

# 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



Thieme

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. DUMIČ

ZAGREB

F. FILIČ

ZAGREB

J. FINK

FRANKFURT/MAIN-HÖCHST

J. GOERDELER

BONN

H. HEYDT

KAISERSLAUTERN

D. KOLBAH

ZAGREB

D. KORUNČEV

ZAGREB

K. KOVAČEVIČ

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 Verbindungsklasse ausführlich und zusammenfassend beschrieben; Umwandlungen werden an typischen Beispielen abgehandelt.

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

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).

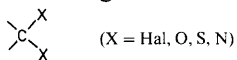
Die Erweiterungs- und Folgebände sind mit den Bänden der 4. Auflage des Houben-Weyl abgestimmt und durch Verweise miteinander verknüpft.

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.

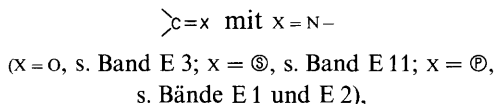
Die Herausgeber

# 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



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
Alkyliden-triazane, -triazene 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 DUMIČ**  
PLIVA – pharmazeutische,  
chemische, kosmetische und  
Nahrungsmittelindustrie  
Zagreb (Jugoslawien)

**DARKO FILIČ**  
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 KOVAČEVIČ**  
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

<b>Stickstoff-Ylide</b> .....	1
(bearbeitet von Peter K. Claus)	
<b>a) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 2</b> .....	3
<b><math>\alpha</math>) Nitrilylide</b> .....	3
Allgemeines .....	3
A. Herstellung .....	5
1. durch Umwandlungen unter Erhalt des Molekülgerüsts .....	5
1.1. aus Isonitrilen .....	5
1.1.1. aus elektrophil stabilisierten Isonitrilen durch Deprotonierung .....	5
1.1.2. aus Trimethylsilylmethyl-isonitril .....	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]-Cycloeliminiierung .....	7
2.2. durch [3 + 2]-Cycloeliminiierung .....	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 ( $\lambda^5$ )-oxazaphospholen bzw. -1,4,2 ( $\lambda^5$ )- 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
<b><math>\beta</math>) Nitrilimine</b> .....	33
Allgemeines .....	33
A. Herstellung .....	34
1. aus Carbonsäure-chlorid-hydrazoniden durch Dehydrohalogenierung .....	35
2. aus $\alpha$ -Nitro- bzw. $\alpha$ -Sulfonyl-hydrazone .....	36
3. aus Pyridinium-Betainen .....	37
4. aus Aldehyd-hydrazone durch Oxidation .....	37
5. durch [3 + 2]-Cycloeliminiierung .....	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>b) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 3</b>	74
<b><math>\alpha</math>) Azomethinylide</b>	74
Allgemeines	74
A. Herstellung	77
<b><math>\alpha_1</math>) Nicht aromatisch stabilisierte Azomethinylide</b>	77
1. aus Verbindungen unter Erhalt des Molekülgerüsts	77
1.1. durch Deprotonierung von Iminium-Salzen	77
1.2. durch Entsilylierung von N-(Trimethylsilyl-methyl)-iminium-Salzen	78
1.2.1. aus Azomethinen durch N-(Trimethylsilyl-methylierung)	78
1.2.2. aus Alkyliden-(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 Prototropie	86
1.5. aus N-Oxiden	87
2. unter Spaltung des Molekülgerüsts aus cyclischen Verbindungen	88
2.1. durch electrocyclische 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
<b><math>\alpha_2</math>) Aromatisch stabilisierte Azomethinylide (N-Hetarenium-Ylide, Cycloimmonium-Ylide)</b>	99
1. aus N-Alkyl-hetarenium-Salzen	99
1.1. durch Deprotonierung	99
1.2. durch Entsilylierung 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-Alkyliden-N-hetarenen	118
2.1. durch Ersatz eines $\alpha$ -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. Elektrocyclisierungen .....	133
1.3.1.1. von nicht aromatisch stabilisierten Azomethinylliden .....	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 Perylum-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
<b>β) Azomethin-imine (N-Imino-N-organo-imine) .....</b>	<b>160</b>
A. Herstellung .....	163
<b>β<sub>1</sub>) nicht aromatisch stabilisierte Azomethin-imine .....</b>	<b>163</b>
1. Unter Erhalt des Molekülgerüsts .....	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 (Hydrazonium-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-Gerüsts 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 Molekülgerüsts .....	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

<b><math>\beta_2</math>) N-Hetaren-N-imide</b>	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 $\alpha$ -(2-Acylamino-aryl)- bzw. $\alpha$ -[2-(2-Oxo-alkyl)-aryl]-alkanon- hydrazonen	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>B. Umwandlung</b>	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
<b><math>\gamma</math>) Amino-carbene</b>	209
<b>c) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 4 (Ammonium-alkanide)</b>	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-( $\alpha$ -Silyl-alkyl)-ammonium-Salzen	217
2. durch Addition von Carbenen an tert. Amine	217
3. durch spezielle Methoden	218
<b>B. Umwandlungen</b>	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-Gerüsts .....	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 $\alpha,\alpha'$ -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-Gerüsts.....	231
1.2.1. aus $\alpha$ -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-oxiranan bzw. $\alpha$ -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, $\omega$ -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 $\omega$ -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-aminen	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
<b>N-Halogen-imine</b>	
(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-aminen	285
1.5. aus Nitrilen mit Grignard-Verbindungen	286
2. unter C,C-Spaltung (oxidative Decarboxylierung von Aminosäuren)	286
<b>Aldehyd-, Keton und Chinon-oxime</b>	
(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 Alkynyl-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-Organo-oximen 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 $\alpha$ -Alkylthio-oximen in $\alpha$ -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>b) O-Metall-oxime</b> .....	357
<b><math>\alpha</math>) O-Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Salze</b> .....	357
<b><math>\beta</math>) andere O-Metall-oxime</b> .....	357
$\beta_1$ ) O-Silyl-oxime .....	358
$\beta_2$ ) O-Germanyl-oxime .....	362
$\beta_3$ ) O-Stannyl-oxime .....	364
$\beta_4$ ) O-Arsano-oxime .....	365
$\beta_5$ ) O-Stiburanyl-oxime .....	367
<b>c) O-Alkyl- bzw. O-Aryl-oxime</b> .....	367
<b><math>\alpha</math>) O-Alkyl-oxime</b> .....	368
1. aus Hydroxylaminen .....	369
1.1. aus Hydroxylamin .....	369
1.1.1. mit $\beta$ -Halogen-carbonyl-Verbindungen bzw. $\alpha,\beta$ -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 $\alpha,\beta$ -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 $\beta$ -(Hydroxy-phenyl)-oximen durch Oxidation .....	380
2.2.5. aus $\alpha$ -Alkylthio-oximen durch Oxidation .....	381
2.2.6. aus $\alpha$ -Hydroxyamino- bzw. $\alpha$ -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-stannanen .....	384
<b><math>\beta</math>) O-Aryl-oxime</b> .....	385
1. aus O-Aryl-hydroxylaminen mit Carbonyl-Verbindungen .....	385
2. aus Oximen mit Arylhalogeniden .....	385
3. aus O-Metall-oximen .....	386

<b>d) O-Acyl-oxime</b> .....	386
<b>B. Umwandlung</b> .....	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 $\alpha$ -Oxo- bzw. $\alpha$ -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 Umximierung .....	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
<b>Einführung</b> .....	434
a) allgemeine Eigenschaften der Hydrazone .....	434
b) Isomerie .....	436
$\alpha$ ) <i>syn-anti</i> -Isomerie .....	436
$\beta$ ) Strukturisomerie .....	439
c) Metall-Komplexe .....	442
d) Nachweismethoden .....	444

α) Infrarot-Spektroskopie .....	444
β) UV/Vis-Spektroskopie .....	444
γ) <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie .....	445
δ) Massenspektrometrie .....	445
ε) Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie .....	446
ζ) 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 Alkyliden-tetrazanen .....	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-Gerüsts .....	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
<b>Hydrazonium-Verbindungen</b>	
(bearbeitet von J. Goerdeler) .....	632
A. Herstellung	
a) <b>2-Alkyliden-1,1,1-trialkyl-hydrazinium-Verbindungen</b> .....	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) <b>1-Alkyl-1-alkyliden-hydrazinium-Verbindungen</b> .....	634
1. aus Hydrazonen durch Alkylierung .....	634
2. aus Amidrazonen bzw. Thiohydraziden durch Alkylierung .....	634
3. aus (1-Cycloalkenyl)-hydrazinen durch Protonierung .....	635
c) <b>Alkyliden-amin-alkylimine</b> .....	635
1. aus 1,2-disubstituierten Hydrazinen mit Carbonyl-Verbindungen .....	635
2. aus Diaryl-diazo-methanen mit Azo-Verbindungen .....	637
B. Umwandlung .....	637
1. von 2-Alkyliden-1,1,1-triorgano-hydrazinium-Salzen .....	637
2. von 1-Alkyliden-1,2,2-trialkyl-hydrazinium-Salzen bzw. Imin-iminen .....	638
<b>Azine</b>	
(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- $\sigma$ - und zwei C,N- $\pi$ -Bindungen	646
1.1.1. aus Kohlenwasserstoffen mit Distickstoffoxid	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- $\sigma$ - und zwei C,N- $\pi$ -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- $\sigma$ - und einer C,N- $\pi$ -Bindung	657
1.3.1. aus Carbonyl-Verbindungen	657
1.3.1.1. mit Hydrazonen	657
1.3.1.2. mit N-Hetero-hydrazonen	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- $\pi$ -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-Gerüsts	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)

A. Herstellung	713
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-Gerüsts	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-ketiminen 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-hydrazid-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-hydrazid-nitrosimide .....	757
f) 2-Nitroso-guanidine .....	757
1. aus 1,1,3,3-Tetraorgano-guanidinen durch Nitrosierung .....	757
2. aus 9H-⟨Imidazo[1,2-a]benzimidazolen⟩ 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-Nitroso-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. in situ 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
<b>Nitronsäuren und deren Derivate</b>	
(bearbeitet von D. Döpp u. H. Döpp) .....	780
<b>a) Nitronsäuren</b> .....	780
A. Herstellung .....	784
1. unter Erhalt des C-Gerüsts .....	784
1.1. aus Nitro-Verbindungen bzw. Nitronat-Salzen .....	784
1.2. aus $\alpha$ -Halogen-nitro-Verbindungen .....	788
2. unter Aufbau des C-Gerüsts .....	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>b) Nitronsäure-Salze</b> .....	799
A. Herstellung .....	801
1. unter Erhalt des C-Gerüsts .....	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 <sub>2</sub> -Acetalen .....	802
1.2. aus Nitro-alkanen .....	803
1.2.1. mit Basen .....	803
$\alpha$ ) zu Mono-Anionen .....	803
$\beta$ ) zu Dianionen .....	808
1.2.2. aus Nitronaten durch Austausch des Kations .....	811
1.2.3. aus $\alpha$ -Halogen-nitro- bzw. Polynitro-Verbindungen durch Reduktion ...	813
1.2.4. aus Nitro-arenen durch Anlagerung von Methanolat .....	813
2. unter Aufbau des C-Gerüsts .....	814
2.1. aus Nitro-alkanen .....	814
2.2. aus Nitro-alkenen .....	815
2.2.1. mit metallorganischen Verbindungen .....	815
$\alpha$ ) zu Monoanionen .....	815
$\beta$ ) 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-Gerüsts .....	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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 tertiären 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
1.2.1.2. durch Acylierung	851
1.2.1.3. 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-Gerüsts	856
1.3.1. zu Nitro-Verbindungen	856
2. unter Spaltung der C–N-Bindung	856
2.1. und Erhalt des C-Gerüsts	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-Gerüsts	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-benzoesäuren durch Wasser-Abspaltung	876
2. aus Nitronat-Salzen mit Carbonsäure-chloriden	876
B. Umwandlung	877
d) Nitronsäure-ester	880
$\alpha$ ) 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-Gerüsts .....	898
1.1.1. zu Oximen .....	898
1.1.2. zu Hydroxamsäuren .....	902
1.2. und Aufbau des C-Gerüsts .....	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-Gerüsts .....	910
2.1.1. zu Carbonyl-Verbindungen .....	910
<b>β) cyclische Nitronsäure-ester .....</b>	<b>910</b>
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-yliden .....	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-enoletthern .....	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 Aldiminen .....	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-Gerüsts .....	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-Gerüsts .....	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
<b>γ) Nitronsäure-trialkylsilylester (O-Trialkylsilyl-<i>aci</i>-nitro-alkane).</b> .....	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-Gerüsts .....	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-Gerüsts .....	952
1.2.1. zu Nitro-alkanen .....	952
1.2.2. zu Oximen .....	954
1.2.3. zu 2-Trialkylsilyloxy-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
<b>δ) metallorganische Nitronsäure-ester</b> .....	960
<b>Diazo-Verbindungen</b> .....	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
<b>I. Diazomethan, Diazo-alkane/-alkene, 1-Aryl-1-diazo-alkane/-alkene, Diazo-cycloalkane/-cycloalkene und deren funktionalisierten Derivate (ohne Heteroelement am Diazo-C-Atom)</b> .....	968
A. Herstellung .....	968
1. unter Aufbau der Diazo-Funktion .....	968
1.1. unter Erhalt des C-Gerüsts .....	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
1.1.1.1.2. 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 (Hydrazon-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 Phosphoranyliden-hydrazonen .....	1041
1.1.2.3.6. aus N-Nitroso-iminen .....	1042
1.1.2.4. aus Alkyliden-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 <sub>N</sub> 1-aktiven Alkylhalogeniden .....	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) .....

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 $\alpha$ -Carbonyl- $\alpha'$ -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 $\alpha$ -Diazo-iminen	1087
1.1.1.1.2.3.1. normale Reaktionen	1087
1.1.1.1.2.3.2. mit Azo-Entkupplung	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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -Formyl- $\alpha'$ -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 $\alpha$ -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-Gerüsts .....	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
<b>III. Diazo-Verbindungen mit mindestens einem weiteren Heteroelement am Diazo-C-Atom ...</b>	<b>1258</b>
<b>a) 1-Diazo-1-metall-Verbindungen .....</b>	<b>1258</b>
<b>α) 1-Alkalimetall-1-diazo-Verbindungen .....</b>	<b>1258</b>
<b>α<sub>1</sub>) 1-Diazo-1-lithium-Verbindungen .....</b>	<b>1258</b>
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
<b>α<sub>2</sub>) 1-Diazo-1-natrium(kalium- usw.)-Verbindungen .....</b>	<b>1259</b>
<b>β) 1-Diazo-1-erdalkalimetall-Verbindungen .....</b>	<b>1259</b>
<b>γ) 1-Diazo-1-zink-, 1-Cadmium-1-diazo- bzw. 1-Diazo-1-mercuri-Verbindungen .....</b>	<b>1259</b>
1. aus Diazo-alkanen durch H/Metall-Austausch .....	1259
2. aus anderen 1-Diazo-metall-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch ...	1262
<b>δ) 1-Boryl-1-diazo- bzw. 1-Diazo-1-thallium-Verbindungen .....</b>	<b>1262</b>
1. aus Diazo-alkanen durch H/Metall-Austausch .....	1262
2. aus anderen 1-Diazo-1-metall-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch ..	1263
<b>ε) 1-Diazo-1-metall-Verbindungen mit Metallen der Gruppe 14 .....</b>	<b>1263</b>
1. durch Aufbau der Diazo-Funktion .....	1263
1.1. unter Erhalt des C-Gerüsts .....	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 Alkyliden-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-Gerüsts (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
<b>ζ) 1-Arsen(Antimon- bzw. Bismut)-diazo-Verbindungen .....</b>	<b>1282</b>
<b>η) 1-Diazo-1-kupfer- bzw. 1-Diazo-1-silber-Verbindungen .....</b>	<b>1284</b>
<b>θ) 1-Diazo-1-übergangsmetall-Verbindungen sowie andere Diazo-alkan-übergangsmetall-Typen .....</b>	<b>1285</b>
<b>θ<sub>1</sub>) (1-Diazo-alkyl)-übergangsmetall-Verbindungen (Typ I) .....</b>	<b>1286</b>
1. aus anderen 1-Diazo-1-metall-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch .....	1286
2. durch oxidative Addition von Tetrakis[triphenylphosphan]-palladium ...	1287
<b>θ<sub>2</sub>) (Diazo-alkan)-übergangsmetall-Komplexe (Typ II) .....</b>	<b>1288</b>
<b>θ<sub>3</sub>) 1-Azino-1,2,3-azametalliridine bzw. 1-Alkyliden-3H-1,2,3-diazametallirine (Typ III und IV) .....</b>	<b>1289</b>
<b>θ<sub>4</sub>) (Diazo-alkan)-übergangsmetall-Folge-Komplexe (Typ V–VII) .....</b>	<b>1290</b>
<b>b) 1-Diazo-1-halogen-alkane .....</b>	<b>1291</b>