

Houben-Weyl

Methods of Organic Chemistry

Additional and Supplementary Volumes to the 4th Edition

Editorial Board: K.H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann,
R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz, E. Schaumann

Vol. E 14 b

Carbonyl Derivates II: C N Double- bond Systems

Publication Year
1990

ISBN (Print)
978-3-13-220004-3



METHODEN DER
ORGANISCHEN CHEMIE

METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

(Houben-Weyl)

ERWEITERUNGS- UND FOLGEBÄNDE
ZUR VIERTEN AUFLAGE

HERAUSGEBER

K. H. BÜCHEL · J. FALBE · H. HAGEMANN
LEVERKUSEN DÜSSELDORF LEVERKUSEN

M. HANACK · D. KLAMANN · R. KREHER
TÜBINGEN HAMBURG DORTMUND

H. KROPF · M. REGITZ · E. SCHAUMANN
HAMBURG KAISERSLAUTERN HAMBURG

ZENTRALREDAKTION

H.-G. PADEKEN
STUTTGART



GEORG THIEME VERLAG STUTTGART · NEW YORK

BAND E14b

Organische Stickstoff-Verbindungen mit einer C,N-Doppelbindung

Teil 1

HERAUSGEGEBEN VON

DIETER KLAMANN
HAMBURG

UND

HERMANN HAGEMANN
LEVERKUSEN

BEARBEITET VON

M. BÖHSHAR
FRANKFURT/MAIN-HÖCHST

P. K. CLAUS
WIEN

D. DÖPP
DUISBURG

H. DÖPP
MOERS

M. DUMIĆ
ZAGREB

F. FILIČ
ZAGREB

J. FINK
FRANKFURT/MAIN-HÖCHST

J. GOERDELER
BONN

H. HEYDT
KAISERSLAUTERN

D. KOLBAH
ZAGREB

D. KORUNČEV
ZAGREB

K. KOVAČEVIĆ
ZAGREB

S. PAWLENKO
WITTEN

L. POLAK
ZAGREB

M. REGITZ
KAISERSLAUTERN

B. UNTERHALT
MÜNSTER

O. WAGNER
LUDWIGSHAFEN/RH.

Z. ZEMAN
ZAGREB



GEORG THIEME VERLAG STUTTGART · NEW YORK

In diesem Handbuch sind zahlreiche Gebrauchs- und Handelsnamen, Warenzeichen u. dgl. (auch ohne besondere Kennzeichnung), Patente, Herstellungs- und Anwendungsverfahren aufgeführt. Herausgeber und Verlag machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß vor deren gewerblicher Nutzung in jedem Falle die Rechtslage sorgfältig geprüft werden muß. Industriell hergestellte Apparaturen und Geräte sind nur in Auswahl angeführt. Ein Werturteil über Fabrikate, die in diesem Band nicht erwähnt sind, ist damit nicht verbunden.

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Methoden der organischen Chemie / (Houben-Weyl). – Stuttgart ; New York : Thieme.

Teilw. begr. von Eugen Müller u. Otto Bayer. – Teilw. begr. von Eugen Müller ... Fortgef. von Heinz Kropf. – Erw.- u. Folgebd. zur 4. Aufl. hrsg. von K. H. Büchel ...
NE: Müller, Eugen [Begr.]; Houben, Josef [Begr.]; Kropf, Heinz [Hrsg.]; Büchel, Karl H. [Hrsg.]

Erw.- u. Folgebd. zur 4. Aufl.

Bd. E14b, Organische Stickstoff-Verbindungen mit einer C,N-Doppelbindungssysteme / hrsg. von Dieter Klamann. Bearb. von M. Böhshar ...
Teil 1. – (1990)
NE: Klamann, Dieter [Hrsg.]; Böhshar, Manfred

Teilbd. 1 (1990)

Erscheinungstermin 18.12.1990

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© 1990, Georg Thieme Verlag, Rüdigerstraße 14, D-7000 Stuttgart 30 – Printed in Germany

Satz und Druck: Tutte Druckerei GmbH, 8391 Salzweg-Passau

ISBN 3-13-220004-2

Vorwort

Die **METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE** wurden 1909 von **THEODOR WEYL** begründet und 1913 von **HEINRICH J. HOUBEN** fortgeführt. Die 3. Auflage umfaßte vier Bände, die in der Zeit von 1923–1941 erschienen sind.

Die 4. Auflage wurde 1952 begonnen von dem Herausgeber-Kollegium

OTTO BAYER	EUGEN MÜLLER
HANS MEERWEIN	KARL ZIEGLER
HEINZ KROPP, Hamburg (seit 1975)	

und wurde 1986 mit 67 Bänden und einem Generalregister (2 Bände, 1986/87) abgeschlossen.

Durch Zusammenarbeit von Hochschul- und Industrie-Chemikern war es möglich, die in Fachzeitschriften und in der Patentliteratur veröffentlichten Ergebnisse angemessen zu berücksichtigen und ein ausgewogenes Gesamtwerk zu gestalten. Der Houben-Weyl hat sich so zu einem wichtigen Standardwerk des chemischen Schrifttums entwickelt.

Die vollständige Beschreibung von Methoden und deren kritische Wertung haben die Bedeutung des Houben-Weyl begründet. Dabei wird die Herstellung einer Verbindungs-klasse ausführlich und zusammenfassend beschrieben; Umwandlungen werden an typischen Beispielen abgehandelt.

Die 4. Auflage des **HOUBEN-WEYL** wird von dem Herausgebergremium

KARL HEINZ BÜCHEL, Leverkusen	RICHARD KREHER, Dortmund
JÜRGEN FALBE, Düsseldorf	HEINZ KROPP, Hamburg
HERMANN HAGEMANN, Leverkusen	MANFRED REGITZ, Kaiserslautern
MICHAEL HANACK, Tübingen	ERNST SCHAUMANN, Hamburg
DIETER KLAMANN, Hamburg	

in Erweiterungs- und Folgebänden mit dem Ziel fortgeführt, neue präparative Entwicklungen und methodische Fortschritte aufzuzeigen. In diesem Sinne werden behandelt:

Stoffklassen, die bisher nicht beschrieben wurden (z. B. 5- und 6-gliedrige Heteroarene)
Stoffklassen, bei deren Herstellung in der Zwischenzeit wesentliche Fortschritte und Verbesserungen erzielt wurden

(z. B. Kohlensäure-Derivate, Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, Aldehyde, Carbonyl-Derivate, Halogen-Verbindungen, Peroxide, Schwefel-, Selen-, Tellur-, Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen).

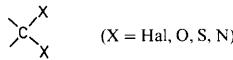
Die Erweiterungs- und Folgebände sind mit den Bänden der 4. Auflage des Houben-Weyl abgestimmt und durch Verweise miteinander verknüpft.

Für die Gliederung der Verbindungsklassen und damit für die Einteilung ihrer Herstellungsmethoden wurden systematische Leitlinien erstellt; diese sind in dem Sonderheft „Das Aufbauprinzip“ (s. a. Übersichtstafel) zusammengestellt.

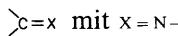
Die Herausgeber

Vorwort zu Band E 14b

Während der Teilband E 14a die acetalartigen Derivate von Aldehyden und Ketonen



umfaßt, enthält der Band E 14b die Carbonyl-Derivate



(X = O, s. Band E 3; X = Se , s. Band E 11; X = Ph ,
s. Bände E 1 und E 2),

die in der 4. Auflage in dieser Form bisher nicht systematisch zusammengefaßt wurden, sondern über mehrere Bände (z. B. Band VII, 3b; X/4) verteilt zu finden sind.

Bei einer Reihe der Verbindungsklassen sind in den Jahrzehnten seit dem Erscheinen der o. g. Bände der 4. Auflage wenige neue oder verbesserte Methoden der Herstellung entwickelt worden, bei anderen ist die methodisch-präparative Entwicklung groß gewesen; teilweise sind auch Anwendungen und Umwandlungen zu größerem Interesse gelangt. Dementsprechend unterschiedlich gestalten sich die Kapitel.

Als Unterteilung dienen die einzelnen Stoffklassen, deren Herstellungsmethoden nach dem Houben-Weyl Aufbauprinzip der Ergänzungs- und Folgebände gegliedert sind, je nach zu lösender oder aufzubauender C,X-Bindung ausgehend von C,H-Bindungen die C,M-Bindungen und dann von den Atomen der 7. Gruppe bis zum C-Atom. Zur besseren Übersicht – besonders auch für den nicht-deutschsprachigen Benutzer – ist der Text wiederum mit zahlreichen Formeln versehen und in diesen die zu bildende Atomgruppierung halbfett gedruckt worden. Hierdurch werden auch Schwierigkeiten einer manchmal uneinheitlichen Nomenklatur ausgeglichen.

Dem Prinzip entsprechend wird die Betonung auf die Herstellung der einzelnen Verbindungsklassen gelegt; die Umwandlungen werden nur dort ausführlicher behandelt, wo die Bedeutung der hergestellten Verbindungen hierin ihren Schwerpunkt haben (z. B. bei den Hydrazonen). Der Abschnitt über N-Ylide ist dementsprechend anders gestaltet.

Den Autoren des Bandes E 14b sei an dieser Stelle für ihr Engagement und die Kooperation, dem Thieme-Verlag und der Redaktion für die hervorragende Zusammenarbeit gedankt.

Hamburg, Oktober 1990

Dieter Klamann

Organische Stickstoff-Verbindungen mit einer C,N-Doppelbindung

Teilband I

Stickstoff-Ylide	1
Imine	222
N-Halogen-imine	282
Oxime	287
Hydrazone	434
Hydrazonium-Salze	632
Azine	640
Alkylidene-triazane, -triazeno und höhere Aza-Homologe	713
N-Nitroso-imine	741
N-Nitro-imine	769
Nitronsäuren und deren Derivate	780

Teilband II

Diazo-Verbindungen	961
Nitrone	1372
Bibliographie	1545
Autorenregister	1557
Sachregister	1691

Organische Stickstoff-Verbindungen mit einer C,N-Doppelbindung

herausgegeben von

DIETER KLAMANN
Hamburg

HERMANN HAGEMANN
Bayer AG, Werk Leverkusen

bearbeitet von

MANFRED BÖHSHAR
Hoechst AG,
Frankfurt/Main-Höchst

PETER K. CLAUS
Institut für Organische Chemie
der Universität Wien

DIETER DÖPP
Fachbereich 6 – Fachgebiet
Organische Chemie,
Universität Dortmund

HEINRIKE DÖPP
Moers

MILJENKO DUMIĆ
PLIVA – pharmazeutische,
chemische, kosmetische und
Nahrungsmittelindustrie
Zagreb (Jugoslawien)

DARKO FILIĆ
PLIVA – pharmazeutische,
chemische, kosmetische und
Nahrungsmittelindustrie
Zagreb (Jugoslawien)

JÜRGEN FINK
Hoechst AG, Frank-
furt/Main-Höchst

JOACHIM GOERDELER
Institut für Organische
und Biochemie der
Universität Bonn

HEINRICH HEYDT
Fachbereich Chemie der
Universität Kaiserslautern

DRAGUTIN KOHBAH
Pharmazeutisch-biochemische
Fakultät der Universität
Zagreb, Jugoslawien

KRUNOSLAV KOVAČEVIĆ
PLIVA – pharmazeutische,
chemische, kosmetische und
Nahrungsmittelindustrie
Zagreb (Jugoslawien)

DIMITAR KORUNČEV
PLIVA – pharmazeutische,
chemische, kosmetische und
Nahrungsmittelindustrie
Zagreb (Jugoslawien)

STEPHAN PAWLENKO
Witten

LJERKA POLAK
PLIVA – pharmazeutische,
chemische, kosmetische und
Nahrungsmittelindustrie
Zagreb (Jugoslawien)

MANFRED REGITZ
Fachbereich Chemie der
Universität Kaiserslautern

BERNARD UNTERHALT
Institut für Pharma-
zeutische Chemie der
Universität Münster

OLIVER WAGNER
BASF AG,
Ludwigshafen/Rh.

ZORAN ZEMAN
PLIVA – pharmazeutische,
chemische, kosmetische und
Nahrungsmittelindustrie
Zagreb (Jugoslawien)

Mit 116 Tabellen
und 7 Abbildungen

Inhalt

Stickstoff-Ylide	1
(bearbeitet von Peter K. Claus)	
a) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 2	3
α) Nitrilylide	3
Allgemeines	3
A. Herstellung	5
1. durch Umwandlungen unter Erhalt des Molekülgerüstes	5
1.1. aus Isonitrilen	5
1.1.1. aus elektrophil stabilisierten Isonitrilen durch Deprotonierung	5
1.1.2. aus Trimethylsilylmethyl-isonitrit	5
1.2. aus Carbonsäure-chlorid-imiden durch Dehydrohalogenierung	6
1.3. aus N-Trimethylsilyl-iminen durch Entsilylierung	7
2. durch Abbau von Ringverbindungen	7
2.1. durch [1,1]-Cycloeliminierung	7
2.2. durch [3 + 2]-Cycloeliminierung	8
2.2.1. aus 5-Oxo-2,5- (bzw. 4,5)-dihydro-1,3-oxazolen durch Kohlendioxid-Abspaltung	8
2.2.2. aus 5H-1,2,4-Triazolen durch Stickstoff-Abspaltung	11
2.2.3. aus 2,3-Dihydro-1,4,2 (λ^5)-oxazaphospholen bzw. -1,4,2 (λ^5)-thiazaphospholen durch Abspaltung von Alkylphosphaten bzw. -thiophosphaten	11
3. aus 3-Aryl-2H-azirinen durch photochemische Ringöffnung	12
4. aus Nitrilen durch Anlagerung von Carbenen	12
B. Umwandlung	13
1. photochemische Umwandlungen	14
2. thermische Umwandlungen	14
3. 1,5-Dipolare Elektrocyclisierungen	15
4. Umsetzungen mit Brønsted-Säuren	17
5. Cycloadditionen	20
β) Nitrilimine	33
Allgemeines	33
A. Herstellung	34
1. aus Carbonsäure-chlorid-hydrazenen durch Dehydrohalogenierung	35
2. aus α -Nitro- bzw. α -Sulfonyl-hydrazenen	36
3. aus Pyridinium-Betainen	37
4. aus Aldehyd-hydrazenen durch Oxidation	37
5. durch [3 + 2]-Cycloeliminierung	38
5.1. Eliminierung von Stickstoff aus Tetrazolen	38
5.2. Eliminierung von Kohlendioxid aus 5-Oxo-1,2,3-oxadiazolen	40
5.2.1. aus 1,2,3-Oxadiazolin-5-onen (Sydnonen)	40
5.2.2. aus 5-Oxo-4,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen	40
5.3. Eliminierung von Schwefeldioxid aus 3H-1,2,3,4-Oxathia-diazol-2-oxiden	41
B. Umwandlung	42
1. photochemische und thermische Umwandlungen	42
1.1. Dimerisierungen	42
1.2. Umlagerungen	43
1.3. Elektrocyclisierungen	43
2. Umsetzungen mit Brønsted-Säuren	45
3. sonstige Umsetzungen mit Nucleophilen	47
4. Cycloadditionen	49

b) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 3	74
α) Azomethinylide	74
Allgemeines	74
A.Herstellung	77
α₁) Nicht aromatisch stabilisierte Azomethinylide	77
1. aus Verbindungen unter Erhalt des Molekülgerüstes	77
1.1. durch Deprotonierung von Iminium-Salzen	77
1.2. durch Entsilierung von N-(Trimethylsilyl-methyl)-iminium-Salzen	78
1.2.1. aus Azomethinen durch N-(Trimethylsilyl-methylierung)	78
1.2.2. aus Alkyldien-(trimethylsilyl-methyl)-aminen	82
1.2.3. aus N-(Trimethylsilyl-methyl)-aminen	84
1.3. aus N-Methyl-N-(phenylthio-methyl)-aminosäure-estern	85
1.4. aus Iminen durch Prototropicie	86
1.5. aus N-Oxiden	87
2. unter Spaltung des Molekülgerüsts aus cyclischen Verbindungen	88
2.1. durch elektrocyclische Ringöffnung	88
2.1.1. aus Aziridinen	88
2.1.1.1. durch Thermolyse	88
2.1.1.2. durch Photolyse	91
2.1.2. aus 2,3-Dihydro-1,3-oxazolen durch Thermolyse	92
2.2. durch Cycloeliminierung	93
2.2.1. aus 5-Oxo-1,3-oxazolidinen durch Thermolyse	93
2.2.2. aus 1,3-Oxazolidinen durch Photolyse	94
2.2.3. aus 4,5-Dihydro-1H-1,2,3-triazolen durch Thermolyse	94
2.2.4. durch sonstige Cycloeliminierungen	94
3. durch Photocyclisierung von Aryl-ethenyl-aminen	96
4. unter Aufbau des Molekülgerüsts	96
4.1. durch Kondensation von Aminen mit Carbonyl-Verbindungen	96
4.2. durch Reaktionen von Iminen mit Tetracyan-oxiran	98
α₂) Aromatisch stabilisierte Azomethinylide (N-Hetarenium-Ylide, Cycloimmonium-Ylide)	99
1. aus N-Alkyl-hetarenium-Salzen	99
1.1. durch Deprotonierung	99
1.2. durch Entsilierung von N-(1-Silyl-alkyl)-N-hetarenium-Salzen	115
1.3. aus N-Carboxymethyl-pyridinium-Salzen	116
1.4. durch Kondensation von N-(2-Oxo-alkyl)-pyridinium-Salzen mit Aldehyden	117
1.5. aus 1-(2,2-Bis-[methylthio]-ethenyl)-pyridinium-Salzen	117
2. aus anderen N-Alkyldien-N-hetarenen	118
2.1. durch Ersatz eines α-H-Atoms am <i>exo</i> -cyclischen Ylid-C-Atom	118
2.1.1. durch Acylierung	118
2.1.2. durch Umsetzung mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten	119
2.1.3. durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff	119
2.1.4. durch Umsetzung mit Arylhalogeniden bzw. Chlor-p-chinonen	120
2.1.5. durch Addition an Alkene oder Alkine	121
2.1.6. durch Umsetzung mit Diazonium-Salzen	122
2.1.7. durch Reaktion mit Jodosobenzol bzw. seinen Derivaten	123
2.2. durch Ersatz anderer Gruppen am <i>exo</i> -cyclischen Ylid-C-Atom	123
2.3. durch Transylidierung	124
3. aus N-Hetarenen	124
3.1. mit Carbenen	124
3.2. mit Oxiranen	125
4. aus N-Hetaren-N-oxiden bzw. -N-imiden	127
4.1. mit Alkinen	127
4.2. mit CH-aciden Verbindungen	128
5. sonstige Bildungsweisen	129

B. Umwandlung	130
1. thermische und photochemische Umwandlungen	130
1.1. C – N-Spaltungen	130
1.2. Dimerisierungen	132
1.3. Cyclisierungen	133
1.3.1. Electrocyclisierungen	133
1.3.1.1. von nicht aromatisch stabilisierten Azomethinyliden	133
1.3.1.2. von Hetarenium-alkyliden	133
1.3.2. Cyclokondensationen	135
1.3.2.1. von N-(2-Oxo-alkyliden)-N-hetarenen	135
1.3.2.2. von N-[2-Oxo-1-(2,4,6-trinitro-phenyl)-alkyliden]-N-hetarenen	137
2. Reaktionen mit Brønsted-Säuren	137
2.1. mit starken Säuren	137
2.2. mit schwachen Säuren (protischen Nukleophilen)	138
3. Reaktionen mit sonstigen Elektrophilen	138
3.1. nukleophile Substitutionen	138
3.2. nukleophile Additionen	139
3.2.1. an Carbonyl-Verbindungen	139
3.2.2. an Michael-Akzeptoren	140
3.2.3. an Pyrylium-Salze	142
4. Cycloadditionen	142
4.1. an Alkene und Alkine	143
4.2. an C,X-Mehrfachbindungen (X = N,O,S)	153
4.3. an X,Y-Doppelbindungen	159
β) Azomethin-imine (N-Imino-N-organo-imine)	160
A. Herstellung	163
β₁) nicht aromatisch stabilisierte Azomethin-imine	163
1. Unter Erhalt des Molekülgerüstes	163
1.1. aus Hydrazinen	163
1.1.1. durch Oxidation	163
1.1.2. durch Isomerisierung	164
1.2. aus Hydrazonen	164
1.2.1. durch Prototropie	164
1.2.2. durch Alkylierung oder Acylierung	165
1.3. aus N-Amino-iminium-Salzen (Hydrazone-Salzen)	166
1.4. aus 2,3-Diaza-butadienen (Azinen)	166
1.4.1. durch Cyclisierung von Ethenylazinen	166
1.4.2. durch „Criss-cross-Cycloaddition“	167
1.5. aus Nitrosaminen	168
1.5.1. durch O-Alkylierung und nachfolgende Deprotonierung	168
1.5.2. durch N-Arylierung oder N-Alkylierung mit Organo-metall-Verbindungen	168
2. unter Erhalt des C-Gerüstes mit C,N-Spaltung	168
2.1. durch elektrocyclische Ringöffnung	168
2.1.1. aus Diaziridinen	168
2.1.2. aus 1,5-Diaza-bicyclo[3.3.0]oct-2-enen	169
2.1.3. sonstige Ringöffnungen	169
2.2. durch Retro-Cycloadditionen	170
2.3. durch Spaltung von Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen	171
3. durch Aufbau des Molekülgerüstes	171
3.1. aus Acyl-hydrazinen durch Kondensation mit Carbonyl-Verbindungen	171
3.2. aus Azo-Verbindungen	172
3.2.1. mit Diazoalkanen bzw. Carbenen	172
3.2.2. mit Oxiranen	174
3.2.3. mit Ketenen	174

β₂) N-Hetaren-N-imide	175
1. unter Aufbau des N-Hetaren-Systems	175
1.1. aus Pyrylium-Salzen	175
1.2. aus N-Aryl-N-hetarenium-Salzen durch Ringspaltung und Recyclisierung	176
1.3. aus α -(2-Acylamino-aryl)- bzw. α -[2-(2-Oxo-alkyl)-aryl]-alkanonhydrazenen	177
1.4. aus 1H-1,2-Diazepinen	178
1.5. aus Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen	179
1.6. aus N-Nitroso-piperidinen	179
2. aus N-Hetarenen	179
2.1. mit Hydroxylaminen (Aminierung)	179
2.2. mit Nitrenen	181
3. aus N-Amino-hetarenium-Salzen durch Ersatz eines H-Atoms am Amin-N-Atom und Deprotonierung	181
3.1. durch Alkylierung	183
3.2. durch Acylierung oder Sulfonylierung	183
3.3. durch Arylierung	186
3.4. durch Addition	186
3.4.1. an Heterakumulene	186
3.4.2. an Michael-Akzeptoren	187
3.5. durch Nitrierung	193
B. Umwandlung	193
1. durch Thermolyse	193
1.1. unter Bindungsspaltungen	193
1.2. unter Dimerisierung	194
1.3. unter Cyclisierungen	195
2. durch Photolyse	197
3. durch Reaktionen mit Elektrophilen	200
3.1. Protonierung	200
3.2. Alkylierungen und Acylierungen	200
3.3. Additionen an Mehrfachbindungs-Systeme	201
4. durch Reaktionen mit Nukleophilen	202
5. durch Cycloadditionen	203
5.1. an Alkene oder Alkine	204
5.2. an andere Mehrfachbindungssysteme	206
6. sonstige Umwandlungen	209
6.1. Reduktion	209
6.2. Oxidation	209
γ) Amino-carbene	209
c) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 4 (Ammonium-alkanide)	210
A. Herstellung	213
1. aus Ammonium-Salzen	213
1.1. durch Deprotonierung	213
1.2. aus Trialkylammoniono-essigsäure-betainen	217
1.3. aus N-(α -Silyl-alkyl)-ammonium-Salzen	217
2. durch Addition von Carbenen an tert. Amine	217
3. durch spezielle Methoden	218
B. Umwandlungen	218
1. Thermische Umwandlungen	218
1.1. unter Spaltung der C,N-Bindung	218
1.2. Umlagerungen	218
1.3. Fragmentierungen	220
2. Reaktionen mit Elektrophilen	220
2.1. Protonierung	220

2.2. Alkylierung oder Acylierung	220
2.3. nukleophile Additionen	220
3. sonstige Umwandlungen	221
 Aldehyd- und Keton-imine	
(bearbeitet von S. Pawlenko)	222
A. Herstellung	223
1. unter Oxidation des Imin-C-Atoms	223
1.1. unter Erhalt des C-Gerüstes	223
1.1.1. bei gleichzeitiger C,N-Verknüpfung	223
1.1.1.1. aus CH-aciden Verbindungen mit Nitroso-arenen	223
1.1.1.2. aus α,α' -Dibrom-ketonen mit Aminen	223
1.1.1.3. aus Alkenen mit Aminen	225
1.1.1.4. aus Phenolen bzw. Anilinen mit Anilinen	225
1.1.1.5. aus Aminen	226
1.1.1.5.1. durch oxidative Dimerisierung	226
1.1.1.5.2. mit Nitro-Verbindungen und Schwefeldioxid	227
1.1.1.6. aus 1,3-Imidazol-3-oxiden durch Photolyse	227
1.1.2. ohne C,N-Neuknüpfung	227
1.1.2.1. aus sek. Aminen durch Oxidation	227
1.1.2.2. aus bzw. über N-Chlor- bzw. N-Nitroso-aminen durch Eliminierung (Redox-Reaktion)	229
1.2. unter Spaltung des C-Gerüstes	231
1.2.1. aus α -Organoamino-nitrilen durch Cyanwasserstoff-Abspaltung	231
1.2.2. aus bzw. über Organo-azido-Verbindungen	233
2. aus Aldehyden bzw. Ketonen und deren Derivaten	234
2.1. aus Acetalen	234
2.1.1. aus Hal,O-Acetalen	235
2.1.1.1. aus 2-Chlor-oxiranen bzw. α -Halogen-isocyanaten	235
2.1.1.2. aus 1-Acylamino-1-chlor-2-oxo-alkanen	236
2.1.2. aus O,O-Acetalen	237
2.2. aus Aldehyden bzw. Ketonen	237
2.2.1. mit Ammoniak	237
2.2.2. mit prim. Aminen	239
2.2.2.1. unter Entfernung von Wasser	239
2.2.2.2. unter Anwendung von Spezial-Katalysatoren in katalytischem bzw. stöchiometrischem Maßstab	241
2.2.2.3. mit Titan(IV)-chlorid	242
2.2.2.4. in Gegenwart anderer Hilfsmittel	244
2.2.3. mit N,N-Bis-[dichloraluminium]-anilin	245
2.2.4. mit 1, ω -Diaminen	246
2.2.5. mit N-substituierten Phosphan-imiden	247
2.2.6. mit Alkalimetallcyanaten, -thiocyanaten bzw. -isocyanaten	248
2.2.7. mit Nitro-arenen in Gegenwart von Kohlenmonoxid	249
2.2.8. mit Hydroxylamin	250
2.2.9. mit substituierten Hydrazinen	250
2.2.10. mit Aziden (intramolekulare Aza-Wittig-Reaktion) der ω -Azido-ketone ..	250
2.3. aus Thionen bzw. Selonen mit Phenylazid	251
2.4. aus anderen Iminen	252
2.4.1. aus N-unsubstituierten Iminen	252
2.4.2. aus N-substituierten Iminen	253
2.4.2.1. aus N-Organo-iminen	253
2.4.2.1.1. offenkettige	253
2.4.2.1.2. aus 3H-Azirinen	256
2.4.2.1.2.1. durch Belichtung	256
2.4.2.1.2.2. mit Carbonyl-Verbindungen unter Belichtung	256

2.4.2.2. aus N-Silyl-iminen	256
2.5. aus Oximen	257
2.6. aus Nitronen	258
2.7. aus Enaminen	260
2.8. aus 1-Alkinen mit Anilinen	263
3. aus Carbonsäure-N-Derivaten	263
3.1. aus Orthocarbonsäure-diamid-halogeniden	263
3.2. aus Carbonsäure-amiden	264
3.3. aus Carbonsäure-chlorid-imiden	265
3.4. aus Carbonsäure-ester-imiden, O-Acyl- bzw. O-Phosphoranyl-carbonsäure-imiden	266
3.5. aus Nitrilen	267
3.5.1. mit Alkyl-aryl-cyclopropanen	267
3.5.2. mit Organo-lithium-Verbindungen	268
3.5.3. mit Alkenen	269
3.5.4. mit Hydroxy-Verbindungen	270
4. aus Isocyaniden	272
6. aus Isocyanaten	273
B. Metall-Komplexe	274
C. Umwandlung	276
1. zu S,N-, N,N- bzw. N,P-Acetalen	276
2. zu Carbonyl-Verbindungen	277
3. zu sek. bzw. tert. Aminen unter Reduktion des Imin-C-Atoms	277
4. Cycloaddition	278
4.1. [2 + 1]-Cycloaddition	278
4.2. [4 + 2]-Cycloaddition	279
 N-Halogen-imine	
(bearbeitet von S. Pawlenko)	282
A. Herstellung	282
1. ohne C,C-Spaltung	282
1.1. aus Chloramin mit Aldehyden	282
1.2. aus Alkyl-aminen über Alkyl-dichlor-amine bzw. direkt aus Alkyl-dichlor-aminen	283
1.3. aus Iminen	285
1.4. aus N-Silyl-iminen	285
1.5. aus Nitrilen mit Grignard-Verbindungen	286
2. unter C,C-Spaltung (oxidative Decarboxylierung von Aminosäuren)	286
 Aldehyd-, Keton und Chinon-oxime	
(bearbeitet von B. Unterhalt)	287
A. Herstellung	290
a) Oxime mit freier OH-Gruppe	290
1. durch Einführung einer Hydroximino-Gruppe	290
1.1. unter Oxidation eines C-Atoms	290
1.1.1. eines sp ³ -C-Atoms in CH-Bindungen	290
1.1.1.1. in nicht aktivierten CH-Bindungen	291
1.1.1.1.1. mit Nitrosylchlorid (Photooximierung bzw. Photonitrosierung)	291
1.1.1.1.2. mit Nitrylchlorid/Chlorwasserstoff/Stickstoff-monoxid	294
1.1.1.1.3. mit Nitro-ethan durch Photolyse	294
1.1.1.1.4. mit Salpetrigsäure-alkylester durch Photolyse (Barton-Reaktion)	294
1.1.1.2. unter Ersatz eines aktivierten H-Atoms in CH-Bindungen	295
1.1.1.2.1. an Arenen bzw. Hetarenen	295
1.1.1.2.2. in Nitro-alkanen	299
1.1.1.2.3. in Ketonen bzw. 1,3-Diketonen	300
1.1.1.2.4. in Enaminen	301
1.1.1.2.5. in Carbonsäure-Derivaten	301

1.1.2. unter Oxidation eines sp^2 -C-Atoms in Alkenen durch Addition von NO-Verbindungen.....	304
1.1.2.1. von Nitrosylchlorid.....	305
1.1.2.2. von Nitrosylschwefelsäure.....	305
1.1.2.3. von N-Oxiden (N_2O_3)	306
1.1.2.4. von N-Nitroso-aminen	306
1.2. durch Ersatz einer Oxo-Gruppe in Aldehyden bzw. Ketonen bei zum Teil gleichzeitiger Oxidation eines benachbarten sp^3 -C-Atoms.....	307
1.2.1. in Alkanalen, offenkettigen und cyclischen Alkanonen bzw. Aryl-subst. Aldehyden und Ketonen	308
1.2.2. in Alken-alen bzw. -onen	310
1.2.3. in heterofunktionell-substituierten Aldehyden bzw. Ketonen	316
1.2.3.1. mit einer Halogen-Funktion	316
1.2.3.2. mit O-Funktionen	319
1.2.3.3. mit S-Funktionen	319
1.2.3.4. mit einer Amin-Funktion	320
1.2.3.5. mit Amin und O-Funktionen	324
1.2.4. in Dicarbonyl-Verbindungen	324
1.2.5. in Oxo-carbonsäure-estern bzw. -nitrilen	326
2. unter Aufbau einer Hydroximino-Gruppe aus N-haltigen Kohlenwasserstoffen	326
2.1. unter Erhalt bzw. Spaltung des C-Gerüsts	326
2.1.1. durch Oxidation eines C- und eines N-Atoms in Aminen	326
2.1.2. durch Oxidation eines C-Atoms in N-Alkyl-hydroxylaminen bzw. Oxaziridinen	328
2.1.3. durch Oxidation eines C-Atoms und Reduktion des N-Atoms	329
2.1.3.1. in Nitroso-alkanen (Isomerisierung).....	329
2.1.3.1.1. spontan bzw. beim Erwärmen	330
2.1.3.1.2. mit Säuren.....	330
2.1.3.1.3. mit Basen.....	330
2.1.3.2. in Chlor-nitroso-alkanen	330
2.1.3.3. in prim. bzw. sek. Nitro-alkanen	331
2.1.3.3.1. mit Metall-Salzen.....	331
2.1.3.3.2. mit anderen anorganischen Verbindungen	333
2.1.3.3.3. durch katalytische Hydrierung	333
2.1.3.3.4. mit Alkylierungsmitteln	334
2.1.4. durch Reduktion des N-Atoms.....	335
2.1.4.1. einer Nitroso-Gruppe in 1-X-1-nitroso-alkanen	335
2.1.4.2. einer Nitro-Gruppe.....	335
2.1.4.2.1. in 1-Halogen-1-nitro-, 1-Nitroso-1-nitro- bzw. 1,1-Dinitro-alkanen	335
2.1.4.2.2. in 1-Nitro-1-alkenen	336
2.1.4.2.3. in anderen Nitro-alkenen, Nitromethyl-arenen bzw. -hetarenen	341
2.1.4.3. in Nitronen	342
2.2. durch C,C-Aufbaureaktionen	342
2.2.1. aus Nitro-Verbindungen mit Alkylierungsmitteln.....	342
2.2.2. aus 1-Nitro-1-alkenen mit Benzol und Trifluormethan-sulfonsäure.....	343
2.2.3. aus Hydroximsäure-chloriden mit Alkinyl-magnesium-Verbindungen	344
2.2.4. aus Nitriloxiden	344
2.2.4.1. mit Grignard-Verbindungen	344
2.2.4.2. mit Carbanionen	345
2.2.4.3. mit Alkinen	345
2.3. unter C,C-Spaltung	346
2.4. aus O-Organooximen durch Ether-Spaltung	346
3. aus Oximen durch Reaktion am C-Gerüst unter Erhalt der Oxim-Funktion	347
3.1. unter Ersatz eines H-Atoms	347
3.1.1. durch ein Deutero-Atom bzw. eine Alkyl-Gruppe	347
3.1.2. durch ein Halogen-Atom	349

3.2. unter Ersatz eines Halogen-Atoms	350
3.2.1. durch ein H-Atom	350
3.2.2. durch ein C-Atom	350
3.2.3. durch andere Hetero-Funktionen	352
3.3. durch Umwandlung einer Epoxy-Funktion in eine Oxo-Gruppe	352
3.4. durch Überführung von α -Alkylthio-oximen in α -Alkylsulfinyl-oxime	354
3.5. unter Ersatz bzw. Umwandlung der Amino-Gruppe	354
3.5.1. Amino-oxime aus (subst. Amino)-oximen	354
3.5.2. Umwandlung der Enamin- in eine Oxim-Funktion	355
3.5.3. Ersatz der Enamin- durch eine andere Hetero-Funktion	355
3.6. durch Umwandlung einer Hydroxyamino-Gruppe in die Nitron-Funktion	355
3.7. durch Reduktion einer Nitro- zur Hydroxyamino-Funktion bzw. der Ersatz einer Nitrono-Funktion durch die Hydroxyamino-Gruppe	356
3.8. durch Gerüst-Umlagerung ([2.3]-Wittig-Reaktion)	357
b) O-Metall-oxime	357
α) O-Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Salze	357
β) andere O-Metall-oxime	357
$\beta_1)$ <i>O-Silyl-oxime</i>	358
$\beta_2)$ <i>O-Germanyl-oxime</i>	362
$\beta_3)$ <i>O-Stannyl-oxime</i>	364
$\beta_4)$ <i>O-Arsano-oxime</i>	365
$\beta_5)$ <i>O-Stiburanyl-oxime</i>	367
c) O-Alkyl- bzw. O-Aryl-oxime	367
α) O-Alkyl-oxime	368
1. aus Hydroxylaminen	369
1.1. aus Hydroxylamin	369
1.1.1. mit β -Halogen-carbonyl-Verbindungen bzw. α,β -ungesättigten Ketonen	369
1.1.2. mit Acyl-cyclopropanen	369
1.2. aus O-Alkyl-hydroxylaminen mit Carbonyl-Verbindungen	369
1.3. aus O,N-Dialkyl-hydroxylaminen durch Oxidation	370
2. aus Oximen	370
2.1. aus Oximen bzw. deren O-Anionen	370
2.1.1. mit Alkylhalogeniden	370
2.1.2. mit Alkoholen	375
2.1.3. mit Schwefelsäure-alkylester-fluoriden bzw. -diestern sowie mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat	376
2.1.4. mit Oxiranen	377
2.1.5. durch Addition an C,C-Dreifachbindungen mit anschließender Isomerisierung	377
2.1.6. mit Carbonyl-Verbindungen bzw. Nitronen	378
2.1.7. mit Diazo-alkanen	378
2.2. aus funktionell-substituierten Oximen	379
2.2.1. aus α,β -ungesättigten Oximen durch intramolekulare Addition	379
2.2.2. aus 5-Hydroximino-1,2-alkadienen durch Cycloaddition	379
2.2.3. aus 3-Stannyl-cyclohexanon-oximen durch Oxidation	380
2.2.4. aus β -(Hydroxy-phenyl)-oximen durch Oxidation	380
2.2.5. aus α -Alkylthio-oximen durch Oxidation	381
2.2.6. aus α -Hydroxyamino- bzw. α -Nitro-oximen mit Aldehyden	381
2.3. aus anderen O-Alkyl-oximen	382
3. aus Oximen über in situ erzeugte 1-Nitroso-1-alkene mit Alkenen	383
4. aus 1-Nitro-1,x-alkadienen mit Alkenyl-stannananen	384
β) O-Aryl-oxime	385
1. aus O-Aryl-hydroxylaminen mit Carbonyl-Verbindungen	385
2. aus Oximen mit Arylhalogeniden	385
3. aus O-Metall-oximen	386

d) O-Acyl-oxime	386
B. Umwandlung	387
1. unter Erhaltung der C,N-Bindung	387
1.1. Dehydratisierung	387
1.2. Umlagerung (Beckmann-Umlagerung)	391
1.3. Reduktion	392
1.3.1. zu Azirinen und Aziridinen	392
1.3.2. zu sek. Aminen	392
1.3.3. zu prim. Aminen über Imine	392
1.3.4. von O-Alkyl-oximen zu O-Alkyl-hydroxylaminen	393
1.4. Oxidation	394
1.4.1. zu Nitro-Verbindungen	394
1.4.2. zu geminalen Dinitro-Verbindungen	395
1.4.3. zu Nitriloxiden	395
1.4.4. zu Aldoxim-anhydrid-N-oxiden	395
1.4.5. zu 1,2-Oxazolen	396
1.4.6. zu 5H- bzw. 4H-Pyrazol-1,2-bis-oxiden	397
1.4.7. sonstige Reaktionen	399
1.5. Addition	400
1.5.1. einfache	400
1.5.1.1. von Cyanwasserstoff bzw. Cyan-trimethyl-silan	400
1.5.1.2. von (2-Alkenyl)-dialkoxy-boranen	400
1.5.1.3. von Thiobenzoesäure	401
1.5.1.4. von 2,2-Dimethyl-thiiran	401
1.5.1.5. von Aminen an O-Sulfonyl-oxime zu Diaziridinen	401
1.5.2. Cycloaddition	402
1.5.2.1. intermolekular	402
1.5.2.2. intramolekular	403
1.6. Kondensation	404
1.6.1. von gesättigten bzw. ungesättigten Monoximen	404
1.6.1.1. einfache	404
1.6.1.2. Cyclokondensation	405
1.6.1.2.1. intramolekular	405
1.6.1.2.2. mit Alkinen	408
1.6.2. von α -Oxo- bzw. α -Hydrozono-oximen bzw. 1,2-Bis-oximen	411
1.6.3. von Oximen von 1,3- und 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen	415
1.6.4. von Oximen mit weiteren funktionellen Gruppen in 2- oder 3-Position	418
2. unter Spaltung der C,N-Bindung	429
2.1. Abspaltung der Hydroximino-Gruppe	429
2.1.1. durch einfache Hydrolyse	429
2.1.2. mit Oxidantien	429
2.1.3. durch reduktive Spaltung	430
2.1.4. durch Uomoximierung	431
3. unter C,N-Spaltung und C,N-Aufbau sowie N,O-Spaltung (Neber-Umlagerung)	431
4. unter Spaltung der C,C-Bindung (Beckmann-Umlagerung 2. Art)	432

Hydrazone

(bearbeitet von M. Dumić, D. Korunčev, K. Kovačević und L. Polak, D. Kolbah)	434
Einführung	434
a) allgemeine Eigenschaften der Hydrazone	434
b) Isomerie	436
α) syn-anti-Isomerie	436
β) Strukturisomerie	439
c) Metall-Komplexe	442
d) Nachweismethoden	444

$\alpha)$ Infrarot-Spektroskopie	444
$\beta)$ UV/Vis-Spektroskopie	444
$\gamma)$ ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie	445
$\delta)$ Massenspektrometrie	445
$\epsilon)$ Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie	446
$\zeta)$ Photoelektronen(PE)-Spektroskopie.	446
e) Trennungsmethoden	447
f) Verwendung	448
A. Herstellung	450
1. unter Aufbau der C=N-Bindung	450
1.1. unter gleichzeitigem Aufbau der σ - und π -Bindung	450
1.1.1. aus Verbindungen niederer Oxidationsstufe.	450
1.1.1.1. aus Methyl- bzw. Methylen-Verbindungen	450
1.1.1.1.1. mit Diazonium-Salzen	450
1.1.1.1.2. mit Aryl-hydrazinen	451
1.1.1.1.3. mit N-Nitroso-aminen	451
1.1.1.2. aus Methin-Verbindungen mit Diazonium-Salzen (Japp-Klingemann-Reaktion).	451
1.1.1.3. aus 1-Nitromethyl-1-alkenen mit Diazonium-Salzen	459
1.1.1.3.1. ohne C,C-Spaltung	459
1.1.1.3.2. unter C,C-Spaltung	459
1.1.1.4. aus 2-Amino-1-alkenen mit Diazonium-Salzen	459
1.1.2. aus Aldehyden bzw. Ketonen, deren Derivaten bzw. Äquivalenten mit Hydrazinen	461
1.1.2.1. aus Acetalen	461
1.1.2.2. aus Aldehyden	461
1.1.2.3. aus Ketonen	487
1.1.2.4. aus Chinonen	507
1.1.2.5. aus Iminen	507
1.1.2.6. aus Thiono-Verbindungen, Oximen bzw. Diazo-Verbindungen	507
1.1.2.7. aus anderen Hydrazonen bzw. Azinen	508
1.1.2.8. aus Enol-ethern, Phenolen, Phenol-ethern, En-thiolen bzw. En-aminen .	509
1.1.2.9. aus α -Halogen-ketonen	509
1.1.2.10. aus 1,2-Dihydroxy-, 1,2-Halogen-hydroxy- bzw. 1,2-Amino-hydroxy- Verbindungen	510
1.1.2.11. aus Carbonsäure-Derivaten	510
1.1.2.12. aus Alkinen	510
1.2. unter Aufbau der C,N- π -Bindung	511
1.2.1. aus Alkyl-hydrazinen durch Oxidation	511
1.2.2. aus Hydrazonen mit Alkylhalogeniden	511
1.2.3. aus (1-Alkenyl)-aryl-diazenen	512
1.2.4. aus dimeren Nitroso-Verbindungen durch Disproportionierung	513
2. unter Aufbau einer N,N- bzw. C,N-Einfachbindung	514
2.1. aus Diazo-Verbindungen durch Reduktion	514
2.2. aus Azinen	514
2.2.1. durch dimerisierende Reduktion	514
2.2.2. durch Reduktion	515
2.2.3. durch Addition	515
2.2.4. mit Chlor-arenen	515
2.3. aus N-Nitroso-aminen	515
3. aus anderen Hydrazonen unter Erhaltung der Hydrazon-Funktion	516
3.1. durch Reaktion am N-Atom	516
3.2. durch Reaktion am Hydrazon-C-Atom	523
3.3. durch Reaktionen an anderer Stelle des Moleküls	524
B. Umwandlung	529
1. unter C – N – N-Gerüsterhaltung	529

1.1. durch Oxidation	529
1.1.1. zu Azo bzw. Azoxy-Verbindungen bzw. Acetyl-hydrazinen	529
1.1.2. zu Diazo-Verbindungen	530
1.1.3. intramolekularer Ringschluß	538
1.1.4. zu Azinen	540
1.1.5. zu Alkylen-tetrazenen	540
1.2. durch Reduktion	544
1.3. durch Addition	544
1.3.1. an Mehrfachbindungs-Systeme	544
1.3.2. an die C,N-Doppelbindung der Hydrazone	559
1.3.3. Cycloadditionen	559
1.4. durch Substitution	563
1.4.1. Ringschlußreaktionen	563
1.4.2. zu Azinen bzw. Azo-Verbindungen	570
1.5. spezielle Umwandlungen	576
2. unter Spaltung des Hydrazon-Gerüstes	580
2.1. oxidative Spaltung	580
2.1.1. zu Carbonyl-Verbindungen	580
2.1.2. zu Azinen	588
2.1.3. zu anderen Verbindungen	588
2.2. durch Reduktion	596
2.3. durch Eliminierung	606
2.3.1. zu Alkenen (Bamford-Stevens-Reaktion; Shapiro-Reaktion)	606
2.3.2. zu an der C,C-Doppelbindung funktionell-substituierten Alkenen	609
2.4. durch Addition-Eliminierung	611
2.5. unter Molekülgerüst-Umlagerung	620
2.5.1. zu Indol und Indol-gerüstähnlichen Verbindungen	620
2.5.2. spezielle Umlagerungen	623
2.6. thermische und photolytische Spaltungen	626
2.7. spezielle Spaltungen	627
Hydrazonium-Verbindungen	
(bearbeitet von J. Goerdeler)	632
A. Herstellung	
a) 2-Alkylen-1,1,1-trialkyl-hydrazinium-Verbindungen	632
1. aus Hydrazonen durch Alkylierung	632
2. aus 1,1,1-Trialkyl-hydrazinium-Salzen mit Carbonyl-Verbindungen	633
3. aus Trialkylamin-acyliminen durch O-Methylierung	633
b) 1-Alkyl-1-alkylen-hydrazinium-Verbindungen	634
1. aus Hydrazonen durch Alkylierung	634
2. aus Amidrazonen bzw. Thiohydraziden durch Alkylierung	634
3. aus (1-Cycloalkenyl)-hydrazinen durch Protonierung	635
c) Alkyliden-amin-alkylimine	635
1. aus 1,2-disubstituierten Hydrazinen mit Carbonyl-Verbindungen	635
2. aus Diaryl-diazo-methanen mit Azo-Verbindungen	637
B. Umwandlung	
1. von 2-Alkylen-1,1,1-triorgano-hydrazinium-Salzen	637
2. von 1-Alkyliden-1,2,2-trialkyl-hydrazinium-Salzen bzw. Imin-iminen	638
Azine	
(bearbeitet von M. Dumić, D Korunčev, K. Kovačević, L. Polak, D. Kolbah)	640
allgemeine Eigenschaften	641
Isomerie	642
Nachweis	643
Verwendung	644
Metall-Komplexe	645

A. Herstellung	646
1. unter Aufbau der C=N-Bindung	646
1.1. unter Aufbau von zwei C,N- σ - und zwei C,N- π -Bindungen	646
1.1.1. aus Kohlenwasserstoffen mit Disticksstoffoxid	646
1.1.2. aus Carbonyl-Verbindungen	646
1.1.2.1. mit Ammoniak unter Oxidation	646
1.1.2.2. mit Hydrazin	651
1.1.2.3. mit Dithiokohlensäure-hydrazid-methylester und einem Diamin	655
1.2. unter Aufbau einer C,N- σ - und zwei C,N- π -Bindungen	656
1.2.1. aus Carbonyl-Verbindungen und Diaziridinen	656
1.2.2. aus Carbonsäure-amid-hydrazoniden mit Carbonsäure-nitrilen	656
1.3. unter Aufbau einer C,N- σ - und einer C,N- π -Bindung	657
1.3.1. aus Carbonyl-Verbindungen	657
1.3.1.1. mit Hydrazonen	657
1.3.1.2. mit N-Hetero-hydrazenen	661
1.3.2. aus Hydrazonen	664
1.3.2.1. durch Isomerisierung	664
1.3.2.2. durch Oxidation	665
1.3.2.3. mit CH-aciden Verbindungen unter C,C-Spaltung	665
1.3.2.4. mit Carbanionen	666
1.3.2.5. mit Phenolen	666
1.3.2.6. mit Hydrazonen	667
1.3.2.6.1. durch Kondensation	667
1.3.2.6.2. durch Oxidation	667
1.3.2.6.3. von En-fluor-Verbindungen	669
1.3.2.7. mit Carbonsäure- bzw. Kohlensäure-Derivaten	669
1.3.3. aus Azinen mit Iminen bzw. Hydrazonen	672
1.3.4. aus Diazo-Verbindungen	673
1.4. unter Aufbau von zwei C,N- π -Bindungen aus Bis-[polyfluor-alkyl]-diazenen	674
2. unter Aufbau der N,N-Bindung durch Oxidation von Iminen	674
3. aus anderen Azinen bzw. aus Azinium-Salzen unter Erhalt der Azin-Funktion	674
4. aus Tetrazenen	676
B. Umwandlung	677
1. unter C—N—N—C-Gerüsterhaltung	677
1.1. Salzbildung	677
1.2. Oxidation	679
1.2.1. zu Azin-N-oxiden	679
1.2.2. oxidativer Ringschluß und sonstige Methoden	680
1.3. Reduktion zu Hydrazinen bzw. Hydrazonen	682
1.4. Addition	683
1.5. spezielle Umwandlungen	691
2. unter Spaltung des Azin-Gerüstes	701
2.1. oxidative Spaltung	701
2.2. reduktive Spaltung	701
2.3. Hydrolyse, Hydrazinolyse und Iminolyse	704
2.4. Thermolyse und Photolyse	705
2.5. spezielle Spaltungen	707
Alkyliden-Derivate der Triazane, Triazene und höheren Aza-Homologen	
(bearbeitet von M. Dumić, D. Filić, D. Korunčev, K. Kovačević, L. Polak, Z. Zeman u. D. Kolbah)	713
A. Herstellung	716
1. aus Verbindungen mit ausgebautem Azen-Gerüst	716
1.1. der Triazan- und Triazen-Reihe	716
1.2. der Tetrazen-Reihe	719
2. durch Aufbau des Azen-Gerüstes	720

2.1. von Triazanen	720
2.2. von Triazenen	722
2.3. von Tetrazanen	731
2.4. von Tetrazenen	732
2.5. von Pentazenen	735
B. Umwandlung	736
1. unter Erhaltung der Azen-Grundstruktur	736
2. oxidative und reduktive Gerüstspaltung	737
3. Hydrolyse und Umlagerung zu Formazanen	738
4. Thermolyse	739
N-Nitroso-imine	
(bearbeitet von H. Döpp u. D. Döpp)	741
Eigenschaften	741
Stabilität	741
A. Herstellung	746
a) N-Nitroso-ketimine	746
1. aus Ketiminen durch Nitrosierung	746
2. aus N-Organoelement-ketiminien durch Nitrosierung	747
b) Perthiocarbonsäure-ester-nitrosimide (3-Nitrosimino-3H-1,2-dithiole)	747
c) Carbonsäure-amid-nitrosimide (2-Nitrosimino-pyrrolidine)	748
1. aus Amiden durch Nitrosierung	748
d) 3-Nitroso-isothioharnstoffe	749
α) 3-Nitroso-S-organo-isothioharnstoffe	749
1. aus Isothioharnstoffen durch Nitrosierung	749
β) S-Amino-N-nitroso-isothioharnstoffe bzw. Thiokohlensäure-S-ester-hydracid-nitrosimide	753
1. aus 5-Nitrosamino-1,2,4-thiadiazolen bzw. -1,3,4-thiadiazolen durch Methylierung	753
2. aus 5-Imino-4,5-dihydro-1,2,4-thiadiazolen bzw. 2-Imino-2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazolen durch Nitrosierung	754
e) Selenokohlensäure-Se-ester-hydracid-nitrosimide	757
f) 2-Nitroso-guanidine	757
1. aus 1,1,3,3-Tetraorgano-guanidinen durch Nitrosierung	757
2. aus 9H- <i><Imidazo[1,2-a]benzimidazolen></i> durch Nitrosierung	758
B. Umwandlung	758
1. unter Erhalt der N – N-Bindung	758
2. unter Spaltung der N – N-Bindung	760
3. unter Abspaltung von Stickstoff	761
4. zu Produktgemischen	767
N-Nitro-imine	
(bearbeitet von B. Unterhalt)	769
A. Herstellung	770
1. durch direkte Einführung der Nitroimino-Gruppe	770
1.1. aus Salpetrigsäure-estern durch Photolyse	770
1.2. aus Alkenen mit Nitrosylfluorid	770
1.3. aus Carbonyl-Verbindungen mit Nitroamin unter Ersatz der Oxo-Funktion	770
2. durch Einführung der Nitro-Gruppe	771
2.1. aus Iminen mit Salpetrigsäure	771
2.2. aus Oximen bzw. <i>in situ</i> hergestellten Oximen	771
2.2.1. mit Nitrosylfluorid aus Alkenen über α -Fluor-oxime	771
2.2.2. mit Nitrosylchlorid	772
2.2.3. mit salpetriger Säure (bzw. Alkylnitriten)	775
2.2.4. mit Distickstofftetraoxid	778

2.2.5. mit Salpetersäure	778
2.3. aus Diazo-alkanen mit Stickstoffmonoxid	778
B. Umwandlung	779
Nitronsäuren und deren Derivate	
(bearbeitet von D. Döpp u. H. Döpp)	780
a) Nitronsäuren	780
A. Herstellung	784
1. unter Erhalt des C-Gerüstes	784
1.1. aus Nitro-Verbindungen bzw. Nitronat-Salzen	784
1.2. aus α -Halogen-nitro-Verbindungen	788
2. unter Aufbau des C-Gerüstes	788
2.1. aus Nitro-alkanen mit Formaldehyd	788
2.2. aus Nitro-alkenen bzw. -arenen	789
2.2.1. mit CH-aciden Verbindungen	789
2.2.2. mit Grignard-Verbindungen	791
2.2.3. mit Allylsilanen	792
2.2.4. mit Trinitromethan	793
B. Umwandlung	794
1. unter Erhalt der C,N-Bindung	794
2. unter Spaltung der C,N-Bindung	796
3. unter Erhalt bzw. Spaltung der C,N-Bindung zu Produktgemischen	797
b) Nitronsäure-Salze	799
A. Herstellung	801
1. unter Erhalt des C-Gerüstes	801
1.1. durch Einführung der <i>aci</i> -Nitro-Gruppe	801
1.1.1. an aktivierte Methylen-Gruppen	801
1.1.2. aus Hal/NO ₂ -Acetalen	802
1.2. aus Nitro-alkanen	803
1.2.1. mit Basen	803
α) zu Mono-Anionen	803
β) zu Dianionen	808
1.2.2. aus Nitronaten durch Austausch des Kations	811
1.2.3. aus α -Halogen-nitro- bzw. Polynitro-Verbindungen durch Reduktion	813
1.2.4. aus Nitro-arenen durch Anlagerung von Methanolat	813
2. unter Aufbau des C-Gerüstes	814
2.1. aus Nitro-alkanen	814
2.2. aus Nitro-alkenen	815
2.2.1. mit metallorganischen Verbindungen	815
α) zu Monoanionen	815
β) zu Dianionen	816
2.2.2. mit CH-aciden Verbindungen	816
2.2.3. mit Natrium-1-hydroxymethyl-alkannitronaten	820
2.3. aus Nitro-arenen	821
2.3.1. mit Alkyl-magnesiumhalogeniden	821
2.3.2. mit CH-aciden Verbindungen und Aminen	823
2.3.3. mit 1-Methoxy-1-trimethylsilyloxy-1-alkenen	824
3. durch Spaltungsreaktionen	825
B. Umwandlung	825
1. unter Erhalt der C–N-Bindung	826
1.1. und des Kohlenstoff-Gerüstes	826
1.1.1. zu Nitro-Verbindungen	826
1.1.1.1. durch Protonierung	826
1.1.1.2. durch intramolekulare Alkylierung	826
1.1.1.3. durch Oxidation	827
1.1.1.4. durch Halogenierung zu geminalen Halogen-nitro-Verbindungen	827

1.1.1.5. mit Schwefel-Verbindungen zu α -Nitro-sulfonen.....	830
1.1.1.6. mit Natriumnitrit und Oxidationsmitteln zu geminalen Dinitro-Verbindungen	831
1.1.1.7. mit Natriumazid/Trikaliumhexacyanoferrat zu geminalen Azido-nitro-alkanen	831
1.1.1.8. mit Diazonium-Salzen	832
1.1.1.9. zu 1-Nitro-1-alkenen	832
1.1.2. zu Oximen	832
1.1.3. zu Carbonsäure-Derivaten	835
1.1.4. zu Nitroso-Verbindungen	837
1.1.5. zu Aminen	837
1.2. und Aufbau der C-Kette	838
1.2.1. zu Nitro-Verbindungen	838
1.2.1.1. durch Alkylierung, Alkinylierung bzw. Arylierung	838
1.2.1.1.1. mit Alkylhalogeniden bzw. Jodonium-Salzen.....	839
1.2.1.1.2. mit 3-Acetoxy-propenen	843
1.2.1.1.3. mit α -Nitro-sulfonen unter Abspaltung der Sulfonyl-Gruppe ...	843
1.2.1.1.4. mit 1-Alkyl-pyridinium-tetrafluoroboraten bzw. Aminen	844
1.2.1.1.5. mit tertären Nitro- bzw. geminalen Dinitro-Verbindungen unter Abspaltung einer Nitro-Gruppe.....	845
1.2.1.1.6. mit metallorganischen Verbindungen	847
1.2.1.1.7. durch Oxidation	848
1.2.1.1.8. durch Addition an Doppelbindungen	848
1.2.1.1.8.1. an Aldehyde bzw. Ketone	848
1.2.1.1.8.2. an C=C-Doppelbindungen (Michael-Addition)	851
1.2.1.1.9. durch Acylierung	851
1.2.1.1.10. durch Einführung einer Cyan-Gruppe.....	853
1.2.2. zu Oximen	854
1.2.3. zu Heterocyclen	854
1.2.3.1. zu Furoxanen	854
1.2.3.2. zu 1,2-Oxazolen bzw. 4,5-Dihydro-1,2-oxazolen	855
1.3. unter Aufbau des C-Gerüstes	856
1.3.1. zu Nitro-Verbindungen	856
2. unter Spaltung der C–N-Bindung	856
2.1. und Erhalt des C-Gerüstes	856
2.1.1. zu Carbonsäuren.....	856
2.1.2. zu Aldehyden bzw. Ketonen	857
2.1.3. zu Alkenen	871
2.2. unter Aufbau des C-Gerüstes	871
2.2.1. zu Ketonen.....	871
2.2.2. zu Alkenen bzw. Alkanen	874
c) Nitronsäure-Carbonsäure-Anhydride (O-Acyl- <i>aci</i> -nitro-alkane)	874
A. Herstellung	876
1. aus 2-Nitro-benzoësäuren durch Wasser-Abspaltung	876
2. aus Nitronat-Salzen mit Carbonsäure-chloriden	876
B. Umwandlung	877
d) Nitronsäure-ester	880
a) Nitronsäure-alkylester (O-Alkyl- <i>aci</i> -nitro-alkane)	888
A. Herstellung	888
1. aus Nitronsäuren bzw. Nitronat-Salzen	888
1.1. mit Alkylhalogeniden	888
1.2. mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten	889
1.3. mit Schwefelsäure-methylestern	890
1.4. mit Benzoldiazonium-tetrafluoroborat	891
1.5. mit Diazomethan	892
2. aus Nitro-alkanen	892

2.1. mit Diazomethan	892
2.2. mit Alkenen	895
3. aus Nitro-arenen.....	896
B. Umwandlung	898
1. unter Erhalt der C – N-Bindung.....	898
1.1. und des C-Gerüstes	898
1.1.1. zu Oximen.....	898
1.1.2. zu Hydroxamsäuren.....	902
1.2. und Aufbau des C-Gerüstes	902
1.2.1. zu Furoxanen (über Nitriloxide).....	902
1.2.2. mit Olefinen (1,3-dipolare Cycloaddition)	903
1.2.2.1. zu 2-Alkoxy-1,2-oxazolidinen.....	903
1.2.2.2. zu 4,5-Dihydro-1,2-oxazolen (über Nitriloxide).....	907
1.2.3. mit Alkinen	908
1.2.3.1. zu 1,2-Oxazolen.....	908
1.2.3.2. zu 2-Acyl-1-alkoxy-aziridinen.....	909
1.2.4. mit Grignard-Verbindungen zu Hydroxylaminen	909
2. unter Spaltung der C – N-Bindung	910
2.1. und Erhalt des C-Gerüstes.....	910
2.1.1. zu Carbonyl-Verbindungen.....	910
β) cyclische Nitronsäure-ester	910
A. Herstellung	910
1. durch intramolekulare Cyclisierung.....	910
1.1. von 1,3- bzw. 1,4-Halogen-nitro-alkanen.....	910
1.2. aus 1,3-Dinitro-alkanen	912
1.3. aus Nitro-alkenen	913
1.4. aus 3-(1-Hydroximino-alkyl)-phenolen durch Oxidation	916
2. durch intermolekulare Cyclisierung	916
2.1. aus Nitro-olefinen	916
2.1.1. zu 4,5-Dihydro-1,2-oxazol-2-oxiden.....	916
2.1.1.1. mit Schwefel- bzw. Selen-yilden.....	916
2.1.1.2. mit Diazo-alkanen.....	918
2.1.2. zu 4H-1,2-Oxazin-2-oxiden.....	919
2.1.3. zu 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazin-2-oxiden	920
2.1.3.1. mit Ketonen	920
2.1.3.2. mit Trimethylsilyl-enolethern	920
2.1.3.3. mit Keten-O,O-acetalen	921
2.1.3.4. mit En-aminen	922
2.1.3.5. mit Cycloalkenen	924
2.2. aus Nitro-alkanen bzw. Nitronat-Salzen	925
2.2.1. zu 4,5-Dihydro-1,2-oxazol-2-oxiden.....	925
2.2.1.1. mit Alkylhalogeniden	925
2.2.1.2. mit Alkenen	925
2.2.1.3. mit Aldehyden	927
2.2.1.4. mit Aldiminien	928
2.2.1.5. mit Diazomethan	929
2.2.1.6. mit En-aminen	929
2.2.1.7. durch Oxidation	929
2.2.2. zu 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazin-2-oxiden mit 3,3-Dimethyl-6-oxo-cyclohexen	930
B. Umwandlung	931
1. unter Erhalt der C – N-Bindung.....	931
1.1. und des C-Gerüstes	931
1.1.1. unter Erhaltung des Ringsystems	931
1.1.1.1. durch Reduktion zu 4,5-Dihydro-1,2-oxazolen bzw. zu 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazinen	931

1.1.1.2. zu 1,2-Oxazolen	931
1.1.2. unter Ringtransformation	931
1.1.3. unter Ringspaltung	935
1.1.3.1. zu Nitro-alkanen	935
1.1.3.2. zu Oximen	938
1.1.3.3. zu Aminen	938
1.2. und Aufbau des C-Gerüstes	938
1.2.1. unter Erhalt des Ringes	938
1.2.2. unter Ringöffnung	941
2. unter Spaltung der C – N-Bindung	941
2.1. unter Erhalt der C – O – N – O-Bindungen	941
2.2. sowie Spaltung der N – O-Bindung	942
γ) Nitronsäure-trialkylsilylester (O-Trialkylsilyl-<i>aci</i>-nitro-alkane)	943
A. Herstellung	943
1. aus Nitro-alkanen bzw. Nitronat-Salzen durch Silylierung	943
1.1. mit Chlor-trialkyl-silanen	943
1.2. mit Trifluor-methansulfonsäure-trialkylsilylestern	947
1.3. mit Essigsäure-trimethylsilylester-trimethylsilylimid	948
1.4. mit 1,3-Diphenyl-1-trimethylsilyl-harnstoff	949
2. aus 1-Nitro-1-alkenen mit Allylsilanen	949
B. Umwandlung	950
1. unter Erhalt der C – N-Bindung	950
1.1. und Erhalt des C-Gerüstes	950
1.1.1. zu Nitro-alkanen	950
1.1.2. zu Oximen	951
1.1.3. zu anderen Produkten	951
1.2. unter Aufbau des C-Gerüstes	952
1.2.1. zu Nitro-alkanen	952
1.2.2. zu Oximen	954
1.2.3. zu 2-Trialkylsiloxy-1,2-oxazolidinen	954
1.2.4. zu 4,5-Dihydro-1,2-oxazolen	958
2. unter Spaltung der C – N-Bindung	959
2.1. zu Carbonyl-Verbindungen	959
δ) metallorganische Nitronsäure-ester	960
Diazo-Verbindungen	961
(bearbeitet von M. Böhshar, J. Fink, H. Heydt, O. Wagner u. M. Regitz)	
Allgemeines	961
Eigenschaften	961
Struktur und Bindungsverhältnisse	962
Spektroskopische Eigenschaften	963
I. Diazomethan, Diazo-alkane/-alkene, 1-Aryl-1-diazo-alkane/-alkene, Diazo-cycloalkane/-cycloalkene und deren funktionalisierten Derivate (ohne Heteroelement am Diazo-C-Atom)	968
A. Herstellung	968
1. unter Aufbau der Diazo-Funktion	968
1.1. unter Erhalt des C-Gerüstes	968
1.1.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	968
1.1.1.1. aus aktivierten Methylen-Verbindungen	968
1.1.1.1.1. aus Cyclopropenen	968
1.1.1.1.1.1. mit Aziden (durch Ringöffnung aus 4,5-Dihydro-1H-1,2,3-triazolen)	968
1.1.1.1.1.2. mit Diazoalkanen (durch Ringöffnung aus 4,5-Dihydro-1H-pyrazolen)	969
1.1.1.1.1.2. aus anderen Cycloalkenen bzw. Heteroalkenen mit Aziden	970
1.1.1.2. aus Alkyl-grignard-Verbindungen mit Aziden	972

1.1.1.3. aus primären Aminen bzw. deren N-Hetero-Derivate.....	972
1.1.1.3.1. aus primären Aminen durch Diazotierung („Amin-Diazotierung“)	972
1.1.1.3.2. aus N,N-Dichlor-aminen mit Hydroxylamin	975
1.1.1.3.3. aus N-Nitroso-N-(2-oxo-alkyl)- bzw. N-Nitroso- N-(2-sulfonyl-alkyl)-aminen	975
1.1.1.3.4. aus N-(Acylamino-methyl)-N-nitroso-aminen	977
1.1.1.3.5. aus N-Acyl-N-nitroso-N-organo-aminen	979
1.1.1.3.5.1. der Kohlensäure.....	979
1.1.1.3.5.2. der Carbonsäuren	989
1.1.1.3.5.3. der Sulfonsäuren	990
1.1.2. aus Aldehyden bzw. Ketonen sowie deren Derivate	992
1.1.2.1. aus cyclischen Acetalen	992
1.1.2.1.1. aus 2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazolen	992
1.1.2.1.2. aus 3H-Diazirinen	994
1.1.2.2. aus Oximen	994
1.1.2.3. aus Hydrazonen und deren Derivaten	996
1.1.2.3.1. aus Hydrazonen (Hydrazen-Dehydrierung)	996
1.1.2.3.2. aus Azin-N-oxiden	1010
1.1.2.3.3. aus N-Sulfonyl-hydrazonen (Bamford-Stevens-Reaktion)	1011
1.1.2.3.4. aus 1-Methoxy-4,5-dihydro-pyridazinium-Salzen	1041
1.1.2.3.5. aus Phosphoranylid-hydrazonen	1041
1.1.2.3.6. aus N-Nitroso-iminen	1042
1.1.2.4. aus Alkylen-phosphoranen	1042
1.1.2.5. aus Pyridazin-1-oxiden	1043
1.1.2.6. aus En-X-Verbindungen	1043
1.1.2.6.1. aus Enolaten	1043
1.1.2.6.2. aus Enolethern	1044
1.1.2.7. aus Alkinen mit Diazoalkanen (durch Ringöffnung aus 3H-Pyrazolen)	1045
1.1.3. aus Chloroform durch Reduktion mit Hydrazin	1045
1.2. unter Spaltung des C-Gerüsts.....	1046
1.2.1. aus Enaminen mit Aziden	1046
1.2.2. aus 4,5-Dihydro-3H-pyrazolen	1048
2. aus anderen Diazo-Verbindungen unter Erhalt der Diazo-Funktion	1048
2.1. Reaktionen an der Peripherie	1048
2.2. Reaktionen am Diazo-C-Atom	1049
2.2.1. Alkylierung	1049
2.2.1.1. mit S _N 1-aktiven Alkyhalogeniden	1049
2.2.1.2. mit Cyclopropenylum-Salzen	1049
2.2.2. Hydroxyalkylierung	1050
2.2.3. Aminoalkylierung.....	1051
II. Diazo-Verbindungen mit Acceptor-Substituenten am Diazo-C-Atom (Diazo-carbonyl-, 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-, Trihalogenmethyl-diazo-Verbindungen, 2-Diazo-nitrile) (ohne Heteroelement am Diazo-C-Atom).....	1051
A. Herstellung	1051
1. unter Aufbau der Diazo-Funktion	1051
1.1. unter Erhalt des C-Gerüsts	1051
1.1.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	1051
1.1.1.1. aus aktivierten Methylen-Verbindungen	1051
1.1.1.1.1. mit nitrosen Gasen	1051
1.1.1.1.2. mit Aziden.....	1052
1.1.1.1.2.1. zu Diazo-carbonyl-Verbindungen.....	1057
1.1.1.1.2.1.1. aus Acyl-methylen-Verbindungen	1057
1.1.1.1.2.1.2. aus (1-Alkenyl)-carbonyl-methylen-Verbindungen	1059

1.1.1.1.2.1.3. aus α -Carbonyl- α' -aryl-methylen-Verbindungen	1061
1.1.1.1.2.2. zu 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen	1062
1.1.1.1.2.3. zu α -Diazo-iminen	1087
1.1.1.1.2.3.1. normale Reaktionen	1087
1.1.1.1.2.3.2. mit Azo-Entkopplung	1090
1.1.1.1.2.4. zu 2-Diazo-nitrilen	1091
1.1.1.1.3. mit Azidinium-Salzen	1092
1.1.1.1.3.1. zu 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen	1092
1.1.1.1.3.2. zu α -Diazo-iminen	1094
1.1.1.1.3.3. zu 2-Diazo-nitrilen	1098
1.1.1.2. aus prim. Aminen bzw. deren N-Hetero-Derivaten	1099
1.1.1.2.1. aus prim. Aminen durch Diazotierung	1099
1.1.1.2.2. aus N-Nitroso-amiden	1114
1.1.1.2.2.1. der Kohlensäure	1114
1.1.1.2.2.2. der Carbonsäuren	1116
1.1.1.3. aus Alkenen mit Aziden	1118
1.1.1.3.1. offenkettige	1118
1.1.1.3.1.1. zu Carbonyl-diazo-Verbindungen	1118
1.1.1.3.1.2. zu α -Diazo-nitrilen	1121
1.1.1.3.2. cyclische	1122
1.1.1.4. aus N-Hetarenen durch Nitrosierung	1123
1.1.1.5. aus Hydroxy-arenen bzw. Hydroxy-hetarenen	1123
1.1.1.5.1. mit Aziden	1123
1.1.1.5.2. mit Azidinium-Salzen	1126
1.1.2. aus Aldehyden bzw. Ketonen und deren Derivaten	1127
1.1.2.1. aus Acetalen	1127
1.1.2.1.1. aus 5-Acyl-2-imino-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen	1127
1.1.2.1.2. aus Diazirinen	1128
1.1.2.2. aus Oximen	1129
1.1.2.3. aus Hydrazonen	1129
1.1.2.3.1. durch Dehydrierung	1129
1.1.2.3.2. aus N-Aziridino-iminen	1140
1.1.2.3.3. aus N-Sulfonyl-hydrazonen (Bamford-Stevens-Reaktion)	1140
1.1.2.4. aus Methylen-phosphoranen	1149
1.1.2.4.1. mit Aziden	1149
1.1.2.4.2. mit Azidinium-Salzen	1151
1.1.2.5. aus Sydnon-amiden bzw. 5-Azido-1,2,3-thiadiazolen durch Umlagerung	1152
1.1.2.6. aus Enol-ethern bzw. En-aminen	1153
1.1.2.7. aus Alkinen	1155
1.1.2.7.1. mit Aziden	1155
1.1.2.7.2. mit Diazo-alkanen	1156
1.1.3. aus Carbonsäure-Derivaten	1158
1.1.3.1. aus 1-Aryl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,3-triazolen	1158
1.1.3.2. aus Nitrilen mit Diazo-Verbindungen	1159
1.1.3.3. aus Inol-ethern mit Aziden	1159
1.1.3.4. aus In-aminen mit Aziden	1161
1.2. unter Spaltung des C,C-Gerüsts	1163
1.2.1. aus Verbindungen mit aktivierten Methylen-Verbindungen	1163
1.2.1.1. aus α -Formyl- α' -carbonyl-methylen-Verbindungen (entformylierende Diazogruppen-Übertragung)	1163
1.2.1.2. aus 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen (entacylierende Diazo-Gruppen-Übertragung)	1180
1.2.2. aus Cycloalkenen	1184
1.2.2.1. mit Aziden	1184
1.2.2.2. mit Diazo-alkanen	1187

1.2.3. aus Enol-ethern bzw. En-aminen mit Aziden	1187
1.2.4. aus 3-Carboxy-5,5-dimethyl-4-ethoxycarbonyl-2-oxo-tetrahydrofuranen	1190
2. aus anderen α -Acceptor-substituierten Diazo-alkanen unter Erhalt der Diazo-Funktion	1191
2.1. unter Erhalt der Diazo-Funktionen	1191
2.1.1. Reaktionen an der Peripherie	1191
2.1.1.1. Substitution	1191
2.1.1.1.1. von Funktionen am C-Atom	1191
2.1.1.1.1.1. eines H-Atoms (direkt bzw. indirekt) in 2-Diazo-3-oxo- carbonsäure-estern	1191
2.1.1.1.1.2. eines Halogen-Atoms in 1-Diazo-3-halogen-2-oxo-alkanen ..	1193
2.1.1.1.1.3. einer Hydroxy- bzw. Alkoxy-Gruppe am Acetal-C-Atom ..	1194
2.1.1.1.1.4. eines Halogen-Atoms bzw. einer Alkoxy-Gruppe am Carbonsäure-C-Atom	1195
2.1.1.1.2. eines H-Atoms am O-, S- bzw. N-Atom	1197
2.1.1.2. Eliminierungen	1198
2.1.1.3. Additionen	1199
2.1.1.3.1. einfache	1199
2.1.1.3.2. Cycloadditionen	1200
2.1.1.3.2.1. 1,3-dipolare Cycloaddition	1200
2.1.1.3.2.2. [4 + 2]-Cycloaddition	1200
2.1.1.4. Oxidation	1201
2.1.1.5. Reduktion	1202
2.1.1.6. Spaltungs-Reaktionen	1203
2.1.2. Reaktionen am Diazo-C-Atom	1204
2.1.2.1. unter Erhalt des C-Gerüstes	1204
2.1.2.2. unter C,C-Aufbau	1204
2.1.2.2.1. Alkylierung	1204
2.1.2.2.1.1. mit S_N1 -aktiven Halogen-alkanen	1204
2.1.2.2.1.1.1. mit Allyl- und Benzylhalogeniden	1205
2.1.2.2.1.1.2. mit Chlor- bzw. Brom-benzocycloheptatrienen	1206
2.1.2.2.1.2. mit Hückel-aromatischen Kationen	1208
2.1.2.2.1.2.1. mit Cyclopropenylum-Kationen	1208
2.1.2.2.1.2.2. mit Tropylium-Kationen	1209
2.1.2.2.1.2.3. mit Pyrylium- bzw. Thiapyrylium-Kationen	1210
2.1.2.2.2. Alkoxy- bzw. Amino-alkylierung	1212
2.1.2.2.2.1. mit Carbonyl-Verbindungen und deren Derivaten	1212
2.1.2.2.2.1.1. mit Aldehyden	1212
2.1.2.2.2.1.2. mit Ketonen	1215
2.1.2.2.2.1.3. mit Dicarbonyl- bzw. Tricarbonyl-Verbindungen	1216
2.1.2.2.2.1.4. mit Iminen	1217
2.1.2.2.2.1.5. mit En-aminen	1219
2.1.2.2.2.2. mit Orthocarbonsäure-Derivaten	1220
2.1.2.2.2.2.1. mit Amino-substituierten Donor-Kationen	1221
2.1.2.2.2.2.2. mit kovalenten Amino-Verbindungen	1221
2.1.2.2.3. Acylierung	1223
2.1.2.2.3.1. mit Carbonsäure-Derivaten	1223
2.1.2.2.3.1.1. mit Carbonsäure-halogeniden	1223
2.1.2.2.3.1.2. mit Carbonsäure-anhydriden	1245
2.1.2.2.3.1.3. mit Carbonsäure-estern bzw. Thiocarbonsäure-S-estern	1252
2.1.2.2.3.1.4. mit Thiocarbonsäure-S-ester-S,S-dioxiden	1253
2.1.2.2.3.1.5. mit Acyl-ketenen	1253
2.1.2.2.3.2. mit Kohlensäure-Derivaten	1254
2.1.2.2.3.2.1. mit Isocyanaten	1254
2.1.2.2.3.2.2. mit Isothiocyanaten	1255

2.1.2.3. unter C,C-Spaltung.....	1255
2.2. unter teilweisem Erhalt der Diazo-Gruppen in Bis-diazo-Verbindungen	1257
III. Diazo-Verbindungen mit mindestens einem weiteren Heteroelement am Diazo-C-Atom ...	1258
a) 1-Diazo-1-metall-Verbindungen	1258
 α) 1-Alkalimetall-1-diazo-Verbindungen	1258
 α₁) 1-Diazo-1-lithium-Verbindungen	1258
1. aus Methyl-lithium mit Distickstoff-monoxid	1258
2. aus anderen Diazo-Verbindungen mit Organo-lithium-Verbindungen unter H/Metall-Austausch	1258
3. aus anderen 1-Diazo-1-metall-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch	1258
 α₂) 1-Diazo-1-natrium(kalium- usw.)-Verbindungen	1259
 β) 1-Diazo-1-erdalkalimetall-Verbindungen	1259
 γ) 1-Diazo-1-zink-, 1-Cadmium-1-diazo- bzw. 1-Diazo-1-mercuri-Verbindungen	1259
1. aus Diazo-alkanen durch H/Metall-Austausch	1259
2. aus anderen 1-Diazo-metall-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch	1262
 δ) 1-Boryl-1-diazo- bzw. 1-Diazo-1-thallium-Verbindungen	1262
1. aus Diazo-alkanen durch H/Metall-Austausch	1262
2. aus anderen 1-Diazo-1-metall-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch	1263
 ε) 1-Diazo-1-metall-Verbindungen mit Metallen der Gruppe 14	1263
1. durch Aufbau der Diazo-Funktion	1263
1.1. unter Erhalt des C-Gerüstes	1263
1.1.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	1263
1.1.1.1. aus aktivierten Methylen-Verbindungen mit Aziden	1263
1.1.1.2. aus Alkylen-metall-Verbindungen	1265
1.1.1.2.1. mit Aziden	1265
1.1.1.2.2. mit Distickstoffoxid	1267
1.1.2. aus Alkinen	1267
1.1.2.1. mit Aziden (durch Ringöffnung aus 1H-1,2,3-Triazolen)	1267
1.1.2.2. mit Diazo-Verbindungen	1269
1.2. unter Spaltung des C-Gerüstes (aus Cyclopropenen mit Diazo-Verbindungen)	1269
2. aus anderen Diazo-Verbindungen unter Erhalt der Diazo-Funktion	1270
2.1. unter Aufbau der Diazo-C-Si-Bindung	1270
2.1.1. aus Diazo-methan bzw. Diazo-trimethylsilyl-methan	1270
2.1.2. aus Diazomethyl-carbonyl-Verbindungen	1271
2.2. aus anderen Diazo-silyl-methanen unter Erhalt dieser Funktion	1275
2.2.1. ohne C,C-Neuknüpfung	1275
2.2.2. unter C,C-Neuknüpfung	1275
2.2.2.1. Alkylierung	1275
2.2.2.2. Hydroxyalkylierung	1276
2.2.2.3. Acylierung	1277
2.3. 1-Diazo-1-germyl(stannyl-,plumbyl)-alkane	1279
ζ) 1-Arsen(Antimon- bzw. Bismut)-diazo-Verbindungen	1282
η) 1-Diazo-1-kupfer- bzw. 1-Diazo-1-silber-Verbindungen	1284
θ) 1-Diazo-1-übergangsmetall-Verbindungen sowie andere Diazo-alkan-übergangsmetall-Typen	1285
 θ₁) (1-Diazo-alkyl)-übergangsmetall-Verbindungen (Typ I)	1286
1. aus anderen 1-Diazo-1-metall-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch	1286
2. durch oxidative Addition von Tetrakis-[triphenylphosphoran]-palladium	1287
 θ₂) (Diazo-alkan)-übergangsmetall-Komplexe (Typ II)	1288
 θ₃) 1-Azino-1,2,3-azametalliridine bzw. 1-Alkylen-3H-1,2,3-diazametallirine (Typ III und IV)	1289
 θ₄) (Diazo-alkan)-übergangsmetall-Folge-Komplexe (Typ V–VII)	1290
b) 1-Diazo-1-halogen-alkane	1291