppen für die Reaktion mit dem Elektrophil zur Verfügung stehen. Dementsprechend erhält man die besten Ausbeuten, wenn man auch nur 0,5 Mol-Äquiv. Allylhalogenid einsetzt (s. *Schema*, **27** (mit n = 1, m = 0,5) und **29** (mit n = 1, m = 0,5)).



Schema. Überführung von doppeldeprotonierten Nitroalkanen in Kupfer-Derivate und Umsetzungen mit Allylhalogeniden



### Experimenteller Teil

Es werden folgende Abkürzungen benutzt: THF (Tetrahydrofuran), HMPTA (Hexamethylphosphorsäuretriamid), LDA (Lithiumdiisopropylamid), BuLi (ca. 1,62M Lösung von Butyllithium in Hexan), AAV (Allgemeine Arbeitsvorschrift), RV. (Rotationsverdampfer), RT. (Raumtemperatur), HV. (Hochvakuum, 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> Torr).

**1. Verwendete Geräte, Arbeitstechnik, Reagentien sowie Herstellung von Ausgangsverbindungen.** - Folgende Apparate wurden benutzt: Schmelzpunkte: *Tottoli*-Schmelzpunktbestimmungsapparatur (*Büchi*) mit 50°-Bereichs-Anschütz-Thermometern. - *Brechungsindices*: *Abbe*-Refraktometer (*Zeiss*). - *Destillationen*: Kurzwegdestillationsapparatur (Sdp. sind Ölbadtemperaturen), Kugelrohrföfen GKR-50 (*Büchi*, Angabe der Temperatur des Luftbades). - *IR.-Spektren*: *Perkin-Elmer*-225- oder -283-Spektrophotometer (Angaben in cm<sup>-1</sup>). - *<sup>1</sup>H-NMR.-Spektren*: *Varian* T-60, EM-390 oder XL-100 sowie *Jeol*-Minimar-100. Alle chemischen Verschiebungen sind in δ-Werten in ppm angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard (δ=0 ppm). Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hz angegeben; folgende Abkürzungen werden für die Multiplizitäten verwendet: *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *qa* (Quartett), *sept.* (Septett), *m* (Multipllett), *mc* (Multipllett, zentriert bei). - *<sup>13</sup>C-NMR.-Spektren*: *Varian* CFT-20 und XL-100. - *Gaschromatographie*: *Perkin-Elmer*-900 Gaschromatograph und *Carlo Erba* Fraktovap 2457 (analytisch) sowie *Varian* Aerograph 2700 (präparativ). - *Tieftemperaturmessung*: Messgerät TMK-2 (*Kontron*) mit Pt-100-Elektrode. - *Kühlbäder*: Dewar-Gefäße (*Isotherm*), gefüllt für -78° mit Methanol/Trockeneis, für -90° bis -100° mit Methanol/fl. N<sub>2</sub>. In der Regel wurden die angegebenen Temperaturen mit einem Tieftemperaturthermometer (nicht optimale Eintauchtiefe) im Bad gemessen. - *Säulenchromatographie*: Wassergekühlte Glassäulen, Kieselgel 60 (*Merck*); ca. 50 g Kieselgel pro 1 g Substanz.

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden in sorgfältig getrockneten 100 oder 250 ml Metallierungskolben ausgeführt, in denen sich ein Magnetrührstab befand, deren seitlicher

Ansatz mit Serumkappe und Parafilm verschlossen wurde und die über einen Dreiweghahn mit einer Argonanlage verbunden wurden. BuLi (*Metallgesellschaft AG*) wurden vor Gebrauch nach *Gilman* [43] titriert. - THF wurde unter Schutzgas von Lithiumaluminiumhydrid abdestilliert, HMPTA wurde über Calciumhydrid destilliert und über Molekularsieb 10 Å aufbewahrt. Nitromethan, Nitroäthan, 1-Nitropropan (*Fluka AG*) wurden 2 Std. über Calciumchlorid gerührt und bei Atmosphärendruck destilliert. 1-Nitrohexan [44] und Phenylnitromethan [45] wurden aus 1-Bromhexan bzw. Benzylbromid mit Natriumnitrit in Dimethylformamid/Harnstoff hergestellt. 2-Methyl-1-nitropropan wurde aus Nitromethan und Aceton hergestellt [46].

*Nitro(phenylthio)methan*. In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler wurde zu einer Lösung von 39 g (0,27 mol) Benzolsulfonylchlorid (aus Thiophenol und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei  $-15^{\circ}$  hergestellt [47]) in 350 ml THF das Natriumsalz von Nitromethan (aus 6,9 g (0,3 mol) Natrium in 160 ml Äthanol und 18 g (0,3 mol) Nitromethan in 114 ml Äthanol [48]) innerhalb von 10 Min. bei RT. portionsweise gegeben, wobei sich die rote Lösung gelb färbte. Ausgeschiedenes Kochsalz wurde abgesaugt, die Lösung i.RV. eingengt, mit 200 ml Äther versetzt, 2mal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingengt. Bei der anschließenden Destillation fand zum Teil Zersetzung unter Entwicklung von Stickoxiden statt. Ausbeute: 23 g (50%). - Sdp.  $80-90^{\circ}/0,02$  Torr. -  $n_D^{28} = 1,5768$  (Lit. [39],  $n_D^{23} = 1,5785$ ). - IR. (Film): 3060, 3020, 2960, 1560 ( $\text{NO}_2$ ), 1470, 1445, 1400, 1360 ( $\text{NO}_2$ ), 1265, 1190, 1080, 1030, 810, 750, 700. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 5,32 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 7,2-7,6 (m, 5 H, arom.).

**2.  $\alpha,\alpha$ -Doppeldeprotonierung von Nitroalkanen, Erzeugung und Nachweis der Dilithium-Derivate. Versuche zur Deprotonierung von Alkalinitronaten.** - *Lithium-hexan-1-nitronat* (5,  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{M} = \text{Li}$ ). Zu 0,65 g (0,51 ml, 14,0 mmol) abs. Äthanol in 30 ml THF wurden bei  $-78^{\circ}$  12,0 mmol (7,5 ml) BuLi gegeben; nach Aufwärmenlassen auf RT. wurden 1,57 g (1,68 ml, 12,0 mmol) 1-Nitrohexan zugefügt, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel. Das Lösungsmittel wurde i.V. weitgehend entfernt und der Rückstand 2 Std. i.HV. getrocknet.

*Versuche zur Deprotonierung von Lithium-hexan-1-nitronat* (5,  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{M} = \text{Li}$ ). Das Lithiumsalz (12,0 mmol) wurde in 50 ml THF bzw. in 60 ml THF/HMPTA 5:1 suspendiert. Zu beiden Ansätzen wurden bei  $-78^{\circ}$  6,2 ml (10,0 mmol) BuLi gegeben, und es wurde in 1,5 Std. auf  $-60^{\circ}$  aufwärmen gelassen. Bei  $-78^{\circ}$  wurden 1,36 g (1,25 ml, 10,0 mmol) Benzoessäuremethylester zugegeben; es wurde in 3 Std. auf  $-30^{\circ}$  aufwärmen gelassen und bei  $-90^{\circ}$  1,5 ml Eisessig zugespritzt. Das Gemisch wurde in ca. 150 ml Äther geschüttelt, die Ätherphase mehrmals mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft, wobei 2,6 g bzw. 2,7 g Rohprodukt erhalten wurden.

*Versuche zur Deprotonierung von Kalium-hexan-1-nitronat* (5,  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{M} = \text{K}$ ). Zu 0,62 g (5,5 mmol) Kalium-*t*-butylat in 25 ml THF wurden bei RT. 0,66 g (0,7 ml, 5,0 mmol) 1-Nitrohexan gespritzt, wobei sich sofort ein weisser Niederschlag bildete. Nach 1 Std. wurden zu dieser Suspension bei  $-78^{\circ}$  6,2 ml (10,0 mmol) BuLi getropft (Butylat-Bildung sowie versuchte Zweitdeprotonierung) und 3 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe von 0,68 g (0,63 ml, 5,0 mmol) Benzoessäuremethylester wurde in 3 Std. auf  $-30^{\circ}$  erwärmt und bei  $-90^{\circ}$  mit ca. 2 ml Eisessig versetzt. Analoge Aufarbeitung lieferte 1,34 g Rohprodukt.

In allen drei Versuchen wurde gemäss  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse eingesetztes 1-Nitrohexan fast vollständig und Benzoessäuremethylester zu ca. 50% zurückerhalten (Verhältnis der Intensitäten der ( $\text{CH}_2-\text{NO}_2$ )-Protonen bei 4,27 ppm bzw. der  $\text{OCH}_3$ -Protonen bei 3,84 ppm zur Gesamtintensität aller Aromatenprotonen bei 7,1-8,2 ppm). Ein Acylierungsprodukt trat nicht auf, da das Signal für ein ( $\text{CH}-\text{NO}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ )-Proton bei 5,7-6,0 ppm fehlte (vgl. 12). Das beobachtete Produktverhältnis sowie die OH-Bande im IR.-Spektrum deutet darauf hin, dass Benzoessäuremethylester mit zwei Mol-Äquiv. Butyllithium zu 5-Phenyl-5-nonanol reagierte.

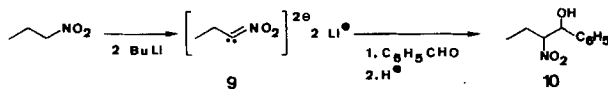
*Einwirkung von 2 Mol-Äquiv. BuLi auf 1-Nitrohexan*. In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden unter Argon bei ca.  $-90^{\circ}$  12,4 ml (20,0 mmol) BuLi zu einem Gemisch aus 1,31 g (1,40 ml, 10,0 mmol) 1-Nitrohexan, 60 ml THF/HMPTA 5:1 getropft, wobei eine hellgelbe Lösung entstand. Es wurde 1 Std. bei  $-65^{\circ}$  bis  $-70^{\circ}$  gerührt, worauf bei  $-90^{\circ}$  3 ml (ca. 50 mmol) Eisessig zugespritzt wurden. Das Gemisch wurde nach Entfernung des Kühlbades auf RT. erwärmen gelassen, es wurde in ca. 80 ml Wasser gegossen und 2mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 5mal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft, wobei 1,37 g Rückstand verblieben. Nach Filtration an Kieselgel (Pentan/Äther 1:1) wurden 0,95 g (73%) 1-Nitrohexan zurückgewonnen. Sdp.  $70^{\circ}/9$  Torr (Lit. [44], Sdp.  $82^{\circ}/15$  Torr). -  $n_D^{28} = 1,4230$  (Lit. [44],  $n_D^{20} = 1,4236$ ).

**Erzeugung von 10 und Abfangreaktion mit Benzaldehyd.** In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden zu 30 ml THF/HMPTA 5:1 und 0,45 g (0,45 ml, 5,0 mmol) 1-Nitropropan bei ca.  $-90^\circ$  (6,2 ml, 10,0 mmol) BuLi getropft; es wurde innerhalb 1 Std. auf ca.  $-60^\circ$  aufwärmen gelassen, wobei eine hellgelbe Lösung entstand. Bei  $-78^\circ$  wurden 0,53 g (0,51 ml, 5,0 mmol) Benzaldehyd zugespritzt, es wurde innerhalb 2 Std. auf  $0^\circ$  erwärmt, die Lösung zu einer Mischung aus 7 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure geschüttet und mit 60 ml Pentan extrahiert. Die organische Phase wurde 5mal mit Wasser gewaschen und durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  filtriert. Eindampfung i.R.V. lieferte 0,9 g (93%) Rohprodukt, das gemäss  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 86% aus **10** bestand [Verhältnis der Intensitäten der 3 Protonen bei 3,8–5,2 ppm ( $\text{CH-NO}_2 + \text{CHOH}$ ) zur Gesamtintensität aller Aromatenprotonen bei 7,1–7,9 ppm; spektroskopische Ausbeute: 80%]. Über die präparative Ausführung dieser Reaktion sowie die physikalischen Daten von **10** siehe die folgende Mitteilung.

**Temperatureffekte bei der Erzeugung von doppelt deprotoniertem 1-Nitropropan (9) sowie bei der Umsetzung mit Benzaldehyd.** Die Reaktionen wurden in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührung, Serumkappe, Anschluss an die Argonanlage sowie Temperatur-Sensor (*Versuch 1*) bzw. Innenthermometer (*Versuch 2 und 3*) durchgeführt. - *Versuch Nr. 1 und 2.* Zu dem auf  $-100^\circ$  bzw.  $-78^\circ$  abgekühlten Gemisch aus 60 ml THF/HMPTA 5:1 und 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan wurden innerhalb von ca. 1 Min. 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi getropft. Nach etwa 1 Std. Rühren bei  $-70^\circ$  wurden 1,06 g (1,01 ml, 10,0 mmol) Benzaldehyd zugespritzt. - *Versuch Nr. 3.* Gleiche Substanzmengen; 1-Nitropropan wurde schnell zu der auf  $-78^\circ$  abgekühlten Lösung von Butyllithium im THF gegeben, nach 1 Std. Rühren bei  $-70^\circ$  wurde Benzaldehyd zugefügt. - Der jeweilige Temperaturverlauf dieser drei Reaktionen ist in *Tabelle 3* angegeben. Nach der Benzaldehydzugabe wurde stets ca. 1 Std. bei  $-78^\circ$  gerührt; die Protonierung erfolgte mit einem Gemisch aus 3 ml Eisessig und 3 ml THF bei  $-100^\circ$  (*Versuch 1*),  $-78^\circ$  (*Versuch 2*) bzw.  $-90^\circ$  (*Versuch 3*). Das Gemisch wurde jeweils auf RT. erwärmt, zu 50 ml Wasser gegossen und 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 5mal mit ca. 60 ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.R.V. eingengt, wobei in allen Fällen ca. 1,7 g Rohprodukt verblieben. Kurzwegdestillation lieferte 1,29 g (66%), 1,28 g (66%) bzw. 1,13 g (58%) **10** (siehe *Tab. 3*). Die physikalischen Daten von **10** sind in der folgenden Mitteilung abgeben.

**Erzeugung von 11 und 13 und Umsetzungen mit Benzoessäuremethylester.** Zu 1,03 g (1,04 ml, 10,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan in 60 ml THF/HMPTA 5:1 wurden bei ca.  $-90^\circ$  12,4 ml (20,0 mmol) BuLi gegeben; es wurde innerhalb 1 Std. auf  $-60^\circ$  aufgewärmt, bei  $-78^\circ$  wurden 1,36 g (1,25 ml, 10,0 mmol) Benzoessäuremethylester zugespritzt, worauf man innerhalb 3 Std. auf  $-30^\circ$  aufwärmen liess. Bei  $-90^\circ$  wurde eine Lösung von 2,5 ml konz. Salzsäure in 10 ml THF zugefügt, das Gemisch wurde auf RT. erwärmt und mit Äther extrahiert. Nach 5maligem Waschen mit Wasser wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, i.R.V. eingedampft, wobei 2,0 g (97%) Rohprodukt verblieben. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte 80% Acylierungsprodukt **12** und 13% unumgesetzten Benzoessäuremethylester an (Intensitätsvergleich des ( $\text{CH-NO}_2$ )-Protons bei 5,73 ppm bzw. der ( $\text{OCH}_3$ )-Protonen

Tabelle 4. Temperaturverlauf bei der doppelten Metallierung von 1-Nitropropan sowie bei der Umsetzung von **9** mit Benzaldehyd



| Nr. | BuLi- bzw. 1-Nitro-propan-Zugabe   |         | Benzaldehydzugabe                   |        | Hydrolyse-Temp. | Ausb. |
|-----|------------------------------------|---------|-------------------------------------|--------|-----------------|-------|
|     | Temp.-Verlauf                      | Dauer   | Temp.-Verlauf                       | Dauer  |                 |       |
| 1.  | $-100^\circ \rightarrow -70^\circ$ | 1 Min.  | $-105^\circ \rightarrow -100^\circ$ | 1 Min. | $-100^\circ$    | 66%   |
|     | $-70^\circ \rightarrow -95^\circ$  | 10 Min. |                                     |        |                 |       |
| 2.  | $-78^\circ \rightarrow -55^\circ$  | 1 Min.  | $-78^\circ \rightarrow -70^\circ$   | 1 Min. | $-78^\circ$     | 66%   |
|     | $-55^\circ \rightarrow -78^\circ$  | 10 Min. | $-70^\circ \rightarrow -78^\circ$   | 5 Min. |                 |       |
| 3.  | $-78^\circ \rightarrow -66^\circ$  | 1 Min.  | $-78^\circ \rightarrow -71^\circ$   | 1 Min. | $-90^\circ$     | 58%   |
|     | $-66^\circ \rightarrow -75^\circ$  | 2 Min.  | $-71^\circ \rightarrow -78^\circ$   | 4 Min. |                 |       |

bei 3,84 ppm zur Gesamtintensität aller Aromatenprotonen bei 7,2-8,1 ppm; spektroskopisch bestimmte Ausbeute dieser Reaktion: 77%).

In einem parallel durchgeführten Versuch wurden 1,03 g (10,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan mit 6,2 ml (10,0 mmol) BuLi versetzt. Nach der Umsetzung mit 1,36 g (10,0 mmol) Benzoessäuremethylester wurden unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen 1,7 g Rohprodukt isoliert, in dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein ( $\text{CH-NO}_2$ )-Proton von **12** bei 5,73 ppm vorhanden war.

*Reaktion von doppelt und einfach deprotoniertem Phenylnitromethan mit Benzylbromid.* - Bei  $-90^\circ$  wurden 12,4 ml (20 mmol) BuLi zu 1,37 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Phenylnitromethan in 60 ml THF/HMPTA 5:1 gegeben; es wurde innerhalb 1 Std. auf  $-65^\circ$  erwärmt, bei  $-78^\circ$  mit 1,71 g (1,18 ml, 10,0 mmol) Benzylbromid versetzt und über Nacht auf RT. aufwärmen gelassen. Bei  $-90^\circ$  wurden 6 ml Eisessig zugespritzt, das Gemisch auf RT. aufgewärmt und 2mal mit Äther extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen i.RV. wurden 2,3 g (100%) Rohprodukt erhalten, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 90% aus **14**<sup>5)</sup> bestand (Vergleich der ( $\text{CH-NO}_2$ )-Intensität bei 5,62 ppm mit der der Aromatenprotonen bei 6,9-7,6 ppm).

Die Lösung von 0,68 g (0,6 ml, 5,0 mmol) Phenylnitromethan wurde in 35 ml THF/HMPTA 6:1 unter gleichen Reaktionsbedingungen mit 3,1 ml (5,0 mmol) BuLi und 0,86 g (0,6 ml, 5,0 mmol) Benzylbromid umgesetzt. Nach gleicher Aufarbeitung wie oben wurden 1,2 g Rohprodukt erhalten, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus Benzaldehyd und Benzaldoxim bestand (Vergleich mit  $^1\text{H-NMR}$ -Reinsubstanzspektren; *α*-Benzaldoxim (*syn*) wurde aus Benzaldehyd und Hydroxylamin hergestellt [49]).

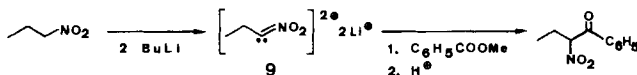
**3. Chemische Eigenschaften von doppeldeprotonierten Nitroalkanen. Thermische Beständigkeit der Dilithiumverbindung 9.** - In einem 250-ml-Metallierungskolben wurden bei ca.  $-90^\circ$  zu einem Gemisch aus 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan und 120 ml THF/HMPTA 5:1 24,8 ml (40,0 mmol) BuLi getropft, worauf man das Gemisch langsam aufwärmen liess. Bei der jeweils in *Tabelle 1* angegebenen Reaktionstemp. bzw. Reaktionsdauer wurden mit entsprechend vorgekühlten Spritzen 12,9 ml (ca. 2,0 mmol) Proben<sup>6)</sup> gezogen und in auf  $-78^\circ$  abgekühlte Metallierungskolben zu 0,21 g (0,2 ml, 2,0 mmol) Benzaldehyd in 10 ml THF gespritzt, die in ca. 1,5 Std. auf RT. erwärmt wurden. Die Proben wurden jeweils zu einem Gemisch aus 5 ml Wasser und 0,5 ml konz. Salzsäure geschüttelt, es wurde mit 50 ml Pentan extrahiert, die organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. In allen Fällen wurden ca. 0,3 g Rohprodukt erhalten. Die in *Tabelle 1* angegebenen Ausbeuten wurden aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt, indem das Verhältnis der Intensitäten der 3 Protonen bei 3,8-5,2 ppm ( $\text{CH-NO}_2 + \text{CH-OH}$ ) zur Gesamtintensität aller aromatischen Protonen bei 7,1-7,9 ppm gebildet wurde.

*Zeitlicher Verlauf der Reaktion von 9 mit Benzoessäuremethylester.* In einem 250-ml-Metallierungskolben wurden bei  $-78^\circ$  zu einem Gemisch aus 110 ml THF/HMPTA 10:1 und 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan 24,8 ml (40,0 mmol) BuLi getropft. Es wurde 1 Std. bei  $-65$  bis  $-70^\circ$  gerührt und anschliessend bei  $-78^\circ$  mit 2,72 g (2,5 ml, 20,0 mmol) Benzoessäuremethylester versetzt. Bei der in *Tabelle 5* jeweils angegebenen Reaktionsdauer bzw. Reaktionstemp. wurden mit vorgekühlten Spritzen jeweils 11 ml Proben entnommen und in auf  $-78^\circ$  abgekühlte Metallierungskolben zu 1 ml Eisessig und 10 ml THF gespritzt. Die Proben wurden jeweils 10 Min. bei  $-78^\circ$  gerührt, auf RT. erwärmen gelassen, mit 150 ml Pentan extrahiert, 5mal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Es wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft, wobei zwischen 0,3 und 0,4 g Rohprodukt erhalten wurden.

Die in *Tabelle 5* angegebenen Ausbeuten wurden aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt: Für das Acylierungsprodukt<sup>7)</sup> wurde das Verhältnis der Intensitäten des ( $\text{CH-NO}_2$ )-Protons bei 5,90 ppm (bzw. der  $\text{CH}_3$ -Protonen bei 1,1 ppm) zur Gesamtintensität aller aromatischen Protonen bei 7,2-8,1 ppm gebildet. Für Benzoessäuremethylester wurde die entsprechende Berechnung mit der Intensität der  $\text{OCH}_3$ -Protonen bei 3,86 ppm durchgeführt.

*Einfluss des Cosolvens HMPTA.* - *Metallierung bei verschiedenen Konzentrationen an Cosolvens.* In einem Reihenversuch wurden in je einem 100-ml-Metallierungskolben 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol)

- 5) Das Benzylierungsprodukt von Phenylnitromethan, seine Reinigung und seine physikalischen Daten sind in *Tabelle 3* unter Nr. **22i** aufgeführt.
- 6) Entsprechend früheren Messungen in unserer Arbeitsgruppe wurde angenommen, dass im Temperaturbereich zwischen  $-80^\circ$  und  $-50^\circ$  gegenüber RT. eine Volumenkontraktion von ca. 12% zu berücksichtigen ist.
- 7) Präparative Herstellung sowie physikalische Daten sind in der folgenden Mitteilung beschrieben.

Tabelle 5. Zeitlicher Verlauf der Reaktion von **9** mit Benzoesäuremethylester


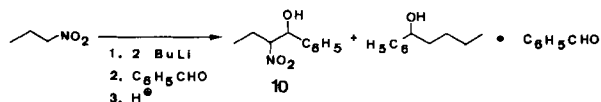
| Dauer    | Maxim. Temperatur | Ausbeuten     |
|----------|-------------------|---------------|
| 1 Std.   | -78°              | 51% (62%) 38% |
| 2 Std.   | -60°              | 60% (73%) 28% |
| 3 Std.   | -40°              | 61% (74%) 24% |
| 4,5 Std. | -30°              | 63% (77%) 24% |

1-Nitropropan in jeweils 50 ml THF gelöst und 10 ml, 5 ml, 2,5 ml sowie 0 ml HMPTA zugesetzt (Tab. 6, Nr. 1-4). Bei -78° wurden jeweils 12,4 ml BuLi zugetropft, es wurde 1 Std. bei -65° bis -70° gerührt, wobei bei den Versuchen 1-3 eine gelbe, bei Versuch 4 eine farblose Lösung vorlag. Je 1,06 g (1,01 ml, 10,0 mmol) Benzaldehyd wurden bei -78° zugespritzt, es wurde 1 Std. bei dieser Temp. gerührt und ebenfalls bei -78° ein Gemisch aus 3 ml Essigsäure und 3 ml THF zugefügt. Nach Aufwärmung auf RT. wurden die Gemische in jeweils 80 ml Wasser geschüttelt und 2mal mit 100 ml Äther extrahiert. Die organischen Phasen wurden je 5mal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft, wobei 1,8-2,0 g Rohprodukt erhalten wurden. Die Produktverteilung wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum abgeschätzt (siehe Tab. 6): Für **10** wurde das Intensitätsverhältnis der Aromatensignale bei 7,27 ppm zur Gesamtintensität aller Aromatenprotonen bei 7,1-7,9 ppm gebildet. Für 1-Phenyl-1-pentanol wurde entsprechend das Aromatensignal bei 7,18 ppm, für Benzaldehyd das Signal des Aldehydprotons bei 9,85 ppm verwendet.

*Metallierungsgeschwindigkeit ohne HMPTA.* In einem 250-ml-Metallierungskolben wurde eine Lösung von 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan in 100 ml THF bei -78° innerhalb ca. 5 Min. mit 24,8 ml (40,0 mmol) BuLi versetzt. Zu den in Tabelle 6, Nr. 5-8 angegebenen Metallierungsdauern bzw. -temperaturen wurden mit vorgekühlten Spritzen 11 ml Proben<sup>b)</sup> gezogen und jeweils zu -78° kalten Lösungen von 0,21 g (0,2 ml, 2,0 mmol) Benzaldehyd in 10 ml THF gespritzt. Die Aufarbeitung der Probelösungen erfolgte, wie bei den Untersuchungen zur thermischen Beständigkeit von **9** beschrieben; die Produktverteilung wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum bestimmt (Tab. 6). Die Alkylierung von 1-Nitropropan mit 1-Jodbutan in An- und Abwesenheit von HMPTA ist bei der Herstellung von Verbindung **22c** beschrieben.

*Abschätzung der Acidität des Nitronates 13.* - Versuch Nr. 1. Zu 55 ml THF/HMPTA 10:1 und 1,03 g (1,04 ml, 10,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan wurden bei -78° 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi innerhalb von 2 Min. getropft. Nach 1 Std. Rühren bei -65° bis -70° wurden bei -78° 1,01 g (1,4 ml,

Tabelle 6. Der Einfluss von HMPTA bei der Metallierung von 1-Nitropropan



| Nr. | Metallierungs-Temp. | Metallierungs-dauer | ml HMPTA/100 ml THF | Produktverhältnis |      |                                   |
|-----|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------|-----------------------------------|
|     |                     |                     |                     | <b>10</b>         |      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO |
| 1.  | -78° → -65°         | 1 Std.              | 20                  | 87                | Spur | 13                                |
| 2.  | -78°                | 1 Std.              | 10                  | 82                | 2    | 16                                |
| 3.  | -78°                | 1 Std.              | 5                   | 75                | 4    | 16                                |
| 4.  | -78°                | 1 Std.              | 0                   | 68                | 14   | 18                                |
| 5.  | -78°                | 40 Min.             | 0                   | 63                | 16   | 21                                |
| 6.  | -78°                | 100 Min.            | 0                   | 65                | 15   | 20                                |
| 7.  | → -55°              | 190 Min.            | 0                   | 72                | 12   | 16                                |
| 8.  | → -30°              | 280 Min.            | 0                   | 50                |      | 50                                |

10,0 mmol) Diisopropylamin zugespritzt und in 2 Std. auf  $-50^\circ$  aufwärmen gelassen. Bei  $-78^\circ$  wurden 1,36 g (1,25 ml, 10,0 mmol) Benzoesäuremethylester zugegeben, es wurde in 3 Std. auf  $-30^\circ$  erwärmt und bei ca.  $-90^\circ$  mit einer Lösung von 3 ml Essigsäure in 5 ml THF versetzt. Das Gemisch wurde auf RT. erwärmen gelassen, in 80 ml Wasser geschüttet und 2mal mit 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden 5mal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.R.V. eingedampft, wobei 1,96 g Rohprodukt erhalten wurden. - *Versuch Nr. 2.* Die Lösung von 1,03 g (1,04 ml, 10,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan in 35 ml THF/HMPTA 6:1 wurde in einen 100-ml-Metallierungskolben mit 6,2 ml (10,0 mmol) BuLi versetzt. Über einen Teflonschlauch wurden aus einem zweiten Metallierungskolben 10,0 mmol einer Lösung von LDA in THF zugefügt, die aus 1,01 g (1,4 ml, 10,0 mmol) Diisopropylamin und 6,2 ml (10,0 mmol) BuLi in 20 ml THF bei  $-78^\circ$  hergestellt worden war. Innerhalb 2,5 Std. wurde auf  $-50^\circ$  erwärmen gelassen; die Umsetzung mit Benzoesäuremethylester sowie die Aufarbeitung wurde analog Versuch 1 durchgeführt, wobei 2,04 g Rohprodukt erhalten wurden.

Die in *Tabelle 2* dargestellte Produktverteilung wurde den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entnommen: Für **12** wurde das Verhältnis der Intensität des  $(\text{CH}-\text{NO}_2)$ -Protons bei 5,79 ppm, für **16** das der  $\text{OCH}_3$ -Protonen bei 3,84 ppm und für **17** das der Methylprotonen bei 1,31 ppm zur Gesamtintensität aller Aromatenprotonen bei 7,2-8,1 ppm gebildet.

*Bildung von 17 aus Benzoesäuremethylester und LDA.* Bei  $-78^\circ$  wurden 0,50 g (0,7 ml, 5,0 mmol) Diisopropylamin in 20 ml THF mit 3,1 ml (5,0 mmol) BuLi versetzt. Nach kurzzeitiger Aufwärmung auf RT. wurde bei  $-78^\circ$  mit 0,68 g (0,63 ml, 5,0 mmol) Benzoesäuremethylester versetzt, worauf man in 3 Std. auf  $-30^\circ$  aufwärmen liess. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1, wobei 0,8 g Rohprodukt erhalten wurden. Die IR.-Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  spricht für die Bildung des Amids **17**, obige  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergibt einen Anteil von 27% **17** neben 64% Benzoesäuremethylester.

**4. Alkylierungsreaktionen.** - *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV).* In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden bei  $-90^\circ$  12,4 ml (20,0 mmol) BuLi zu einem Gemisch aus 10,0 mmol des jeweiligen primären Nitroalkans, 60 ml THF/HMPTA 5:1 getropft. In etwa 30 Min. wurde auf ca.  $-65^\circ$  erwärmt, wobei eine hellgelbe Lösung entstand, es wurde 30 Min. bei  $-65^\circ$  bis  $-70^\circ$  gerührt, bei  $-78^\circ$  wurden 10,0 mmol Alkylhalogenid zugespritzt und über Nacht auf RT. erwärmen gelassen. Bei  $-90^\circ$  wurden 3 ml (ca. 50 mmol) Eisessig zugespritzt, das Kühlbad wurde entfernt, nach Erreichen von RT. wurde das Gemisch in einen Scheidetrichter zu 50 ml Wasser gegossen und 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 5mal mit 50-80 ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.R.V. eingeeengt.

*1-Nitroheptan (22a).* Aus 0,61 g (0,54 ml, 10,0 mmol) Nitromethan und 2,12 g (1,48 ml, 10,0 mmol) 1-Jodhexan wurden nach AAV 1,3 g Rohprodukt erhalten. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 als Laufmittel sowie anschliessende Destillation lieferte 0,5 g **22a** (35% Ausbeute). - Sdp. 60°/1 Torr (Lit. [45], Sdp. 68°/2 Torr). -  $n_D^{20} = 1,4274$  (Lit. [45],  $n_D^{20} = 1,4284$ ). - IR. (Film): 3100, 2800, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1450, 1380 ( $\text{NO}_2$ ), 1140, 730, 610.

*2-Nitro-1-phenylbutan (22b).* Nach AAV entstanden aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan und 1,71 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Benzylbromid 1,5 g Rohprodukt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  1:1 wurden 0,95 g (53%) **22b** gewonnen. Sdp. 60°/0,02 Torr.  $n_D^{22} = 1,5098$ . - IR. (Film): 3080, 3060, 3030, 2970, 2940, 2880, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1490, 1470, 1370 ( $\text{NO}_2$ ), 1250, 1080, 1030, 860, 800, 750, 700, 540. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,11 (*t*,  $J = 7$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,5-2,2 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 2,85-3,33 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems,  $J = 14$ , 8 und 6, 2 H, 2 H-C(1)); 4,4-4,8 (*m*, 1 H, H-C(2)); 7,0-7,4 (*m*, 5 H, arom.). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 10,19 (*qa*, C(4)); 26,85 und 39,75 (2  $\text{CH}_2$ ); 91,35 (*d*, C(2)); 127,39, 128,33, 128,88 und 135,83 (aromat.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (179,21) Ber. C 67,02 H 7,31 N 7,82% Gef. C 66,95 H 7,25 N 7,67%

*3-Nitroheptan (22c).* In 110 ml THF/HMPTA 10:1 wurden nach AAV aus 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan, 24,8 ml (40,0 mmol) BuLi und 3,68 g (2,3 ml, 20,0 mmol) 1-Jodbutan 2,05 g Rohprodukt erhalten. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 2:3 ergab 1,42 g (49%) **22c**. - Im Parallelversuch *ohne* HMPTA wurden 1,15 g Rohprodukt und 0,47 g (16%) säulenchromatographiertes **22c** erhalten. Sdp. 70°/10 Torr (Lit. [50], Sdp. 91°/25 Torr).  $n_D^{20} = 1,4256$  (Lit. [50],  $n_D^{20} = 1,4210$ ). - IR. (Film): 2970, 2930, 2880, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1460, 1375 ( $\text{NO}_2$ ), 1335, 1115, 810. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 0,6-1,1 (*m*, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ); 1,1-2,5 (*m*, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ); 4,0-4,5 (*m*, 1 H, H-C(3)).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (145,20) Ber. C 57,90 H 10,41 N 9,65% Gef. C 57,71 H 10,30 N 9,49%

**3-Nitrononan (22d).** Aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan und 2,12 g (1,48 ml, 10,0 mmol) 1-Jodhexan wurden nach AAV 1,60 g Rohprodukt erhalten, das nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  0,88 g (51%) **22d** lieferte. Sdp.  $44^\circ/0,02$  Torr.  $n_D^{25} = 1,4292$ . - IR. (Film): 2960, 2920, 2860, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1460, 1370 ( $\text{NO}_2$ ), 1330, 1260, 1110, 860, 805, 730, 610. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 0,8-1,1 (*m*, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ); 1,2-1,6 (*m*, 8 H, 2 H-C(5), 2 H-C(6), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 1,6-2,2 (*m*, 4 H, 2 H-C(2) und 2 H-C(4)); 4,1-4,5 (*m*, 1H, H-C(3)). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 10,27 und 13,95 (2 *qa*, 2  $\text{CH}_3$ ); 22,54, 25,86, 27,24, 28,75, 31,55 und 33,64 (6  $\text{CH}_2$ ); 90,51 (*d*, C(3)).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (173,25) Ber. C 62,39 H 11,05 N 8,09% Gef. C 62,45 H 11,04 N 8,00%

**4-Nitro-1-phenylhexan (22e).** Gemäss AAV entstanden aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan und 1,99 g (1,52 ml, 10,0 mmol) 3-Brom-1-phenylpropan 1,9 g Rohprodukt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  1:1 liessen sich 0,65 g (31%) **22e** eluieren. Sdp.  $80^\circ/0,04$  Torr.  $n_D^{25} = 1,5040$ . - IR. (Film): 3090, 3060, 3030, 2980, 2940, 2880, 2860, 1605, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1500, 1455, 1380 ( $\text{NO}_2$ ), 1335, 1090, 1030, 845, 810, 795, 755, 700. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 0,92 (*t*,  $J = 7,5$ ; 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,4-2,2 (*m*, 6 H, 2 H-C(2), 2 H-C(3) und 2 H-C(5)); 2,58 (*t*,  $J = 7,5$ , 2 H, 2 H-C(1)); 4,1-4,5 (*m*, 1H, H-C(4)); 6,9-7,4 (*m*, 5 H, arom.). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 10,21 (*qa*, C(6)); 27,16, 27,46, 32,96, 35,17 (4  $\text{CH}_2$ ); 90,24 (*d*, C(4)); 126,14, 128,38, 128,50, 141,21 (aromat.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (207,26) Ber. C 69,54 H 8,27 N 6,76% Gef. C 70,02 H 8,31 N 6,26%

**2-Nitro-1-phenylheptan (22f).** Die Reaktion von 1,31 g (1,4 ml, 10,0 mmol) 1-Nitrohexan mit 1,71 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Benzylbromid lieferte nach AAV 2,2 g Rohprodukt, woraus durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  4:6 1,32 g (60%) **22f** isoliert wurden. Sdp.  $100^\circ/0,04$  Torr.  $n_D^{25} = 1,4990$ . - IR. (Film): 3080, 3040, 3010, 2950, 2920, 2860, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1490, 1450, 1370 ( $\text{NO}_2$ ), 860, 750, 700, 540. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,7-1,0 (*m*, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,1-1,5 (*m*, 6 H, 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 1,6-2,2 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 2,85-3,36 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems,  $J = 14$ , 9 und 6, 2 H, 2 H-C(1)); 4,5-4,9 (*m*, 1H, H-C(2)); 7,1-7,4 (*m*, 5 H, arom.). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 13,82 (*qa*,  $\text{CH}_3$ ); 22,33, 25,48, 31,14 und 33,55 (4  $\text{CH}_2$ ); 40,11 (*t*, C(1)); 90,01 (*d*, C(2)); 127,39, 128,87 und 135,89 (aromat.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (221,29) Ber. C 70,55 H 8,65 N 6,33% Gef. C 70,36 H 8,78 N 6,22%

**3-Nitrooctan (22g).** Aus 1,31 g (1,4 ml, 10,0 mmol) 1-Nitrohexan und 2,12 g (1,48 ml, 10,0 mmol) 1-Jodäthan wurden nach AAV 1,5 g Rohprodukt erhalten. Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  lieferte 0,8 g (50%) **22g**. Sdp.  $55^\circ/3$  Torr [Lit. [51], Sdp.  $101-103^\circ/20$  Torr].  $n_D^{25} = 1,4270$  [Lit. [51],  $n_D^{25} = 1,4253$ ]. - IR. (Film): 2960, 2940, 2870, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1460, 1375 ( $\text{NO}_2$ ), 1340, 1115, 840, 800, 730. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,7-1,1 (*m*, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ); 1,1-1,5 (*m*, 6 H, 2 H-C(5), 2 H-C(6) und 2 H-C(7)); 1,5-2,6 (*m*, 4 H, 2 H-C(2) und 2 H-C(4)); 4,2-4,6 (*m*, 1H, H-C(3)).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (159,22) Ber. C 60,34 H 10,76 N 8,80% Gef. C 60,14 H 10,84 N 8,65%

**1-Nitro-1-phenylhexan (22h).** Nach AAV entstanden aus 1,37 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Phenylnitromethan und 1,51 g (1,24 ml, 10,0 mmol) 1-Brompentan 2,05 g Rohprodukt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  1:1 wurden 1,65 g (80%) **22h** gewonnen. Sdp.  $100^\circ/0,02$  Torr.  $n_D^{25} = 1,5015$ . - IR. (Film): 3090, 3070, 3040, 2960, 2930, 2870, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1500, 1455, 1360 ( $\text{NO}_2$ ), 1075, 1030, 840, 765, 720, 695, 610, 500. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,7-1,0 (*m*, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,0-1,5 (*m*, 6 H, 2 H-C(3), 2 H-C(4) und 2 H-C(5)); 1,7-2,7 (*m*, 2 H, 2 H-C(2)); 5,43 (*dxd*,  $J = 9$  und 7, 1H, H-C(1)); 7,2-7,6 (*m*, 5 H, arom.). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 13,83 (*qa*,  $\text{CH}_3$ ); 22,34, 25,77, 31,19 und 34,04 (4  $\text{CH}_2$ ); 91,68 (*d*, C(1)); 127,76, 129,02, 129,71, 135,13 (aromat.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (207,26) Ber. C 69,54 H 8,27 N 6,76% Gef. C 69,63 H 8,24 N 6,79%

**1,2-Diphenyl-1-nitroäthan (22i).** Bei der Umsetzung von 1,37 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Phenylnitromethan und 1,71 g (1,18 ml, 10,0 mmol) Benzylbromid wurden nach AAV 2,3 g Rohprodukt erhalten; nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  1:1 wurden 1,7 g (75%) **22i** isoliert.

Smp. 35°. Sdp. 140°/0,5 Torr. - IR. (Film): 3080, 3060, 3030, 2910, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1495, 1450, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1070, 1030, 850, 750, 715, 695, 560. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 3,15-3,87 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, *J*=6, 9 und 15, 2 H, 2 H-C(2)); 5,62 (*X*-Teil eines *ABX*-Systems, *J*=6 und 9, 1H, H-C(1)); 6,9-7,6 (*m*, 10 H, arom.).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (227,25) Ber. C 73,99 H 5,77 N 6,16% Gef. C 73,79 H 5,62 N 6,09%

*1-Nitro-1-phenylpropan* (**22j**). Aus 1,37 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Phenylnitromethan und 1,56 ml (10,0 mmol) Jodäthan entstanden nach AAV 2 g Rohprodukt. Kurzwegdestillation lieferte laut <sup>1</sup>H-NMR. ein Gemisch aus 1,32 g (80%) **22j** und 0,08 g Phenylnitromethan. Die Trennung wurde gaschromatographisch durchgeführt (2,5% OV 101, isotherm 150°). Sdp. 75°/1 Torr. n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,5132. - IR. (Film): 3060, 3030, 2980, 2940, 2880, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1495, 1450, 1365 (NO<sub>2</sub>), 1300, 1260, 1080, 805, 765, 715, 695, 500. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,92 (*t*, *J*=7, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,7-2,7 (*m*, 2 H, 2 H-C(2)); 5,28 (*d* × *d*, *J*=7 und 10, 1H, H-C(1)); 7,2-7,6 (*m*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 10,59 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 27,41 (*t*, C(2)); 93,12 (*d*, C(1)); 127,75, 129,01, 129,78 und 134,73 (aromat.).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (165,19) Ber. C 65,44 H 6,71 N 8,48% Gef. C 65,61 H 6,73 N 8,30%

*6-Brom-1-nitro-1-phenylhexan* (**22k**) und *1,7-Dinitro-1,7-diphenylheptan* (**24**). Aus 1,37 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Phenylnitromethan und 2,30 g (1,36 ml, 10,0 mmol) 1,5-Dibrompentan wurden nach AAV 2,7 g Rohprodukt erhalten. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 3:1 lieferte 1,15 g (40%) **22k**. Sdp. 120°/0,02 Torr. n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,5360. - IR. (Film): 3070, 3040, 2940, 2860, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1495, 1455, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1260, 1070, 1030, 915, 710, 690, 650, 560. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,1-2,7 (*m*, 8 H, 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(4) und 2 H-C(5)); 3,36 (*t*, *J*=6, 2 H, 2 H-C(6)); 5,46 (*d* × *d*, *J*=9 und 6, 1H, H-C(1)); 7,3-7,7 (*m*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 25,22, 27,47, 32,25, 33,31, 33,72 (5 CH<sub>2</sub>); 91,37 (*d*, C(1)); 127,67, 129,03, 129,83, 134,59 (aromat.).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>2</sub> (286,20) Ber. C 50,36 H 5,65 N 4,89% Gef. C 50,40 H 5,51 N 4,64%

Als langsamer laufende Fraktion wurden 0,52 g (30%) **24** eluiert. Das schwach gelbe Öl wurde 3 Std. i. HV. von Lösungsmittelresten befreit. - IR. (Film): 3090, 3070, 3040, 2940, 2860, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1500, 1450, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1190, 1070, 1025, 910, 720, 610. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,0-1,6 (*m*, 6 H, 2 H-C(3), 2 H-C(4) und 2 H-C(5)); 1,7-2,6 (*m*, 4 H, 2 H-C(2) und 2 H-C(6)); 5,4 (*d* × *d*, *J*=9 und 6, 2 H, H-C(1) und H-C(7)); 7,2-7,6 (*m*, 10 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 25,64, 28,25, 33,65 (C(2)-C(6)); 91,36 (*d*, C(1) und C(7)); 127,67, 129,00, 129,78 und 134,66 (aromat.).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (342,38) Ber. C 66,65 H 6,48 N 8,18% Gef. C 66,99 H 6,61 N 8,09%

*1-Nitro-1-phenylthio-heptan* (**22l**). Ein Gemisch aus 60 ml THF/HMPA 5:1 und 1,69 ml (10,0 mmol) Nitro(phenylthio)methan wurde bei -90° mit 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi versetzt und innerhalb 1 Std. auf -70° aufwärmen gelassen, worauf bei -90° 2,12 g (1,48 ml, 10,0 mmol) 1-Jodhexan zugespritzt wurden. Das Gemisch wurde innerhalb 12 Std. auf RT. erwärmen gelassen und dann in einen Scheidetrichter zu 10 ml Wasser und 2,5 ml konz. Salzsäure geschüttet. Die wässrige Phase wurde 2mal mit je 100 ml Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 4mal mit ca. 40 ml Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. RV. wurden 2,4 g Rohprodukt erhalten. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 8:1 lieferte 1,9 g (75%) **22l** als schwach gelbes Öl, das noch 3 Std. i. HV. von letzten Lösungsmittelsresten befreit wurde. - IR. (Film): 3060, 2960, 2930, 2860, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1465, 1440, 1350 (NO<sub>2</sub>), 1065, 1025, 1000, 750, 690, 490. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,7-1,1 (*m*, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,1-1,7 (*m*, 8 H, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 1,7-2,4 (*m*, 2 H, 2 H-C(2)); 5,34 (*d* × *d*, *J*=8 und 7, 1H, H-C(1)); 7,1-7,6 (*m*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,93 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 22,44, 26,05, 28,43, 31,38 und 33,27 (5 CH<sub>2</sub>); 93,83 (*d*, C(1)); 129,48, 133,64 (aromat.).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S (253,34) Ber. C 61,63 H 7,57 N 5,53% Gef. C 61,41 H 7,52 N 5,31%

*1-Nitro-1-phenylthio-hexan* (**22m**). Gleiche Reaktionsbedingungen wie zur Herstellung von **22l**: Aus 1,69 g (10,0 mmol) Nitro(phenylthio)methan sowie 1,51 g (1,24 ml, 10,0 mmol) Amylbromid



wurden 2,25 g Rohprodukt erhalten. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 8:1 lieferte 1,67 g (70%) **22m** als gelbliches Öl, das 3 Std. i.HV. von Lösungsmittelresten befreit wurde. - IR. (Film): 3060, 2900, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1460, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1250, 1065, 1020, 1000, 840, 740, 690, 490. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,7-1,1 (*m*, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,1-1,8 (*m*, 6 H, 2 H-C(3), 2 H-C(4) und 2 H-C(5)); 1,8-2,4 (*m*, 2 H, 2 H-C(2)); 5,49 (*d* × *d*, *J* = 8 und 7, 1H, H-C(1)); 7,2-7,7 (*m*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,80 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 22,26, 25,77, 30,93 und 33,25 (4 CH<sub>2</sub>); 93,87 (*d*, C(1)); 129,50, 130,89 und 133,64 (aromat.).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (239,31) Ber. C 60,22 H 7,17 N 5,85% Gef. C 60,44 H 7,28 N 5,65%

**5. Allylierungsreaktionen.** - *4-Nitro-1-nonen* (**28**). In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden bei *ca.* -90° zu einer Mischung aus 55 ml THF/HMPA 10:1 und 1,31 g (1,4 ml, 10,0 mmol) 1-Nitrohexan 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi gegeben. Innerhalb 30 Min. wurde auf -65° aufwärmen gelassen, dann 30 Min. bei -65° bis -70° gerührt und hierauf bei -78° 1,9 g (10,0 mmol) Kupfer(I)jodid schnell zugeben und 1,5 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe von 1,21 g (0,85 ml, 10,0 mmol) Allylbromid bei -78° wurde innerhalb von 2 Std. auf -25° erwärmt, wobei sich das Gemisch schwarz färbte. Bei -90° wurden 3 ml (*ca.* 50 mmol) Eisessig zugespritzt, das Kühlbad wurde entfernt, und nach dem Aufwärmen auf RT. in 50 ml Wasser gegossen, 2mal mit 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 5mal mit je *ca.* 50 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft. Säulenchromatographie des Rohproduktes (1,4 g) an Kieselgel mit Pentan/Äther 10:1 lieferte neben 0,57 g (43%) Nitrohexan 0,59 g (34,5%) **28**. Sdp. 90°/2 Torr. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4405. - IR. (Film): 3080, 2960, 2930, 2860, 1680, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1470, 1440, 1380 (NO<sub>2</sub>), 1330, 990, 925, 855, 730. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,7-1,0 (*m*, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,1-2,2 (*m*, 8 H, 2 H-C(5), 2 H-C(6), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 2,2-2,9 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 4,1-4,6 (*m*, 1H, H-C(4)); 4,9-5,3 (*m*, 2 H, 2 H-C(1)); 5,4-6,0 (*m*, 1H, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,86 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 22,35, 25,43, 31,15 und 33,34 (4 *t*, C(5)-C(8)); 38,02 (*t*, C(3)); 88,26 (*d*, C(4)); 119,34 (*t*, C(1)); 131,71 (*d*, C(2)).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (171,23) Ber. C 63,13 H 10,00 N 8,18% Gef. C 63,31 H 10,15 N 8,00%

*4-Nitro-1-hexen* (**27**). Gleiche Reaktionsbedingungen wie zur Herstellung von **28**: Aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan 1,9 g (10,0 mmol) Kupfer(I)jodid und 1,21 g (0,85 ml, 10,0 mmol) Allylbromid wurden 0,75 g Rohprodukt erhalten; Kurzwegdestillation liefert 0,5 g (39%) **27**.

Aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan, 0,95 g (5,0 mmol) Kupfer(I)jodid und 1,21 g (0,85 ml, 10,0 mmol) Allylbromid entstanden 0,9 g Rohprodukt. Kurzwegdestillation ergab 0,26 g **27** (21% Ausbeute bezogen auf eingesetztes 1-Nitropropan).

Die Umsetzung von 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan, 1,9 g (10,0 mmol) Kupfer(I)jodid und 0,61 g (0,43 ml, 5,0 mmol) Allylbromid lieferte 0,6 g Rohprodukt. Durch Säulenchromatographie an 20 g Kieselgel mit Pentan/Äther 10:1 wurden 0,4 g **27** gewonnen (62% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Allylbromid).

**27.** - Sdp. 40°/1 Torr. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4365. - IR. (Film): 3080, 2980, 2940, 2880, 1640, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1460, 1440, 1375 (NO<sub>2</sub>), 1325, 1250, 995, 925, 860, 800. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,97 (*t*, *J* = 7,5, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,6-2,3 (*m*, 2 H, 2 H-C(5)); 2,3-2,9 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 4,2-4,6 (*m*, 1H, H-C(4)); 4,9-5,3 (*m*, 2 H, 2 H-C(1)); 5,4-6,0 (*m*, 1H, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 10,18 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 26,68 (*t*, C(5)); 37,63 (*t*, C(3)); 89,63 (*d*, C(4)); 119,31 (*t*, C(1)); 131,74 (*d*, C(2)).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (129,16) Ber. C 55,79 H 8,58 N 10,85% Gef. C 55,71 H 8,62 N 10,75%

*3-(1-Nitropropyl)-1-cyclohexen* (**29**) (*Diastereomerenmischung*). Analoge Reaktionsbedingungen wie zur Herstellung von **28**: Aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan, 1,9 g (10,0 mmol) Kupfer(I)jodid und 0,81 g (5,0 mmol) 3-Brom-1-cyclohexen wurden 0,88 g Rohprodukt erhalten. Kurzwegdestillation lieferte 0,66 g **29** (78% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Elektrophil). Sdp. 80°/0,2 Torr. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4785. - IR. (Film): 3030, 2980, 2940, 2880, 2840, 1650, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1460, 1435, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1210, 810, 725. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,79 (*t*, *J* = 7,5, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,1-2,3 (*m*, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>); 2,4-2,9 (*m*, 1H, H-C(3)); 3,9-4,4 (*m*, 1H, H-C-NO<sub>2</sub>); 5,2-6,0 (*m*, 2 H, H-C(1) und H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 10,45 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 20,27, 21,14, 23,99, 24,26, 24,95, 25,10, 25,26 und 25,39 (4 CH<sub>2</sub>); 38,77 und 38,91 (2 *d*, C(3)); 94,37 und 94,83 (2 *d*, C-NO<sub>2</sub>); 124,90, 125,49, 130,61 und 131,40 (4 *d*, C(1) und C(2)). - Laut <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum ist das Diastereomerenverhältnis ungefähr 1:1.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (169,22) Ber. C 63,88 H 8,94 N 8,28% Gef. C 63,13 H 9,10 N 8,49%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Seebach & F. Lehr, *Angew. Chemie* 88, 540 (1976).
- [2] D. Seebach, R. Henning, F. Lehr & J. Gonnermann, *Tetrahedron Letters* 1977, 1161.
- [3] D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr & T. Weller, *Chimia* 33, 1 (1979).
- [4] D. Seebach, *Angew. Chemie* 91, 259 (1979).
- [5] S. V. Liebermann, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 1114 (1955).
- [6] M. Montavon, H. Lindlar, R. Barbet, R. Ruegg, B. Ryser, G. Saucy, P. Zeller & O. Isler, *Helv.* 40, 1250 (1957).
- [7] H. B. Hass & M. L. Bender, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 1767, 3482 (1949).
- [8] E. H. White & W. J. Conside, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 626 (1958).
- [9] J. R. Murdoch, A. Streitwieser, Jr. & S. Gabriel, *J. Amer. chem. Soc.* 100, 6338 (1978).
- [10] Für eine weitere Grenzformel siehe: F. G. Bordwell, J. E. Bartmess & J. A. Hautala, *J. org. Chemistry* 43, 3095 (1978).
- [11] D. Seebach & D. Enders, *Angew. Chemie* 87, 1 (1975).
- [12] D. Seebach & W. Lubosch, *Angew. Chemie* 88, 339 (1976).
- [13] R. Schlecker & D. Seebach, *Helv.* 60, 1459 (1977).
- [14] P. Beak & D. B. Reitz, *Chem. Rev.* 78, 275 (1978) und dort zit. Lit.
- [15] R. Schlecker, D. Seebach & W. Lubosch, *Helv.* 61, 512 (1978).
- [16] D. Seebach, W. Wykypiel, W. Lubosch & H.-O. Kalinowski, *Helv.* 61, 3100 (1978).
- [17] D. Seebach & T. Hassel, *Angew. Chemie* 90, 296 (1978).
- [18] T. Hassel & D. Seebach, *Helv.* 61, 2237 (1978).
- [19] H. F. Ebel in *Houben-Weyl-Müller*, «Methoden der Organischen Chemie», Bd. XIII/1, S. 83, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- [20] D. Seebach, R. Henning & J. Gonnermann, *Chem. Ber.* 112, 234 (1979).
- [21] G. P. Buckley, *J. chem. Soc.* 1947, 1492.
- [22] S. Wawzonek & J. V. Kempf, *J. org. Chemistry* 38, 2763 (1973).
- [23] A. K. Hoffmann, A. M. Feldman & E. Gelblum, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 646 (1964).
- [24] a) NIOSH Current Intelligence Bulletin, Reprints-Bulletins 1 thru 18, S. 43, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Office of Extramural Coordination and Special Projects Rockville, Maryland 20857, 1978; b) *Deutsche Forschungsgemeinschaft*: «Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen 1976», S.38, Harald Boldt Verlag, Boppard 1976.
- [25] F. G. Bordwell & J. E. Batomess, *J. org. Chemistry* 43, 3101 (1978) siehe auch Lit. [10] und dort zit. Lit.
- [26] N. Kornblum, *Angew. Chemie* 87, 797 (1975).
- [27] B. L. Burt, D. J. Freeman, P. G. Gray, R. K. Norris & D. Randless, *Tetrahedron Letters* 1977, 3063.
- [28] E. Kaji, A. Igarashi & S. Zen, *Bull. chem. Soc. Japan* 49, 3181 (1976).
- [29] O. v. Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. H. Schwarz & A. Segnitz in *Houben-Weyl-Müller*, «Methoden der Organischen Chemie», Bd. X/1, S. 236-243, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- [30] J. Mathieu & J. Weill-Raynal, 'Formation of C-C-Bonds', Vol. II, S. 149-151, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- [31] F. Troxler, *Helv.* 51, 1214 (1968).
- [32] H. H. Wasserman, M. J. Hearn, B. Haveaux & M. Thyges, *J. org. Chemistry* 41, 153 (1976).
- [33] M. Bersohn, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2136 (1961).
- [34] a) T. Mitsuyasu & J. Tsuji, *Tetrahedron* 30, 831 (1974); b) J. Tsuji, T. Yamakawa & T. Mandai, *Tetrahedron Letters* 1978, 565.
- [35] Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh & A. Suzuki, *Synthesis* 1976, 616.
- [36] G. M. Lampman, D. A. Horne & G. D. Hager, *J. chem. Eng. Data* 14, 396 (1969).
- [37] S. J. Etheredge, *Tetrahedron Letters* 1965, 4527.
- [38] N. Kornblum & G. E. Graham, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4041 (1951).
- [39] F. G. Bordwell, J. E. Bares, J. E. Bartmess, G. E. Drucker, J. Gerhold, G. J. McCollum, M. Van Der Puy, N. R. Vanier & W. S. Matthews, *J. org. Chemistry* 42, 326 (1977).
- [40] G. H. Posner, *Org. Reactions* 22, 253, 282 (1974).
- [41] G. Bähr & P. Burba in *Houben-Weyl-Müller*, «Methoden der Organischen Chemie», Bd. XIII/1, S. 735, 753, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- [42] J. A. Katzenellenbogen & A. L. Crumrine, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 4925 (1976).

- [43] *U. Schöllkopf* in *Houben-Weyl-Müller*, «Methoden der Organischen Chemie», Bd. XIII/1, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- [44] «Autorenkollektiv, Organikum», 11. Aufl., S. 238, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972.
- [45] *N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto & G. E. Graham*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 1497 (1956).
- [46] *G. B. Bachman & R. J. Maleski*, *J. org. Chemistry* 37, 2810 (1972).
- [47] *A. Schöberl & A. Wagner* in *Houben-Weyl-Müller*, «Methoden der Organischen Chemie», Bd. IX, S. 272, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- [48] *R. Scholl*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1822 (1896).
- [49] *O. v. Bayer* in *Houben-Weyl-Müller*, «Methoden der Organischen Chemie», Bd. XII/1, S. 472, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.
- [50] *C. D. Iffland & T.-F. Yen*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4083 (1954).
- [51] *F. Asinger, G. Geiseler & M. Hoppe*, *Chem. Ber.* 90, 114 (1957).