

## 231. Umsetzungen von Dilithio-nitroalkanen und -allylnitroderivaten mit Carbonylverbindungen<sup>1)2)</sup>

von Friedrich Lehr<sup>1)</sup>, Jutta Gonnermann<sup>1)</sup> and Dieter Seebach<sup>3)</sup>

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

und Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Giessen

(22.VI.79)

---

### Reactions of dilithio-nitroalkanes and dilithio-allylnitroalkanes with carbonyl compounds

#### Summary

Primary nitro compounds can be acylated via dilithium derivatives **5** with carbonic-acid derivatives to give *a*-nitro esters **6a-i** and with carboxylic-acid esters and anhydrides to give *a*-nitroketones **6j-q**. In the reaction of 1-nitro-1-buten with two mol-equiv. of butyllithium, the dilithium compound **10** is formed by successive *Michael*-addition and nitronate deprotonation. Dilithium derivatives **5** also react with ketones and benzaldehyde ( $\rightarrow$  **18a-g**); the nitro aldols **25** and **26** are likewise formed by addition of doubly deprotonated allylic nitro compounds. Some of the products have been further transformed by reduction or by *Nef*-reactions to the hydrochloride of the *a*-amino-acid **26**, to 2-amino-alcohols **28a** and **28b**, to *a*-hydroxyamino-acid esters **27a-c**, to *a*-hydroxyimino esters **35** and **36**, to *a*-hydroxyimino ketones **31** and **33**, to the *a*-diketone **34**, and to the *a*-keto ester **37**.

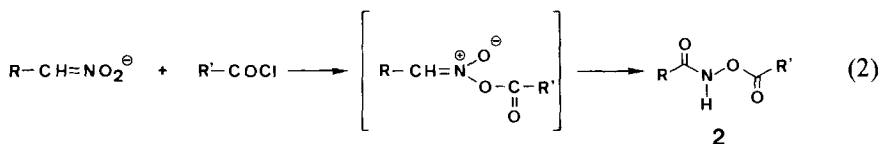
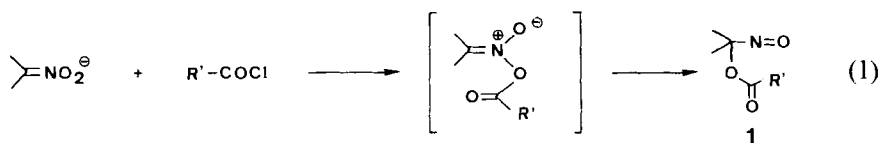
---

Schon die frühen Arbeiten von *Kissel* [3] und *Nef* [4] [5] zeigen, dass es nicht möglich ist, *a*-Nitroketone und *a*-Nitroester aus Säurechloriden und Salzen aliphatischer Nitroverbindungen herzustellen: Nach Gl. 1 und 2 entstehen als Folgeprodukte von *O*-Acylierungsreaktionen Acyloxynitrosoverbindungen **1** oder Hydroxamsäurederivate **2** [6]. C,C-Verknüpfungen zu *a*-Nitroketonen treten hingegen bei den Umsetzungen von Nitronaten mit *a*-Oxo-carbonsäurenitrilen [7] ein, wobei die Ausbeuten im Falle von Benzoylcyanid 50-70%, mit aliphatischen Ketonnitrilen jedoch nur 30-40% betragen. Weiterhin wurden C-Acylierungen bei der Reaktion von **3** mit Nitromethan zu **4** [8], bei den Umsetzungen von Nitronaten des Nitromethans mit Phthalsäureanhydrid [9], Benzil [10], Acylimidazolen [11a]

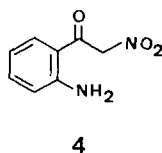
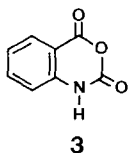
<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von F.L., ETH Zürich 1979, Nr.6356, und der Staatsexamensarbeit von J.G., Universität Giessen 1977.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteilungen [1], siehe auch vorstehende Veröffentlichung [2].

<sup>3)</sup> Korrespondenz-Autor.



und Phenylestern [11b] sowie von Nitroalkanen mit Methoxy-magnesium-carbonat [12] (*Stiles-Reagens* [13]) beobachtet.  $\alpha$ -Nitroketone sind auch durch Oxydation der entsprechenden Nitroalkohole mit Natriumdichromat zugänglich [14].



**1. Acylierungsreaktionen.** - Durch Überführung der Nitroalkane in ihre Dilithiumderivate **5** unter den in der voranstehenden Veröffentlichung [2] beschriebenen Bedingungen, konnten wir eine beträchtliche Erweiterung der Reaktionsmöglichkeiten von Nitroaliphaten erreichen. Wie *Tabelle 1* zeigt, sind durch Umsetzungen mit Kohlsäurederivaten die  $\alpha$ -Nitroester **6a-i** sowie mit Carbonsäureestern und -anhydriden die  $\alpha$ -Nitroketone **6j-q** in meist guten Ausbeuten zugänglich. War jedoch Deprotonierung der Elektrophile möglich, so sanken die Ausbeuten ab (*Tab. 1*, **6l, m, n**). Im Falle von Buttersäuremethylester konnte neben **6n** zu 9% der Ketoester **8** isoliert werden, welcher durch *Claisen-Kondensation* über **7** entstanden sein muss. Ausser durch direkte doppelte Deprotonierung

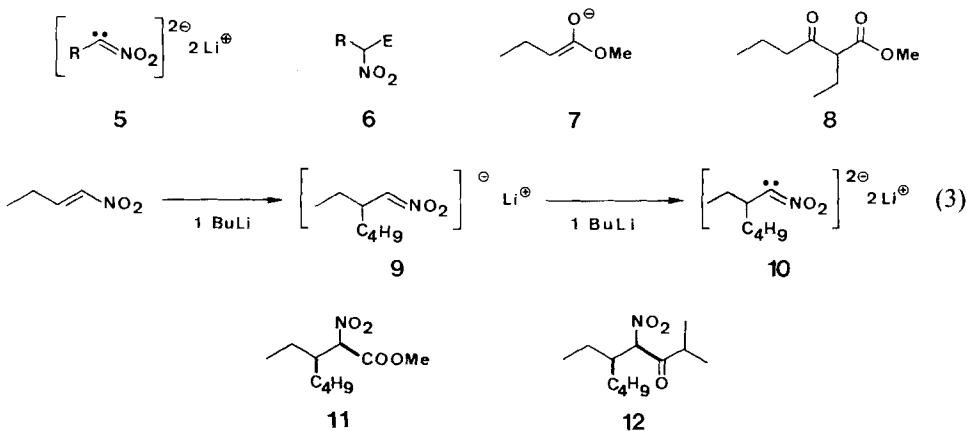
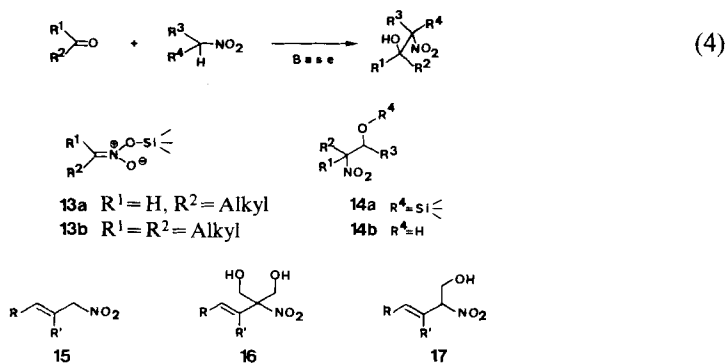


Tabelle 1. Acylierungsreaktionen von doppelt deprotonierten Nitroalkanen **5** zu den  $\alpha$ -Nitrocarbonylverbindungen **6**

R	Säurederivat		E in <b>6</b>	Ausb. [%]
H	Diäthylcarbonat	<b>a</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO	65
CH <sub>3</sub>	Diäthylcarbonat	<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO	60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Dimethylcarbonat	<b>c</b>	CH <sub>3</sub> OCO	65
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Diäthylcarbonat	<b>d</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO	68
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Chlorameisensäuremethylester	<b>e</b>	CH <sub>3</sub> OCO	65
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Dimethylcarbonat	<b>f</b>	CH <sub>3</sub> OCO	65
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Dimethylcarbonat	<b>g</b>	CH <sub>3</sub> OCO	63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Dimethylcarbonat	<b>h</b>	CH <sub>3</sub> OCO	83
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Diäthylcarbonat	<b>i</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO	83
H	Benzoessäuremethylester	<b>j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	57
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzoessäuremethylester	<b>k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Propionsäureanhydrid	<b>l</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	56
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Acetanhydrid	<b>m</b>	CH <sub>3</sub> CO	35
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Buttersäuremethylester	<b>n</b>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO	52
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Isobuttersäuremethylester	<b>o</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO	69
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Benzoessäuremethylester	<b>p</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	74
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Isobuttersäuremethylester	<b>q</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO	66

von Nitroalkanen gelingt die Erzeugung der Reagentien **5** auch noch auf einem zweiten, C,C-verknüpfenden Weg aus Nitroolefinen: Die Dilithiumverbindung **10** entstand nach Gl.3 bei der Einwirkung von zwei Mol-Äquiv. Butyllithium auf 1-Nitro-1-buten durch *Michael*-Addition zu **9** und anschliessende Nitronatdeprotonierung; mit Dimethylcarbonat wurde der Nitroester **11** in 47proz. Ausbeute, mit Isobuttersäuremethylester das Nitroketon **12** in 31proz. Ausbeute erhalten.

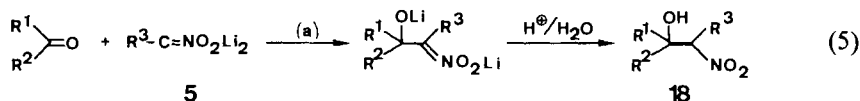
**2. Nitroaldolreaktionen.** - Die Addition von Nitroalkanen an Aldehyde und Ketone (Nitroaldol- oder *Henry*-Reaktion [15], Gl.4) wird klassisch unter Basenkatalyse, z.B. mit Natronlauge, Natrium-methanolat [16a] oder Kaliumfluorid [17] [18] durchgeführt. Die Reaktionen verlaufen am besten bei der Addition von Nitromethan an Aldehyde [Gl.4, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H], die Ausbeuten werden aber um so schlechter, je mehr Substituenten an den zu verbindenden C-Atomen sitzen, die Rückreaktion wird begünstigt. Gelegentlich werden auch molare Mengen an Base verwendet, um das Reaktionsprodukt (R<sub>3</sub>=H) durch Salzbildung auszufällen [19]; intramolekulare Nitroaldolreaktionen gelingen auch mit verschiedenen Puffersystemen [20].



Eine Erweiterung der Nitroaldolreaktion gelang kürzlich durch die Verwendung von silylierten Nitronaten **13**, die sich unter Fluorid-Katalyse teilweise in ausgezeichneten Ausbeuten an aromatische und aliphatische Aldehyde addieren, wobei im Falle von Silylnitronaten primärer Nitroalkane **13a** silylierte Nitroaldole **14a** erhalten werden, während die Derivate sekundärer Nitroalkane **13b** die freien Nitroalkohole **14b** liefern [21].

Als einzige C,C-Verknüpfungsreaktionen mit allylischen Nitroverbindungen vom Typ **15** sind unseres Wissens die Umsetzungen mit Formaldehyd zu den Diolen **16** bekannt, die mit Alkoholat in die Nitroalkohole **17** übergehen [16b].

Nitroaldolreaktionen konnten auch mit zweifach deprotonierten Nitroaliphaten **5** nach Gl. (5) durchgeführt werden.



Der erste Schritt dieser Reaktion (Gl. 5, a), ist vermutlich irreversibel (vgl. oben, Salzbildung [19]) und die pentasubstituierte C,C-Bindung im Produkt **18** «hält», wenn man bei tiefer Temperatur mit Essigsäure protoniert und schnell aufarbeitet<sup>4</sup>). Wie aus *Tabelle 2* hervorgeht, liessen sich bei der Addition von Nitromethan an Cyclopentanon und Cyclohexanon ( $\rightarrow$  **18a** und **18b**) die Ausbeuten der klassischen Reaktionen [22] nicht erreichen, in Konkurrenz trat vermutlich Deprotonierung der Carbonylverbindung zum Enolat ein. Möglicherweise wurden die Ausbeuten an den sehr polaren Verbindungen **18a-c** dadurch gemindert, dass bei der Aufarbeitung (fünffaches Waschen der Ätherextrakte zur Entfernung des Cosolvens HMPTA) das Reaktionsprodukt zusammen mit THF, HMPTA und Essigsäure in die wässrige Phase überging. Schliesslich könnte beim Aufarbeiten die erwähnte Nitroaldolspaltung teilweise aufgetreten sein. Erfolgreicher verliefen die Additionen von Nitropropan an Ketone, was klassisch nur schlechter und mit silylierten Nitronaten [21] überhaupt nicht möglich war. Mit dem Nitromethan-Di-

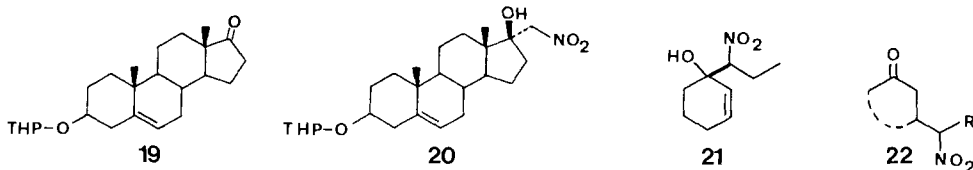
*Tabelle 2. Additionen von doppelt deprotonierten Nitroalkanen 5 an Benzaldehyd und Ketone zu den Nitroaldolen 18a-g. Zum Vergleich sind bei 18a-d in Klammern die Ausbeuten der unter den klassischen, basenkatalysierten Bedingungen durchgeführten [22] Nitroaldolreaktionen mit angegeben.*

R in <b>5</b> , R <sup>3</sup> in <b>18</b>	Elektrophil		R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> in <b>18</b>	Ausb. [%]
H	Cyclopentanon	<b>a</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	39 (42)
H	Cyclohexanon	<b>b</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	53 (85)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Aceton	<b>c</b>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	40 (20)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexanon	<b>d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	56 (39)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzophenon	<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzaldehyd <sup>5</sup> )	<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H	78
S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Benzaldehyd	<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H	85

<sup>4</sup>) Im Falle von Verbindung **25a**, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> trat während der Aufnahme eines <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrums in CDCl<sub>3</sub> quantitativ Zerfall in die Ausgangskomponenten (Benzophenon und 3-Nitropropan) ein.

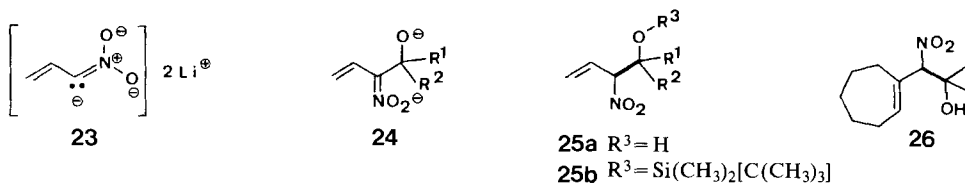
<sup>5</sup>) Über den diastereoselektiven Verlauf dieser und ähnlicher Additionen werden wir getrennt berichten.

anion **5** ( $R = H$ ) konnte das Androstenonderivat **19** in ca. 35proz.,  $^1H$ -NMR.-spektroskopisch bestimmter Ausbeute in **20** übergeführt werden; die Ausbeute an reinem Produkt betrug nach zweimaliger Säulenchromatographie 23% (mit Nitroäthan und 1-Nitropropan sank die Ausbeute laut  $^1H$ -NMR.-Spektrum des Rohprodukts auf unter 10%).



In der Reaktion mit 2-Cyclohexanon erwies sich das Dilithiumderivat von 1-Nitropropan (**5**,  $R = C_2H_5$ ) als «hartes» Nucleophil [23]: es addiert sich ladungskontrolliert an das Carbonyl-C-Atom zum Nitroalkohol **21**, dem bisher nicht bekannten 1,2-Addukt; einfache Nitronate hingegen liefern mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen die entsprechenden *Michael*-Addukte **22** [16c], d. h. sie reagieren als «weiche» Nucleophile [23] orbitalkontrolliert (oder über Gleichgewichte zum thermodynamisch stabileren Produkt!).

Auch die Reaktionsmöglichkeiten von allylischen Nitroverbindungen liessen sich durch  $\alpha, \alpha$ -Doppeldeprotonierung beträchtlich erweitern. Bei der Einwirkung von zwei Mol-Äquiv. Butyllithium auf 3-Nitropropan als Modellsubstanz entstand



die Dilithiumverbindung **23**, die mit Benzaldehyd und Ketonen über Primäraddukte **24** durch Protonierung mit Essigsäure zu den Nitroaldolen **25a**, durch Silylierung und anschliessende Säurezugabe zu den stabileren silylgeschützten Nitroalkoholen **25b** führte. Die Reaktionsprodukte **25** sind mit den erhaltenen Ausbeu-

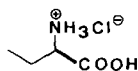
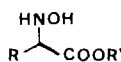
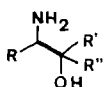
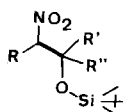
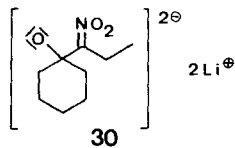
Tabelle 3. Freie und silylgeschützte Hydroxyalkylierungsprodukte **25** aus doppelt-deprotoniertem 3-Nitropropan **23** und Carbonylverbindungen

Elektrophil	Produkt <b>25</b>			Ausb. [%]
	Typ	$R^1$	$R^2$	
Benzaldehyd	<b>a</b>	H	$C_6H_5$	80
Benzaldehyd	<b>b</b>	H	$C_6H_5$	58
Benzophenon	<b>a</b>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	53
Cyclohexanon	<b>a</b>	$(CH_2)_5$		67
Cyclohexanon	<b>b</b>	$(CH_2)_5$		69
Aceton	<b>a</b>	$CH_3$	$CH_3$	41

ten in *Tabelle 3* zusammengestellt. Besonders die Nitroalkohole **25a** aus Benzaldehyd und Benzophenon sind sehr instabile Verbindungen, die beim Destillieren, beim Chromatographieren an Kieselgel oder beim Aufbewahren von Lösungen unter Retro-Nitroaldolreaktion wieder in die Ausgangskomponenten zerfallen<sup>4</sup>). Es gelang auch, 1-Nitromethyl-1-cyclohepten doppelt zu deprotonieren und mit Aceton in 60proz. Ausbeute zu **26** umzusetzen.

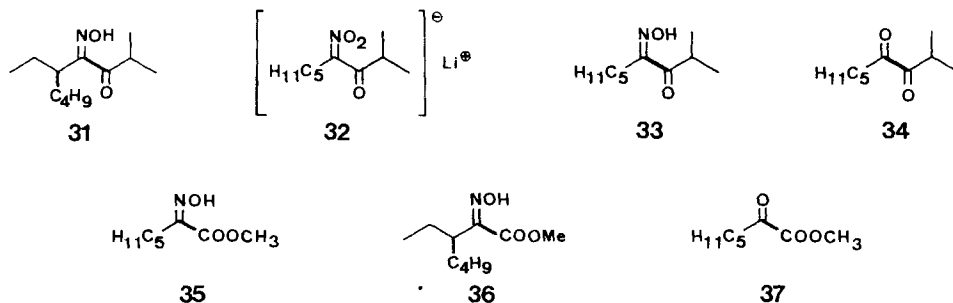
**3. Beispiele für Umwandlungen von  $\alpha$ -Nitroketonen, -estern und -alkoholen in nitrofreie Derivate.** - Um die synthetische Nützlichkeit der neuen C, C-Verknüpfungsreaktionen zu demonstrieren, wurden mit einigen der erhaltenen Reaktionsprodukte Folgereaktionen durchgeführt; die in den folgenden Formeln fett gezeichneten Bindungen sind die jeweils über Dilithiumderivate **5** neu geknüpften.

Reduktion von **6c** mit Zinn und konz. Salzsäure [24] lieferte unter gleichzeitiger Verseifung das Hydrochlorid **26** der  $\alpha$ -Aminosäure in 70% Ausbeute; bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam [25] auf **6f**, **6h** und **6i** wurden die  $\alpha$ -Hydroxaminoester **27a** (79%), **b** (77%) bzw. **c** (63%) gebildet. Die Aminoalkohole **28a** (68%) und **28b** (76%) wurden durch Reduktion der silylierten Nitroalkohole **29a** und **29b** mit Lithiumalanat in siedendem Äther [21] hergestellt; **29a** erhielt man durch Umsetzung von **18f** mit Imidazol/*t*-Butyl-dimethyl-chlorsilan in 90proz. Ausbeute [26], **29b** durch Silylierung des Primäradduktes **30** aus doppelt deprotoniertem 1-Nitropropan und Cyclohexanon (s.o. Gl. 5) vor der wässrig-sauren Aufarbeitung (63% Ausbeute).


**26**

**27a** R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' = CH<sub>3</sub>
**b** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>
**c** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**28a** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
R' = H, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
**b** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
R'R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

**29a** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
R' = H, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
**b** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
R'R'' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

**30**

Aus dem Nitroketon **12** bildete sich durch aufeinanderfolgende Einwirkung von einem Mol-Äquiv. LDA und vier Mol-Äquiv. acetatpufferter Titan(III)-chlorid-Lösung [27] [28] das Hydroxyiminoketon **31** in 56% Ausbeute. Nach dem Versetzen *in situ* des unter den üblichen Acylierungsbedingungen aus dem Dilithiumderivat von Nitrohexan und Isobuttersäuremethylester in THF/HMPTA gebildeten Lithiumsalzes **32** mit überschüssiger, gepufferter Titan(III)chlorid-Lö-

sung wurde Hydroxyiminoketon **33** (43%) und Diketon **34** (8%) isoliert; aus Nitrohexan und Dimethylcarbonat entstand auf diese Weise der Hydroxyiminoester **35** (46%).



Behandlung des Nitroesters **11** mit Propylnitrit und Natriumnitrit in Dimethylsulfoxid, einer von *Kornblum & Wade* [29] empfohlenen «Nef-Mischung» führte hier zum Hydroxyiminoester **36** [30]. Beim Versuch, das Nitronat **32** durch klassische Nef-Reaktion [4] [31] mit 17N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Diketon **34** zu überführen, wurde lediglich das Protonierungsprodukt, Nitroketon **6q**, erhalten [32]; durch Hydrolyse des Monooxims **33** mit verdünnter Schwefelsäure und anschliessende Wasserdampfdestillation konnte **34** in 54% Ausbeute isoliert werden.

Die direkte Umwandlung eines  $\alpha$ -Nitrocarbonylderivates in eine 1,2-Dicarbonylverbindung wurde, wenn auch nur in mässiger Ausbeute, durch Ozonolyse [33] des Lithiumsalzes von **6g** zum Ketoester **37** erreicht.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Umwandlungen zeigen, dass die «Lehrbuchreaktionen» zur Umwandlung von Nitroaliphaten in nitrofreie Verbindungen zwar möglich, aber nicht ohne Komplikationen [34] sind; vor allem bei bifunktionellen Derivaten sind sorgfältige, hier nicht vorgenommene Optimierungen der Bedingungen oder Umwege nötig.

Für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen danken wir den Herren Dr. H.-O. Kalinowski, W. Kreiling, A. Schönke und Frau E. Sauerwein (Giessen), sowie den Herren Dr. N. Meyer, Dipl.-Chem. A. Hüber und D. Manser (Zürich). Frau S. Pohmakotr (Zürich) danken wir für die Durchführung einiger säulenchromatographischer Trennungen. Unser Dank gilt ausserdem der Sandoz AG (Basel) für grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG (Basel) für die Überlassung einer Probe von 3 $\beta$ -(2'-tetrahydropyran-5-en-17-on).

### Experimenteller Teil

Es werden die gleichen Abkürzungen benutzt wie in der voranstehenden Arbeit [2]. Dort sind ebenfalls die verwendeten Geräte und die Arbeitstechnik bei Metallierungsreaktionen beschrieben sowie Hinweise auf die Herstellung von Nitrohexan, Phenylnitromethan und Nitro(phenylthio)methan gegeben. 1-Nitropentan wurde aus 1-Brompentan mit Natriumnitrit in Dimethylformamid/Harnstoff [35], 3-Nitropropen aus Allylbromid und Silbernitrit in Diäthyläther [36] hergestellt, 1-Nitromethyl-cyclohepten wurde aus Cycloheptanon und Nitromethan unter Basenkatalyse gewonnen [16d],

1-Nitro-1-buten durch Addition von Nitromethan an Propanal [14] und anschliessende Wasserabspaltung [37].

Zur Ozonolyse wurde der Ozon-Generator Oz III (Fischer) benutzt. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind alle Verschiebungen in  $\delta$ -Werten in ppm angegeben, bei den Verbindungen **29a** und **25b** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) bezogen auf Dioxan als inneren Standard ( $\delta = 3,70$  ppm [38]), bei den Verbindungen **29b** und **25b**  $\text{R}^1\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$  auf Benzol ( $\delta = 7,26$  ppm [38]), bei Verbindung **26** auf Aceton ( $\delta = 2,17$  ppm [38]), sonst bezogen auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$  ppm) als inneren Standard.

**1. Acylierungsreaktionen.** - *Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1).* Zu dem auf  $-90^\circ$  abgekühlten Gemisch aus 20,0 mmol primärem Nitroalkan, THF und HMPTA wurden 24,8 ml (40,0 mmol) BuLi getropft, dann wurde innerhalb 30 Min. auf  $-65^\circ$  aufwärmen gelassen und 30 Min. bei  $-65^\circ$  bis  $-70^\circ$  gerührt. Nach der Zugabe des Elektrophils bei  $-78^\circ$  wurde innerhalb 3 Std. auf  $-30^\circ$  aufgewärmt, bei  $-90^\circ$  ein Gemisch aus 6 ml (etwa 100 mmol) Eisessig und 4 ml THF zugespritzt, die Lösung auf RT. erwärmt und in einen Scheidetrichter zu 100 ml Wasser gegossen. Die wässrige Phase wurde 2mal mit je 150 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 5mal mit ca. 100 ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.R.V. eingedampft.

*Beschreibung der Acylierungsprodukte.*

**Nitroessigsäureäthylester (6a).** Aus 0,61 g (0,54 ml, 10,0 mmol) Nitromethan und 1,18 g (1,21 ml, 10,0 mmol) Diäthylcarbonat in 60 ml THF/HMPTA 5:1 wurden, nach AAV 1, 2,0 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 0,86 g (65%) **6a** erhalten. Sdp.  $125^\circ/10$  Torr (lit. [39], Sdp.  $70-71^\circ/3$  Torr).  $n_D^{20} = 1,4242$  (lit. [39],  $n_D^{20} = 1,4245$ ). - IR. (Film): 3040, 2980, 2940, 1750 (C=O), 1570 ( $\text{NO}_2$ ), 1470, 1450, 1370 ( $\text{NO}_2$ ), 1340, 1270, 1220, 1100, 1025, 930, 860, 800, 770, 690. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 1,33 (t,  $J = 7,5$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 4,30 (qa,  $J = 7,5$ , 2 H, O- $\text{CH}_2$ ); 5,10 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{NO}_2$ ).

**2-Nitropropionsäureäthylester (6b).** Nach AAV 1 wurden aus 1,50 g (1,4 ml, 20,0 mmol) Nitroäthan und 2,36 g (2,42 ml, 20,0 mmol) Diäthylcarbonat in 120 ml THF/HMPTA 5:1 5,8 g Rohprodukt erhalten und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 ergab 1,75 g (60%) **6b**. Sdp.  $60^\circ/0,5$  Torr (Lit. [40], Sdp.  $46^\circ/0,5$  Torr),  $n_D^{20} = 1,4221$  (Lit. [40],  $n_D^{20} = 1,4208$ ). - IR. (Film): 2980, 2940, 2910, 1750 (C=O), 1560 ( $\text{NO}_2$ ), 1450, 1385, 1360, 1310, 1200, 1080, 1030, 860, 695. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,29 (t,  $J = 7$ , 3 H;  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 1,77 (d,  $J = 7$ , 3 H, 3 H-C(3)); 4,26 (qa,  $J = 7$ , 2 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ ); 5,25 (qa,  $J = 7$ , 1 H, H-C(2)). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . 13,91, 15,73 (2qa, 2  $\text{CH}_3$ ); 63,10 (t, O- $\text{CH}_2$ ); 83,58 (d, C(2)); 165,51 (s, C(1)).

**2-Nitrobuttersäuremethylester (6c).** Die Umsetzung von 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan und 4,27 g (4,0 ml, 47,5 mmol) Dimethylcarbonat in 110 ml THF/HMPTA 10:1 lieferte, nach AAV 1, 2,5 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 1,9 g (65%) **6c**. Sdp.  $80^\circ/0,3$  Torr (Lit. [12], Sdp.  $77^\circ/2,5$  Torr).  $n_D^{20} = 1,4245$  (Lit. [12],  $n_D^{20} = 1,4249$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 1,05 (t,  $J = 7,5$ , 3 H, 3 H-C(4)); 1,9-2,5 (m, 2 H, 2 H-C(3)); 3,84 (s, 3 H, O- $\text{CH}_3$ ); 4,93 (d  $\times$  d,  $J = 8,5$  und 6,8, 1 H, H-C(2)).

**2-Nitrobuttersäureäthylester (6d).** Aus 1,78 g (1,78 ml, 20 mmol) 1-Nitropropan und 2,36 g (2,42 ml, 20,0 mmol) Diäthylcarbonat in 120 ml THF/HMPTA 5:1 wurden, nach AAV 1, 4,1 g Rohprodukt erhalten und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 7:3 2,19 g (68%) **6d**. Sdp.  $52^\circ/0,1$  Torr (Lit. [40], Sdp.  $50-52^\circ/0,5$  Torr).  $n_D^{20} = 1,4219$  (Lit. [40],  $n_D^{20} = 1,4239$ ). - IR. (Film): 2980, 2940, 2880, 1750 (C=O), 1565 ( $\text{NO}_2$ ), 1460, 1370 ( $\text{NO}_2$ ), 1285, 1255, 1200, 1130, 1090, 1020, 860, 800. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,02 (t,  $J = 7,5$ , 3 H, 3 H-C(4)); 1,26 (t,  $J = 7,5$ , 3 H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 2,0-2,5 (m, 2 H, 2 H-C(3)); 4,29 (qa,  $J = 7,5$ , 2 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ ); 5,21 (d  $\times$  d,  $J = 9$  und 6, 1 H, H-C(2)).

**3-Methyl-2-nitrobutansäuremethylester (6e).** Nach AAV 1 wurden aus 1,03 g (1,04 ml, 10,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan und 0,94 g (0,77 ml, 10,0 mmol) Chlorameisensäuremethylester in 60 ml THF/HMPTA 5:1 1,7 g Rohprodukt erhalten und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 1,05 g (65%) **6e**. Sdp.  $80^\circ/0,1$  Torr (Lit. [12], Sdp.  $73^\circ/1$  Torr).  $n_D^{20} = 1,4275$  (Lit. [12],  $n_D^{20} = 1,4275$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 1,05 (d,  $J = 7$ , 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ); 2,58 (sept.,  $J = 7$ , 1 H, H-C(3)); 3,78 (s, 3 H, O- $\text{CH}_3$ ); 4,80 (d,  $J = 8$ , H-C(2)).

**2-Nitrohexansäuremethylester (6f).** Aus 2,34 g (2,48 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropentan und 5,40 g (5,05 ml, 60,0 mmol) Dimethylcarbonat in 107 ml THF/HMPTA 100:7 wurden, nach AVV 1, 3,2 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 2,26 g (65%) **6f**. Sdp.  $70^\circ/0,02$  Torr (Lit. [12], Sdp.  $80^\circ/0,75$  Torr).  $n_D^{20} = 1,4312$  (Lit. [12],  $n_D^{20} = 1,4308$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 0,8-1,1 (m, 3 H,



3 H-C(6)); 1,2-1,6 (*m*, 4 H, 2 H-C(4) und 2 H-C(5)); 1,9-2,4 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 3,84 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 4,97 (*d* × *d*, *J* = 9 und 6, 1 H, H-C(2)).

**2-Nitroheptansäuremethylester (6g).** Die Reaktion von 2,62 g (2,80 ml, 20,0 mmol) 1-Nitrohexan und 1,8 g (1,69 ml, 20,0 mmol) Dimethylcarbonat in 120 ml THF/HMPPTA 5:1 ergab nach AAV I 3,6 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 2,37 g (63%) **6g**. Sdp. 70°/0,02 Torr (Lit. [12], 80°/0,5 Torr).  $n_D^{20} = 1,4338$  (Lit. [12],  $n_D^{20} = 1,4333$ ). - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,8-1,1 (*m*, 3 H, 3 H-C(7)); 1,2-1,6 (*m*, 6 H, 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 1,9-2,4 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 3,84 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 5,00 (*d* × *d*, *J* = 9 und 6, 1 H, H-C(2)).

**2-Nitro-2-phenyl-äthansäuremethylester (6h).** Die Umsetzung von 2,74 g (2,38 ml, 20,0 mmol) Phenylnitromethan mit 1,80 g (1,69 ml, 20,0 mmol) Dimethylcarbonat in 120 ml THF/HMPPTA 5:1 ergab, nach AAV I, 4,35 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 3,25 g (83%) **6h**. Sdp. 100°/0,05 Torr.  $n_D^{23} = 1,5191$ . - IR. (Film): 3060, 3035, 2950, 2910, 1755 (C=O), 1570 (NO<sub>2</sub>), 1500, 1435, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1285, 1210, 1170, 1075, 1000, 925, 895, 795, 720, 595. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,75 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 6,24 (*s*, 1 H, H-C(2)); 7,44 (*s*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 53,65 (*qa*, OCH<sub>3</sub>); 90,81 (*d*, C(2)); 128,46, 129,14, 129,46, 129,93 und 130,84 (aromat.); 164,61 (*s*, C(1)).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (195,18) Ber. C 55,39 H 4,65 N 7,18% Gef. C 55,74 H 4,58 N 7,16%

**1-Nitro-1-phenyl-äthansäureäthylester (6i).** Nach AAV I entstanden aus 1,36 g (1,19 ml, 10,0 mmol) Phenylnitromethan und 1,18 g (1,21 ml, 10,0 mmol) Diäthylcarbonat in 60 ml THF/HMPPTA 5:1 Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 1,74 g (83%) **6i**. Sdp. 115°/0,4 Torr (Lit. [41], Sdp. 92°/0,15 Torr).  $n_D^{22} = 1,5102$  (Lit. [41],  $n_D^{20} = 1,5098$ ). - IR. (Film): 3070, 3040, 2990, 2940, 2910, 1750 (C=O), 1565 (NO<sub>2</sub>), 1500, 1455, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1300, 1205, 1040, 855, 720, 600. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,23 (*t*, *J* = 7,5, 3 H, CH<sub>3</sub>); 4,32 (*qa*, *J* = 7,5, 2 H, H<sub>2</sub>C-O); 6,18 (*s*, 1 H, H-C(2)); 7,44 (*s*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,83 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 63,32 (*t*, OCH<sub>2</sub>); 90,98 (*d*, C(2)); 129,13, 129,97 und 130,77 (aromat.); 164,11 (*s*, C(1)).

**ω-Nitroacetophenon (6j).** Aus 1,62 g (1,08 ml, 20,0 mmol) Nitromethan und 2,72 g (2,50 ml, 20,0 mmol) Benzoesäuremethylester in 120 ml THF/HMPPTA 5:1 wurden, nach AAV I, 5,7 g Rohprodukt erhalten. Nach Zugabe von Pentan/Äther kristallisierten 1,9 g (57%) **6j** aus. Smp. 106° (Äthanol) (Lit. [10], Smp. 105-106°, Äthanol). - IR. (KI): 3070, 3020, 2960, 2920, 1700 (C=O), 1595, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1450, 1380, 1330, 1220, 1200, 1000, 850, 760, 720, 680, 660, 585, 560. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 6,0 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>); 7,4-8,1 (*m*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 81,38 (*t*, C-NO<sub>2</sub>); 126,94, 128,29, 129,33, 133,62 und 135,07 (aromat.); 186,03 (*s*, C=O).

**2-Nitro-1-phenyl-1-butanon (6k).** Die Reaktion von 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan mit 2,72 g (2,50 ml, 20,0 mmol) Benzoesäuremethylester in 120 ml THF/HMPPTA 5:1 lieferte, nach AAV I, 3,9 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 2,55 g (66%) **6k**. Sdp. 90°/0,1 Torr (Lit. [7], Sdp. 112-114°/1 Torr).  $n_D^{23} = 1,5350$  (Lit. [7],  $n_D^{26} = 1,5334$ ). - IR. (Film): 3070, 2980, 2940, 2880, 1690 (C=O), 1550 (NO<sub>2</sub>), 1445, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1275, 1245, 1210, 1180, 1160, 1090, 1000, 985, 910, 860, 800, 770, 690, 650, 580. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,05 (*t*, *J* = 7,5, 3 H, CH<sub>3</sub>); 2,0-2,6 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 6,15 (*d* × *d*, *J* = 10,5 und 6,0, 1 H, H-C(2)); 7,3-8,2 (*m*, 5 H, arom.).

**4-Nitro-3-hexanon (6l).** Aus 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan und 2,60 g (2,56 ml, 20,0 mmol) Propionsäureanhydrid in 120 ml THF/HMPPTA 5:1 wurden, nach AAV I, 2,96 g Rohprodukt erhalten und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 1,63 g (56%) **6l**. Sdp. 50°/0,1 Torr.  $n_D^{23} = 1,4398$ . - IR. (Film): 2980, 2940, 2880, 1730 (C=O), 1550 (NO<sub>2</sub>), 1460, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1270, 1120, 1090, 1040, 985, 800, 655. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,05 und 1,14 (*2t*, *J* = 7,5, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 2,0-2,4 (*m*, 2 H, 2 H-C(5)); 2,67 (*qa*, *J* = 7,5, 2 H, 2 H-C(2)); 5,19 (*d* × *d*, *J* = 9 und 6, 1 H, H-C(4)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,38, 10,31 (*2qa*, 2 CH<sub>3</sub>); 23,44, 33,15 (*2qa*, 2 CH<sub>2</sub>); 95,50 (*d*, C(4)); 199,96 (*s*, C(3)).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (145,16) Ber. C 49,65 H 7,64 N 9,65% Gef. C 49,75 H 7,65 N 9,60%

**4-Methyl-3-nitro-2-pentanon (6m).** Gemäss AAV I wurden aus 2,06 g (2,08 ml, 20,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan und 2,04 g (1,9 ml, 20,0 mmol) Acetanhydrid in 107 ml THF/HMPPTA 100:7 2,2 g Rohprodukt erhalten und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 6:1 1,0 g (35%) **6m**. Sdp. 50°/0,02 Torr.  $n_D^{20} = 1,4367$ . - IR. (Film): 2980, 2940, 2880, 1730 (C=O), 1555 (NO<sub>2</sub>),

1470, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1260, 1210, 1130, 1100, 900, 760. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,02 und 1,07 (*d*, *J* = 7, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 2,28 (*s*, 3 H, 3 H-C(1)); 2,3-3,0 (*m*, 1 H, H-C(4)); 4,77 (*d*, *J* = 9, H-C(3)).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (145,16) Ber. C 49,64 H 7,64 N 9,65% Gef. C 49,97 H 7,75 N 9,26%

2-Methyl-3-nitro-4-heptanon (**6n**) und 3-Oxo-2-äthyl-hexansäuremethylester (**8**). Aus 2,06 g (2,08 ml, 20,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan und 2,04 g (2,30 ml, 20,0 mmol) Buttersäuremethylester in 110 ml THF/HMPTA 10:1 wurden, nach AAV 1, 2,42 g Rohprodukt erhalten und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 6:1 1,80 g (52%) **6n**. Sdp. 80°/0,01 Torr.  $n_D^{20}$  = 1,4400. - IR. (Film): 2970, 2940, 2880, 1730 (C=O), 1550 (NO<sub>2</sub>), 1465, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1260, 1160, 1120, 1030, 910, 740. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,8-1,3 (*m*, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>); 1,3-1,9 (*m*, 2 H, 2 H-C(6)); 2,4-2,9 (*m*, 3 H, H-C(2) und 2 H-C(5)); 4,80 (*d*, *J* = 9, 1 H, H-C(3)).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (173,21) Ber. C 55,47 H 8,73 N 8,09% Gef. C 55,38 H 8,58 N 8,04%

Weiterhin wurden 0,16 g (9%) **8** eluiert. Sdp. 40°/0,02 Torr (Lit. [42], Sdp. 101-104°/20 Torr).  $n_D^{20}$  = 1,4290 (Lit. [42],  $n_D^{20}$  = 1,429). - IR. (Film): 2970, 2880, 1740, 1710, 1460, 1435, 1350, 1260, 1200, 995. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,7-1,2 (*m*, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 1,3-2,1 (*m*, 4 H, 2 H-C(5) und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-C(2)); 2,3-2,7 (*m*, 2 H, 2 H-C(4)); 3,23 (*t*, *J* = 7, 1 H, H-C(2)); 3,68 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

2,5-Dimethyl-4-nitro-3-hexanon (**6o**). Die Umsetzung von 2,06 g (2,08 ml, 20,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan mit 2,04 g (2,30 ml, 20,0 mmol) Isobuttersäuremethylester in 110 ml THF/HMPTA 10:1 ergab, nach AAV 1, 2,9 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 2,38 g (69%) **6o**. Sdp. 80°/0,02 Torr.  $n_D^{20}$  = 1,4382. - IR. (Film): 2980, 2940, 2880, 1730 (C=O), 1555 (NO<sub>2</sub>), 1465, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1290, 1250, 1175, 1100, 1030, 960, 860, 755. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,9-1,3 (*m*, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>); 2,4-3,1 (*m*, 2 H, H-C(2) und H-C(5)); 5,12 (*d*, *J* = 9, 1 H, H-C(4)).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (173,21) Ber. C 55,47 H 8,73 N 8,09% Gef. C 55,86 H 8,96 N 7,87%

3-Methyl-2-nitro-1-phenyl-butanon (**6p**). Nach AAV 1 entstanden aus 2,06 g (2,08 ml, 20,0 mmol) 2-Methyl-1-nitropropan und 2,72 g (2,5 ml, 20,0 mmol) Benzoesäuremethylester in 110 ml THF/HMPTA 10:1 3,9 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 3,06 g (74%) **6p** als schwach gelbe Flüssigkeit. Sdp. 120°/0,005 Torr.  $n_D^{20}$  = 1,5278. - IR. (Film): 3060, 2980, 2940, 2880, 1690 (C=O), 1600, 1580, 1555 (NO<sub>2</sub>), 1470, 1450, 1395, 1365 (NO<sub>2</sub>), 1285, 1220, 1190, 1000, 930, 795, 745, 690. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,00 und 1,10 (*d*, *J* = 7, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C-C(3)); 2,5-3,2 (*m*, 1 H, H-C(3)); 5,74 (*d*, *J* = 9, 1 H, H-C(2)); 7,3-8,2 (*m*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 18,87 (*qa*, 2 CH<sub>3</sub>); 30,44 (*d*, C(3)); 94,35 (*d*, C(2)); 128,86, 129,24, 134,66 und 135,19 (aromat.); 188,36 (*s*, C(1)).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (207,22) Ber. C 63,75 H 6,32 N 6,76% Gef. C 63,96 H 6,41 N 6,37%

2-Methyl-4-nitro-3-nonanon (**6q**). Aus 2,62 g (2,8 ml, 20,0 mmol) 1-Nitrohexan und 2,04 g (2,3 ml, 20,0 mmol) Isobuttersäuremethylester in 120 ml THF/HMPTA 5:1 wurden, nach AAV 1, 3,7 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 2,65 g (66%) **6q**. Sdp. 80°/0,05 Torr.  $n_D^{20}$  = 1,4440. - IR. (Film): 2950, 2870, 1730 (C=O), 1560 (NO<sub>2</sub>), 1470, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1280, 1230, 1100, 1040, 840, 775, 730. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,7-1,1 (*m*, 3 H, 3 H-C(9)); 1,15 und 1,17 (*d*, *J* = 7, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,2-1,7 (*m*, 6 H, 2 H-C(6), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 1,7-2,4 (*m*, 2 H, 2 H-C(5)); 2,85 (*sept.*, *J* = 7, 1 H, H-C(2)); 5,36 (*d* × *d*, *J* = 8,5 und 6, 1 H, H-C(4)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,82 (*qa*, C(9)); 18,21 und 18,45 (*2qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C); 22,27, 25,64, 29,76 und 31,12 (C(5)-C(8)); 38,89 (*d*, C(2)); 92,34 (*d*, C(4)); 202,85 (*s*, C(3)).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (201,26) Ber. C 59,67 H 9,52 N 6,96% Gef. C 59,81 H 9,49 N 6,80%

3-Äthyl-2-nitroheptansäuremethylester (**11**). In einem 100-ml-Metallierungskolben wurde bei -90° zu einer Mischung aus 60 ml THF/HMPTA 5:1 und 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi die Lösung von 1,01 g (0,99 ml, 10,0 mmol) 1-Nitro-1-buten in 10 ml THF getropft. Nach Erwärmen innerhalb 30 Min. auf -65° wurde noch 30 Min. bei dieser Temperatur gerührt; bei -90° wurden dann 0,99 g (0,93 ml, 11,0 mmol) Dimethylcarbonat zugegeben und innerhalb 3 Std. auf -30° aufwärmen gelassen. Dann wurden bei -90° 3 ml Eisessig zugespritzt, das Gemisch nach Erwärmen auf RT. zu 80 ml Wasser geschüttelt und 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 5mal mit je 50-80 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft; 1,8 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 5:1) 1,02 g (47%) **11**. Sdp. 80°/0,005 Torr.  $n_D^{20}$  = 1,4413. - IR. (Film): 2960, 2930, 2870, 1755 (C=O), 1560 (NO<sub>2</sub>), 1460, 1435, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1205,

1170, 1030. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,7-1,1 (*m*, 6 H,  $2\text{H}_3\text{C-C}$ ); 1,1-1,8 (*m*, 8 H,  $4\text{CH}_2$ ); 2,0-2,5 (*m*, 1 H,  $\text{H-C}(3)$ ); 3,80 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 5,07 (*d*,  $J=7$ , 1 H,  $\text{H-C}(2)$ ). -  $^{13}\text{C-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 10,76, 13,75 (*2qa*,  $2\text{H}_3\text{C-C}$ ); 22,60, 28,70, 29,13 und 41,08 ( $4\text{CH}_2$ ); 53,11 (*qa*,  $\text{OCH}_3$ ); 90,64 (*d*,  $\text{C}(2)$ ); 164,76 (*s*,  $\text{C}(1)$ ). - Aus dem  $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektrum ist kein Hinweis auf das Vorliegen eines Diastereomerengemisches ersichtlich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_4$  (217,26) Ber. C 55,28 H 8,82 N 6,45% Gef. C 55,23 H 8,66 N 6,46%

*5-Äthyl-2-methyl-4-nitro-3-nonanon* (**12**) (Diastereomerengemisch). Unter gleichen Bedingungen wie zur Herstellung von **11** wurden aus 2,01 g (1,98 ml, 20,0 mmol) 1-Nitro-1-buten und 2,04 g (2,3 ml, 20,0 mmol) Isobuttersäuremethylester 4,5 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 1,4 g (31%) **12**. Sdp.  $70^\circ/0,005$  Torr.  $n_D^{20}=1,4490$ . - IR. (Film): 2970, 2940, 2880, 1730 ( $\text{C=O}$ ), 1555, 1470, 1360 ( $\text{NO}_2$ ), 1100, 1040, 670. -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,7-1,1 (*m*, 6 H,  $2\text{H}_3\text{C-CH}_2$ ); 1,13 und 1,18 (*2d*,  $J=7$ , 6 H,  $2\text{H}_3\text{C-C}(2)$ ); 1,2-1,7 (*m*, 8 H,  $4\text{CH}_2$ ); 2,1-2,6 (*m*, 1 H,  $\text{H-C}(5)$ ); 2,83 (*sept.*,  $J=7$ , 1 H,  $\text{H-C}(2)$ ); 5,40 (*d*,  $J=7$ , 1 H,  $\text{H-C}(4)$ ). -  $^{13}\text{C-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 10,51, 10,95, 13,89, 18,16, 18,36, 22,26, 22,73, 28,47, 28,60, 28,77, 40,00, 40,14, 40,67, 40,94, 94,66 (*d*,  $\text{C}(4)$ ); 202,79 (*s*,  $\text{C}(3)$ ). - Laut  $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektrum ist das Diastereomerenverhältnis ungefähr 1:1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (229,31) Ber. C 62,85 H 10,11 N 6,11% Gef. C 63,10 H 10,39 N 6,20%

**2. Hydroxyalkylierungen (Nitroaldolreaktionen).** - *Allgemeine Arbeitsvorschrift 2* (AAV 2). In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden unter Schutzgas bei  $-90^\circ$  12,4 ml (20,0 mmol) BuLi zu 60 ml THF/HMPTA 5:1 und 10,0 mmol des betreffenden Nitroalkans getropft. Die Suspension wurde innerhalb 30 Min. auf ca.  $-65^\circ$  aufgewärmt, 30 Min. bei  $-65^\circ$  bis  $-70^\circ$  gerührt, dann mit 10,0 mmol Elektrophil versetzt, innerhalb 1,5-2 Std. auf  $-60^\circ$  aufgewärmt und bei  $-90^\circ$  ein Gemisch aus 3 ml (ca. 50 mmol) Eisessig und 4 ml THF zugespritzt. Das Gemisch wurde auf RT. gebracht und in einen mit ca. 80 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter geschüttet. Die wässrige Phase wurde 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte 5mal mit 50-80 ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.R.V. eingedampft.

*Beschreibung der Hydroxyalkylierungsprodukte.*

*1-Nitromethyl-1-cyclopentanol* (**18a**). Aus 0,61 g (0,54 ml, 10,0 mmol) Nitromethan und 0,51 g (0,53 ml, 6,0 mmol) Cyclopentanon wurden, nach AAV 2, 0,64 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 0,34 g (39%) **18a**. Sdp.  $60^\circ/0,02$  Torr (Lit. [22]), Sdp.  $110-111^\circ/14$  Torr).  $n_D^{20}=1,4796$  (Lit. [22]),  $n_D^{15}=1,4815$ . - IR. (Film): 3650-3200 (OH), 2960, 2870, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1420, 1380 ( $\text{NO}_2$ ), 1330, 1280, 1230, 1030, 915. -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,5-2,1 (*m*, 8 H,  $4\text{H}_2\text{C}$  (Cyclopent.)); 3,0 (br. s, 1 H, OH); 4,57 (*s*, 2 H,  $\text{H}_2\text{C-NO}_2$ ). -  $^{13}\text{C-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 23,75, 38,15 ( $\text{C}(2)-\text{C}(5)$ ); 80,10 (*s*,  $\text{C}(1)$ ); 83,67 (*t*,  $\text{C-NO}_2$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$  (145,16) Ber. C 49,64 H 7,64 N 9,64% Gef. C 49,41 H 8,09 N 9,94%

*1-Nitromethyl-1-cyclohexanol* (**18b**). Die Umsetzung von 0,61 g (0,54 ml, 10,0 mmol) Nitromethan und 0,59 g (0,62 ml, 6,0 mmol) Cyclohexanon ergab, nach AAV 2, 0,94 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 0,5 g (53%) **18b**. Sdp.  $70^\circ/0,02$  Torr (Lit. [43]), Sdp.  $93-95^\circ/2$  Torr).  $n_D^{20}=1,4868$  (Lit. [43]),  $n_D^{20}=1,4875$ . -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,1-2,1 (*m*, 10 H,  $5\text{H}_2\text{C}$  (Cyclohex.)); 2,93 (br. s, 1 H, OH); 4,47 (*s*, 2 H,  $\text{H}_2\text{C-NO}_2$ ).

*2-Methyl-3-nitro-2-pentanol* (**18c**). Gemäss AAV 2 wurden aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan und 0,58 g (0,73 ml, 10,0 mmol) Aceton 1,1 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 0,6 g (41%) **18c**. Sdp.  $110^\circ/10$  Torr (Lit. [22]), Sdp.  $96-97^\circ/12$  Torr).  $n_D^{20}=1,4433$  (Lit. [22]),  $n_D^{15}=1,447$ . -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 0,95 (*t*,  $J=7$ , 3 H,  $3\text{H-C}(5)$ ); 1,25 und 1,28 (*2s*, 6 H,  $2\text{H}_3\text{C-C}(2)$ ); 1,5-2,4 (*m*, 2 H,  $2\text{H-C}(4)$ ); 2,8 (br. s, 1 H, OH); 4,26 (*d* $\times*d*,  $J=4$  und  $12$ , 1 H,  $\text{H-C}(3)$ ).$

*1-[1-Nitropropyl]-1-cyclohexanol* (**18d**). Die Reaktion von 1,78 g (1,78 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan und 1,96 g (2,08 ml, 20,0 mmol) Cyclohexanon lieferte, nach AAV 2, 3,2 g Rohprodukt und durch Kurzwegdestillation 2,1 g (56%) **18d**. Sdp.  $80^\circ/0,01$  Torr (Lit. [22]), Sdp.  $120-121^\circ/14$  Torr).  $n_D^{20}=1,4776$ , (Lit. [44]),  $n_D^{20}=1,4794$ . -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,96 (*t*,  $J=7$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,2-2,6 (*m*, 13 H); 4,34 (*d* $\times$ *d*,  $J=3,3$  und  $11$ , 1 H,  $\text{H-C-NO}_2$ ).

*1,1-Diphenyl-2-nitro-1-butanol* (**18e**). Aus 0,89 g (0,89 ml, 10,0 mmol) 1-Nitropropan und 1,82 g (10,0 mmol) Benzophenon (gelöst in THF) wurden, nach AAV 2, 2,6 g Rohprodukt erhalten, das laut  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum zu 65% aus **18e** bestand (Verhältnis der  $\text{H-C-NO}_2$ -Intensität zur Gesamtintensität aller Aromatenprotonen bei 7,0-8,0 ppm). Durch Umkristallisation aus Äthanol wurden 1,1 g

(40%) reines **18e** erhalten. Smp. 51°. - IR. (KI): 3650 (OH), 3090, 3060, 3020, 2995, 2980, 2940, 2880, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1390, 1350, 1305, 1270, 1165, 1070, 980, 750, 700, 650, 620. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,90 (*t*, *J*=8, 3 H, 3 H-C(4)); 1,4-2,5 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 4,30 (*br. s.*, 1 H, OH); 5,40 (*d* × *d*, *J*=3,3 und 11, 1 H, H-C(2)); 7,0-7,7 (*m*, 10 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 10,69 (C(4)); 22,56 (C(3)); 78,52 (C(1)); 95,72 (C(2)); 125,02, 125,31, 127,53, 127,84, 128,58, 128,69, 141,84 und 144,34 (aromat.).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (271,30) Ber. C 70,83 H 6,32 N 5,16% Gef. C 70,67 H 6,31 N 5,12%

**2-Nitro-1-phenyl-1-butanol (18f)** (Diastereomerengemisch). Nach AAV 2 entstanden aus 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan und 2,12 g (2,02 ml, 20,0 mmol) Benzaldehyd in 120 ml THF/HMPPTA 5:1 3,98 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 3,03 g (78%) **18f**. Sdp. 120°/0,005 Torr. n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,5262. - IR. (Film): 3650-3150 (OH), 3070, 3040, 2980, 2940, 2890, 1555 (NO<sub>2</sub>), 1495, 1460, 1380 (NO<sub>2</sub>), 1350, 1205, 1050, 930, 810, 770, 710. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,81 (*t*, *J*=7,5, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,0-2,1 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 3,22 (*br. s.*, 1 H, OH); 4,43 (*d* × *t*, *J*=4 und 10, 1 H, H-C(2)); 4,86 und 4,98 (*2d*, *J*=9 und 6, 1 H, Diastereomerenverhältnis 9:1, H-C(1)); 7,1-7,4 (*m*, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 10,06 (*qa*, C(4)); 23,97 (*t*, C(3)); 75,52 (*d*, C(1)); 95,30 (*d*, C(2)); 126,26-138,77 (aromat.).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (195,21) Ber. C 61,52 H 6,71 N 7,18% Gef. C 61,34 H 6,87 N 7,03%

**2-Nitro-1-phenyl-2-phenylthio-äthanol (18g)** (Diastereomerengemisch). In einem 100-ml-Metallierungs Kolben wurden bei -90° zu einer Lösung von 1,69 g (10,0 mmol) Nitro-(phenylthio)-methan in 50 ml THF 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi getropft. Nach 15 Min. Rühren bei -80° sowie nach 35 Min. bei -78° wurden mit vorgekühlten Spritzen je 11,3 ml (2,0 mmol) Lösung<sup>6)</sup> entnommen und jeweils in einen weiteren auf -78° abgekühlten Metallierungskolben zu 0,21 g (0,2 ml, 2,0 mmol) Benzaldehyd in 10 ml THF gespritzt. In 1,5 Std. wurde auf RT. erwärmen gelassen, das Gemisch in verd. Salzsäure geschüttelt, mit Pentan extrahiert, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft, wobei jeweils 0,6 g Rohprodukt erhalten wurden. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum der ersten Probe war noch eine Spur Nitro-(phenylthio)-methan zu erkennen, die zweite Probe war spektroskopisch rein (geschätzte Ausbeute: 80-90%). Beim Versuch, **18g** an Kieselgel zu chromatographieren, erfolgte Rückreaktion zu den Ausgangsstoffen, bei Destillation und Gas-Chromatographie trat Zersetzung ein. - IR. (Film): 3600-3200 (OH), 3080, 2940, 1560 (NO<sub>2</sub>), 1450, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1030, 800, 780, 760, 700. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 3,3 (*br. s.*, 1 H, OH); 4,9-5,5 (*m*, 2 H, H-C(1) und H-C(2)); 7,0-7,4 (*m*, 10 H, arom.). - Aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum liess sich keine Aussage über das Diastereomerenverhältnis machen.

**17-Nitromethyl-3β-(2'-tetrahydropyranlyloxy)androst-5-en-17-ol (20)**. In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden bei -90° zu 60 ml THF/HMPPTA 5:1 und 0,61 g (0,54 ml, 10,0 mmol) Nitromethan 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi getropft. Innerhalb 30 Min. wurde auf -65° erwärmt und noch 30 Min. bei -65° bis -70° gerührt. Bei -100° wurde dann eine Lösung von 1,86 g (5,00 mmol) **19** in ca. 40 ml THF zugefügt; innerhalb 2 Sid. wurde auf -65° aufwärmen gelassen und bei -90° ein Gemisch aus 3 ml Eisessig und 4 ml THF zugespritzt. Nach Aufwärmung auf RT. wurde das Gemisch zu 80 ml Wasser geschüttelt. Die wässrige Phase wurde 2mal mit 130 ml Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden 5mal mit 50-80 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft: 2 g Rohprodukt, zweimalige Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther lieferte 1,04 g (56%) Ausgangsprodukt **19** und 0,49 g (23%) **20**. Smp. 181-183° (aus Pentan/Äther). - IR. (KBr): 3650-3200 (OH), 2960, 2940, 2870, 2830, 1555 (NO<sub>2</sub>), 1470, 1450, 1440, 1375 (NO<sub>2</sub>), 1355, 1265, 1200, 1185, 1135, 1100, 1060, 1035, 970, 910, 870, 805. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,98 (*s*, 3 H, 3 H-C(18)); 1,04 (*s*, 3 H, 3 H-C(19)); 1,1-2,6 (*m*, 25 H); 3,2-3,7 (*m*, 3 H, 2 H-C(6) und OH); 4,5 (*br. d.*, 2 H, 2 H-C-NO<sub>2</sub>); 4,6-4,8 (*m*, 1 H, H-C(2')); 5,25-5,45 (*br. d.*, 1 H, H-C(6)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 62,84 (*t*, C(6')); 75,92 (C(3)); 82,42 (*t*, C-NO<sub>2</sub>); 97,04 (*d*, C(2')); 120,90 (*d*, C(6)); 141,07 (*s*, C(5)).

C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (433,57) Ber. C 69,25 H 9,07 N 3,23% Gef. C 69,41 H 9,18 N 3,07%

**1-(1-Nitropropyl)-2-cyclohexen-1-ol (21)** (Diastereomerengemisch). Aus 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan und 1,92 g (1,94 ml, 20,0 mmol) 2-Cyclohexanon in 120 ml THF/HMPPTA 5:1 entstanden, nach AAV 2, 4,7 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther

<sup>6)</sup> Es wurde berücksichtigt, dass bei -78° gegenüber RT. eine Volumenkontraktion von ca. 12% eintritt.

4:6 1,94 g (52%) **21**. Sdp. 100°/0,7 Torr.  $n_D^{25} = 1,4980$ . - IR. (Film): 3600-3100 (OH), 3015, 2950, 2880, 2840, 1650 (C=C), 1550 (NO<sub>2</sub>), 1460, 1435, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1310, 1270, 1175, 1100, 1060, 990, 945, 810, 740, 690, 580. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,99 (*t*, *J* = 7,5, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,5-2,3 (*m*, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>); 2,7 (br. *s*, 1 H, OH); 4,3-4,6 (*m*, 1 H, H-C-NO<sub>2</sub>); 5,3-6,2 (*m*, 2 H, H-C(2) und H-C(3)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 10,79 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 18,40, 21,67, 21,93, 25,03, 25,54, 31,66, 33,45, 70,29 (*d*, C(1)); 97,37 und 98,28 (*2d*, C-NO<sub>2</sub>); 126,91, 127,88, 133,60 und 137,01 (*4d*, C(2) und C(3)). - Laut <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum beträgt das Diastereomerenverhältnis ungefähr 1:1.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (185,22) Ber. C 58,36 H 8,16 N 7,56% Gef. C 58,37 H 8,09 N 7,44%

*Doppelte Deprotonierung von Allylnitroverbindungen.*

*2-Nitro-1-phenyl-3-buten-1-ol (25a, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*. Gemäss AAV 2 wurden aus 0,87 g (0,83 ml, 10,0 mmol) 3-Nitropropen und 1,06 g (1,01 ml, 10,0 mmol) Benzaldehyd 2,04 g Rohprodukt erhalten, das laut <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum neben Spuren von THF und Benzaldehyd ausschliesslich aus **25a** (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bestand (geschätzte Ausbeute 80%). Bei der Destillation trat teilweiser Zerfall in die Ausgangsverbindungen ein. Sdp. 120°/0,005 Torr. <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 3,6 (br. *s*, 1 H, OH); 4,5-6,3 (*m*, 5 H, H-C(1), H-C(2), H-C(3) und 2 H-C(4)); 7,0-7,4 (*m*, 5 H, arom.). - Aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ist nicht ersichtlich, ob ein Diastereomerenmisch vorliegt.

*1-[*t*-Butyl-dimethyl-silyloxy]-2-nitro-1-phenyl-3-buten (25b, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)* (Diastereomerenmisch). In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden unter Schutzgas bei ca. -90° bis -100° zu einer Mischung aus 0,87 g (0,83 ml, 10,0 mmol) 3-Nitropropen, 60 ml THF/HMPTA 5:1 12,4 ml (20,0 mmol) BuLi getropft und innerhalb 30 Min. auf etwa -65° erwärmt, wobei eine schwach gelbe Lösung entstand. Nach 30 Min. Rühren bei dieser Temperatur wurde bei -78° mit 1,06 g (1,01 ml, 10,0 mmol) Benzaldehyd versetzt und innerhalb 1,5-2 Std. auf -60° erwärmt. Bei -100° wurden 1,51 g (10,0 mmol) *t*-Butyl-dimethyl-chlorsilan in ca. 10 ml THF zugefügt, die Suspension wurde innerhalb 30 Min. auf -65° erwärmt und nach Entfernung des Kühlbades in ca. 30 Min. auf RT. erwärmen gelassen. Bei -90° wurde dann ein Gemisch aus 3 ml Eisessig sowie 4 ml THF zugespritzt, das Gemisch auf RT. erwärmt, zu 80 ml Wasser geschüttelt, 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte 5mal mit jeweils 50-80 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft: 2,7 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 4:1 2,14 g (70%) eines Gemisches, das laut <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum zu 83% aus **25b** (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bestand. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,10, 0,03, 0,13, 0,15 (4*s*, 6 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>-Si, Diastereomerenverhältnis 1:1); 0,93, 1,01 (2*s*, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-Si); 4,8-6,6 (*m*, 5 H, H-C(1), H-C(2), H-C(3) und 2 H-C(4)); 7,42 (*s*, 5 H, arom.).

Das eluierte Gemisch enthielt wahrscheinlich noch isomeres (gemeinsame Elementaranalyse) 1-[*t*-Butyl-dimethyl-silyloxy]-2-nitro-1-phenyl-2-buten: IR.-Bande bei 1525 für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitroverbindung; Intensitätsverhältnis des Signals bei 2,0 ppm im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (Methylgruppe) zur Gesamtintensität aller Aromatenprotonen bei 7,42 ppm ergibt einen Anteil von ca. 17%.

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>Si (307,46) Ber. C 62,50 H 8,20 N 4,55% Gef. C 62,60 H 8,39 N 4,46%

*1,1-Diphenyl-2-nitro-3-buten-1-ol (25a, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*. Aus 0,87 g (0,83 ml, 10,0 mmol) 3-Nitropropen und 0,91 g (5,0 mmol) Benzophenon in 5 ml THF wurden, nach AAV 2, 1,7 g Rohprodukt erhalten und nach Umkristallisation aus Pentan/Äther 0,72 g (53%) **25a** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) Smp. 77,8° (aus Pentan/Äther). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3550 (OH), 3100, 3070, 3030, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1495, 1450, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1260, 1170, 1070, 1035, 985, 945, 705, 665, 625. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 4,4 (br. *s*, 1 H, OH); 5,2-5,5 (*m*, 2 H, 2 H-C(4)); 5,8-6,4 (*m*, 2 H, H-C(3) und H-C(2)); 7,1-7,7 (*m*, 10 H, arom.).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (269,29) Ber. C 71,36 H 5,61 N 5,20% Gef. C 71,20 H 5,71 N 5,13%

*1-[1'-Nitroallyl]-cyclohexanol (25a, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)*. Nach AAV 2 entstanden aus 0,87 g (0,83 ml, 10,0 mmol) 3-Nitropropen und 0,98 g (1,04 ml, 10,0 mmol) Cyclohexanon 1,8 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation wurden 1,24 g (67%) **25a** (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) gewonnen. Sdp. 90°/0,01 Torr.  $n_D^{20} = 1,4918$ . - IR. (Film): 3700-3200 (OH), 2940, 2870, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1450, 1425, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1270, 1170, 1140, 1050, 995, 950, 845, 775. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,9-2,0 (*m*, 10 H, 5 H<sub>2</sub>C (Cyclohexyl)); 2,66 (br. *s*, 1 H, OH); 4,77 (*d*, *J* = 9, 1 H, H-C(1')); 5,2-5,6 (*m*, 2 H, 2 H-C(3')); 5,9-6,5 (*m*, 1 H, H-C(2')). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 21,18, 21,51, 25,29, 33,39 und 34,99 (C(2)-C(6)); 72,31 (*s*, C(1)); 98,03 (*d*, C(1')); 123,92 (*t*, C(3')); 129,15 (*d*, C(2')).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (185,22) Ber. C 58,36 H 8,16 N 7,56% Gef. C 58,32 H 8,29 N 7,40%

1-[*t*-Butyl-dimethyl-silyloxy]-1-[1'-nitroallyl]-cyclohexan (**25b**,  $R^1R^2=(CH_2)_5$ ). Unter gleichen Bedingungen wie zur Herstellung von **25b** ( $R^1=H$ ,  $R^2=C_6H_5$ ) wurden aus 1,74 g (1,66 ml, 20,0 mmol) 3-Nitropropen, 1,96 g (2,08 ml, 20,0 mmol) Cyclohexanon und 3,02 g (20,0 mmol) *t*-Butyldimethylchlorosilan in 10 ml THF, 5,4 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 4,22 g (70%) **25b** ( $R^1R^2=(CH_2)_5$ ). Sdp.  $130^\circ/0,004$  Torr.  $n_D^{20}=1,4792$ . - IR. (Film): 2940, 2860, 1550 ( $NO_2$ ), 1470, 1460, 1360 ( $NO_2$ ), 1255, 1160, 1120, 1005, 940, 910, 840, 775, 670. -  $^1H$ -NMR.: 0,08 und 0,10 (2s, 6 H,  $(H_3C)_2-Si$ ); 0,88 (s, 9 H,  $(H_3C)_3C-Si$ ); 1,0-2,1 (m, 10 H, 5  $H_2C$  (Cyclohexyl)); 5,0-5,5 (m, 3 H, H-C(1') und 2 H-C(3')); 6,0-6,5 (m, 1 H, H-C(2')). -  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): -1,89 (qa,  $(H_3C)_2Si$ ); 18,37 (s,  $(H_3C)_3C-Si$ ); 25,81 (qa,  $(H_3C)_3C-Si$ ); 22,83, 23,27, 25,08, 36,40 und 36,85 (C(2)-C(6)); 76,39 (s, C(1)); 92,89 (d, C(1')); 122,31 (t, C(3')); 130,27 (d, C(2')).

$C_{15}H_{29}NO_3Si$  (299,48) Ber. C 60,16 H 9,76 N 4,68% Gef. C 60,09 H 9,94 N 4,87%

2-Methyl-3-nitro-4-penten-2-ol (**25a**,  $R^1=R^2=CH_3$ ). Die Reaktion von 0,87 g (0,83 ml, 10,0 mmol) 3-Nitropropen und 0,58 g (0,73 ml, 10,0 mmol) Aceton lieferte, nach AAV 2, 1,0 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 0,6 g (41%) **25a** ( $R^1=R^2=CH_3$ ). Sdp.  $70^\circ/0,3$  Torr.  $n_D^{20}=1,4588$ . - IR. (Film): 3650-3150 (OH), 2990, 2940, 1550 ( $NO_2$ ), 1470, 1425, 1360 ( $NO_2$ ), 1275, 1190, 1150, 1125, 995, 950, 890, 840, 810, 780. -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,28 und 1,32 (2s, 6 H, 2  $CH_3$ ); 3,05 (br. s, 1 H, OH); 4,87 (d,  $J=9$ , 1 H, H-C(3)); 5,3-5,6 (m, 2 H, 2 H-C(5)); 5,9-6,5 (m, 1 H, H-C(4)). -  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 25,29 und 27,20 (2qa, 2  $CH_3$ ); 71,61 (s, C(2)); 98,13 (d, C(3)); 124 (t, C(5)); 129 (d, C(4)).

$C_6H_{11}NO_3$  (145,16) Ber. C 49,64 H 7,64 N 9,65% Gef. C 49,64 H 7,87 N 9,07%

3-[1'-Cycloheptenyl]-2-methyl-3-nitro-2-propanol (**26**). Aus 1,55 g (10,0 mmol) 1-Nitromethyl-1-cyclohepten und 0,58 g (0,73 ml, 10,0 mmol) Aceton wurden, nach AAV2, 2,0 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 1,28 g (60%) **26**. Sdp.  $120^\circ/0,005$  Torr.  $n_D^{20}=1,4960$ . - IR. (Film): 3600-3200 (OH), 2980, 2920, 2850, 1550 ( $NO_2$ ), 1450, 1365 ( $NO_2$ ), 1275, 1205, 1170, 1130, 970, 835, 765, 740. -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,28 und 1,37 (2s, 6 H, 2  $CH_3$ ); 1,4-2,0 (m, 6 H, 2 H-C(4'), 2 H-C(5') und 2 H-C(6')); 2,1-2,5 (m, 4 H, 2 H-C(3') und 2 H-C(7')); 3,1 (br. s, 1 H, OH); 4,82 (s, 1 H, H-C(3)); 6,12 (t,  $J=6$ , 1 H, H-C(1')). -  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 26,03, 26,36, 28,60, 29,45, 32,24, 72,00 (s, C(2)); 101,55 (d, C(3)); 137,02 (s, C(1')); 138,73 (d, C(2')).

$C_{11}H_{19}NO_3$  (213,27) Ber. C 61,94 H 8,98 N 6,57% Gef. C 62,04 H 9,10 N 6,67%

**3. Beispiele für Umwandlungen von  $\alpha$ -Nitroketonen, -estern und -alkoholen in nitrofreie Derivate.** - Hydrochlorid der 2-Aminobuttersäure (**26**). Es wurden 16,4 ml konz. Salzsäure bei  $60^\circ$  mit 1,32 g (9,0 mmol) **6c** versetzt, und 3,9 g (32,8 mmol) Zinn-Kugeln stückweise so zugegeben, dass die Temperatur im Bereich  $50-65^\circ$  blieb. Anschließend wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht, bis sich alles Zinn gelöst hatte, i.RV. zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die Zinnsalze mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i.RV. wurde der Rückstand 3 Std. i.HV. getrocknet und dann mit trockenem Aceton sowie mit Äther gewaschen. Es blieben 0,88 g (70%)  $^1H$ -NMR.-spektroskopisch sauberes **26**. Smp.  $165-175^\circ$  (aus verd. Salzsäure/Aceton; Lit. [45], Smp.  $182^\circ$ ). -  $^1H$ -NMR. ( $D_2O$ ): 0,93 (t,  $J=7,5$ , 3 H,  $CH_3$ ); 1,7-2,1 (m, 2 H, 2 H-C(3)); 3,98 (t,  $J=6$ , 1 H, H-C(2)); 4,8 (br. s, 4 H,  $NH_3+OH$ ).

$C_4H_{10}NO_2Cl$  (139,58) Ber. C 34,42 H 7,22 N 10,04% Gef. C 34,34 H 7,23 N 10,10%

2-Hydroxy-amino-hexansäuremethylester (**27a**). Zu einer Lösung von 0,8 g (4,57 mmol) **6f** in 165 ml THF/Wasser 10:1 wurden 2 g (ca. 75 mmol) Aluminiumblättchen gegeben, die unmittelbar zuvor 15 s mit 100 ml einer 2proz. Quecksilber(II)chlorid-Lösung amalgamiert wurden und mit Äthanol und Äther schnell gewaschen wurden. Es wurde 2 Std. bei RT. gerührt, die Feststoffe abgesaugt, die Lösung i.RV. eingedampft, mit 100 ml Äther extrahiert, der Extrakt mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft: 0,58 g (79%)  $^1H$ -NMR.-spektroskopisch sauberes **27a**. Smp.  $51,5^\circ$  (aus Pentan). - IR. (Film): 3600-3100, 2980, 2940, 2880, 1745 (C=O), 1460, 1440, 1220, 1030. -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 0,7-1,0 (m, 3 H, 3 H-C(6)); 1,0-1,8 (m, 6 H, 2 H-C(3), 2 H-C(4) und 2 H-C(5)); 3,68 (t,  $J=7$ , 1 H, H-C(2)); 3,78 (s, 3 H,  $OCH_3$ ); 6,4 (br. s, 2 H,  $NHOH$ ).

$C_7H_{15}NO_3$  (161,20) Ber. C 52,15 H 9,38 N 8,69% Gef. C 52,41 H 9,18 N 8,56%

**2-Hydroxyamino-2-phenyl-äthansäuremethylester (27b).** Gleiche Bedingungen wie zur Herstellung von **27a**: Aus 1 g (5,1 mmol) **6h** und 2 g (ca. 75 mmol) amalgamierte Aluminiumfolie in 165 ml THF/Wasser 10:1 wurden 1,1 g Rohprodukt erhalten und nach Umkristallisation aus Äther/Pentan 0,71 g (77%) **27b**. Smp. 88°. - IR. (Film): 3500-2500, 1745 (C=O), 1600, 1490, 1450, 1435, 1350, 1210, 1175, 1060, 980, 920, 890, 870, 730, 695, 600, 520. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,75 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 4,8 (s, 1 H, H-C(2)); 6,1-6,4 (br. s, 2 H, NHOH); 7,35 (s, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 52,29 (qa, CH<sub>3</sub>); 69,50 (d, C(2)); 127,93-134,01 (aromat.); 172,28 (s, C(1)).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (181,19) Ber. C 59,66 H 6,12 N 7,73% Gef. C 59,73 H 6,07 N 7,75%

**2-Hydroxyamino-2-phenyl-äthansäureäthylester (27c).** Gleiche Bedingungen wie zur Herstellung von **27a**: Die Umsetzung von 1,2 g (5,7 mmol) **6i** mit 2 g (ca. 75 mmol) Aluminiumblättchen in 165 ml THF/Wasser 10:1 lieferte 1,1 g Rohprodukt und nach Umkristallisation aus Äther/Pentan 0,7 g (63%) **27c**. Smp. 70°. - IR. (Film): 3500-2600, 1735 (C=O), 1600, 1580, 1490, 1470, 1450, 1360, 1330, 1210, 1170, 1050, 1020, 910, 870, 740, 690, 595. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,2 (t, J=7,5, 3 H, CH<sub>3</sub>); 4,14 (qa, J=7,5, 2 H, H<sub>2</sub>C-O); 4,62 (s, 1 H, H-C(2)); 6,6 (br. s, 2 H, NHOH); 7,29 (s, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 14,10 (qa, CH<sub>3</sub>); 61,40 (t, H<sub>2</sub>C-O); 69,57 (d, C(2)); 128,21-134,17 (aromat.); 171,81 (s, C(1)).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (195,22) Ber. C 61,53 H 6,71 N 7,18% Gef. C 61,54 H 6,80 N 7,26%

**2-Amino-1-phenyl-1-butanol (28a)** (Diastereomerengemisch). In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Argonballon, Magnetrührung und Serumkappe wurden 1,08 g (18,0 mmol) LAH sowie 20 ml abs. Äther vorgelegt. Es wurde eine Lösung von 2,02 g (6,5 mmol) **29a** in ca. 10 ml abs. Äther zugetropft, 4 Std. unter Rückfluss erhitzt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 0° hydrolysiert, 5mal mit ca. 50 ml Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 2mal mit Wasser und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft: 1,2 g Rohprodukt und nach Kugelrohrdestillation 0,73 g (68%) **28a**. Sdp. 110-140°/0,002 Torr. - IR. (Film): 3700-2300, 1600 (NH<sub>2</sub>), 1490, 1455, 1385, 1345, 1260, 1205, 1040, 970, 845, 760, 705. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,7-1,0 (m, 3 H, 3 H-C(4)); 1,0-1,6 (m, 2 H, 2 H-C(3)); 2,07 (br. s, 3 H, OH und NH<sub>2</sub>); 2,5-2,9 (m, 1 H, H-C(2)); 4,18 und 4,43 (2d, J=6 und 4,5, 1 H, H-C(1), Diastereomerenverhältnis 2:1); 7,1-7,4 (m, 5 H, arom.).

Identifizierung als Oxalat: Smp. 157° (aus Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO · (COOH)<sub>2</sub> (255,26) Ber. C 56,46 H 6,71 N 5,49% Gef. C 56,51 H 6,67 N 5,41%

**1-[1-Aminopropyl]-cyclohexanol (28b).** Gleiche Bedingungen wie zur Herstellung von **28a**. Reduktion von 1,97 g (6,5 mmol) **29b** mit 1,08 g (18,0 mmol) LAH in 20 ml abs. Äther lieferte 1,1 g Rohprodukt und nach Kugelrohrdestillation 0,78 g (76%) **28b**. Sdp. 70-80°/0,002 Torr [Lit. [46], Sdp. 118-120°/20 Torr]. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4833. - IR. (Film): 3700-3000, 2930, 2860, 1590 (NH<sub>2</sub>), 1450, 1400, 1345, 1260, 1160, 1050, 970, 910, 850.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO (157,25) Ber. C 68,74 H 12,18 N 8,91% Gef. C 68,65 H 12,33 N 8,78%

**1-[t-Butyl-dimethyl-silyloxy]-2-nitro-1-phenylbutan (29a)** (Diastereomerengemisch). In einem 50-ml-Kolben wurden 2,06 g (10,6 mmol) **18f**, 1,92 g (12,7 mmol) *t*-Butyl-dimethyl-chlorsilan und 1,79 g (2,63 mmol) Imidazol in 9 ml Dimethylformamid 12 Std. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde in einen mit 50 ml Pentan und 50 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter geschüttet, die wässrige Phase noch 2mal mit je 50 ml Pentan extrahiert, die vereinigten Extrakte 2mal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft: 3,4 g Rohprodukt und nach Kurzwegdestillation 2,94 g (90%) **29a**. Sdp. 150°/0,01 Torr. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4875. - IR. (Film): 3060, 3030, 2960, 2930, 2880, 2860, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1490, 1460, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1255, 1200, 1100, 1005, 935, 890, 840, 780, 700, 670. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,15 und 0,10 (2s, 6 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si); 0,92 (s, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-Si); 1,0 (t, J=7, 3 H, 3 H-C(4)); 1,1-2,2 (m, 2 H, 2 H-C(3)); 4,5-4,8 (m, 1 H, H-C(2)); 5,05 und 5,24 (2d, J=9 und 6, 1 H, H-C(1), Diastereomerenverhältnis 9:1); 7,49 (s, 5 H, arom.). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): -5,69, -4,77 (2qa, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si); 10,23 (qa, C(4)); 17,99 (s, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-Si); 23,61 (t, C(3)); 25,53 (qa, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-Si); 77,08 (d, C(1)); 96,75 (d, C(2)); 127,32, 128,48, 128,75 und 139,56 (aromat.).

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Si (309,48) Ber. C 62,10 H 8,79 N 4,53% Gef. C 62,03 H 8,84 N 4,58%

*1-[t-Butyl-dimethyl-silyloxy]-1-[1-nitropropyl]-cyclohexan (29b)*. Gleiche Bedingungen wie zur Herstellung von **25b** ( $R^1=H$ ,  $R^2=C_6H_5$ ). Aus 1,78 g (1,78 ml, 20,0 mmol) 1-Nitropropan, 1,96 g (2,08 ml, 20,0 mmol) Cyclohexanon und 3,02 g *t*-Butyl-dimethyl-chlorsilan in 120 ml THF/HMPTA 5:1 wurden 4,91 g Rohprodukt erhalten und nach Kurzwegdestillation 3,82 g (63%) **29b**. Sdp. 140°/0,003 Torr. Smp. 43,8° (aus DMSO-Wasser). - IR. (Film): 2940, 2860, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1465, 1390, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1260, 1170, 1155, 1125, 1070, 1005, 905, 840, 780, 670. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,10 und 0,12 (2s, 6 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si); 0,88 (s, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-Si); 0,93 (*t*, *J*=7, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,2-2,5 (*m*, 12 H, 6 CH<sub>2</sub>); 4,47 (*d* × *d*, *J*=11 und 3, 1 H, H-C-NO<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): -1,95 und -1,87 (2*qa*, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si); 10,92 (*qa*, CH<sub>3</sub>); 18,56 (*s*, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-Si); 25,92 (*qa*, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C-Si); 20,78, 22,75, 22,84, 25,37, 35,75 und 36,67 (6 CH<sub>2</sub>); 75,77 (*s*, C(1)); 95,53 (*d*, C-NO<sub>2</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>Si (301,50) Ber. C 59,92 H 10,50 N 4,78% Gef. C 59,76 H 10,36 N 4,64%

*5-Äthyl-4-hydroxyimino-2-methyl-3-nonanon (31)*. In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden zu einer Lösung von 0,5 g (0,7 ml, 5,0 mmol) Diisopropylamin in 20 ml THF bei -78° 3,1 ml (5,0 mmol) BuLi gefügt. Nach 10 Min. wurde auf 0° erwärmt, wieder auf -78° abgekühlt und mit 5 ml HMPTA sowie einer Lösung von 1,15 g (5,0 mmol) **12** in 5 ml THF versetzt. Innerhalb 30 Min. wurde auf RT. erwärmen gelassen und eine Mischung aus 9,2 g Natriumacetat, 30 ml Wasser und 18 ml einer 15proz. Titan(III)chlorid-Lösung schnell zugegeben. Nach 2 Std. Rühren unter Argon wurde das Gemisch 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten Phasen 2mal mit Wasser, einmal mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und noch 2mal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft: 1,07 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 10:1 0,60 g (56%) **31**. Sdp. 80-90°/0,005 Torr.  $n_D^{20}=1,4585$ . - IR. (Film): 3700-3100 (N-OH), 2970, 2940, 2880, 1680 (C=O), 1465, 1420, 1385, 1345, 1200, 1100, 1010, 960, 670. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,7-1,0 (*m*, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); 1,11 (*d*, *J*=7, 6 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C(2)); 1,2-2,1 (*m*, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>); 3,0-3,4 (*m*, 1 H, H-C(5)); 3,48 (*sept.*, *J*=7, 1 H, H-C(2)); 9,25 (*br. s.*, 1 H, N-OH). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 12,50, 13,98 (2 H<sub>3</sub>C-C); 18,82 (*qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2)); 22,72, 24,86, 30,36, 31,32, 35,15 (*d*, C(2)); 38,03 (*d*, C(5)); 160,67 (*s*, C(4)); 203,55 (*s*, C(3)).

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> (213,31) Ber. C 67,56 H 10,87 N 6,57% Gef. C 67,69 H 11,00 N 6,41%

*4-Hydroxyimino-2-methyl-3-nonanon (33)*. 1,31 g (1,4 ml, 10,0 mmol) 1-Nitrohexan wurden nach AAV 1 in 60 ml THF/HMPTA 5:1 mit 2 Mol-Äquiv. BuLi doppelt metalliert und bei -78° mit 1,02 g (1,15 ml, 10,0 mmol) Isobuttersäuremethylester versetzt. Innerhalb 3 Std. wurde auf RT. erwärmen gelassen, eine Mischung aus 18,4 g Ammoniumacetat, 60 ml Wasser sowie 41,7 g (34,8 ml, 40,0 mmol) einer 15proz. Titan(III)chlorid-Lösung zugefügt, 3 Std. bei RT. gerührt, das Gemisch 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte 2mal mit Wasser, einmal mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie noch 2mal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft: 1,5 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 10:1 neben 0,14 g (8%) Diketon **34** 0,8 g (43%) Monooxim **33**. Sdp. 80°/0,005 Torr.  $n_D^{20}=1,5461$ . - IR. (Film): 3700-3100 (N-OH), 2970, 2940, 2880, 1675 (C=O), 1470, 1385, 1250, 1185, 1100, 1015, 990, 945, 865. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,7-1,0 (*m*, 3 H, 3 H-C(9)); 1,10 (*d*, *J*=7, 6 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C(2)); 1,2-1,7 (*m*, 6 H, 2 H-C(6), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 2,4-2,7 (*m*, 2 H, 2 H-C(5)); 3,54 (*sept.*, *J*=7, 1 H, H-C(2)); 9,43 (*s*, 1 H, OH). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,91 (*qa*, C(9)); 18,71 (*qa*, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C); 22,34, 22,75, 25,58 und 31,92 (C(5)-C(8)); 34,67 (*d*, C(2)); 149,48 (*s*, C(4)); 203,06 (*s*, C(3)).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (185,26) Ber. C 64,83 H 10,34 N 7,56% Gef. C 65,02 H 10,28 N 7,39%

*2-Methyl-3,4-nonandion (34)*. Mit 0,63 g (3,4 mmol) **33** sowie 35 ml 10N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde eine Wasserdampfdestillation durchgeführt, bis 80 ml Wasser übergetrieben wurden. Extraktion des Destillates mit Äther, Trocknen der Extrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eindampfen i.R.V. und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 10:1 lieferten 0,34 g (59%) **34** als gelbes Öl. Sdp. 80°/5 Torr.  $n_D^{20}=1,4223$ . - IR. (Film): 2970, 2940, 2880, 1710 (C=O), 1470, 1400, 1385, 1340, 1110, 1100, 980, 930, 850. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,6-1,0 (*m*, 3 H, 3 H-C(9)); 1,08 (*d*, *J*=7, 6 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C(2)); 1,1-1,9 (*m*, 6 H, 2 H-C(6), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 2,74 (*t*, *J*=7, 2 H, 2 H-C(5)); 3,37 (*sept.*, *J*=7, 1 H, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,85 (*qa*, C(9)); 17,37 (*qa*, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C); 22,40, 22,77, 31,32, 33,69, 36,81, 200,84, 203,42 (2*s*, C(3) und C(4)).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170,24) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 69,83 H 11,04%



**2-Hydroxyimino-heptansäuremethylester (35).** Unter gleichen Bedingungen wie zur Herstellung von **33** wurden aus 1,31 g (1,4 ml, 10,0 mmol) 1-Nitrohexan, 0,99 g (0,93 ml, 11,0 mmol) Dimethylcarbonat sowie Umsetzung mit acetatgepufferten Titan(III)chlorid-Lösung 1,1 g Rohprodukt erhalten und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 2:1 0,8 g (46%) **35**. Sdp. 90°/0,05 Torr. Smp. 46° (Lit. [30a], Smp. 45-46,5°). - IR. (Film): 3700-3100 (N-OH), 2960, 2940, 2870, 1730 (C=O), 1445, 1300, 1275, 1210, 1155, 1090, 1010, 950, 830, 770. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,7-1,1 (*m*, 3 H, 3 H-C(7)); 1,1-1,8 (*m*, 6 H, 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 2,4-2,8 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 3,84 (*s*, 3 H, O-CH<sub>3</sub>); 10,4 (*br. s*, 1 H, OH). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,87 (*qa*, C(7)); 22,38, 24,80, 25,59 und 31,83 (C(3)-C(6)); 52,53 (*qa*, OCH<sub>3</sub>); 153,17 (*s*, C(2)); 164,14 (*s*, C(1)).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (173,21) Ber. C 55,47 H 8,73 N 8,09% Gef. C 55,54 H 8,68 N 7,94%

**3-Äthyl-2-hydroxyimino-heptansäuremethylester (36).** In einem 100-ml-Kolben wurden 1,74 g (8,0 mmol) **11**, 2,76 g (40,0 mmol) Natriumnitrit und 1,43 g (1,53 ml, 16,0 mmol) Propylnitrit in 16 ml Dimethylsulfoxid 16 Std. unter Argon und Lichtausschluss bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde in Methylenchlorid geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft; 1,5 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 sowie Eluierung mit Äther 1 g (62%) **36**. Sdp. 110°/0,005 Torr. n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,4570. - IR. (Film): 3600-3100 (N-OH), 2960, 2930, 2870, 1735 (C=O), 1460, 1440, 1160, 1110. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,7-1,1 (*m*, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 1,1-2,1 (*m*, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>); 2,9-3,5 (*m*, 1 H, H-C(3)); 3,80 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 10,4 (*br. s*, 1 H, N-OH). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 12,37 und 13,92 (2 CH<sub>3</sub>); 22,70, 25,00, 30,16 und 31,39 (4 CH<sub>2</sub>); 38,69 (*d*, C(3)); 52,28 (*qa*, OCH<sub>3</sub>); 154,97 (*s*, C(2)); 163,75 (*s*, C(1)).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (201,26) Ber. C 59,67 H 9,52 N 6,96% Gef. C 59,55 H 9,48 N 6,86%

**2-Oxo-heptansäuremethylester (37).** In einem 100-ml-Metallierungskolben wurden zu 20 ml abs. Methanol unter Argon bei -78° 2,48 ml (4,0 mmol) BuLi langsam getropft und nach Aufwärmung auf RT. 0,76 g (4,0 mmol) **6g** zugefügt. Bei -78° wurden nacheinander 1,5 Std. Ozon (Blaufärbung konnte nicht beobachtet werden), 15 Min. Sauerstoff und 15 Min. Stickstoff eingeleitet, sowie 1 ml Dimethylsulfid zugespritzt. Das Gemisch wurde langsam auf RT. erwärmen gelassen, nach 14 Std. i.RV. eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft; 0,5 g Rohprodukt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel 0,22 g (35%) **37**. Sdp. 70°/5 Torr. n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,4242. - IR. (Film): 2960, 2930, 2870, 1800-1650, 1460, 1440, 1400, 1380, 1270, 1125, 1060, 970, 735. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,89 (*t*, *J*=7, 3 H, 3 H-C(7)); 1,0-1,8 (*m*, 6 H, 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 2,83 (*t*, *J*=7,5, 2 H, 2 H-C(3)); 3,84 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,82 (*qa*, C(7)); 22,35, 22,72 und 31,17 (C(4)-C(6)); 39,33 (*t*, C(3)); 52,79 (*qa*, OCH<sub>3</sub>); 161,76 (*s*, C(1)); 194,33 (*s*, C(2)).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (158,19) Ber. C 60,74 H 8,92% Gef. C 60,47 H 9,13%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *D. Seebach & F. Lehr*, *Angew. Chemie* 88, 540 (1976); b) *D. Seebach, R. Henning & F. Lehr*, *Angew. Chemie* 90, 479 (1978).
- [2] *D. Seebach & F. Lehr*, *Helv.* 62, 2239 (1979).
- [3] *J. Kissel*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 727 (1882).
- [4] *J. U. Nef*, *Liebigs Ann. Chem.* 280, 263 (1894).
- [5] *J. U. Nef*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1218 (1896).
- [6] *E. H. White & W. J. Consideine*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 626 (1958).
- [7] *G. B. Bachman & T. Hokama*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4882 (1959).
- [8] *J. Gosteli*, *Helv.* 60, 1980 (1977).
- [9] *S. Gabriel*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 570 (1903).
- [10] *A. J. Jakubowitsch*, *J. prakt. Chem.* 142, 37 (1935).
- [11] a) *D. C. Backer & S. R. Putt*, *Synthesis* 1978, 478; b) *G. F. Field & W. J. Zally*, *Synthesis* 1979, 295.
- [12] *H. L. Finkbeiner & G. W. Wagner*, *J. org. Chemistry* 28, 215 (1963).

- [13] *M. Stiles & H. L. Finkbeiner*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 505 (1959).  
[14] *C. D. Hurd & M. E. Nilson*, *J. org. Chemistry* **20**, 927 (1955).  
[15] *L. Henry*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **120**, 1265 (1895).  
[16] *O. v. Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. H. Schwarz & A. Segnitz*, in: *Houben-Weyl-Müller, «Methoden der Organischen Chemie»*, Bd. X/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971: a) S.246-308; b) S.429-430; c) S.203-224; d) S.337-338.  
[17] *G. Hesse & V. Jäger*, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 79 (1970).  
[18] *R. H. Wollenberg & S. J. Miller*, *Tetrahedron Letters* **1978**, 3219.  
[19] *H. J. Dauben, Jr., H. J. Ringold, R. H. Wade, D. L. Pearson & A. G. Anderson, jr.*, *Org. Synth. Coll.* Vol. IV, 221 (1963).  
[20] *D. Seebach, M. S. Hoekstra & G. Protschuk*, *Angew. Chemie* **89**, 334 (1977).  
[21] *E. W. Colvin & D. Seebach*, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 689.  
[22] *L. M. Kozlov, E. F. Fink & G. B. Liorber*, *Trudy Kazan. Chim. Technol. Inst. im. S. M. Kirova* **23**, 148 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 8933i (1958).  
[23] *I. Fleming*, 'Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions', J. Wiley, London, New York, Sidney, Toronto 1976.  
[24] *J. E. Baldwin, S. B. Haber, C. Hoskins & L. I. Kruse*, *J. org. Chemistry* **42**, 1239 (1977).  
[25] *W. Hüchel & M. Blohm*, *Liebigs Ann. Chem.* **502**, 114 (1933).  
[26] *E. J. Corey & A. Venkateswarlu*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 6190 (1972).  
[27] *J. E. McMurry & J. Melton*, *J. org. Chemistry* **38**, 4367 (1973).  
[28] *J. E. McMurry*, *Accounts chem. Res.* **7**, 281 (1974).  
[29] *N. Kornblum & P. A. Wade*, *J. org. Chemistry* **38**, 1418 (1973).  
[30] Vgl. hierzu: a) *H. Reinheckel*, *Mh. Chem.* **98**, 1217 (1967); b) *N. Kornblum & J. H. Eicher*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1494 (1956).  
[31] *W. E. Nowland*, *Chem. Rev.* **55**, 137 (1955).  
[32] Vgl. hierzu: *Th. Severin & D. König*, *Chem. Ber.* **107**, 1499 (1974).  
[33] *J. A. McMurry, J. Melton & H. Padgett*, *J. org. Chemistry* **39**, 259 (1974).  
[34] *D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr & T. Weller*, *Chimia* **33**, 1 (1979).  
[35] «Autorenkollektiv, Organikum», 11. Aufl. S.238, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972.  
[36] *N. Kornblum*, *Org. Reactions* **12**, 101, 139 (1962).  
[37] *J. Melton & J. E. McMurry*, *J. org. Chemistry* **40**, 2138 (1975).  
[38] *H. Friebolin*, «NMR-Spektroskopie», S.122, Verlag Chemie, Weinheim 1974.  
[39] *N. Kornblum, M. E. Chalmers & R. Daniels*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6654 (1955).  
[40] *W. D. Emmons & J. P. Freeman*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4391 (1955).  
[41] *N. Kornblum, R. K. Blackwood & J. W. Powers*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2507 (1957).  
[42] *M. Montagne & M. Rock*, *Bull. Soc. chim. Fr.* **10**, 193 (1943).  
[43] *T. F. Wood & R. J. Cadorn*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5504 (1951).  
[44] *H. B. Fraser & G. A. R. Kon*, *J. chem. Soc.* **1934**, 605.  
[45] *T. Curtius & W. Sieber*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **55**, 1543, 1557 (1922).  
[46] *I. Elphimoff-Felkin & B. Tchoubar*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **233**, 964 (1951).