

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 16 c

Organic N Compounds III:

Nitrous/Nitric Acid Esters, Nitrenes, 3- and
4-Membered Ring Systems with at Least One
N-Atom in the Ring System

Publication Year
1992

ISBN (Print)
978-3-13-770904-6



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. KROPP · M. REGITZ · E. SCHAUMANN
HAMBURG KAISERSLAUTERN CLAUSTHAL

ZENTRALREDAKTION

H.-G. PADEKEN
STUTTGART



GEORG THIEME VERLAG STUTTGART · NEW YORK

BAND E16c

ORGANISCHE STICKSTOFF- VERBINDUNGEN III

HERAUSGEGEBEN VON

DIETER KLAMANN
HAMBURG

BEARBEITET VON

J. BACKES G. BECKER R. BEHNISCH
STEINHEIM A. ALBUCH WALDHILSBACH TÜBINGEN

D. LENOIR T. LIPPERT M. REGITZ E. SCHMITZ
MÜNCHEN BAYREUTH KAISERSLAUTERN BERLIN



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.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

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. E16c: Stickstoff-Verbindungen III / hrsg. von Dieter Klamann. Bearb. von J. Backes ... – 1992
NE: Klamann, Dieter [Hrsg.]; Backes, Jutta

Erscheinungstermin 2.4.1992

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.

© 1992, Georg Thieme Verlag, Rüdigerstraße 14, D-7000 Stuttgart 30 – Printed in Germany

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

ISBN 3-13-770904-X

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 KROPF, 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 Herausgeberremium

KARL HEINZ BÜCHEL , Leverkusen	RICHARD KREHER , Dortmund
JÜRGEN FALBE , Düsseldorf	HEINZ KROPF , Hamburg
HERMANN HAGEMANN , Leverkusen	MANFRED REGITZ , Kaiserslautern
MICHAEL HANACK , Tübingen	ERNST SCHAUMANN , Clausthal
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 Hetarene)
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 zum Band E16c

Entsprechend dem Aufbauprinzip der Erweiterungs- und Folgebände der 4. Aufl. des Houben-Weyl sind die verschiedenen Klassen der organischen Stickstoff-Verbindungen, die in den Bd. X/1–4 und XI/1 und 2 besprochen worden sind, in den Bd. E14 und E16 anders gereiht worden. Der bereits erschienene Bd. E14b/Teil 1 und 2 enthält die Verbindungen mit C,N-Doppelbindungen wie Imine, Oxime, Hydrazone etc.; die Bde. E14a/Teil 2 enthalten die O/N-Acetale (bereits erschienen) und Teil 3 (erscheint in diesem Jahr) die anderen N-haltigen Acetale von Aldehyden und Ketonen.

Im Bd. E16a/Teil 1 und 2 sind die organischen Hydroxylamine, Hydrazine, Nitroxide, Nitroxyl-Radikale, Aminoxide sowie N-Halogen-amine, C- und N-Nitroso-Verbindungen, Tri- und Polyazene, Ammonium-, Hydrazinium-, Diazonium- und C-Azido-Verbindungen zusammengefaßt. Der Bd. E16b enthält die α - und β -Lactame.

Der jetzt vorliegende Bd. E16c umfaßt die Nitrite, Nitrate, Nitrene und die 3- und 4gliedrigen, N-haltigen Ring-Systeme ohne Carbonsäure-amid-Gruppen, deren Herstellungen unter kritischer Berücksichtigung der präparativen Bedeutung auf der Basis neuer Ergebnisse erläutert werden. Die Methoden sind nach dem Houben-Weyl-Aufbauprinzip der Erweiterungs- und Folgebände gegliedert, nach dem die Einführung der jeweiligen funktionellen Gruppe je nach Erhaltung, Umlagerung, Aufbau oder Abbau des Molekülgerüstes oder die Abwandlungen im Molekülgerüst unter Erhalt der funktionellen Gruppe getrennt behandelt werden. Die Reihenfolge der abzuwandelnden C,X-Bindung wird von C,H- und C,M-Bindungen ausgehend von den Atomen der 7. Gruppe bis zum C-Atom durchlaufen.

Hinweise auf die Analytik und Bibliographien ergänzen die Angaben; Halbfettdruck der darzustellenden Atomgruppierung, Kurz- und Lang-Inhaltsverzeichnisse mit Strukturformeln sollen die Benutzbarkeit unterstützen. Die Verzahnung mit den Bd. der 4. Aufl. wird durch Hinweise bei den Methoden hergestellt. Umwandlungen der Verbindungsklassen werden nur im allgemeinen und im wesentlichen bezüglich der Auswirkungen der betreffenden Strukturgruppe auf die Reaktivität besprochen. Eine Ausnahme machen naturgemäß die Nitrene.

Ich danke allen Autoren für Ihr Engagement, die Mühe und die Berücksichtigung der Wünsche von Herausgeber und Redaktion, dem Thieme-Verlag und der Zentralredaktion für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Hamburg, im Februar 1992

Dieter Klamann

Organische Stickstoff-Verbindungen III

Salpetrigsäure-ester und Carbonsäure-Salpetrigsäure-Anhydride	1
Salpetersäure-ester	23
Nitrene	67
a) Alkyl-nitrene	76
b) (1-Alkenyl)-nitrene	93
c) Aryl-nitrene	149
d) Hetaryl-nitrene	207
e) Acyl-nitrene	228
α) von Carbonsäuren	232
α_1) Acyl-nitrene	232
α_2) Thioacyl-nitrene und deren Acetale	244
α_3) 1-Imino-alkyl- bzw. Aryl-imino-methyl-nitrene	245
$\alpha\alpha_1$) acyclische	245
$\alpha\alpha_2$) cyclische	248
β) von Kohlensäure-Derivaten	251
β_1) Organooxycarbonyl-nitrene	251
β_2) Aminocarbonyl-nitrene	272
β_3) Organooxy-iminoacyl-nitrene	274
β_4) Cyan-nitrene	275
f) (1-Alkinyl)-nitrene	276
g) Metall-nitrene	276
h) Hetero-nitrene	278
α) Alkoxy-nitrene	278
β) Sulfenyl- bzw. Sulfonyl-nitrene	279
γ) Amino- bzw. Hydrazino-nitrene	292
δ) Phosphor-substituierte Nitrene	310
i) Nitrenium-Salze	315
Azirine	317
a) 1H-Azirine	317
b) 2H-Azirine	321
Aziridine	370
Dreiring-Systeme mit zwei N-Atomen	678
a) Diaziridine	678
α) monocyclische	678
α_1) allgemein substituierte	678
$\alpha\alpha_1$) ohne ein Asymmetrie-Zentrum	678
$\alpha\alpha_2$) mit dem N-Atom als Asymmetrie-Zentrum	694
α_2) 3-Fluor-diaziridine	695
β) bicyclische	695
b) 3-Oxo-diaziridine	699
c) 3-Imino-diaziridine	704
d) 3H-Diazirine	707
α) 3-unsubstituierte und 3-Organo-substituierte	707

β) 3-Fluor-Derivate	725
γ) 3-Chlor-Derivate	726
Vierring-Systeme mit mindestens einem N-Atom im Ring-System	729
a) mit einem N-Atom im Ringsystem	729
α) Azetidine	729
β) 3-Oxo-azetidine und deren Derivate	901
β_1) 3-Oxo-azetidine	901
β_2) 3-Imino-, 3-Hydroximino- bzw. 3-Hydrazoneo-azetidine	908
γ) Dihydro-azete	910
γ_1) 1,4-Dihydro-azete	910
γ_2) 3,4-Dihydro-azete	919
δ) Azete	936
b) 1,2-Oxazetidine, 2H- und 4H-1,2-Oxazete	941
α) 1,2-Oxazetidine	941
β) 2H-1,2-Oxazete	946
γ) 4H-1,2-Oxazete	947
c) 1,3-Oxazetidine bzw. 4H-1,3-Oxazete	948
d) 1,2-Diazetidine, Dihydro-1,2-diazete, 1,2-Diazete	949
α) 1,2-Diazetidine	949
β) Dihydro-1,2-diazete	986
e) 1,3-Diazetidine, Dihydro-1,3-diazete, 1,3-Diazete	993
α) 1,3-Diazetidine	994
f) 1,2,4-Oxadiazetidine, 1,2,3-Triazetidine, 1,2,3-Triazete usw.	998
Bibliographie	1000
Autorenregister	1007
Sachregister	1069

ORGANISCHE STICKSTOFF- VERBINDUNGEN III

HERAUSGEGEBEN VON

DIETER KLAMANN
HAMBURG

BEARBEITET VON

JUTTA BACKES
STEINHEIM AM ALBUCH

GERHARD BECKER
WALDHISBACH

RICHARD BEHNISCH
TÜBINGEN

DIETER LENOIR
Institut für Ökologische
Chemie und Geochemie
der Universität Bayreuth

THOMAS LIPPERT
Institut für Ökologische
Chemie und Geochemie
der Universität Bayreuth

MANFRED REGITZ
Fachbereich
Organische Chemie
der Universität Kaiserslautern

ERNST SCHMITZ
Zentralinstitut für
Organische Chemie
Berlin-Adlershof

mit 135 Tabellen
und 8 Abbildungen

Inhalt

Salpetrigsäure-ester und Carbonsäure-Salpetrigsäure-Anhydride	1
(bearbeitet von R. Behnisch)	
Nomenklatur	1
Eigenschaften	1
Verwendung und Toxizität	2
Spektroskopie	2
A. Herstellung	2
a) Salpetrigsäure-ester	2
1. durch direkte Einführung der Nitrosooxy-Funktion	2
1.1. unter Ersatz eines H-Atoms	2
1.2. unter Ersatz eines Halogen-Atoms	2
1.3. unter Ersatz eines N-Atoms	4
1.4. unter Addition an Carbonyl-Verbindungen	5
2. durch Veresterung von Alkoholen bzw. Phenolen	6
2.1. mit Alkalimetallnitrit in Gegenwart von Säuren	6
2.2. mit Schwefigsäure-Salpetrigsäure-Anhydriden	9
2.3. mit anderen Salpetrigsäure-alkylestern (Umesterung)	10
2.4. mit Nitrosyl-Verbindungen	11
2.5. mit Stickstoffoxiden	15
3. durch Umlagerung von Nitro-Verbindungen	15
b) Carbonsäure-Salpetrigsäure-Anhydride	16
B. Umwandlung	20
1. Nitrosierung	20
1.1. C-Nitrosierung	20
1.2. N-Nitrosierung	21
2. Oxidation	21
3. Photo- und Thermochemie	21
4. spezielle Reaktionen	22
Salpetersäure-ester	23
(bearbeitet von R. Behnisch)	
Allgemeines	23
Nomenklatur	23
Historische Bedeutung und Verwendung	23
Handhabung und Transport	24
Toxikologie	24
A. Herstellung	25
1. durch Einführung der Nitrooxy-Funktion	25
1.1. unter Ersatz eines H-Atoms	25
1.1.1. in Alkanen, Aryl- bzw. Cycloalkanen	25
1.1.2. in Allyl-Stellung von Alkenen	26
1.1.3. in CH-aciden Verbindungen	27
1.2. unter Ersatz eines Metall-Atoms	28
1.3. unter Ersatz eines Halogen-Atoms	28
1.4. unter Ersatz eines O-Atoms	30

1.5. unter Ersatz eines N-Atoms	32
1.5.1. in Aminen	32
1.5.2. in 1, ω -Bis-[diamo]-2,(ω -1)-dioxo-alkanen	37
1.6. unter Addition	38
1.6.1. an C,C-Einfachbindungen in Cycloalkanen	38
1.6.2. an C,C-Doppelbindungen	38
1.6.2.1. unter Bildung von Salpetersäure-(2-halogen-alkylestern)	38
1.6.2.1.1. in Gegenwart von Silbernitrat	38
1.6.2.1.2. in Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat	42
1.6.2.2. unter Bildung von Salpetersäure-(2-azido-alkylestern)	44
1.6.2.3. unter Bildung von Dinitrooxy-alkanen	44
1.6.3. an Oxirane	46
2. durch Veresterung von Alkoholen bzw. Phenolen	47
2.1. mit Salpetersäure	47
2.2. mit Salpetersäure/Schwefelsäure	49
2.3. mit Salpetersäure/Acetanhydrid	50
2.4. mit Stickoxiden	52
2.5. mit Silbernitrat in Gegenwart von Thiophosphorylchlorid bzw. Thionylchlorid	53
2.6. mit N-Nitro-collidinium-Salzen	56
3. durch spezielle Methoden	57
3.1. aus Salpetrigsäure-estern durch Photoxygenierung	57
3.2. aus Hydroperoxiden	59
3.3. durch Umesterung	60
B. Umwandlung	61
1. unter O – N-Spaltung	61
1.1. zu Alkoholen	61
1.2. zu Carbonyl-Verbindungen	62
1.3. zu O-Heterocyclen	64
2. unter C – O-Spaltung	64
2.1. zu Alkanen	64
2.2. zu Nitro-Verbindungen	65
2.3. zu Alkylhalogeniden	65
3. spezielle Reaktionen	65
3.1. Decarboxylierung von Acylnitraten	65
3.2. Umlagerung von 1-Nitro- bzw. 3-Nitro-2-nitrooxy-alkanen	66
Nitrene	67
(bearbeitet von J. Backes)	
Reaktivität	69
Erzeugung	71
Singulett- und Triplett-nitrene	72
Spektroskopische Charakterisierung	74
A. Herstellung (Erzeugung)	76
a) Alkyl-nitrene	76
1. durch Oxidation primärer Amine	76
2. durch Eliminierung	77
2.1. aus 1,2-Oxaziridinen (in situ aus Nitronen)	77
2.2. aus Nitren-yliden	78
2.3. aus Alkyl-aziden	
2.3.1. durch Thermolyse	78
2.3.2. durch Photolyse	79
3. durch Reduktion	84
3.1. von Alkyl-nitroso-Verbindungen bzw. Alkylaziden mit Phosphor(III)-Reagenzien	91
4. durch Spaltung von Isocyanaten	92

b) (1-Alkenyl)-nitrene	93
1. durch Eliminierungsreaktionen	93
1.1. von (1-Alkenyl)-aziden	93
1.1.1. durch Thermolyse	94
1.1.1.1. ohne Substituenten-Beteiligung zu 2H-Azirinen	94
1.1.1.2. mit Substituenten-Beteiligung	104
1.1.1.2.1. intramolekular mit Sulfanen zu Sulfiminen	108
1.1.1.2.2. mit β -Nitro-Gruppen zu Furoxanen	108
1.1.1.2.3. intramolekular mit Allyl-Gruppen zu Aziridinen	110
1.1.1.2.4. von (2-Aryl-1-alkenyl)-aziden unter Insertion zu Indolen	110
1.1.1.2.5. unter Insertion zu Isochinolinien	120
1.1.1.2.6. von (3-Oxo-1-alkenyl)-aziden unter Umlagerung zu Keten-iminen, Carbonsäure-nitrilen oder 1,2-Oxazolen	121
1.1.2. durch Photolyse	126
1.1.3. durch Metall-katalysierte Reaktionen	134
1.1.4. mit sonstigen Mitteln	135
1.2. durch Spaltung von 1,2-Oxazolen	135
1.2.1. durch Thermolyse	135
1.2.2. durch Photolyse	136
1.3. durch Spaltung von Nitren-sulfonium-yliden	141
2. durch Photolyse von En-isocyanaten bzw. durch Reduktion von En-nitro(so)-Verbindungen mit Phosphor(III)-Reagenzien	144
3. durch Ringöffnung von 2H-Azirinen	144
4. durch Carben-Nitren-Umlagerung	148
c) Aryl-nitrene	149
1. durch Eliminierungs-Reaktionen	152
1.1. von N-Aryl-O,N-disilyl-hydroxylaminen	152
1.2. von 1,2-Oxaziridinen	153
1.2.1. von isolierten 1,2-Oxaziridinen	153
1.2.2. von <i>in situ</i> aus Nitronen hergestellten Oxaziridinen	153
1.3. von Benzo[c]-1,2-oxazolen, 2H-Benzopyrazolen etc.	154
1.4. von Aryl-aziden	156
1.4.1. durch Thermolyse	156
1.4.2. durch Photolyse	159
1.4.2.1. allgemeines	159
1.4.2.2. Reaktionen mit Nukleophilen zu 3H-Azepinen	168
1.4.2.3. intramolekulare Cyclisierungen mit ortho-Substituenten	187
1.4.2.4. intermolekulare Triplett-Aryl-nitren-Reaktionen	191
1.4.2.5. intramolekulare Triplett-Aryl-nitren-Reaktionen	195
2.1. mit Phosphor(III)-Reagenzien	196
2.1.1. intramolekulare Reaktionen des Nitrens	197
2.1.2. intermolekulare Reaktionen des Nitrens	200
2.2. mit Metall-Salzen, Carbonyl-metall-Verbindungen oder Disilanen	201
3. durch N-C-Spaltung	202
3.1. durch Decarbonylierungen	202
3.2. durch Decarboxylierungen	203
3.3. durch Spaltung von Aza-triptycen	204
4. durch Carben-Nitren-Umlagerung	205
d) Hetaryl-nitrene	207
1. aus Amino-hetarenen durch Oxidation	207
2. aus 2-Oxo-2H-(isochinolo[2,1-b]-1,2,4-oxadiazol) bzw. -<chinolo[1,2-b]>-1,2,4-oxadiazol>	207
3. aus Hetareno-tetrazolen	208
4. aus Azido-hetarenen	214

e) Acyl-nitrene	228
$\alpha_1)$ von Carbonsäuren	232
$\alpha_1)$ <i>Acyl-nitrene</i>	232
1. durch α -Eliminierungs-Reaktionen	233
1.1. von Carbonsäure-hydroxylamiden	233
1.2. von N-Acyl-sulfimiden	233
1.3. von Acyl-aziden durch Photolyse	234
2. durch β -Eliminierungs-Reaktionen aus 2H-1,3,4-Dioxazolen bzw. 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxiden	243
3. durch Umlagerung von Nitril-oxiden (über ein 1,2-Oxazirin)	243
4. aus Metall-nitren-Komplexen	244
$\alpha_2)$ <i>Thioacyl-nitrene und deren Acetale</i>	244
$\alpha_3)$ <i>1-Imino-alkyl- bzw. Aryl-imino-methyl-nitrene</i>	245
$\alpha\alpha_1)$ acyclische	245
1. durch α -Eliminierung von Sulfen-iminen etc.	245
2. durch β -Eliminierung aus Fünfring-Heterocyclen	246
$\alpha\alpha_2)$ cyclische	248
$\beta)$ von Kohlensäure-Derivaten	251
$\beta_1)$ von Carbamidsäure-estern	251
1. durch Eliminierung	251
1.1. aus N-Alkoxy carbonyl-O-sulfonyl-hydroxylaminen	251
1.2. aus N-Alkoxy carbonyl-O,N-disilyl-hydroxylaminen	254
1.3. aus Sulfonium- oder Pyridinium-yilden	255
2. durch Reduktion von Nitroso-ameisensäure-estern mit Phosphanen	255
3. durch Zersetzung von Kohlensäure-alkylester-aziden	256
3.1. thermisch	256
3.1.1. und nachfolgender Addition an π -Bindungen	256
3.1.2. und nachfolgender Addition an Sulfane und Sulfoxide	260
3.2. photolytisch	261
3.2.1. und nachfolgender CH-Insertionsreaktionen	261
3.2.2. und nachfolgender Additionen an π -Elektronen oder freie Elektronen-Paare	262
4. Palladium-(alkoxycarbonyl-nitren)-Komplexe	270
$\beta_2)$ vom Harnstoff-Typ	272
$\beta_3)$ vom Kohlensäure-ester-imid-Typ	274
1. durch Zersetzung von Aziden	274
2. durch Photolyse von 5-Alkoxy-1H-tetrazolen	275
$\beta_4)$ <i>Cyan-nitren</i>	275
f) 1-Alkinyl-nitrene	276
g) N-Metall-nitrene	276
h) N-Hetero-nitrene	278
$\alpha_1)$ Alkoxy-nitrene	278
$\beta)$ Sulfenyl- bzw. Sulfonyl-nitrene	279
$\beta_1)$ <i>Sulfenyl-nitrene</i>	279
$\beta_2)$ <i>N-Sulfonyl-nitrene</i>	280
1. aus Nitren-yilden	280
2. aus Sulfonyl-aziden	281
2.1. Additionsreaktionen an Elektronen-Donatoren	281
2.2. Insertionsreaktionen mit Arenen	283
2.2.1. intermolekular	283
2.2.2. intramolekular	284
$\gamma)$ Amino- bzw. Hydrazino-nitrene	292
1. durch Oxidation von 1,1-Diorgano-hydrazinen	293
2. durch α -Eliminierung	305
2.1. von (4-Methyl-benzolsulfonyl)-hydrazin-Alkalimetall-Salzen	305

2.2. von Diorgano-hydrazone-sulfuranen bzw. Phosphan-hydazoniden	306
3. durch Reduktion von N-Nitroso-hetarenen	307
4. durch N – C-Spaltungsreaktionen	308
δ) Phosphor-substituierte Nitrene	310
δ ₁) <i>Phosphano-nitrene</i>	310
δ ₂) <i>Phosphoniono-nitrene</i>	311
δ ₃) <i>Phosphoryl-nitrene</i>	312
δδ ₁) <i>Phosphoranyl-nitrene</i>	312
δδ ₂) <i>Phosphonyl-nitrene</i>	313
δδ ₃) <i>Phosphoryl-nitrene</i>	314
i) Nitrenium-Ionen	315
Azirine	317
(bearbeitet von J. Backes)	
a) 1H-Azirine	317
A. Herstellung	318
1. durch Cyclisierung	318
1.1. von 2-Diazo-carbonsäure-ester-imiden bzw. -amidenen	318
1.2. von Nitrenen mit Alkinen	318
2. durch Ringverengung von 1,2,3-Triazolen	319
b) 2H-Azirine	321
A. Herstellung	323
1. durch Cyclisierung	323
1.1. intramolekular	323
1.1.1. durch Cyclo kondensationen	323
1.1.1.1. von Oximen	323
1.1.1.2. von Hydrazonium-Salzen	323
1.1.2. durch Cycloadditionen von (1-Alkenyl)-nitrenen	327
1.1.2.1. aus 1-Azido-1-alkenen	327
1.1.2.2. aus 1,2-Oxazolen	329
1.1.2.3. aus 4,5-Dihydro-1,2,5(λ ⁵)-oxazaphospholen	330
1.1.2.4. von 4,5-Dihydro-1,3,5(λ ⁵)-oxazaphosphol	332
1.1.3. durch elektrophile Alkylierung von Trichlor-acetonitril	332
1.1.4. durch Carben-Nitren-Umlagerung	332
1.2. durch intermolekulare Cyclisierung	333
1.2.1. von Nitrenen mit Alkinen	333
1.2.2. von Carbenen mit Nitrilen	333
2. durch Eliminierungs-Reaktionen	333
3. durch Umlagerungs-Reaktionen	335
3.1. von Azirinen	335
3.2. von 2-Alkyldien-aziridinen	336
3.3. von Azet-Derivaten	336
4. aus anderen 2H-Azirinen unter Erhalt des Azirin-Systems	337
4.1. Metallierung	337
4.2. periphere Reaktionen	337
B. Umwandlung	340
1. Reaktionen unter Spaltung der C,N-Einfachbindung unter Bildung von (1-Alkenyl)-nitrenen	340
1.1. thermisch	340
1.2. photochemisch	341
1.3. Metall-katalysiert	341
2. Reaktionen unter Bruch der C,C-Einfachbindung unter Bildung von Nitren-yilden	343
2.1. thermisch	343
2.2. photochemisch	343

2.2.1. intramolekular	344
2.2.2. intermolekular	345
3. Fragmentierungs-Reaktionen	346
4. Additionsreaktionen an die C,N-Doppelbindung und deren Folgeprodukte	346
4.1. Oxidation	346
4.2. Reduktion	347
4.3. Addition von Elektrophilen	347
4.4. Addition von Nukleophilen	352
4.4.1. von Wasser, Alkoholen, Thiolen, Aminen bzw. Cyaniden	352
4.4.2. von Carbanionen	352
4.5. Addition von π -Bindungen	358
5. Polymerisation	365
C. Spektroskopie	366
a) IR-Spektren	366
b) UV-Absorption	367
c) NMR-Spektren	367
d) weitere spektroskopische Untersuchungen	369
 Aziridine	370
(bearbeitet von J. Backes)	
allgemeines	370
Struktur	371
A. Herstellung	375
1. durch intramolekulare Cyclisierung zwischen C und N	375
1.1. aus 2-Hetero-substituierten Alkylaminen durch Kondensation	375
1.1.1. aus (2-Halogen-alkyl)-aminen	375
1.1.1.1. mit Alkalimetall-hydroxiden	380
1.1.1.2. mit Natriumhydrid, Alkanolaten oder Butyl-lithium	383
1.1.1.3. mit Ionenaustauschern	387
1.1.1.4. mit sonstigen Basen	387
1.1.1.5. aus Halogen-carbonsäure-amiden bzw. Carbonsäure-(2-halogen-alkylamiden) durch Reduktion	388
1.1.2. aus 1-Amino-2-hydroxy-alkanen	388
1.1.2.1. katalytisch	388
1.1.2.2. mit Organo-phosphor-Verbindungen	389
1.1.3. aus 1-Amino-2-sulfonyloxy- bzw. 1-Amino-2-phosphoryloxy-alkanen	394
1.1.3.1. aus Schwefelsäure-(2-amino-alkylestern) mit Basen	394
1.1.3.2. aus (2-Organosulfonyloxy-alkyl)-aminen	397
1.1.4. aus 2-(1-Amino-alkyl)-oxiranen mit Lewis-Säuren	398
1.2. aus β -Hetero-substituierten Stickstoff-Verbindungen höherer Oxidationsstufen durch Reduktion	398
1.2.1. aus 1-Azido-2-halogen-alkanen	398
1.2.1.1. mit komplexen Hydriden	402
1.2.1.2. mit Phosphor(III)-Verbindungen	402
1.2.1.3. mit Dichlor-organo-boranen unter N-Alkylierung	405
1.2.2. aus 1-Azido-2-hydroxy-alkanen mit Phosphanen	405
1.2.3. aus 1-Azido-2-sulfonyloxy-alkanen	409
1.2.4. aus 2-Halogen-1-imino-alkanen, 2-Halogen- oder 2-(4-Methyl-benzolsulfonyloxy)-carbonsäure-nitrilen	412
1.3. aus N-Hetero-substituierten Alkyl-aminen	413
1.3.1. aus Amino-alkanen unter Halogenierung	413
1.3.2. aus Alkyl-chlor-aminen, N-Alkyl-O-(4-methyl-benzolsulfonyl)-hydroxyl-aminen oder Hydrazonium-Salzen	417
1.4. aus Alkan-N-Verbindungen höherer Oxidationsstufen	420
1.4.1. aus Oximen oder Hydrazinium-Salzen mit Reduktionsmitteln	420

1.4.2. aus Oximen oder Hydrazonium-Salzen unter Alkylierung	421
1.4.3. aus 1-Nitro-1-alkenen unter Reduktion	433
1.5. durch En-Reaktion von Allylaminen	433
1.6. durch C—C-Spaltung, elektrophile Kondensation	433
2. durch intramolekulare Cyclisierung zwischen C und C	434
2.1. von Imin-Yilden	434
2.1.1. von N-Alkyl-iminen durch N-Alkylierung und Deprotonierung	434
2.1.2. von 1,3-Oxazolidinen	435
2.1.3. von 2,5-Dihydro-1,3,4-triazolen	438
2.2. von tert.-Aminoxiden mit Basen	439
2.3. von Aza-hetarenen durch Photo-Cyclisierung	439
3. durch Cyclisierung von 2-C/N	440
3.1. durch Cyclokondensationen	440
3.1.1. von 1,2-Dihalogen-alkanen mit Aminen	440
3.1.2. von 1,2-Bis-[methansulfonyloxy]-alkanen mit Hydrazinen	443
3.1.3. von Oxiranen	443
3.1.3.1. mit Aminen	443
3.1.3.2. mit Phosphan(V)-iminen u.ä.	453
3.1.4. von 1,3,2-Dioxathiolan-2,2-dioxiden mit Aminen	454
3.2. Addition von Aminen mit anschließender Kondensation	454
3.2.1. von Aminen an (1-Alkenyl)-halogenide	454
3.2.2. durch Amino-Metallierung von Alkenen unter Oxidation	457
3.2.3. von N-Halogen-Stickstoff-Verbindungen an Alkene	462
3.2.3.1. von N-Chlor- oder N-Brom-aminen	462
3.2.3.2. von Carbonsäure-nitrilen in Anwesenheit von Chlor	467
3.2.3.3. von Jod-isocyanat an Alkene	468
3.3. Additionen von Halogen-Stickstoff-Verbindungen an Alkene mit nachfolgender Reduktion und Cyclisierung	468
3.3.1. von Nitrosylchlorid	468
3.3.2. von Jod-azid	472
3.4. Addition von Nitrenen, Nitrenoiden oder Nitrenium-Ionen an Alkene	472
3.4.1. von NH-Nitren	472
3.4.1.1. aus Sulfimin	472
3.4.1.2. aus O-Sulfonyl-hydroxylaminen	473
3.4.1.3. aus Diiminium-Salzen	474
3.4.1.4. aus Oxaziridinen	474
3.4.2. von N-Organonitrenen oder deren Vorstufen	475
3.4.2.1. aus Aziden	475
3.4.2.2. aus Hydroxylaminen unter Eliminierung	476
3.4.2.3. durch Reduktion von Nitro(so)-arenen	480
3.4.2.4. durch Oxidation von prim. Aminen	480
3.4.2.5. durch Photolyse von Schwefel(IV)-nitrilen	481
3.4.3. aus Metall-nitren-Komplexen mit Alkenen	481
3.4.4. unter Umlagerung	482
4. durch Cyclisierung von Iminen, Oximen etc. mit Carben(oiden)	483
4.1. von Iminen	483
4.1.1. mit α -Halogen-carbanionen (Darzens-Reaktion)	483
4.1.2. mit Carben(oiden)	485
4.1.3. mit (Di)Halogen-carbenen	488
4.1.4. mit Sulfonium-Yilden oder Sulfoxonium-Yilden	494
4.2. von Oximen mit α -Silyl-carbanionen	496
4.3. von Nitronen mit Carbanionen oder Phosphonium-Yilden	496
5. Aziridine aus 2H-Azirinen	498
5.1. durch Reduktion	498
5.2. durch Additionsreaktionen	499
5.2.1. von Elektrophilen	499
5.2.2. von Nukleophilen	500

5.2.3. unter Alkylierung	504
5.2.3.1. mit Carbanionen	504
5.2.3.2. „En“-Reaktion	506
5.2.4. unter Cyclisierung	507
5.2.4.1. mit Carbenen	507
5.2.4.2. mit Ketenen bzw. Isocyanaten	507
5.2.4.3. Diels-Alder-Reaktionen mit Dienen, 1,3-Dipolen etc.	508
5.3. durch Metallierungs-Reaktionen	512
6. durch Ringkontraktions-Reaktionen	512
6.1. von 3-heterosubst. Azetidinen	513
6.2. von Dihydro-1,2-oxazolen	514
6.3. von 1,2-Oxazolen unter Reduktion	518
6.4. von 2-Oxo-1,3-oxazolidinen	518
6.5. aus 2,3-Dihydro-pyrazolen	518
6.6. von Dihydro-triazolen	519
6.6.1. von 4,5-Dihydro-1,2,3-triazolen	519
6.6.1.1. aus Aziden und Alken	519
6.6.1.1.1. durch ThermolySEN	519
6.6.1.1.2. durch PhotolySEN	522
6.6.1.2. aus Schwefel-Yliden mit Aziden	523
6.6.1.3. aus Imin und Diazoalkan	533
6.6.2. von 2,5-Dihydro-1H-1,3,4-triazolen	540
7. Reaktionen am bestehenden Aziridin-System	540
7.1. <i>cis/trans</i> -Isomerisierung	540
7.1.1. durch Anionisierung oder Enolisierung	540
7.1.2. durch C–C-Spaltung und Rekombination	542
7.1.3. Trennung in optische Antipoden	543
7.1.3.1. von Invertomeren am N-Atom	543
7.1.3.2. von Antipoden an den C-Atomen	545
7.2. Reaktionen am N-Atom	546
7.2.1. Bildung einer NH-Bindung	546
7.2.1.1. aus 1-Alkyl-aziridinen	546
7.2.1.2. aus 1-Aryl-aziridinen durch Ozonolyse	548
7.2.1.3. aus 1-Acyl-aziridinen durch Verseifung	549
7.2.1.4. aus 1-Hetero-aziridinen	549
7.2.2. Aufbau einer N–C-Bindung aus einer NH-Bindung	551
7.2.2.1. durch Oxidationsreaktionen	551
7.2.2.2. durch Substitution mit Elektrophilen	551
7.2.2.2.1. Alkylierungs-Reaktionen	551
7.2.2.2.2. Acylierungs-Reaktionen	558
7.2.2.3. durch Additions-Reaktionen	565
7.2.2.3.1. zu 1-Alkyl- bzw. 1-(1-Alkenyl)-aziridinen	565
7.2.2.3.2. zu 1-(1-Hetero-alkyl)-aziridinen durch Addition an Carbonyl-Verbindungen	575
7.2.2.3.3. zu 1-Acyl-aziridinen	577
7.2.2.3.3.1. Addition an Nitrile oder Nitriloxide	577
7.2.2.3.3.2. Addition an Hetero-kumulene	577
7.2.2.4. Addition an gespannte Ringe	581
7.2.2.4.1. Addition an Diketen bzw. Cyclopropenon	581
7.2.2.4.2. an Aziridine (Oligomerisierung)	581
7.2.3. Aufbau einer N–X-Bindung	582
7.2.3.1. einer N–Si-Bindung	582
7.2.3.2. einer N–Halogen-Bindung	583
7.2.3.3. einer N–O-Bindung	585
7.2.3.4. einer N–S-Bindung	585
7.2.3.5. einer N–N-Bindung	588
7.2.3.6. einer N–P-Bindung	591
7.3. Reaktionen am C-Atom	596

7.3.1. Aufbau einer C – H-Bindung	596
7.3.1.1. durch H/D-Austausch	596
7.3.1.2. durch Reduktion einer C-Hal-Bindung	596
7.3.1.3. durch Reduktion von 2-Sulfinyl-aziridinen	597
7.3.2. Aufbau einer C – C-Bindung	598
7.3.2.1. durch Ersatz eines H-Atoms durch Alkyl-Gruppen	598
7.3.2.2. durch Substitution von Hetero-Substituenten mit Carbanionen	598
7.3.2.3. durch Addition von Cyanid an 2-Iminonio-aziridin-Salze	600
7.3.3. Aufbau einer C – X-Bindung	600
7.3.3.1. durch Oxidations-Reaktionen	600
7.3.3.2. durch Substitutions-Reaktionen	601
7.4. Metall-Komplexe von Aziridinen	602
7.5. peripher Reaktionen	603
B. Umwandlung	605
1. Spaltung in ein N – C- und ein C-Fragment	605
2. Desaminierungs-Reaktionen, Spaltung von zwei C – N-Bindungen	606
2.1. durch Solvolyse	606
2.2. durch Eliminierungsreaktionen	606
3. Spaltung der N – C-Bindung	610
3.1. durch Oxidations-Reaktionen	610
3.2. durch Additions-Reaktionen	611
3.2.1. von Elektrophilen	612
3.2.1.1. von Protonensäuren	612
3.2.1.2. von Säure-chloriden	613
3.2.1.3. von Silyl-halogeniden	617
3.2.2. von Nukleophilen	617
3.2.3. von π -Bindungen	631
3.2.4. von Carbonyl-metall-Verbindungen	632
3.2.5. Addition mit nachfolgender Kondensation	636
3.2.5.1. von Oxiran zu Morpholinien	636
3.2.5.2. von Aziridinen zu Oligomeren	636
3.3. durch Eliminierungs-Reaktionen	637
3.4. durch Reduktionen	638
3.4.1. katalytische Hydrierung	638
3.4.2. mit komplexen Hydriden	639
3.4.3. mit Metallen	640
3.4.4. Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion (SET-Reduktionen)	640
3.4.4.1. Elektrolysen	640
3.4.4.2. radikalische Reduktionen	640
3.5. durch Alkylierungen	642
3.5.1. N-Alkylierung mit Alkyl-halogeniden etc.	642
3.5.2. C-Alkylierung, -Arylierung usw.	642
3.5.2.1. Friedel-Crafts-Arylierung zu β -Aryl-alkylaminen	642
3.5.2.2. mit Alkinen bzw. Dehydrobenzol	643
3.5.2.3. mit Carbanionen	643
3.5.2.3.1. zu offenkettigen Verbindungen (β -Amino-alkylierung)	643
3.5.2.3.2. mit CH-aciden Carbonsäure-estern zu Pyrrolidonen	645
3.5.2.3.3. mit Phosphonium- oder Sulfoxonium-Yliden	646
3.6. durch Umlagerungen	646
3.6.1. Wagner-Meerwein-Umlagerungen	646
3.6.2. von α -(2-Aziridinyl)-carbonyl-Verbindungen durch Deprotonierung	647
3.6.3. von (1-Alkenyl)-aziridinen	648
3.6.4. von Acyl-aziridinen zu 1,3-Oxazolen etc.	650
3.7. durch Polymerisation	650
4. Spaltung der C – C-Bindung	656
4.1. durch elektrocyclische Reaktionen	656
4.2. durch Thermolysen bzw. Photolysen zu Imin-Yliden	656
4.2.1. Additions-Reaktionen	656

4.2.2. Eliminierungs- und Umlagerungs-Reaktionen	667
4.3. über Aziridinium-Kationen	672
4.4. über Aziridin-Anionen	672
4.5. über Aziridinyl-Radikale	673
5. Bildung von 2H-Azirinen	673
 C. Spektroskopische Charakterisierung	674
a) Infrarot-Spektren	674
b) Kernresonanz-Spektren	674
α) ^1H -Kernresonanz-Spektren	674
β) ^{13}C -Kernresonanz-Spektren	675
γ) ^{14}N - bzw. ^{15}N -Kernresonanz-Spektren	676
δ) ^{19}F -Kernresonanz-Spektren	677
c) Ultraviolett-Spektren	677
d) sonstige spektroskopische Untersuchungs-Methoden	677
 Dreiring-Systeme mit zwei N-Atomen	678
(bearbeitet von E. Schmitz)	
a) Diaziridine	678
A. Herstellung	678
α) monocyclische	678
α_1) allgemein substituierte	678
$\alpha\alpha_1$) ohne ein Asymmetrie-Zentrum	678
1. unter N,N-Bindungskupplung	678
1.1. aus Aminen	679
1.1.1. mit N-Chlor-iminen	679
1.1.2. mit O-aktivierten Oximen	681
1.2. aus N-(Acylamino-methyl)-hydroxylaminen durch Cyclisierung .	683
1.3. über Imine mit Hydroxylamin-O-Derivaten	684
1.3.1. aus Ketonen, Ammoniak und O-Sulfo-hydroxylamin	684
1.3.2. aus Iminen	685
1.3.2.1. mit O-Acy- bzw. O-Sulfonyl-hydroxylaminen	685
1.3.2.2. mit O-Sulfo-hydroxylaminen	685
1.3.2.2.1. ohne Ammoniak-Zusatz	685
1.3.2.2.2. mit Ammoniak-Zusatz	687
2. durch Photolyse	690
2.1. aus 4,5-Dihydro-1H-tetrazolen	690
2.2. aus Azomethin-iminen (Imin-imiden)	690
3. aus 3H-Diazirinen mit metallorganischen Verbindungen	692
4. aus anderen Diaziridinen unter Erhalt des Diaziridin-Systems .	693
α_2) mit dem N-Atom als Assymetrie-Zentrum	694
α_2) 3-Fluor-diaziridine	695
β) bicyclische Diaziridine	695
B. Umwandlung	698
b) 3-Oxo-diaziridine	699
A. Herstellung	699
1. unter N,N-Knüpfung aus Harnstoff-Derivaten	699
1.1. aus Harnstoffen über die N-Chlor-Derivate	699
1.2. aus N-Hydroxy-harnstoffen	702
1.3. aus 1,4-Dialkyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-tetrazolen	702
2. aus Carbodiimid/3-Chlor-perbenzoësäure bzw. Nitroso-alkan/Alkyl-isocyanid .	703
c) 3-Imino-diaziridine	704
1. über N-Chlor-guanidine	704
2. aus N-Sulfoxy-guanidinen	705
3. aus cyclischen N-Hetero-guanidinen durch Ringverengung	706

d) 3H-Diazirine	707
A. Herstellung	707
α) 3-unsubstituierte bzw. 3-Organo-3H-azirine	707
1. durch N,N-Neuknüpfung	707
1.1. ausgehend von Aldehyden bzw. Ketonen	707
1.2. ausgehend von N,N-Acetalen mit Chloramin	709
1.3. aus O-(4-Methyl-benzolsulfonyl)-oximen mit O-Alkyl-hydroxylaminen	709
2. durch C,N-Neuknüpfung aus Diazo-Verbindungen durch Photolyse	709
3. aus Diaziridinen	712
3.1. durch Dehydrierung	713
3.2. durch N,C-Spaltung	717
3.2.1. durch Hydrolyse und anschließende Dehydrierung	717
3.2.2. durch oxidative Entalkylierung	717
4. aus anderen 3H-Diazirinen unter Erhaltung des 3H-Diazirin-Ringes	719
4.1. unter Abwandlung von funktionellen Gruppen in Substituenten	719
4.2. Substitution in 3-Stellung	724
4.3. Komplex-Bildung	724
β) 3-Fluor-3H-diazirine	725
γ) 3-Chlor-3H-diazirine	726
B. Umwandlung	727
1. Reaktionen unter Erhaltung einer C–N-Bindung	727
2. Reaktionen unter Austritt von Stickstoff	727

Vierring-Verbindungen mit mindestens einem N-Atom im Ring-System 729

a) mit einem N-Atom im Ring-System	729
α) Azetidine	729
(bearbeitet von J. Backes)	
Einleitung	729
A. Herstellung	737
1. durch Cyclisierung	737
1.1. intramolekulare	737
1.1.1. durch C–N-Verknüpfung	737
1.1.1.1. von Alkylaminen durch Oxidation	737
1.1.1.2. von substituierten Alkylaminen durch Kondensation	738
1.1.1.2.1. von 3-Halogen-alkylaminen	738
1.1.1.2.2. von 3-Hydroxy-alkylaminen	747
1.1.1.2.3. von 3-Phenoxy-alkylaminen mit Lewis-Säuren	751
1.1.1.2.4. von 3-Sulfonyloxy-alkylaminen	751
1.1.1.2.5. von 1,3-Diamino-alkanen	752
1.1.1.3. von 3-Hydroxy-alkylaziden durch Reduktion	755
1.1.1.4. von Allylaminen durch intramolekulare Cycloaddition	755
1.1.1.5. von 1-Halogen-3-imino-alkanen	756
1.1.1.5.1. unter Reduktion	757
1.1.1.5.2. mit Nukleophilen	758
1.1.1.5.2.1. unter Addition	758
1.1.1.5.2.2. unter Eliminierung	759
1.1.2. durch C–C-Neuknüpfung	760
1.1.2.1. von α -Alkylamino-ketonen durch	
Norrish(II)-Photocyclisierungen	760
1.1.2.2. von 1-Acy1-1-alkylamino-1-alkenen durch	
Photocyclisierung	761
1.1.2.3. von 1,2-Dihydro-pyridinen, Pyridinen bzw. N-Allyl-succinimiden durch intramolekulare [2 + 2]-Photocyclisierungen	762
1.1.3. durch Umlagerung anderer Ringsysteme	770
1.1.3.1. durch Ringkontraktion	770
1.1.3.1.1. unter Fragmentierungen	770
1.1.3.1.2. unter Umlagerung cyclischer Nitrone	770

1.1.3.1.3. spezielle Umlagerungen	771
1.1.3.2. durch Ringerweiterungen	774
1.2. intermolekulare	778
1.2.1. durch [3 + 1]-Cyclisierungen	778
1.2.1.1. von 1, ω -Dihetero-substituierten Alkanen mit Aminen	778
1.2.1.1.1. von 1,3-Dihalogen-alkanen mit primären Aminen	778
1.2.1.1.2. von 1,2-Dihalogen-3-hydroxy-alkanen mit primären Aminen	780
1.2.1.1.3. von 1,3-Bis-[sulfonyloxy]-alkanen mit primären Aminen	783
1.2.1.1.4. von 2-Chlormethyl-oxiranen	788
1.2.1.1.4.1. mit primären Aminen	788
1.2.1.1.4.2. mit sekundären Aminen	792
1.2.1.2. von Allyl-halogeniden mit Aminen	792
1.2.1.3. von Aziridinen mit Sulfoxonium-Yilden	794
1.2.1.4. von Imin-Yilden	795
1.2.1.4.1. mit Brom-malonsäure-Derivaten	795
1.2.1.4.2. mit Sulfonium-Yilden	795
1.2.1.5. aus N-Alkyl-iminen mit Brom-acrylsäure-estern	796
1.2.2. durch [2 + 2]-Additionen	797
1.2.2.1. von Iminen	797
1.2.2.1.1. mit Alkenen	797
1.2.2.1.1.1. thermisch	797
1.2.2.1.1.2. photochemisch	798
1.2.2.1.2. mit Kumulen	799
1.2.2.1.3. mit Iminen (reduktive Cyclodimerisierung)	805
1.2.2.2. von Keten-iminen mit Alkenen	805
1.2.3. mit Metall-carben-Komplexen	806
1.2.3.1. von Iminen mit Metall-carben-Komplexen	806
1.2.3.2. von Isonitril/Alkinen mit Metall-carbenoiden	808
2. aus 3,4-Dihydro-azeten und deren Derivaten	808
2.1. aus 3,4-Dihydro-azeten	808
2.1.1. durch Oxidation	808
2.1.2. durch Addition von Hydriden bzw. Carbanionen	809
2.2. aus 1-Alkyl-3,4-dihydro-azetinium-Salzen	810
2.3. aus 3,4-Dihydro-azet-1-oxiden	811
2.3.1. durch Reduktion	811
2.3.2. durch Addition	812
2.3.2.1. von Acyl-chloriden	812
2.3.2.2. von Nukleophilen	813
2.3.3. durch Alkylierung	814
2.3.4. durch Diels-Alder-Cyclisierungen	816
2.3.5. durch Umlagerung zu Oxaziridinen	816
3. durch Reduktion von β -Lactamen	818
3.1. von 2-Oxo-azetidinen	818
3.1.1. durch katalytische Hydrierung	818
3.1.2. mit Bor-hydriden	818
3.1.3. mit Aluminium-hydriden	819
3.1.4. mit Phosphoranen	825
3.2. von 2-Thiono-azetidinen	826
4. aus Azetidinen unter Erhalt des Ringsystems	826
4.1. Epimerisierungen und H/D-Austausch	826
4.2. Umsetzungen am N-Atom	828
4.2.1. Aufbau einer N – H-Bindung	828
4.2.1.1. aus 1-Benzyl-azetidinen	828
4.2.1.2. aus 1-(2-Alkoxy carbonyl-ethyl)-azetidinen	829
4.2.1.3. aus 1-(1-Alkoxy-alkyl)-azetidinen	833
4.2.1.4. aus 1-Acyl-azetidinen	833

4.2.1.5. aus 1-Hetero-azetidinen	835
4.2.1.6. aus quartären Azetidinium-Salzen	838
4.2.1.6.1. durch Eliminierung	838
4.2.1.6.2. durch Reduktion	838
4.2.1.6.3. unter Umlagerung	838
4.2.2. Aufbau einer N-Metall-Bindung	839
4.2.3. Aufbau einer N-Alkyl- oder N-Aryl-Bindung	840
4.2.3.1. durch Alkylierung mit Organo-halogeneniden	840
4.2.3.2. durch Arylierung mit elektronenarmen Arylhalogeniden	844
4.2.3.3. durch Alkylierung von 1-Alkyl-azetidinen zu Azetidinium-Salzen	845
4.2.3.4. durch reduktive Alkylierung	848
4.2.3.5. durch Additions-Reaktionen	849
4.2.3.5.1. an Alkene bzw. Alkine	849
4.2.3.5.2. an Carbonyl-Verbindungen bzw. Oxirane	853
4.2.4. Aufbau einer N-Acyl-Bindung	855
4.2.4.1. zu 1-Acyl-azetidinen	855
4.2.4.1.1. mit Dichlor-carben	855
4.2.4.1.2. mit Carbonsäure-chloriden oder -anhydriden	855
4.2.4.1.3. mit Carbonsäuren und Aktivierungsmitteln	856
4.2.4.1.4. mit Carbonsäure-estern	858
4.2.4.1.5. mit Thiocarbonsäure-chloriden	858
4.2.4.1.6. mit Isonitrilen zu semicyclischen Amidinen	859
4.2.4.2. zu 1-Heteroacyl-azetidinen	859
4.2.4.2.1. zu 1-Chlorcarbonyl-azetidinen	859
4.2.4.2.2. zu 1-Alkoxy carbonyl-azetidinen	859
4.2.4.2.3. zu 1-Aminocarbonyl-azetidinen	861
4.2.4.2.4. zu 1-Thiokohlensäure-Derivaten von Azetidinen	862
4.2.5. Aufbau einer N-Hetero-Bindung	864
4.2.5.1. einer N-Halogen-Bindung	864
4.2.5.2. einer N—O-Bindung	865
4.2.5.3. einer N—S-Bindung	865
4.2.5.4. einer N—N-Bindung	865
4.3. Umsetzungen am 2-C-Atom	868
4.3.1. Aufbau einer C—H-Bindung	868
4.3.1.1. durch Reduktion von 2-Alkoxy-azetidinen	868
4.3.1.2. durch Decarboxylierung von 2-Alkoxy carbonyl-azetidinen	869
4.3.2. Aufbau einer C—C-Bindung	869
4.3.2.1. einer C,C-Einfachbindung	869
4.3.2.1.1. durch Alkylierung von 2H-Azetidinen mit Elektrophilen	869
4.3.2.1.2. durch Alkylierung von 2-Acetoxy-azetidinen mit Nukleophilen	870
4.3.2.2. einer C,C-Doppelbindung (2-Alkyliden-azetidine)	871
4.3.3. Aufbau einer 2-C-Hetero-Bindung	872
4.4. Umsetzungen am 3-C-Atom	873
4.4.1. Aufbau einer C—H-Bindung	873
4.4.1.1. durch Reduktion von C=C- oder CO-Bindungen	873
4.4.1.2. durch Desulfonyloxylierung	875
4.4.1.3. durch Decarboxylierung bzw. Decarbonylierung	875
4.4.2. durch Aufbau einer C—C-Bindung	876
4.4.2.1. aus 3H-Azetidinen mit Elektrophilen	876
4.4.2.2. aus 3-Hetero-azetidinen mit Nukleophilen	876
4.4.2.3. aus 3-Oxo-azetidinen	878
4.4.3. durch Aufbau einer C=C-Bindung	881
4.4.4. durch Aufbau einer C—X-Bindung	882
4.4.4.1. durch Oxidation	882
4.4.4.2. durch Substitution	883

4.4.4.2.1. aus 3-Chlor-azetidinen	883
4.4.4.2.2. aus 3-Hydroxy-azetidinen	883
4.4.4.2.3. aus 3-Sulfonyloxy-azetidinen	884
B. Umwandlung	889
1. unter Erhalt des Vierrings	889
1.1. zu Dihydro-azet	889
1.2. zu 2-Oxo-azetidinen	890
2. unter Zerstörung des Vierrings	890
2.1. Fragmentierung	890
2.2. Spaltung zu offenkettigen Verbindungen	892
2.2.1. durch Oxidation	892
2.2.2. durch Reduktion	892
2.2.3. durch Eliminierung	893
2.2.4. durch Addition	893
2.2.5. durch Umlagerung	895
2.3. Umlagerung zu anderen (Hetero)cyclen	896
2.3.1. unter Ringkontraktion	896
2.3.2. unter Ringerweiterung	897
3. Polymerisation	899
β) 3-Oxo-azetidine und deren Derivate	901
(bearbeitet von J. Backes)	
β₁) 3-Oxo-azetidine	901
A. Herstellung	902
1. durch Cyclisierung	902
1.1. aus α-Amino-α'-halogen-ketonen	902
1.2. von 2-(α-Amino-acyl)-oxiranen	902
1.3. von 3-Amino-1-diazo-2-oxo-alkanen	903
2. durch Ringkontraktion	905
3. durch Oxidation	906
4. aus anderen 3-Oxo-azetidinen	907
4.1. Reaktionen am N-Atom	907
4.2. Reaktionen am 2-C-Atom	907
B. Umwandlung	908
β₂) 3-Imino-, 3-Hydroximino- bzw. 3-Hydrazoneo-azetidine	908
A. Herstellung	908
B. Umwandlung	909
γ) mit einer Doppelbindung im Ringsystem	910
(bearbeitet von D. Lenoir u. T. Lippert)	
γ₁) 1,4-Dihydro-azete	910
A. Herstellung	910
1. durch Aufbau des Ringsystems	910
1.1. durch Cycloaddition	910
1.1.1. intermolekular	910
1.1.1.1. aus Ketenen mit Iminen	910
1.1.1.2. aus Keten-iminen	911
1.1.1.2.1. mit Alkinen	911
1.1.1.2.2. mit Isocyaniden	912
1.1.2. intramolekular (Valenzisomerisierung)	912
1.1.2.1. aus Benzo-7-aza-bicyclo[2.2.1]heptadienen bzw. 2,3,7-Triaza-bicyclo[3.3.0]octa-3,6-dienen	912
1.1.2.2. aus Pyridinen bzw. 1,2-Dihydro-chinolinen	912
1.1.2.3. aus Pyridazinen, 1,2-Dihydro-pyrimidinen bzw. 2,5-Dihydro-1,2,4-triazinen	913
1.1.2.4. aus 4H-Azepinen bzw. 6,7-Dihydro-1H-1,2-diazepinen	914
1.2. durch Cyclokondensation	915
1.2.1. offenkettiger Verbindungen	915
1.2.1.1. von 1-(1-Hydroxy-alkylamino)-1-alkenen	915

1.2.1.2. von 2-Isopropyl-1-nitro-benzolen bzw. (2-Hetero-benzyl)-aminen	916
1.2.2. cyclischer Verbindungen	916
1.2.2.1. von 2-Oxo-2,3-dihydro-indolen bzw. 1,3-Dihydro-2,1-benzothiazol-2,2-dioxiden	916
1.2.2.2. von 2,3-Dihydro-chinazolinen bzw. 8-Oxo-8H-<chinazolo[3,2-c]-1,2,3-benzotriazinen>	917
2. unter Aufbau der C,C-Doppelbindung aus 4-Aza-11-oxo-tetracyclo[6.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]undec-9-enen	917
B. Umwandlung	918
γ ₂) 3,4-Dihydro-azete	919
A. Herstellung	919
1. unter Aufbau des Ringsystems	919
1.1. durch Cycloaddition	919
1.1.1. offenkettiger Verbindungen	919
1.1.1.1. von Alkenen mit Nitrilen	919
1.1.1.2. von 1-Amino-1-alkinen	919
1.1.1.2.1. mit 1-Nitro-1-alkenen	919
1.1.1.2.2. mit Nitro-pyrimidinen	921
1.1.1.3. aus bis-[trifluormethyl]-substituierten Carbonsäure-nitril-yliden	922
1.1.1.4. von Iminen mit Carbonsäure-chlorid-imidium-Salzen	923
1.1.2. cyclischer Verbindungen (Isomerisierung)	924
1.1.2.1. von 1,3-Thiazolium-Salzen	924
1.1.2.2. von Pyridinen, Isochinolinen, Pyridazinen, Pyrimidinen, Pyrazinen	924
1.1.2.3. von 2-Alkoxy-4,5-dihydro-3H-azepinen	926
1.2. durch Cyclokondensation	926
1.2.1. von 3-(4-Methyl-benzolsulfonyloxy)-ketiminen	926
1.2.2. von 3-Azido-1-oxo-1-phenyl-propan	926
1.3. durch Umlagerung von Azido-cyclopropanen	927
1.4. durch Cyclokondensation und anschließende Umlagerung von 2-Trichlormethyl-aziridinen	928
2. durch Aufbau der C,N-Doppelbindung	928
2.1. durch Isomerisierung von β-Lactamen bzw. Enthiolierung von β-Thiono-lactamen mit Alkylierungsmitteln	928
2.2. durch Abspaltungsreaktionen	931
2.2.1. von Chlorwasserstoff aus 1-Chlor-azetidinen	931
2.2.2. von Keten aus 5-Oxo-1-aza-bicyclo[4.2.0]oct-3-enen	932
2.3. durch Oxidation von 1-Hydroxy-azetidinen	932
d) Azete	936
A. Herstellung	936
1. aus 1,2,3-Triazinen	936
1.1. durch Photolyse von fluorierten 1,2,3-Triazinen	936
1.2. durch Blitzthermolyse	937
1.2.1. von 1,2,3-Triazinen im Vakuum	937
1.2.2. von 1,2,3-Benzotriazinen (bzw. Photolyse)	937
2. durch Umlagerung (Thermolyse) von Aziden	938
B. Umwandlungen	938
b) 1,2-Oxazetidine, 2H- und 4H-1,2-Oxazete	941
(bearbeitet von G. Becker)	
α) 1,2-Oxazetidine	941
A. Herstellung	941
1. aus Hydroxylaminen	941
1.1. aus N-Acyl-O-(2-brom-alkyl)-hydroxylaminen durch Cyclisierung	941
1.2. aus Hydroxylaminen mit 2-Chlor-acylchloriden	941
1.3. aus N-Alkyl-N-(2-hydroxy-acyl)-hydroxylaminen über 2,5-Dioxo-2,5-dihydro-1,3,4-dioxazine durch Decarboxylierung	942

2. aus Nitrosylchlorid bzw. -fluorid mit Alkenen	943
3. aus Nitrylfluorid mit Methoxy-trifluor-ethen	944
4. aus C-Nitroso-Verbindungen	944
4.1. mit Alkenen	944
4.2. mit Keten-iminen	944
4.3. mit Ketenen	945
5. aus Nitronen mit Isocyaniden	945
B. Umwandlung	946
1. Ringöffnungs-Reaktionen	946
2. Ringerweiterungs-Reaktionen	946
β) 2H-1,2-Oxazete	946
γ) 4H-1,2-Oxazete und 4H-1,2-Oxazet-2-oxide	947
γ ₁) 4H-1,2-Oxazete	947
γ ₂) 4H-1,2-Oxazet-2-oxide	948
c) 1,3-Oxazetidine und 4H-1,3-Oxazete	948
(bearbeitet von G. Becker)	
d) 1,2-Diazetidine, Dihydro-1,2-diazete, 1,2-Diazet	949
(bearbeitet von T. Lippert)	
α) 1,2-Diazetidine	950
A. Herstellung	950
1. durch Cyclo kondensation	950
1.1. intermolekulare	950
1.1.1. aus Hydrazinen mit vic. Dihalogen-alkanen	950
1.1.2. aus Hydrazinen mit α-Halogen-carbonsäuren bzw. α-Halogen-acylchloriden	951
1.2. intramolekulare	952
1.2.1. von (2-Brom-alkyl)-hydrazinen	952
1.2.2. von α-Hydrazino-carbonsäure-estern bzw. -ketonen	952
1.2.3. von 2-Diazo-3-oxo-carbonsäure-hydraziden	953
1.2.4. von 1,2-Bis-[hydroxamino]-alkanen durch oxidative Cyclisierung	954
2. durch Cycloaddition	954
2.1. durch [2 + 2]-Cycloaddition	954
2.1.1. intermolekulare	954
2.1.1.1. von Azo-Verbindungen	954
2.1.1.1.1. mit Alkenen, 1-Hetero- bzw. 1,1-Dihetero-1-alkenen	954
2.1.1.1.2. mit 1,1-Dihetero-allenen	964
2.1.1.1.3. mit Ketenen	965
2.1.1.1.4. mit Keten-iminen	965
2.1.1.2. von Iminen unter Dimerisierung	967
2.1.2. intramolekulare	968
2.1.2.1. aus 4-Diazo-3,5-dioxo-pyrazolidinen	968
2.1.2.2. aus 1,2-Dihydro-pyridazinen	970
2.2. durch [3 + 1]-Cycloaddition	970
2.3. andere Cycloadditionen	971
3. durch Ringverengung	972
4. aus 1,2-Dihydro-azeten durch Hydrierung	975
5. aus anderen 1,2-Diazetidinen unter Erhalt des Systems	975
5.1. aus nicht 3-Oxo-substituierten 1,2-Diazetidinen	975
5.2. aus 3-Oxo-1,2-diazetidinen	977
5.2.1. durch Reduktion	977
5.2.2. durch Alkylierung	978
5.2.3. durch Alkylidenierung	981
5.2.4. durch Acylierung	981
B. Umwandlung	983
1. Thermolyse bzw. Photolyse	983
2. Hydrolyse	984

3. Isomerisierungen	984
4. Ringerweiterungen	984
β) Dihydro-1,2-diazete	986
1. durch Cyclokondensation	986
2. durch [2 + 2]-Cycloaddition	987
3. aus 1,2-Diazetidinen	990
3.1. aus nicht Oxo-Gruppen enthaltenden 1,2-Diazetidinen	990
3.2. aus 3-Oxo-1,2-diazetidinen	991
4. aus anderen Dihydro-1,2-diazeten unter Erhalt des Ringsystems	992
e) 1,3-Diazetidine, Dihydro-1,3-diazete, 1,3-Diazete	993
(bearbeitet von G. Becker)	
α) 1,3-Diazetidine	994
A. Herstellung	994
1. durch Cyclodimerisierung (intermolekulare [2 + 2]-Cycloaddition)	994
1.1. von Iminen bzw. über Imine sowie Iminium-Salze	994
1.2. von Carbonsäure-ester-imiden bzw. Keten-iminen	996
1.2.1. in Substanz	996
1.2.2. in Lösung	996
2. durch Cyclokondensation	997
3. durch Umlagerung	997
4. aus anderen 1,3-Diazetidinen	997
f) 1,2,3-Dioxazetidine, 1,2,3-Oxathiazetidine, 1,2,3-Oxadiazetidine, 1,2,4-Oxadiazetidine, 1,2,3-Triazetidine, Oxatriazetidine	998
Bibliographie	1000

Salpetrigsäure-ester und Carbonsäure-Salpetrigsäure-Anhydride



bearbeitet von

DR. RICHARD BEHNISCH
Henkel KGaA, Düsseldorf

Nomenklatur

In Analogie zu den Salpetersäure-estern tauchen in der Literatur in Abhängigkeit vom jeweiligen Grundgerüst verschiedene Bezeichnungen für Salpetrigsäure-ester bzw. Carbon-säure-Salpetrigsäure-Anhydride auf:

$\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{NO}$	Salpetrigsäure-methylester Nitrosooxy-methan (immer möglich) <i>Methylnitrit</i> (Chem. Abs.: methyl nitrite) <i>O-Nitroso-methan</i> (Zuckerchemie) <i>Nitrito-methan</i>
$\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{O} - \text{NO}$	Essigsäure-Salpetrigsäure-Anhydrid <i>acetyl nitrit</i> (Chem. Abs.: acetyl nitrite)

Während im angelsächsischen Sprachgebrauch die Bezeichnung „methylnitrite“ gebräuchlich ist, wird im deutschen Sprachbereich die Säurefunktion „Salpetrigsäure-methylester“ in den Vordergrund gestellt. Bei komplexeren Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen sollte man jedoch auf die in allen Fällen verwendbare, funktionelle Bezeichnungsweise „Nitrosooxy-methan“ ausweichen.

Eigenschaften

Viele Salpetrigsäure-alkylester sind instabil und können sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzen (s. a. VI/2, S. 334 ff.). Die niederen Salpetrigsäure-alkylester sind leichtflüchtige, süßlich riechende, farblose Verbindungen, die unlöslich in Wasser und leicht mischbar mit organ. Solventen sind. *Salpetrigsäure-methylester* [Sdp.: – 17°/760 Torr (101,3 kPa)] und *-ethylester* [Sdp.: 18°/760 Torr (101,3 kPa)] sind gasförmig und wesentlich flüchtiger als Kohlenwasserstoffe mit vergleichbarer Molmasse (Pentan: 36°). Die isomeren Nitro-Verbindungen, z. B. Nitromethan [Sdp.: 101°/760 Torr (101,3 kPa)] haben dagegen einen wesentlich höheren Siedepunkt.

In vielen Fällen zersetzen sich Salpetrigsäure-alkylester langsam bei 20°, so daß man sie besser im Kühlschrank aufbewahrt und destillative Reinigungsschritte bei 20° durchführt. Von den Carbonsäure-Salpetrigsäure-Anhydriden sind vor allem perfluoralkylierte Derivate bekannt¹, wie z. B. *Trifluoressigsäure-Salpetrigsäure-Anhydrid* [Sdp.: 45°/80 Torr (12 kPa)] oder *Tetrafluor-butansäure-Salpetrigsäure-Anhydrid* (Schmp.: 44–48°).

¹ D. E. Rice and G. H. Crawford, J. Org. Chem., **28**, 872 (1963).

Verwendung und Toxizität

Salpetrigsäure-alkylester, insbesondere *Amylnitrit*^a und *Isobutyl-nitrit*, werden seit Jahren als blutdrucksenkende bzw. herzanregende Mittel (Cardiaka) gegen Angina Pectoris, als sexuelle Stimulantien und als Riechstoffe in Lüftungsanlagen eingesetzt. In den letzten Jahren ist die carcinogene bzw. mutagene Wirkung von Salpetrigsäure-alkylestern nicht nur durch Umsetzung zu N-Nitroso-aminen, sondern auch durch die Beschleunigung des Kaposi-Sarkoms bei AIDS-Patienten aufgezeigt worden¹⁻³. An dieser Stelle soll daher dringend davor gewarnt werden, Salpetrigsäure-alkylester ohne ärztliche Kontrolle einzunehmen. Das Einatmen größerer Mengen bewirkt Methämoglobin-Bildung und führt zum Tod. In Gegenwart von Salzsäure entsteht das stark toxische Nitrosylchlorid.

Spektroskopie

Die spektroskopischen Eigenschaften von Salpetersäure-alkylestern sind ausführlich in der Literatur beschrieben⁴. Die IR- und NMR verschiedener Organo-Stickstoff-Verbindungen werden im Vergleich in einer neueren Arbeit zusammengestellt⁵.

A. Herstellung

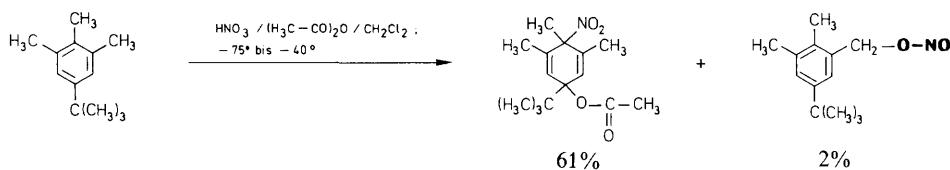
a) Salpetrigsäure-ester



1. durch direkte Einführung der Nitrosooxy-Funktion

1.1 unter Ersatz eines H-Atoms

Für diese wenig gebräuchliche Methode, die im allgemeinen zur Herstellung von Nitro-Verbindungen eingesetzt wird, gibt es nur wenige Beispiele. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung von 5-tert.-Butyl-1,2,3-trimethyl-benzol mit Salpetersäure in einer Mischung aus Acetanhydrid und Dichlormethan bei -75° bis -40° neben 61% 6-Acetoxy-6-tert.-butyl-3-nitro-2,3,4-trimethyl-1,4-cyclohexadien, 2% 5-tert.-Butyl-2,3-dimethyl-1-(nitrosooxy-methyl)-benzol⁶:



1.2. unter Ersatz eines Halogen-Atoms

Die Umsetzung von Halogen-alkanen mit Natriumnitrit in Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxid (s.a. Bd. VI/2, S. 338) führt im allgemeinen zu einem Produktgemisch aus Nitro-alkanen und Salpetrigsäure-alkylestern, das sich in einigen Fällen durch Rektifikation trennen lässt⁷.

^a als Mittel gegen Blausäure-Vergiftungen s. Bd. I/2, S. 914f.

¹ G. R. Newell, M. R. Spitz u. M. B. Wilson, NIDA Res. Monogr. 83, 1 (1988); C. A. 109, 141908 (1988).

² R. P. Maickel, NIDA Res. Monogr. 83, 15 (1988); C. A. 109, 141909 (1988).

³ S. S. Mirvish, M. D. Ramn u. D. M. Babcock, NIDA Res. Monogr. **83**, 39 (1988); C. A. **109**, 144028 (1988).

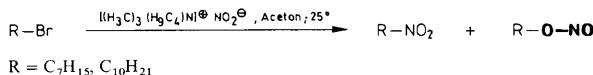
⁴P. A. S. Smith in *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, Vol. II, S. 455, Benjamin, New York 1966.

⁵ R. A. Nyquist, Appl. Spectros., **42**, 624 (1988).

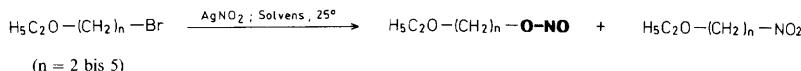
⁶ A. Fischer II, K.C. Teo, Can. J. Chem., **56**, 1758 (1978).

⁷ N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto u. G. E. Graham, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1497 (1956).

So erhält man z. B. aus 1-Brom-octan bzw. 4-Jod-heptan mit Natriumnitrit in Dimethylformamid *1-Nitrosooxy-octan* bzw. *4-Nitrosooxy-heptan* als Nebenprodukte zu 29 bzw. 25%¹. Bei der Umsetzung von Halogen-alkanen mit Tetraalkylammoniumnitriten erhält man ebenfalls Gemische aus Nitro-alkanen und Salpetrigsäure-alkylestern, deren Zusammensetzung durch die Wahl des Tetraalkylammonium-Ions, des Lösungsmittels und der Temperatur gezielt beeinflußt werden kann. Auf diese Weise erhält man z. B. aus 1-Brom-heptan bzw. 1-Brom-decan mit Butyl-trimethyl-ammonium-nitrit in Aceton bei 25° neben *1-Nitro-heptan* (52%) bzw. *1-Nitro-decan* (55%) 22% *1-Nitrosooxy-heptan* [Sdp.: 40°/10 Torr (1,3 kPa)] bzw. 27% *1-Nitrosooxy-decan* [Sdp.: 73–74°/1,2 Torr (160 Pa)]²:



Die Umsetzung von 1-Brom- ω -ethoxy-alkanen mit Silbernitrit führt in Tetrahydrofuran, Diethylether oder 1,2-Dichlor-ethan bei 25° ebenfalls zu einem Isomerengemisch aus ω -Ethoxy-1-nitro- und ω -Ethoxy-1-nitrosooxy-alkanen mit einer Gesamtausbeute von 2 bis 87%. Das Verhältnis von Nitro-Verbindung zu Salpetrigsäure-ester wird kinetisch kontrolliert, so daß längere Reaktionszeiten keine wesentlichen Veränderungen der Produktverhältnisse bewirken³:



4-Ethoxy-1-nitrosooxy-butan und 4-Ethoxy-1-nitro-butan³: Eine Suspension von 1,52 g (10 mmol) Silbernitrit und 1,82 g (10 mmol) 4-Brom-1-ethoxy-butan wird in 10 ml Diethylether, 1,2-Dichlor-ethan bzw. Tetrahydrofuran bei 15–20° 24 h, 8 h bzw. 72 h im Dunkeln gerührt. Anschließend wird das ausgefallene Silberbromid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. destilliert; Produktgemisch-Ausbeute:
nach 8 h: 1,22 g (83%) (Nitro/Nitrosooxy: 69/31; GLC)
nach 24 h: 1,28 g (87%) (Nitro/Nitrosooxy: 67/33; GLC)
nach 72 h: 0,79 g (54%) (Nitro/Nitrosooxy: 54/46; GLC)
4-Ethoxy-1-nitrosooxy-butan; Sdp.: 50–51°/22 Torr (2,9 kPa)

Analog (15–20°/168 h) erhält man aus:

Edukt n	Produktgemisch	[%]	Nitro-/Nitrosooxy-Verbindung	Sdp. ^a	
				[°C]	[Torr (kPa)]
2	<i>2-Ethoxy-1-nitro-ethan</i> + <i>2-Ethoxy-1-nitrosooxy-</i> ...	{ 2	84/16	45–46	50 (6,65)
3	<i>3-Ethoxy-1-nitro-propan</i> + <i>3-Ethoxy-1-nitrosooxy-</i> ...	{ 14	84/16	51–53	50 (6,65)
5	<i>5-Ethoxy-1-nitro-pentan</i> + <i>5-Ethoxy-1-nitrosooxy-</i> ...	{ 8	83/17	67–68	14 (1,86)

^a der Nitrosooxy-Verbindung

¹ N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto u. G. E. Graham, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1497 (1956).

² R. Munz u. G. Simchen, Justus Liebigs Ann. Chem. **1979**, 628.

³ N. Watanabe, S. Uemura u. M. Okana, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 1975 (1979).