

Organische Stickstoff-Verbindungen I

Teilband 1

Organische Hydroxylamine	1
Nitroxyl-Radikale, Nitroxide	395
Aminoxide	404
Organische Hydrazine	421

Teilband 2

N-Halogen-, N,N-Dihalogen-amine	856
C-Nitroso-Verbindungen	950
Organische Ammonium-Verbindungen	997
Organische Hydrazinium-Verbindungen	1035
Organische Diazonium-Verbindungen	1052
N-Nitroso-amine	1137
N-Nitro-amine	1147
Organo-triazene	1182
Organo-tetrazene und höhere Homologe	1227
C-Azido-Verbindungen	1243
Bibliographie	1291
Autorenregister	1296
Sachregister	1384

Organische Stickstoff-Verbindungen I

Inhalt

Teilband 1

Organische Hydroxylamin-Verbindungen	1
a) N-Organo-hydroxylamine	1
(bearbeitet von H.-J. Wroblowsky)	
A. Herstellung	4
1. durch Aufbau einer C–NH-Einfachbindung	4
1.1. unter Neuknüpfung der C–NH-Einfachbindung	4
1.1.1. aus Hydroxylamin durch Alkylierung, Arylierung bzw. Hetarylierung	4
1.1.1.1. unter Substitution einer funktionellen Gruppe am C-Atom	4
1.1.1.1.1. in Organo-Halogen-Verbindungen	4
1.1.1.1.2. in Organo-Sauerstoff-Verbindungen	12
1.1.1.1.2.1. in Hydroxy- bzw. Organooxy-Verbindungen	12
1.1.1.1.2.2. in Sulfonyloxy-Verbindungen	14
1.1.1.1.3. in Organothio-Verbindungen	14
1.1.1.2. unter Addition an C,C- bzw. C,X-Mehrfachbindungen	15
1.1.1.2.1. an C,C-Doppelbindungen	15
1.1.1.2.2. an C,N-Doppelbindungen	18
1.1.1.2.3. an C,N-Dreifachbindungen	20
1.1.2. aus O-Benzyl-N-(4-methyl-benzolsulfonyl)-hydroxylamin durch Alkylierung	21
1.2. unter Neuknüpfung bei gleichzeitiger Spaltung einer C–NH-Bindung (Umsetzung von N-Benzyl-hydroxylaminen mit Perfluor-arenen bzw. -hetarenen)	22
1.3. unter Reduktion der C,N-Doppelbindung	23
1.3.1. in Oximen	23
1.3.1.1. unter Addition von Wasserstoff	23
1.3.1.1.1. mit Natrium-borant bzw. -cyano-borant	23
1.3.1.1.2. mit Lithium-cyanoborant	33
1.3.1.1.3. mit Diboran	34
1.3.1.1.4. mit Trimethylamin-Boran	37
1.3.1.1.5. mit Pyridin-Boran	37
1.3.1.1.6. mit anderen Hydrierungsmitteln	41
1.3.1.2. durch Addition von Organo-H-Verbindungen	42
1.3.1.2.1. von Organo-metall-Verbindungen	42
1.3.1.2.2. von 2-Alkenboronsäure-diestern	42
1.3.2. in Nitronen	46
1.4. durch Reduktion von C-Nitro- bzw. C-Nitroso-Verbindungen	47
1.4.1. von C-Nitro-Verbindungen	47
1.4.1.1. durch katalytische Hydrierung	47
1.4.1.1.1. von Nitro-alkanen	47
1.4.1.1.2. von Nitro-arenen bzw. -hetarenen	49

1.4.1.2. mit Boran/Natriumboranat	54
1.4.1.3. durch katalytische Transfer-Hydrierung	56
1.4.1.3.1. mit Hydrazin als Wasserstoff-Donator	57
1.4.1.3.2. mit Hypophosphorigsäure bzw. Hypophosphiten als Wasserstoff-Donator	62
1.4.1.4. mit anderen chemischen Reduktionsmitteln	64
1.4.1.4.1. mit Natriumamalgam	64
1.4.1.4.2. mit Zinkstaub	64
1.4.1.4.3. mit Zinn(II)-chlorid	69
1.4.1.4.4. mit Titan(III)-chlorid	70
1.4.1.4.5. mit Ammoniumsulfid	71
1.4.1.5. durch elektrochemische Hydrierung	79
1.4.1.5.1. von Nitro-alkanen	79
1.4.1.5.2. von Nitro-arenen	81
1.4.1.6. durch Photolyse sterisch gehinderter Nitrobenzole	83
1.4.2. von C-Nitroso-Verbindungen mit Kaliumhydrogensulfit	83
2. durch Aufbau einer N—O-Bindung durch Oxidation von Aminen	84
3. durch Spaltung der C—O-Bindung in C,O-Diorgano-hydroxylaminen	84
3.1. in O-Benzyl-N-organo-hydroxylaminen	84
3.2. in Oxaziridinen durch Hydrolyse	86
4. durch Spaltung der C,N-Doppelbindung in Nitronen	91
5. durch Spaltung der N,N-Bindung	95
5.1. in N-Nitroso-N-organo-hydroxylaminen	95
5.2. in (Z)-1-Organo-2-phthalimido-diazen-1-oxiden	95
b) N,N-Organo-hydroxylamine	96
(bearbeitet von H.-J. Wroblowsky)	
A. Herstellung	96
1. durch Aufbau der C,N-Einfachbindung	96
1.1. unter Neuknüpfung der C,N-Einfachbindung	96
1.1.1. von zwei C,N-Einfachbindungen	96
1.1.1.1. aus Hydroxylamin	96
1.1.1.1.1. mit Alkylhalogeniden	96
1.1.1.1.2. mit 1,4-Oxathian-4,4-dioxid	97
1.1.1.1.3. mit Formaldehyd (bzw. Ketonen usw.) und CH-aciden-Verbindungen bzw. mit Nitronen	98
1.1.1.1.4. mit Alkenen	98
1.1.1.2. aus Amylnitrit mit Cyclooctatetraen-Dianion	102
1.1.2. von einer C,N-Einfachbindung	102
1.1.2.1. aus N-Organo-hydroxylaminen	102
1.1.2.1.1. mit Halogen-alkanen	102
1.1.2.1.2. mit aktivierten Halogen-arenen und -hetarenen	107
1.1.2.1.3. mit aktivierten Organo-hydroxy-Verbindungen bzw. deren Allylestern	110
1.1.2.1.4. mit Sulfonsäure-estern	115
1.1.2.1.5. mit Oxiranen	116
1.1.2.1.6. mit Mercapto-hetarenen bzw. Aziridinen	117
1.1.2.1.7. mit Acetalen	118
1.1.2.1.8. mit Aldehyden (Formaldehyd) bzw. Ketonen (Hydroxyamino-methylierung)	118
1.1.2.1.9. mit Nitronen	124
1.1.2.1.10. mit Orthoameisensäure-triestern	125
1.1.2.1.11. mit Alkenen	125
1.1.2.1.11.1. durch intramolekulare Addition	125
1.1.2.1.11.2. durch intermolekulare Addition	126
1.1.2.2. aus Oximen	132

1.1.2.2.1. durch N-Alkylierung	132
1.1.2.2.1.1. normale	132
1.1.2.2.1.2. reduktive	133
1.1.2.2.2. durch N-Arylierung	135
1.1.2.3. aus Organo-nitroso-Verbindungen	137
1.1.2.3.1. mit metallorganischen Verbindungen	137
1.1.2.3.2. mit Alkenen	141
1.1.2.4. aus Organo-nitro-Verbindungen mit metallorganischen Verbindungen	156
1.2. unter Reduktion der C,N-Doppelbindung	159
1.2.1. in Nitronen	159
1.2.1.1. durch Hydrierung	159
1.2.1.1.1. mit komplexen Metallhydriden	159
1.2.1.1.2. mit Metallhydriden	164
1.2.1.2. mit Hetero-funktionellen Verbindungen	165
1.2.1.3. mit C-Alkylierungsmitteln	168
1.2.1.3.1. mit Organo-metall-Verbindungen	168
1.2.1.3.2. mit Kaliumcyanid	173
1.2.1.3.3. mit Alkenen	176
1.2.2. in N-Hetaren-N-oxiden	177
2. unter Aufbau der N,O-Bindung	178
2.1. durch Oxidation sekundärer Amine	178
2.2. durch oxidative C,N-Spaltung in Acyl-diorgano-aminen	186
3. durch Reduktion von Diorgano-aminoxid-Radikalen	186
4. durch Reduktion von N-Hydroxy-lactamen bzw. -dicarbonsäure-imiden	187
5. unter Spaltung einer C,O-Bindung	188
5.1. aus N,N,O-Triorgano-hydroxylaminen durch oxidative C,O-Spaltung	188
5.2. aus N,N-Diorgano-O-(1-hetero-alkyl)-hydroxylaminen durch Hydrolyse	190
5.3. aus O-Acyl-N,N-diorgano-hydroxylaminen durch Hydrolyse	191
6. aus N-[(2-Acyl-hydrazino)-thiocarbonyl]-N-organo-hydroxyl-aminen durch Heteroaromatisierung	191
7. unter Spaltung einer C,N-Bindung in Triorganoamin-oxiden (Umlagerung)	193
B. Umwandlung von N-Organo- und N,N-Diorgano-hydroxylaminen	198
1. unter Erhalt der Hydroxylamin-Funktion	198
1.1. N-Formylierung mit Ameisensäure	198
1.2. Acylierungen	199
1.2.1. Monoacylierung	199
1.2.1.1. N-Acylierung	199
1.2.1.1.1. zu offenkettigen Verbindungen	199
1.2.1.1.1.1. mit Carbonsäure-chloriden	199
1.2.1.1.1.2. mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäure-estern	201
1.2.1.1.1.3. mit Carbonsäure-anhydriden bzw. Carbonsäure- Sulfonsäure-Anhydriden	201
1.2.1.1.1.4. mit 5-Acyl-2,3-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan (Meldrumsäure)	202
1.2.1.1.1.5. mit Diketen	202
1.2.1.1.2. zu O,N-Heterocyclen	202
1.2.1.2. O,N-Diacylierung zu Heterocyclen	205
1.2.2. N-Thioacylierung mit Thiocarbonsäure-O-estern bzw. Dithiocarbonsäure-estern	206
1.2.3. 1-Imino-alkylierung	207
1.2.3.1. N-(1-Imino-alkylierung)	207
1.2.3.2. N,O-Bis-[1-imino-alkylierung] zu O,N-Heterocyclen mit Carbodiimiden	207
1.2.4. N-(1-Hydroximino-alkylierung) mit Nitriloxiden	207
1.3. Heterocarbonylierung	208
1.3.1. N-Aminocarbonylierung	208

1.3.1.1. mit Carbamidsäure-chloriden	208
1.3.1.2. mit Isocyanaten	208
1.3.2. N-(Alkylthio-imino-methylierung) mit Thiocyanaten	208
1.3.3. N-(Hydroxyamino-carbonylierung) mit Phosgen	209
1.3.4. N-(Alkoxy-imino-methylierung) mit Cyanaten	209
1.3.5. N-Carbamidierung	209
1.4. Sulfinylierung bzw. Sulfonylierung	210
1.5. Silylierung	210
2. unter Verlust der Hydroxylamin-Funktion	211
2.1. Substitution der Hydroxy-Funktion durch eine Sulfonyl-Gruppe	211
2.2. Dehydratisierung zu Iminen	211
2.3. Oxidation zu Nitroso-Verbindungen bzw. N-Oxiden	211
2.4. Reduktion zu Aminen	212
C. N-Organo-hydroxylamine als Reagenz.	213
1. Synthese von Carbonsäure-amiden aus Nitrilen	213
2. Oxidation von Bromacetyl-arenen zu Aryl-glyoxalen	214
c) O-Organo-hydroxylamine	214
(bearbeitet von R. Andree u. J. F. Kluth)	
α) O-Alkyl-hydroxylamine	214
A. Herstellung	214
1. unter Aufbau der O – C-Bindung	214
1.1. aus N-geschützten Hydroxylaminen bei anschließender Abspaltung der Schutzgruppe	214
1.1.1. aus Aceton-oxim	214
1.1.2. aus N-Acyl-hydroxylaminen	216
1.1.2.1. aus N-Benzoyl-hydroxylaminen	216
1.1.2.2. aus N,N-Diacyl-hydroxylaminen	218
1.1.2.2.1. aus N-Hydroxy-phthalimiden	218
1.1.2.2.2. aus anderen N,N-Diacyl-hydroxylaminen	240
1.1.2.3. aus N-Alkoxycarbonyl-hydroxylaminen (N-Hydroxy-carbimidsäure-estern)	243
1.1.3. aus N-(1-Alkoxy-alkyliden)-hydroxylaminen	248
1.1.4. aus N,N-Disulfo-hydroxylamin	249
2. unter Aufbau der N – O-Bindung aus Chloramin mit Alkoholen	250
β) O-Aryl-hydroxylamine	251
A. Herstellung	252
1. unter Aufbau der O,C-Bindung	252
1.1. aus N-Aryl-hydroxylaminen	252
1.1.1. unter Substitution	252
1.1.1.1. aus N-Hydroxy-phthalimid	252
1.1.1.2. aus N-Alkoxycarbonyl-hydroxylaminen (N-Hydroxy-carbamidsäure-estern)	254
1.1.2. unter Aufbau der O,C-Bindung	255
1.1.3. unter Umlagerung aus N-Hydroxy-carbamidsäure- (nitro-arylester)	256
1.2. aus Essigsäure-ethylester-hydroximid	257
2. unter Spaltung und Neuknüpfung der N,O-Bindung in O-geschützten Hydroxylaminen mit Phenolaten	258
2.1. aus O-Sulfo-hydroxylamin	258
2.2. aus O-Arensulfonyl-hydroxylaminen	258
2.3. aus O-(Nitro-aryl)-hydroxylaminen	259
γ) O-Hetaryl-hydroxylamine	265
A. Herstellung	265
1. aus N-Hydroxy-phthalimid mit Halogen-hetarenen	265
2. aus N-tert.-Butyloxycarbonyl-hydroxylamin	266
3. aus Essigsäure-ethylester-hydroximid	267

4. aus 4-Oxo-1,4-dihydro-pyridinen mit Chloramin.....	267
B. Umwandlungen.....	268
1. zu Oximen.....	268
2. zu N-Sulfonyl-hydroxylaminen.....	270
3. Oxidation.....	270
d) O,N-Diorgano- bzw. O,N,N-Triorgano-hydroxylamine.....	271
(bearbeitet von R. Andree u. J. F. Kluth)	
α) O,N-Diorgano-hydroxylamine.....	271
A. Herstellung.....	271
α ₁) O,N-Dialkyl- bzw. O,N-Alkyl/Aryl-hydroxylamine.....	271
1. unter Aufbau einer O,C- bzw. N,C-Bindung.....	271
1.1. aus Hydroxylamin durch O- und N-Alkylierung.....	271
1.2. aus N-Alkyl-hydroxylaminen durch O-Alkylierung.....	272
1.3. aus O-Alkyl-hydroxylaminen durch N-Alkylierung.....	272
1.4. aus O-Alkyl-oximen durch Reduktion.....	275
1.4.1. unter Addition von Wasserstoff.....	275
1.4.1.1. durch katalytische Hydrierung.....	275
1.4.1.2. mit Pyridin-Boran.....	276
1.4.1.3. mit Natrium-cyanoborant.....	277
1.4.1.4. mit Dimethyl-phenyl-silan.....	280
1.4.2. unter Addition von Organo-metall-Verbindungen.....	280
2. unter Spaltung der N,C-Bindung.....	282
2.1. in N-Acyl-O,N-dialkyl-hydroxylaminen.....	282
2.1.1. in N-Acyl-O,N-dialkyl-hydroxylaminen.....	282
2.1.2. in N-Aminocarbonyl-O,N-dialkyl-hydroxylaminen (Umamidierung von N-Alkoxy-harnstoffen).....	288
2.2. in N-Alkyliden-O,N-dialkyl-hydroxylammonium-Salzen.....	289
3. unter Aufbau der N,O-Bindung.....	290
α ₂) O-Alkyl-N-hetaryl-hydroxylamine.....	291
B. Umwandlungen.....	292
1. Eliminierung von Fluorwasserstoff aus O-Alkyl-N-trifluor- methyl-hydroxylaminen.....	292
2. Reaktion mit Organo-lithium-Verbindungen.....	292
3. Reaktion mit Thiocarbonsäure-O-estern bzw. Thiocarbonsäure- Dithiocarbonsäure-S-Anhydriden.....	294
4. Reaktionen mit Nitroso-Verbindungen.....	295
β) O,N,N-Triorgano-hydroxylamine.....	296
A. Herstellung.....	296
1. unter O,C- bzw. N,C-Bindungsknüpfung.....	296
1.1. aus N,N- bzw. O,N-Diorgano-hydroxylaminen.....	296
1.2. aus Diorganoaminoxyl-Radikalen.....	299
2. unter gleichzeitiger N,C- und O,C-Bindungsknüpfung.....	301
2.1. aus Nitro-benzol durch elektrochemische Reduktion in Anwesenheit von Alkylierungsmitteln.....	301
2.2. aus Nitroso-Verbindungen.....	302
2.3. aus Nitronen.....	303
3. unter N—O-Umlagerung von Triorganoaminoxiden (Meisenheimer-Umlagerung).....	304
4. unter N,C-Spaltung aus 2,2-Diorgano-1,2-oxazolidinium-Salzen.....	308
e) cyclische Hydroxylamine (1-Oxa-2-aza-cyclane).....	310
(bearbeitet von R. Andree u. J. F. Kluth)	
A. Herstellung.....	310
1. unter Aufbau der C,O-Bindung.....	310
1.1. aus N,N-Dialkyl-hydroxylaminen durch intramolekulare O-Alkylierung.....	310

1.2. aus cyclischen tert. Amin-N-oxiden durch Umlagerung	311
1.2.1. aus Pyrrol-1- bzw. Imidazol-1-oxiden	311
1.2.2. aus Piperidin-1- bzw. 1,2,5,6-Tetrahydro-pyridin-1-oxiden	312
2. unter Aufbau einer C,N-Einfachbindung	314
2.1. unter Neuknüpfung einer C,N-Bindung	314
2.1.1. aus N-Alkyl-O- bzw. -N-(2-Amino-alkyl)-hydroxylaminen mit Aldehyden	314
2.1.2. aus cyclischen Oximen (4,5-Dihydro-1,2-oxazolen) mit Arenen bzw. Hetarenen	315
2.2. unter Überführung der C,N-Doppel- in eine C,N-Einfachbindung	315
2.2.1. aus 3-Aryl-4,5-dihydro-1,2-oxazolen mit Methyl-arenen	315
2.2.2. aus 4,5-Dihydro-1,2-oxazolium-Salzen durch Reduktion	316
2.2.3. aus 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazinium-Salzen	318
2.2.3.1. durch Hydrierung mit Natrium-cyanoborarat	318
2.2.3.2. mit Organo-metall-Verbindungen	318
3. unter gleichzeitigem Aufbau einer C,O- und einer C,N-Bindung	318
3.1. unter Neuknüpfung einer C,O- und einer C,N-Bindung	318
3.1.1. aus Hydroxylaminen mit 1,3-Dibrom-alkanen bzw. 3-Oxo-1,4-dienen ..	318
3.1.2. aus Nitroso-Verbindungen mit Dienen (Diels-Alder-Reaktion)	319
3.1.3. aus 1-Chlor-1-nitroso-alkanen	322
3.2. unter Neuknüpfung der C,O-Bindung bei gleichzeitiger Über- führung der C,N-Doppel- in eine C,N-Einfachbindung	326
3.2.1. aus Nitronen mit C,C-Doppelbindungs-Systemen durch [3 + 2]-Cycloaddition	326
3.2.1.1. aus stabilen Nitronen	326
3.2.1.1.1. durch intramolekulare Cycloaddition	326
3.2.1.1.2. durch intermolekulare Cycloaddition mit Alkenen	327
3.2.1.1.2.1. allgemeine präparative Durchführung	329
3.2.1.1.2.2. Regioselektivität	352
3.2.1.1.2.2.1. mit optisch aktiven Nitronen	355
3.2.1.1.2.2.2. mit optisch aktiven Alkenen	356
3.2.1.2. aus in situ erzeugten Nitronen	362
3.2.1.2.1. durch intramolekulare Cycloaddition	362
3.2.1.2.1.1. aus Hydroxylamin bzw. N-Organo-hydroxylaminen	363
3.2.1.2.1.1.1. mit Alken-alen	363
3.2.1.2.1.1.2. mit Alken-onen	370
3.2.1.2.1.1.3. mit 1-(2-Alkenyloxy-aryl)-alkinen	371
3.2.1.2.1.1.4. mit in situ erzeugten Alkensäure-estern	377
3.2.1.2.1.2. aus N-(Alkenyl)-hydroxylaminen mit Aldehyden	379
3.2.1.2.1.3. aus 3-(2-Alkenyl-aryl)-oxaziridinen	380
3.2.1.2.1.4. aus 4-Nitro-6-alken-al-acetalen	380
3.2.1.2.1.5. aus Alken-al-(O-methyl-oximen)	381
3.2.1.2.2. durch intermolekulare Cycloaddition von in situ erzeugten Nitronen	381
3.2.1.2.2.1. aus sek. Aminen und Olefinen in Gegenwart eines Oxidationsmittels	381
3.2.1.2.2.2. aus N-Alkyl-hydroxylaminen	382
3.2.1.2.2.2.1. mit Aldehyden	382
3.2.1.2.2.2.1.1. und Olefinen	382
3.2.1.2.2.2.1.2. und N-(1-Alkenyl)-hydroxylaminen (Dimerisierung von Nitronen)	383
3.2.1.2.2.2.2. mit Ketonen und Olefinen	384
3.2.1.2.2.3. aus N-(Organooxy-alkyl)-hydroxylaminen mit Aldehyden bzw. Ketonen und Olefinen	387
3.2.1.2.2.4. aus N,N-Dialkyl-hydroxylaminen mit Alkenen unter Platin-Katalyse	388

3.2.1.2.2.5. aus 2-Alkyl-3-aryl-oxaziridinen mit Alkenen	390
3.2.1.2.2.6. aus Oximen mit Aldehyden und Alkenen	391
3.2.2. aus Alken-al-(O-alkyl-oximen)	394
4. aus cyclischen Hydroxylaminen (1-Oxa-2-aza-cycloalkanen bzw. -cycloalkenen) ...	394
4.1. aus 2-Acyl-tetrahydro-1,2-oxazinen durch Reduktion der Acyl-Funktion	394
4.2. aus 2,5-Dihydro-1,2-oxazolen mit Nitriloxiden durch [2 + 3]-Cycloaddition ..	394
Nitroxyl-Radikale, Nitroxide	395
(bearbeitet von K. Doser)	
A. Herstellung	397
1. aus sekundären Aminen durch Oxidation	397
1.1. mit Wasserstoffperoxid	397
1.2. mit 3-Chlor-perbenzoesäure	398
1.3. mit anderen Oxidationsmitteln	399
2. aus tert. Aminen	399
3. aus Hydroxylaminen	400
4. durch spezielle Methoden	403
Aminoxide	404
(bearbeitet von K. Doser u. R. Hemmer)	
A. Herstellung	406
1. aus tert. Aminen durch Oxidation	407
1.1. mit Sauerstoff	407
1.2. mit Wasserstoffperoxid	408
1.3. mit Organo-hydroperoxiden unter Metall-Katalyse	412
1.4. mit Percarbonsäuren	416
1.4.1. mit Peressigsäure	416
1.4.2. mit 3-Chlor-perbenzoesäure	417
1.4.3. mit anderen Percarbonsäuren	418
2. aus (bzw. über) O,N,N-trisubstituierten Hydroxylaminen	419
Organische Hydrazin-Verbindungen	
Allgemeines	421
(bearbeitet von U. Jensen-Korte)	
a) Alkyl-hydrazine	425
α) Monoalkyl-hydrazine	425
(bearbeitet von U. Jensen-Korte)	425
A. Herstellung	425
1. durch Aufbau der Alkyl-Hydrazin-Bindung	425
1.1. unter Neuknüpfung der C _{Alkyl} -N-Bindung	425
1.1.1. aus Hydrazin durch Alkylierung	425
1.1.1.1. mit Alkylhalogeniden	425
1.1.1.2. mit Alkoholen	431
1.1.1.3. mit cyclischen Carbonsäure-estern (Lactonen)	434
1.1.1.4. mit Sulfonsäure-estern	434
1.1.1.4.1. offenkettige	434
1.1.1.4.2. cyclische (Sultone)	435
1.1.1.5. mit Schwefelsäure-dialkylestern	436
1.1.1.6. mit Oxiranen	436
1.1.1.7. mit Sulfonen	438
1.1.1.8. mit Alkylaminen	438
1.1.1.8.1. offenkettigen	438
1.1.1.8.2. cyclische (Aziridinen)	441
1.1.1.9. mit Diazotaten	441
1.1.1.10. mit aktivierten Alkenen	441

1.1.2. aus Phosphinsäure-hydraziden durch Alkylierung und anschließende Hydrolyse.....	442
1.1.3. aus Aldazinen durch Alkylierung und anschließende Hydrolyse	443
1.1.4. aus Diethoxycarbonyl-diazen durch Alkylierung mit Alkenen bei anschließender Decarboxylierung	444
1.2. unter Reduktion der C,N-Doppelbindung in N-unsubstituierten bzw. N-acylierten Hydrazonen	445
1.2.1. durch katalytische Reduktion	445
1.2.2. durch Reduktion mit komplexen Metallhydriden	452
2. durch Spaltung von C,N-Bindungen in höhersubstituierten Alkyl-hydrazinen	457
2.1. aus 1-Amino-aziridinen	457
2.2. aus 1-Organo-diaziridinen	458
2.3. aus 3-Oxo-pyrazolidinen	459
3. durch Spaltung der N,O-Bindung in Sydnonen	460
4. durch Reduktion von N-Nitroso-Verbindungen	461
4.1. von N-Nitroso-alkylaminen	461
4.1.1. mit Metallen (naszierender Wasserstoff)	462
4.1.2. durch katalytische Reduktion	462
4.1.3. durch elektrochemische Reduktion	463
4.2. von N-Alkyl-N-nitroso-hydroxylaminen durch elektrochemische Reduktion	463
4.3. von Alkoxy-alkyl-diazen-N-oxiden mit Alkalimetallen/Ammoniak	463
5. durch Aufbau der N,N-Bindung	464
5.1. aus Alkylaminen	464
5.1.1. mit Chloramin	464
5.1.2. mit O-Sulfo-hydroxylamin	465
5.2. aus Alkyl-harnstoffen mit Hypochlorit	466
5.3. aus Schwefelsäure-alkylamid-amiden	468
β) 1,1-Dialkyl-hydrazine	469
(bearbeitet von U. Jensen-Korte)	
A. Herstellung	469
1. durch Aufbau der Alkyl-hydrazin-Bindung	469
1.1. unter Neuknüpfung von C _{Alkyl} -N-Bindungen	469
1.1.1. aus Hydrazinen bzw. Alkyl-hydrazinen durch Alkylierung	469
1.1.1.1. mit Alkylhalogeniden	469
1.1.1.2. mit Benzylalkoholen (über in situ hergestellte Benzylhalogenide)	473
1.1.1.3. mit Sulfonsäure-estern bzw. Sultonen	473
1.1.1.4. mit Oxirane	474
1.1.1.5. mit Methyl-thiiran	476
1.1.1.6. mit Alkylaminen	476
1.1.1.7. mit Aziridinen	477
1.1.1.8. mit aktivierten Alkenen	477
1.1.2. aus 1-Acyl-hydrazinen	479
1.1.2.1. durch Alkylierung mit anschließender Spaltung der N-Acyl-Bindung	479
1.1.2.2. durch reduktive Alkylierung	481
1.2. aus 1-Acyl-1-alkyl-hydrazinen durch Reduktion der Acyl-Funktion	482
2. durch Spaltung der N-Acyl-Bindung in 3-Oxo-pyrazolidinen	484
3. durch Reduktion von Dialkyl-nitrosaminen	484
3.1. durch katalytische Reduktion	485
3.2. mit Lithiumalanat	485
3.3. mit anderen chemischen Reduktionsmitteln	491
3.3.1. mit Metallen	491
3.3.2. mit Metall-Salzen	492
3.3.3. mit Natriumhydrogensulfit	497
3.4. durch elektrochemische Reduktion	497

4. durch Aufbau der N,N-Bindung	499
4.1. aus Dialkyl-aminen	499
4.1.1. mit Chloramin (bzw. aus Dialkyl-chloramin und Kaliumamid)	499
4.1.2. mit O-Sulfo-hydroxylamin	500
4.1.3. mit Oxaziridinen	500
4.2. aus 1,1-Dialkyl-harnstoffen mit Hypochlorit	501
4.3. aus 1,1-Dialkyl-sulfamiden mit Hypochlorit	503
γ) 1,2-Dialkyl-hydrazine	503
(bearbeitet von U. Jensen-Korte)	
A. Herstellung	504
1. durch Aufbau der Alkyl-Hydrazin-Bindung	504
1.1. unter Neuknüpfung von C _{Alkyl} -N-Bindungen	504
1.1.1. aus Hydrazin, Alkyl- bzw. 1,2-Diacyl-hydrazinen durch Alkylierung.	504
1.1.1.1. mit Alkylhalogeniden	504
1.1.1.2. mit 2-Hydroxy-carbonsäure-nitrilen	506
1.1.1.3. mit Sulfonsäure-alkylestern	509
1.1.1.4. mit Oxiranen	510
1.1.1.5. mit aktivierten Alkenen	510
1.1.2. aus Phosphinyl-hydrazinen durch Alkylierung mit Alkyl-halogeniden	511
1.1.3. aus Azo-Verbindungen mit 1,3-Dienen unter Cycloaddition	513
1.2. unter Reduktion der C,N-Doppelbindung in Hydrazonen,	
Acyl-hydrazonen bzw. Azinen	514
1.2.1. durch katalytische Reduktion	516
1.2.2. mit komplexen Hydriden	516
1.3. aus 2-Acyl-1-alkyl- bzw. 1,2-Diacyl-hydrazinen	522
2. unter Reduktion der N,N-Doppelbindung in Dialkyl-diazenen	523
3. unter Spaltung der N-Acyl-Bindung in Acyl-1,2-dialkyl-hydrazinen	524
4. durch Reduktion von Dialkyl-nitrosaminen bei gleichzeitiger Umlagerung	524
5. unter N,N-Neuknüpfung	525
5.1. aus Alkyl-aminen	525
5.1.1. mit Hypochlorit und Keton über Tetraalkyl-diaziridine	525
5.1.2. mit N-Chlor-alkylaminen bzw. 1,1,1,2-Tetraalkyl-	
hydrazonium-Salzen	525
5.2. aus 1,2-Dialkyl-harnstoffen über 3-Oxo-diaziridine	526
5.3. aus 1,3-Dialkyl-sulfamiden	527
5.4. aus Phosphonsäure-bis-[alkylamiden]	528
5.5. von C-Nitroso- bzw. C-Nitro-Verbindungen	529
δ) Trialkyl-hydrazine	529
(bearbeitet von N. Müller)	
A. Herstellung	529
1. durch Aufbau einer C _{Alkyl} -N-Einfachbindung	529
1.1. durch Einführung von Alkyl-Gruppen	529
1.1.1. aus Hydrazinen durch Alkylierung	529
1.1.1.1. mit Alkylhalogeniden bzw. Alkylsulfaten	529
1.1.1.2. mit aktivierten Alkenen	531
1.1.2. aus Diorgano-diazenen bzw. N-Nitroso-aminen mit	
Organo-metall-Verbindungen	534
1.2. durch Umwandlung einer C,N-Doppelbindung in Hydrazonen	
in eine C,N-Einfachbindung	535
1.2.1. durch Addition von Wasserstoff	535
1.2.1.1. katalytische Hydrierung	535
1.2.1.2. mit komplexen Hydriden	535
1.2.2. durch Addition von Organo-metall-Verbindungen	547
1.3. durch Reduktion der Acyl-Funktion(en) in Acyl-dialkyl-	
bzw. Alkyl-diacyl-hydrazinen	549

2. durch C,N-Spaltung und C,N-Aufbau (Umlagerung von 1,1,1-Tri-alkyl-hydrazinium-Salzen)	549
3. durch N,N-Aufbau	551
ε) Tetraalkyl-hydrazine	551
(bearbeitet von N. Müller)	
A. Herstellung	551
1. durch Aufbau der Alkyl-Hydrazin-Bindung	551
1.1. unter Neuknüpfung der C _{Alkyl} -N-Bindung	551
1.1.1. aus Hydrazin bzw. Alkyl-hydrazinen	551
1.1.1.1. mit Alkylhalogeniden	551
1.1.1.2. mit Chlormethyl-oxiran bzw. -thiiran	554
1.1.1.3. mit aktivierten Alkenen	555
1.1.1.4. mit Formaldehyd bzw. anderen Aldehyden	559
1.1.1.4.1. bei gleichzeitiger intramolekularer Amino- methylierung eines Arens.	559
1.1.1.4.2. bei gleichzeitiger Reduktion (reduktive Alkylierung)	560
1.1.2. aus Hydrazonen mit Carbonyl-Verbindungen (reduktive Alkylierung)	561
1.1.3. aus Azinen durch <i>criss-cross</i> -[3 + 2]-Cycloaddition mit Alkenen, Dienen bzw. Alkinen	561
1.1.4. aus Azo-Verbindungen mit 1,3-Dienen nach Diels-Alder	571
1.1.5. aus Phthalazin mit Carbonsäuren/Boranat (alkylierende Reduktion).	572
1.2. unter Reduzierung einer C,N-Doppelbindung in Trialkyl- hydrazonium-Salzen mit komplexen Hydriden	572
1.3. unter Reduzierung von Acyl-Funktionen in Acyl-trialkyl-, Diacyl-dialkyl-, Alkyl-triacyl- oder Tetraacyl-hydrazinen	574
1.3.1. mit Borwasserstoff	574
1.3.2. mit Lithiumalanat	578
2. aus anderen Tetraalkyl-hydrazinen	588
b) gemischt substituierte Alkyl-aryl-hydrazine (sowie 1,1- und 1,2-Diaryl-hydrazine)	588
(bearbeitet von N. Müller)	
α) 1-Alkyl-1-aryl- bzw. 1,1-Diaryl-hydrazine	588
A. Herstellung	588
1. durch Aufbau einer N-Alkyl- bzw. N-Aryl-Bindung	588
1.1. aus Aryl-hydrazinen mit Alkylierungsmitteln	588
1.2. aus Alkyl- bzw. Aryl-hydrazinen mit Arylierungsmitteln	592
2. durch Aufbau der N,N-Bindung	594
2.1. aus Alkyl-aryl-aminen mit Chloramin	594
2.2. aus 1-Alkyl-1-aryl- bzw. 1,1-Diaryl-harnstoffen durch Hofmann-Umlagerung	595
2.3. aus N,N-Diaryl-carbaminsäure-aziden durch Curtius-Umlagerung	596
3. durch Reduktion von N-Nitroso-aminen	597
3.1. mit Zinkstaub	597
3.2. mit Lithium-alanat	600
4. durch N-Alkyl-Spaltung von 1-Aryl-1,1-dialkyl-hydrazinium-Salzen	600
β) 2-Alkyl-1-aryl- bzw. 1,2-Diaryl-hydrazine	600
1. durch Aufbau einer N-Alkyl- bzw. N-Aryl-Bindung aus Aryl-hydrazinen	600
1.1. mit Alkylierungsmitteln	600
1.2. mit Arylierungsmitteln	602
2. durch Aufbau der N,N-Bindung	603
2.1. aus prim. Aminen mit N-Organo-O-phosphinyl-hydroxylaminen	603
2.2. aus Nitro-arenen durch reduktive N,N-Verknüpfung	604
2.2.1. durch katalytische Hydrierung	604
2.2.2. mit Natrium-Amalgam	605
2.2.3. mit komplexen Hydriden	606
3. durch Reduktion der C,N-Doppelbindung in Hydrazonen	607

3.1. durch katalytische Hydrierung	607
3.2. mit Zink-Staub/Chloroform	607
3.3. mit komplexen Hydriden	612
3.4. mit anderen Reduktionsmitteln	614
4. durch Reduktion von Azo- bzw. Azoxy-Verbindungen	614
4.1. durch Disproportionierung	614
4.2. durch Reduktion	614
4.2.1. mit Zink-Staub	614
4.2.2. mit Natriumhydrogensulfid	615
4.2.3. mit sonstigen Reduktionsmitteln	616
γ) Aryl-dialkyl- bzw. Alkyl-diaryl-hydrazine	617
1. unter Aufbau einer N-Alkyl- bzw. N-Aryl-Bindung	617
1.1. aus Aryl-hydrazinen	617
1.1.1. mit Alkylhalogeniden	617
1.1.2. mit Alkenen	618
1.1.3. mit Aldehyden/Alkenen (reduktive α -Amino-alkylierung)	619
1.2. aus 1,1- bzw. 1,2-Diorgano-hydrazinen	620
1.2.1. mit Alkylhalogeniden bzw. -tosylaten	620
1.2.2. mit Alkenen	623
1.3. aus 2,2-Diaryl-diazenium-Kationen mit Alkenen bzw. Enolen	625
1.4. aus Aldehyd- bzw. Keton-(aryl-hydrazonen) mit Alkenen	626
1.5. aus Azo-Verbindungen	629
1.5.1. mit Organo-metall-Verbindungen	629
1.5.2. mit Alkylhalogeniden durch elektrochemische Reduktion	632
1.5.3. mit Aryl-(diphenyl-hydroxy-methyl)-diazenen (radikalische Alkylierung)	633
1.6. aus Dialkyl-nitrosaminen mit Grignard-Verbindungen	634
2. unter Neuknüpfung der N,N-Bindung aus sek. Aminen mit N-Aryl-O-phosphinyl-hydroxylaminen	634
3. durch Reduktion von Aldehyd-(diorgano-hydrazonen)	635
3.1. ohne C,C-Neuknüpfung	635
3.1.1. mit komplexen Hydriden	635
3.1.2. mit Lithium/Ammoniak bzw. Benzolselenol	636
3.2. unter C,C-Neuknüpfung mit Organo-metall-Verbindungen	637
4. durch Reduktion von Aldehyd-(acyl-aryl-hydrazonen)	639
5. durch Reduktion von Acyl-hydrazinen	639
5.1. von Acyl-diorgano-hydrazinen	639
5.1.1. mit komplexen Hydriden	639
5.1.2. mit Boran/Dimethylsulfan	641
5.2. von 1,1-Diacyl-2-organo-hydrazinen	641
δ) Aryl-trialkyl-, Dialkyl-diaryl- bzw. Alkyl-triaryl-hydrazine	642
1. durch Aufbau einer C,N-Bindung	642
1.1. aus Aryl- bzw. Diaryl-hydrazinen	642
1.1.1. mit Alkyl-halogeniden	642
1.1.2. mit Alkenen	643
1.1.3. mit Formaldehyd/Natriumborant	643
1.2. aus Azo-Verbindungen durch reduktive Alkylierung	643
1.3. aus Azomethiniminen mit Olefinen	644
1.4. aus Sydnonen mit Alkenen	645
2. durch Aufbau einer N,N-Bindung aus Aminen durch oxidative Kupplung	647
3. durch Reduktion von Diaryl-acyl- bzw. Diacyl-diaryl-hydrazinen	648
c) Aryl-hydrazine	648
α) Monoaryl-hydrazine	648
(bearbeitet von N. Müller)	
1. durch Aufbau der N,Aryl-Bindung aus Hydrazin	648
1.1. mit Halogen-arenen	649

1.2. mit Aryl-S-Verbindungen	653
1.3. mit Nitro-arenen	654
2. durch Reduktion von Aryldiazonium-Salzen	656
2.1. mit Zink-Staub	656
2.2. mit Zinn(II)-chlorid	656
2.3. mit Schwefeldioxid	668
2.4. mit Alkalimetallsulfiten	668
2.5. durch elektrochemische Reduktion	672
3. durch N,O-Spaltung; Hydrolyse von Sydnonen (Redox-Reaktion)	673
4. durch N,N-Spaltung von 1H-Benzotriazolen	673
β) 1,1-Diaryl-hydrazine	674
γ) 1,2-Diaryl-hydrazine	674
δ) Triaryl-hydrazine	674
(bearbeitet von N. Müller)	
1. aus 1,1-Diaryl-hydrazinen mit Arylhalogeniden bzw. aktivierten Arenen	674
2. aus Diaryl-diazenen mit Aryl-metall-Verbindungen	676
3. aus Diphenylamin mit N-Aryl-O-phosphinyl-hydroxylaminen	676
4. aus Nitrosylchlorid mit Organo-magnesium-Verbindungen	676
5. aus anderen Triaryl-hydrazinen durch Reaktionen am Aryl-Kern	677
ε) Tetraaryl-hydrazine	677
(bearbeitet von N. Müller)	
ζ) Hetaryl-hydrazine	678
(bearbeitet von O. Schallner)	
1. unter Knüpfung der Hetaren,N-Bindung	678
1.1. unter Ersatz einer Hetero-Funktion in heterofunktionell-	
substituierten Hetarenen	678
1.1.1. unter Ersatz einer Halogen-Funktion	679
1.1.1.1. in 1,3-Thiazolen	679
1.1.1.2. in Pyrazolen	681
1.1.1.3. in Imidazolen	683
1.1.1.4. in 1,2,4- bzw. 1,3,4-Oxadiazolen	686
1.1.1.5. in 1,2,4- bzw. 1,3,4-Thiadiazolen	687
1.1.1.6. in 1,2,4-Triazolen	690
1.1.1.7. in Pyridinen	691
1.1.1.8. in Chinolinen	698
1.1.1.9. in Acridinen	704
1.1.1.10. in Naphthyridinen (Pyridopyridinen)	704
1.1.1.11. in 1H-⟨Pyrazo[3,4-b]pyridinen⟩	708
1.1.1.12. in 1,2-Oxazolo[5,4-b]pyridinen	711
1.1.1.13. in 3H-⟨Imidazo[4,5-b]pyridinen⟩	712
1.1.1.14. in Bipyridylen, Phenanthrolinen bzw. Terpyridinen	714
1.1.1.15. in Pyridazinen	717
1.1.1.16. in Pyrimidinen	721
1.1.1.17. in Chinazolin	735
1.1.1.18. in Thieno[2,3-d]pyrimidinen	736
1.1.1.19. in Pyrido[2,3-d]pyrimidinen	739
1.1.1.20. in 1,3-Thiazolo[5,4-d]pyrimidinen	740
1.1.1.21. in 1H-⟨Pyrazolo[3,4-d]pyrimidinen⟩	741
1.1.1.22. in 9H-Purinen	741
1.1.1.23. in Pyrimidino[4,5-d]pyrimidinen	744
1.1.1.24. in Pteridinen	745
1.1.1.25. in Pyrazinen	745
1.1.1.26. in Chinoxalinen	748
1.1.1.27. in 1,3,5-Triazinen	749
1.2. durch Ersatz einer Hydroxy- bzw. Organooxy-Funktion	756

1.2.1. einer Hydroxy-Funktion	756
1.2.2. einer Alkoxy- bzw. Phenoxy-Funktion	757
1.3. unter Ersatz einer Mercapto- bzw. Organothio-Funktion	764
1.3.1. einer Mercapto-Funktion	764
1.3.2. einer Alkylthio-Funktion	767
1.4. unter Ersatz einer Amino-Funktion	775
2. unter Ersatz der Trichlormethyl-Gruppe durch eine Hydrazin-Funktion	777
3. durch Aufbau des Hetaren-Systems	779
3.1. Aufbau des 1,3-Thiazol-Systems	779
3.1.1. aus Thiosemicarbaziden	779
3.1.1.1. aus Thiosemicarbazid.	779
3.1.1.2. aus 4-Aryl-thiosemicarbaziden.	781
3.1.1.3. aus 1-Acyl-thiosemicarbaziden	782
3.1.2. aus Thiosemicarbazonen	783
3.1.3. aus 1,2-Bis-[amino-thiocarbonyl]-hydrazinen	784
3.2. unter Aufbau des Pyrazol-Systems	784
3.3. unter Aufbau des 1,3,4-Thiadiazol-Systems	785
3.4. unter Aufbau des 1,2,4-Triazol-Systems	785
3.5. unter Aufbau des Phthalazin-Systems	790
3.6. unter Aufbau des Pyrimidin-Systems	791
3.7. zu 1,2-Bis-[2-pyrimidyl]-hydrazinen	792
4. durch Neuknüpfung der N,N-Bindung aus Amino-hetarenen mit Oxaziridinen	793
5. durch Aufbau der Hydrazin-Gruppe durch Reduktion anderer N,N-Systeme	793
5.1. von Azo-Verbindungen	793
5.2. von N-Nitroso-Verbindungen	793
5.3. von N-Nitro-Verbindungen	794
5.4. von Hydrazonen	796
5.4.1. mit Wasserstoff	796
5.4.2. mit Metallhydriden	796
6. aus anderen Hydrazino-hetarenen durch N-Alkylierung	797
B. Umwandlung	799
a) von Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkyl-hydrazinen	799
(bearbeitet von U. Jensen-Korte u. N. Müller)	
1. Alkylierung	799
2. Acylierung	799
2.1. mit Carbonsäure-chloriden	800
2.2. mit Carbonsäuren bzw. deren Estern	800
2.3. mit Carbonsäure-anhydriden	800
2.4. mit Dithiocarbonsäuren bzw. deren Estern sowie Thiocarbonsäure-amiden ...	801
2.5. mit Carbonsäure-chlorid-imiden bzw. -ester-imiden	801
2.6. mit Cyanaten, Isocyanaten, Thiocyanaten und Isothiocyanaten	801
2.7. mit Thiokohlenstoff und Dithiokohlensäure-O,S-diestern	802
2.8. mit Sulfonylchloriden bzw. Thionylchlorid	802
3. Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen	802
4. Silylierungen	804
5. Nitrosierung	805
6. Oxidation	805
6.1. von Monoalkyl-hydrazinen	806
6.2. von 1,1-Dialkyl-hydrazinen	806
6.3. von 1,2-Dialkyl-hydrazinen	807
7. Reduktion	807
8. Synthese von Heterocyclen	807
8.1. von 5-Ringheterocyclen	807
8.1.1. Pyrazole	808
8.1.2. 5-Oxo-4,5-dihydro-pyrazole	808

8.1.3. Amino-pyrazole	809
8.1.4. Dihydro-pyrazole	810
8.1.5. Pyrazolidine	811
8.1.6. 3-Oxo-pyrazolidine	811
8.1.7. 3,5-Dioxo-pyrazolidine	812
8.1.8. 7,8-Diaza-bicyclo[4.3.0]non-6-ene	812
8.1.9. Pyrrole	812
8.1.10. 4,5,6,7-Tetrahydro-indole	813
8.1.11. 1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydro-carbazole	813
8.1.12. 2H-Isoindole	813
8.1.13. 1-Amino-2-oxo-2,3-dihydro-indole	813
8.1.14. 1H-1,2,4-Triazole	814
8.2. 6-Ringheterocyclen	814
8.2.1. Pyridazine	814
8.2.2. 1-Amino-4-oxo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridine	815
8.3. 7-Ringheterocyclen	815
b) von 1-Alkyl-1-aryl- bzw. 1,1-Diaryl-hydrazinen	815
(bearbeitet von N. Müller)	
1. Umsetzung mit Aldehyden bzw. Ketonen	815
2. Umsetzung mit Enol-ethern	816
3. Umsetzung mit Acylierungsmitteln	816
3.1. mit Kohlensäure-Derivaten	816
3.1.1. mit Kohlendioxid, Kohlenoxidsulfid bzw. Schwefelkohlenstoff	816
3.1.2. mit Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten	817
3.1.3. mit Carbodiimiden	818
3.1.4. mit Brom-cyan	818
3.2. mit Carbonsäure-Derivaten	818
3.2.1. mit Orthocarbonsäure-triestern	818
3.2.2. mit Carbonsäuren, Carbonsäure-halogeniden, -anhydriden und -estern	819
3.2.3. mit Dithiocarbonsäure-estern	820
3.2.4. mit Carbonsäure-chlorid-imiden, -ester-imiden bzw. -amidinen	820
4. Oxidation	822
4.1. mit anorganischen Reagenzien	822
4.2. elektrochemisch	824
4.3. mit C-Nitroso-Verbindungen	824
c) von gemischten Triorgano- und Tetraorgano-hydrazinen	825
(bearbeitet von N. Müller)	
α) von gemischten Triorgano-hydrazinen	825
1. Umsetzung mit Alkylierungsmitteln	825
2. Umsetzung mit Acylierungsmitteln	825
2.1. mit Kohlensäure-Derivaten	825
2.2. mit Carbonsäure-Derivaten	825
3. Reduktion und Oxidation	826
β) von gemischten Tetraorgano-hydrazinen	827
d) von Aryl-hydrazinen	828
(bearbeitet von N. Müller)	
1. Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen	828
2. Umsetzung mit Acylierungsmitteln	829
2.1. mit Kohlensäure-Derivaten	829
2.1.1. mit Chlorameisensäure-estern	829
2.1.2. mit Thiophosgen	830
2.1.3. mit Kohlensäure-diester-imiden bzw. Harnstoffen	830
2.1.4. mit Kohlenoxidsulfid bzw. Schwefelkohlenstoff	831
2.1.5. mit Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten	831
2.1.6. mit Thiocyanaten	832
2.1.7. mit Cyanamiden	832

2.2. mit Carbonsäure-Derivaten	833
2.2.1. mit Carbonsäuren, Carbonsäure-anhydriden bzw. -chloriden	833
2.2.2. mit Dithiocarbonsäure-estern	834
2.2.3. mit Carbonsäure-ester-imiden	834
3. Silylierung	835
4. Sulfinylierung	835
5. Phosphorylierung	835
6. Oxidation	836
7. Umsetzung zu Heterocyclen bzw. Hetarenen	836
e) von Diaryl-hydrazinen	850
(bearbeitet von N. Müller)	
1. Umlagerungen	850
2. Umsetzung mit Aldehyden bzw. Ketonen	850
3. mit Enol-ethern	851
4. Umsetzung mit Acylierungsmitteln	851
4.1. mit Kohlensäure-Derivaten	851
4.2. mit Carbonsäure-Derivaten	852
5. Oxidation	853
6. Reduktion und Disproportionierung	853
f) von Triaryl- bzw. Tetraaryl-hydrazinen	853
(bearbeitet von N. Müller)	

Teilband 2

N-Halogen-, N,N-Dihalogen-amine	856
A. Herstellung	862
a) N-Halogen-organo-amine	864
(bearbeitet von J. F. Kluth u. R. Andree)	
α) Alkyl-halogen-amine	864
α_1) Alkyl-fluor-amine	864
α_2) Alkyl-chlor-amine	865
1. aus primären Aminen	865
1.1. mit Chlor	865
1.2. mit Hypochlorit	866
1.3. mit tert.-Butyl-hypochlorit	868
1.4. mit N-Chlor-succinimid	868
1.4.1. in heterogener Phase	868
1.4.2. in Lösung	869
2. aus Iminen mit hypochloriger Säure	870
3. aus Alkyl-silyl-aminen mit Chlor	871
α_3) Alkyl-brom-amine	871
1. aus Alkylaminen	871
1.1. mit Alkyl-dibrom-aminen	871
1.2. mit Hypobromit-Lösung	872
2. aus Alkyl-chlor-aminen mit Brom	872
β) Aralkyl-halogen-amine	872
β_1) Aralkyl-chlor-amine	872
β_2) Aralkyl-brom-amine	874
1. aus Aralkyl-aminen mit Hypobromit	874
γ) Aryl-halogen-amine	875
γ_1) Aryl-chlor-amine	875
1. aus Aryl-aminen	875
1.1. mit Hypochlorit	875
1.2. mit N-Chlor-succinimid	876
1.3. mit Dichloroxid	876

b) Diorgano-halogen-amine	877
(bearbeitet von J. F. Kluth u. R. Andree)	
α) Dialkyl-halogen-amine	877
α_1) <i>Dialkyl-fluor-amine</i>	877
α_2) <i>Chlor-dialkyl-amine</i>	878
α_{α_1}) <i>offenkettige Chlor-dialkyl-amine</i>	878
1. aus sek. Aminen	878
1.1. mit Hypochlorit	878
1.2. mit N-Chlor-succinimid	882
2. aus Dialkyl-silyl-aminen mit Chlor	883
α_{α_2}) <i>1-Chlor-aziridine</i>	884
1. mit Hypochlorit	884
2. mit N-Chlor-succinimid	884
3. Isolierung von invertomeren 1-Chlor-aziridinen	885
α_{α_3}) <i>1-Chlor-azetidine</i>	886
α_{α_4}) <i>höhergliedrige N-Chlor-azacyclane</i>	887
α_3) <i>Brom-dialkyl-amine</i>	888
1. aus Dialkyl-aminen mit wäßr. Hypobromit-Lösung bzw. mit N-Brom-succinimid	888
2. aus Dialkyl-silyl-aminen mit Brom	890
3. aus Dialkyl-halogen-aminen mit Brom-trimethyl-silan	890
α_4) <i>Dialkyl-jod-amine</i>	890
1. aus Dialkyl-amin	890
2. aus Dialkyl-silyl-aminen	891
β) Alkyl-aryl(hetaryl)-chlor-amine	892
γ) Chlor-diaryl-amine	893
c) N,N-Dihalogen-amine	893
(bearbeitet von W. Hanefeld)	
A. Herstellung	893
α) N,N-Difluor-amine	893
1. durch Einführung der Difluoramino-Gruppe	893
1.1. unter Substitution	894
1.1.1. eines H-Atoms in Alkanen mit Tetrafluor-hydrazin	894
1.1.2. eines Metall-Atoms mit Chlor-difluor-amin	894
1.1.3. eines Halogen-Atoms in Halogen-alkanen mit Difluoramin	896
1.1.4. einer Hydroxy-Gruppe in Alkoholen mit Difluoramin	896
1.1.5. einer Nitro-Gruppe in Nitro-alkanen mit Difluoramin	896
1.2. unter Addition	897
1.2.1. von Tetrafluor-hydrazin an intermediär erzeugte Radikale	897
1.2.2. an C,C-Doppelbindungen	898
1.2.2.1. von Olefinen	898
1.2.2.1.1. mit Difluoramin	898
1.2.2.1.2. mit Chlor-difluor-amin	899
1.2.2.1.3. mit Tetrafluor-hydrazin	900
1.2.2.2. von Arenen	917
2. durch Fluorierung von Organo-N-Verbindungen	917
2.1. mit Fluor	917
2.1.1. von primären Aminen	917
2.1.2. von Acyl-aminen	920
2.1.2.1. von Carbonsäure-amiden	920
2.1.2.2. von Carbamidsäure-estern bzw. Harnstoffen	920
2.1.3. von Elementsäure-amiden	921
2.1.3.1. von Sulfonsäure-amiden, Schwefelsäure-amiden bzw. -diamiden	921
2.1.3.2. von N-Nitro-aminen	923
2.1.3.3. von Phosphorsäure-amid-diestern	923

2.1.4. von Iminen	923
2.2. mit Perfluoroxy-Verbindungen	924
β) N,N-Dichlor-amine	926
1. durch Chlorierung von Stickstoff-Verbindungen	926
1.1. von primären Aminen	926
1.1.1. mit Chlor	926
1.1.2. mit Sulfurylchlorid	927
1.1.3. mit Hypochloriten	927
1.1.3.1. mit anorganischen Hypochloriten	927
1.1.3.2. mit organischen Hypochloriten	928
1.1.4. mit organischen N-Chlor-Verbindungen	931
1.2. von Silyl-aminen mit Chlor	932
2. durch Disproportionierung von N-Chlor-aminen	932
γ) N,N-Dibrom-amine	932
1. durch Bromierung von Stickstoff-Verbindungen	932
1.1. von primären Aminen	932
1.1.1. mit Brom in Alkalimetall-Laugen (Hypobromit)	932
1.1.2. mit unterbromiger Säure	933
1.1.3. mit N-Brom-Verbindungen	933
1.2. von Acyl-aminen mit Brom in Alkalimetall-Laugen	933
2. durch Chlor/Brom-Austausch aus N,N-Dichlor-aminen	934
δ) N,N-Diod-amine	935
1. durch Jodierung von primären Aminen	935
1.1. mit Jod	935
1.2. mit Trijodamin/Ammoniak	935
1.3. mit Jodchlorid bzw. N-Jod-succinimid	936
2. durch Brom/Jod-Austausch in N,N-Dibrom-aminen	936
B. Umwandlung	936
C-Nitroso-Verbindungen	950
(bearbeitet von W. Hanefeld)	
a) Aliphatische Nitroso-Verbindungen	952
A. Herstellung	952
1. durch Einführung der Nitroso-Gruppe	952
1.1. unter Substitution	952
1.1.1. eines H-Atoms	952
1.1.1.1. in Kohlenwasserstoffen	952
1.1.1.2. in aktivierten CH-Verbindungen	952
1.1.1.2.1. von Ketonen	952
1.1.1.2.2. von β-Oxo-carbonsäure-estern	952
1.1.1.2.3. von Malonsäure-diestern und anderen Derivaten	952
1.1.1.2.4. von sek. Nitro-Verbindungen	953
1.1.1.2.5. von anderen aktivierten CH-Verbindungen	953
1.1.2. eines Metall-Atoms	954
1.1.2.1. in Organo-metall-Verbindungen	954
1.1.2.2. in Alkyl-nitroso-Übergangsmetall-Komplexen (Migration-Insertion)	954
1.1.3. eines Halogen-Atoms	957
1.1.3.1. mit Nitrosierungsmitteln allgemein	957
1.1.3.2. mit Nitroso-metall-Komplexen	957
1.1.4. einer Acyl-Gruppe	957
1.1.5. einer Carboxy-Funktion	957
1.1.6. sonstiger funktioneller Gruppen	957
1.2. unter Addition	957
1.2.1. an C-Radikale	957
1.2.1.1. von Stickstoffmonoxid	957

1.2.1.2. von Nitroso-metall-Komplexen	957
1.2.2. an C,C-Doppelbindungen	958
1.2.2.1. von Nitrosylhalogeniden	958
1.2.2.2. von Stickstoffoxiden	960
1.2.2.2.1. von Stickstoffmonoxid	960
1.2.2.2.1.1. an Olefine	960
1.2.2.2.1.2. an Keten-O,O-acetale	960
1.2.2.2.2. von Nitroso-metall-Komplexen	961
1.2.2.2.3. von Distickstoff-trioxid	965
1.2.2.2.4. von Distickstoff-tetraoxid	966
1.2.2.3. von Salpetrigsäure-alkylestern (an Enolether)	966
1.2.3. durch Addition an C,N-Doppelbindungen	967
2. durch Abwandlung anderer N-Funktionen	967
2.1. durch Oxidation	967
2.1.1. von Aminen	967
2.1.2. von Hydroxylaminen	969
2.1.2.1. mit Halogen oder unterhalogeniger Säure	969
2.1.2.2. mit Quecksilber(II)-oxid	970
2.1.2.3. mit Kaliumdichromat	970
2.1.2.4. mit Wasserstoffperoxid oder Persäuren	970
2.1.2.5. mit anderen Oxidationsmethoden	970
2.1.2.6. durch Elektrolyse	972
2.1.3. von Iminen	973
2.1.4. von Oximen	973
2.1.5. von 2-Methoxy-1-aza-1-cycloalkenen (Lactimethern)	973
2.1.6. von Nitronen	973
2.1.7. von Azo- bzw. Azoxy-Verbindungen	974
2.2. durch Reduktion von Nitro-Verbindungen	974
2.3. durch innere Redox-Reaktionen	974
2.3.1. von Salpetrigsäure-alkylestern	974
2.3.2. von Nitronsäure-Derivaten	975
2.3.3. von N-Alkyl-N-nitroso-hydroxylaminen	975
3. durch spezielle Reaktionen	975
4. aus anderen Nitroso-Verbindungen unter Erhalt der Nitroso-Funktion	975
4.1. durch Substitution des Halogen-Atoms in geminalen Halogen-nitroso-Verbindungen	975
4.2. andere Reaktionen	975
B. Umwandlung	975
1. Reaktionen unter Erhaltung der C,N-Bindung	976
1.1. Umlagerung zu Oximen	976
1.2. Reduktion	976
1.2.1. von α -Nitroso-ketonen und α -Nitroso-carbonsäure-Derivaten	976
1.2.2. von Halogen-nitroso-Verbindungen	976
1.2.3. von Cobalt-Komplexen vicinaler Dinitroso-Verbindungen	976
1.2.4. von Nitro-nitroso-Verbindungen	976
1.3. Oxidation	976
1.4. Additions- und Kondensations-Reaktionen	977
1.5. Photolyse	977
1.6. Reaktionen mit Halogenwasserstoff	977
2. Reaktionen unter C,N-Spaltung	977
2.1. unter Substitution der Nitroso-Funktion	977
2.1.1. durch ein Halogen-Atom	977
2.1.2. durch andere Funktionen	978
2.2. unter Eliminierung der Nitroso-Gruppe	978
2.2.1. aus geminalen Halogen-nitroso-, Acyloxy-nitroso- bzw. Nitro-nitroso-Verbindungen	978

2.2.2. aus vicinalen Halogen-nitroso- bzw. Nitro-nitroso-Verbindungen.....	978
2.2.3. aus Nitroso-alkanen, -ketonen usw.	978
C. Analytik	978
I. chemische Methoden	978
II. spektroskopische Methoden	979
a) Nachweis und Bestimmung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich ..	979
b) Nachweis durch IR-Spektrometrie.....	979
c) NMR- und ESR-Spektrometrie	979
b) Aromatische und heteroaromatische Nitroso-Verbindungen	979
A. Herstellung.....	979
1. durch Einführung der Nitroso-Gruppe	979
1.1. durch Substitution.....	979
1.1.1. unter Ersatz eines H-Atoms	979
1.1.1.1. in aromatischen Kohlenwasserstoffen (oxidative Nitrosierung nach Baudisch).....	980
1.1.1.2. in Hydroxy-arenen.....	980
1.1.1.2.1. mit Hydroxylamin/Wasserstoffperoxid (Baudisch-Reaktion)....	980
1.1.1.2.2. mit salpetriger Säure	980
1.1.1.2.3. mit Salpetrigsäure-estern	980
1.1.1.2.4. mit Nitrosyl-metall-Komplexen.....	980
1.1.1.3. in aromatischen Aminen.....	980
1.1.1.3.1. mit normalen Nitrosierungsmitteln	980
1.1.1.3.1.1. mit prim.-Amino-Gruppe	980
1.1.1.3.1.2. mit sek. Amino-Gruppe.....	980
1.1.1.3.1.3. mit tert. Amino-Gruppe	981
1.1.1.3.2. mit Nitrosyl-metall-Komplexen.....	981
1.1.1.4. in Hetarenen	982
1.1.2. unter Ersatz eines Metall-Atoms	982
1.2. durch Reaktion von Chinonen mit Hydroxylamin.....	984
2. durch Abwandlung anderer N-Funktionen	984
2.1. durch Oxidation.....	984
2.1.1. von Aminen.....	984
2.1.2. von Hydroxylaminen.....	986
2.1.2.1. von N-Aryl-hydroxylaminen	986
2.1.2.2. von N-Acyl-N-aryl-hydroxylaminen	986
2.1.3. von Chinon-oximen.....	987
2.1.4. von Arylimino(Hetarylimino)-dimethyl-sulfuranen	987
2.2. durch Reduktion von Nitro-arenen bzw. -hetarenen	988
2.2.1. mit Reduktionsmitteln	988
2.2.2. mit Grignard-Verbindungen	990
2.3. durch Redoxreaktionen	994
2.3.1. von Nitro-Verbindungen	994
2.3.2. von N-Nitroso-arylaminen (Fischer-Hepp-Umlagerung).....	994
2.3.3. von o-Azido-nitro-arenen.....	994
3. durch Aufbau des Hetaren-Systems aus Oximen	994
4. aus anderen Nitroso-arenen bzw. -hetarenen.....	994
B. Umwandlung.....	995
1. Reduktion	995
2. Oxidation.....	995
3. Kondensationsreaktionen	995
4. Reaktionen mit ungesättigten Systemen	995
5. spezielle Reaktionen	996

Organische Ammonium-Verbindungen	997
(bearbeitet von J. Goerdeler)	
A. Herstellung	998
a) quartäre Ammonium-Verbindungen	998
α) allgemein	998
1. aus prim. und sek. Aminen durch Alkylierung	998
2. aus Salzen sek. Amine mit Diazomethan	1002
3. aus tert. Aminen durch Alkylierung	1002
3.1. mit Alkylhalogeniden unter hohem Druck	1002
3.2. mit hochaktiven Verbindungen	1003
3.2.1. mit tert. Oxonium-Verbindungen	1003
3.2.2. mit Dialkoxy-carbenium-Salzen	1004
3.2.3. mit Fluor- bzw. Trifluormethan-sulfonsäure-alkylestern	1004
3.2.4. mit anderen aktiven Alkylierungsmitteln	1005
3.3. mit Chlorameisensäure-methylester	1005
3.4. mit O-Alkyl-isoharnstoffen	1006
3.5. mit elektronenarmen Alkenen und Alkinen	1007
3.6. mit Alkyliden-ammonium-halogeniden	1008
4. aus anderen quartären Ammonium-Salzen unter Erhaltung der Ammonium-Struktur	1008
4.1. Anionen-Austausch	1008
4.1.1. durch doppelte Umsetzung	1008
4.1.1.1. in homogenen Medien	1008
4.1.1.2. im Zweiphasen-System (Ionenpaar-Extraktion)	1009
4.1.2. durch chemische Veränderung des Anions	1012
4.1.3. durch Verwendung von unlöslichen Anionen-Austauschern	1015
4.1.4. quartäre Ammonium-fluoride	1015
4.1.5. unlösliche Ionenaustauscher mit speziellen reaktiven Anionen	1017
4.2. Einschluß-Verbindungen (Clathrate)	1017
4.3. Einschluß-Komplexe von makrocyclischen Ammonium-Verbindungen	1018
4.4. Komplexe mit Polyhalogen-alkanen oder mit N-Halogensuccinimiden	1019
β) spezielle quartäre Ammonium-Verbindungen	1019
β_1) <i>quartäre Ammonium-Verbindungen für Phasen-Transfer-Verfahren</i>	1019
β_2) <i>substituierte Piperidinium-Verbindungen</i>	1019
β_3) <i>chirale quartäre Ammonium-Verbindungen</i>	1022
$\beta\beta_1$) <i>Quartärsalze von Alkaloiden</i>	1022
$\beta\beta_2$) <i>Oberflächenaktive chirale Ammonium-Verbindungen</i>	1024
$\beta\beta_3$) <i>Quartäre Ammonium-Verbindungen mit vier verschiedenen Liganden am N-Atom</i>	1025
$\beta\beta_4$) <i>chirale Spiro-Verbindungen mit zentraler Ammonium-Gruppe</i>	1026
$\beta\beta_5$) <i>chirale quartäre Ammonium-Verbindungen vom Biphenyl-Typ</i>	1026
γ) mehrwertige quartäre Ammonium-Verbindungen	1027
γ_1) <i>Derivate des Diamino-methans</i>	1027
γ_2) <i>Derivate von Bis-[aminomethyl]-arenen</i>	1027
γ_3) <i>Derivate von N-Macrocyclen</i>	1028
δ) Polymer-gebundene quartäre Ammonium-Verbindungen	1029
b) nichtquartäre Ammonium-Salze	1031
B. Umwandlung	1032
 Organische Hydrazinium-Verbindungen	1035
(bearbeitet von J. Goerdeler)	
A. Herstellung	1035
a) monoquartäre Hydrazinium-Verbindungen	1035
1. durch Alkylierung von Hydrazin oder substituierten Hydrazinen	1035
2. aus tert. Aminen mit Aminierungsmitteln	1038

b) Hydrazinium(2+)-Verbindungen	1040
c) zwitterionische Hydrazinium Verbindungen	1042
α) Amin-imine	1042
α ₁) Trimethylamin-imine	1043
α ₂) Trialkylamin-acylimine	1043
1. aus 1,1-Dialkyl-hydrazinen mit Oxiranen/Carbonsäure-estern	1043
2. aus 2-Acyl-hydrazinen durch Alkylierung	1044
3. aus 1,1,1-Trialkyl-hydrazinium-Verbindungen	1046
4. aus nichtisoliertem Trimethylamin-imin mit Carbonsäure- estern bzw. -chlorid-imiden	1046
5. aus Trimethylamin-imin-Bis-tert.-butanol durch Acylierung	1047
6. aus Trialkylamin/tert.-Butylhypochlorit und Natrium-hydrogencyanamid ..	1048
α ₃) cyclische Amin-imine (3,5-Dioxo-1,2,4-triazolidine)	1048
β) Hydrazinium-Verbindungen vom C,N-Betain-Typ	1048
B. Anionen-Austausch	1049
C. Umwandlung	1050
1. unter Erhaltung der N,N-Bindung	1050
2. unter Spaltung der N,N-Bindung	1051
 Organische Diazonium-Verbindungen	1052
(bearbeitet von A. Engel)	
a) Alkan-diazonium-Salze	1052
b) 1-Alken-1-diazonium-Salze	1053
c) 1-Alkin-1-diazonium-Salze	1053
d) Aren-diazonium-Salze	1055
A. Herstellung	1059
1. aus Arenen bzw. Hetarenen durch direkte Einführung der Diazonium-Gruppe ...	1059
2. aus Amino-arenen bzw. -hetarenen durch Diazotierung	1060
2.1. aus Monoamino-arenen sowie Allgemeines zur Diazotierung	1060
2.1.1. ohne zusätzliche Reaktionen	1060
2.1.1.1. Mechanismus	1060
2.1.1.2. Diazotierung in wäbr. Lösung	1062
2.1.1.3. Diazotierung in konz. Säuren	1063
2.1.1.4. Diazotierung in Pyridin mit Nitrosylschwefelsäure	1065
2.1.1.5. Diazotierung in organischen Lösungsmitteln	1065
2.1.2. mit Zusatzreaktionen	1068
2.1.2.1. mit gleichzeitiger Abwandlung von anderen Substituenten	1068
2.1.2.2. bei gleichzeitiger Anwesenheit nucleophiler Substituenten in 2-Stellung	1068
2.1.3. aus Amino-phenolen und Amino-hydroxy-naphthalinen	1071
2.2. aus Diamino-arenen bzw. -hetarenen	1072
2.2.1. aus o- bzw. m-Diamino-arenen bzw. -hetarenen	1072
2.2.2. aus p-Diamino-arenen	1073
2.2.3. aus mehrkernigen aromatischen Diaminen	1074
2.3. Diazotierung von Amino-hetarenen	1075
3. aus Acyl-aryl-aminen	1079
4. aus Aryl-benzyliden-aminen	1080
5. aus Aryl-bis-[trialkylsilyl]-aminen	1080
6. aus N-Sulfinyl-aminen	1080
7. aus Nitroso-arenen	1081
8. aus Hydrazino-arenen bzw. -hetarenen	1081
9. aus Alkyl-aryl- bzw. Diaryl-diazenen	1081
9.1. durch Oxidation	1081
9.2. durch Entkupplung	1082
10. aus anderen Diazonium-Salzen unter Erhalt der Diazonium-Funktion	1082

10.1. durch Einführung von Substituenten	1082
10.2. durch Substituenten-Austausch	1083
10.2.1. Ersatz eines Halogen- durch ein anderes Halogen-Atom bzw. einer Nitro-Gruppe durch ein Halogen-Atom	1083
10.2.2. Ersatz eines Halogen-Atoms bzw. einer Nitro-Gruppe durch die Hydroxy-Gruppe	1084
10.3. durch Abwandlung von Substituenten	1087
B. Umwandlung	1087
1. an anderer Stelle in ds. Handb. beschriebene Reaktionen	1087
2. durch Reduktion	1089
2.1. mit Natriumborant bzw. anderen Metallhydriden	1089
2.2. mit Kupfer in unpolaren Medien	1091
2.3. mit Titan(III)-chlorid bzw. Eisen(II)-Komplexen	1091
2.4. mit Bromwasserstoffsäure bzw. Schwefelsäure/Eisessig	1091
2.5. mit Hypophosphoriger Säure	1092
2.6. mit Phosphorsäure-tris-[dimethylamid]	1093
2.7. mit Alkyl-arenen	1093
2.8. mit Alkoholen	1093
2.9. mit Ethern	1095
2.10. mit Formamid	1095
2.11. mit Thiophenol	1095
3. durch Alkylierung	1096
3.1. intramolekulare	1096
3.2. intermolekulare	1097
3.2.1. mit Tetramethyl-zinn	1097
3.2.2. mit Carbanionen	1097
3.2.3. mit Alkenen	1098
3.2.3.1. unter Kupfer-Salz-Katalyse	1098
3.2.3.2. unter Titan(III)-Salz-Katalyse	1116
3.2.3.3. unter Palladium(0)-Katalyse	1117
4. durch Alkenylierung	1118
4.1. mit Alkenen unter Addition und Eliminierung	1118
4.2. mit Alkinen	1118
5. durch Arylierung	1122
5.1. intramolekulare	1122
5.2. intermolekulare	1128
5.2.1. aus festen Diazonium-Salzen mit Arenen	1128
5.2.2. aus in situ erzeugten Diazonium-Salzen mit Arenen	1129
5.2.3. unter Phasen-Transfer-Bedingungen mit Arenen	1129
6. durch Hetarylierung	1130
7. durch Acylierung	1131
7.1. durch Formylierung	1131
7.2. durch Acylierung	1132
7.3. durch Carboxylierung	1133
8. durch Eliminierung zu Arinen und nachfolgenden Cycloadditionen	1135
N-Nitroso-amine	1137
(bearbeitet von S. Pawlenko)	
A. Herstellung	1138
1. aus sek. Aminen mit Nitrosierungsmitteln	1138
1.1. mit Stickstoffoxiden	1138
1.2. mit Nitrosylhalogeniden	1139
1.3. mit Natriumnitrit	1142
1.4. mit Alkylnitriten	1143

2. aus N-Chlor-dialkylaminen mit Natriumnitrit	1144
3. aus Dinitro-(diorgano-hydrazono)-methanen durch Photolyse	1144
5. aus N-Nitro-aminen durch Reduktion mit Tributylstannan	1144
6. aus anderen N-Nitroso-aminen unter Erhalt der N-Nitroso-Funktion	1145
B. Umwandlung	1146
N-Nitro-amine	1147
(bearbeitet von B. Unterhalt)	
A. Herstellung	1148
a) primäre aliphatische Nitramine	1148
1. durch Aufbaureaktionen	1148
1.1. aus primären aliphatischen Aminen	1148
1.1.1. mit 1-Cyan-1-methyl-ethylnitrat	1148
1.1.2. mit Butyl-lithium und Ethylnitrat	1149
1.1.3. mit 2,4,6-Trimethyl-benzoylnitrat	1150
1.2. aus Acyl-alkyl-aminen durch Nitrierung und anschließende Spaltung	1150
1.2.1. aus N-Alkyl-carbamidsäure-estern	1150
1.2.2. aus Oxalsäure-bis-[alkylamiden]	1151
1.3. aus Alkyl-dichlor-aminen mit Salpetersäure	1152
2. aus Isodiazotaten durch Oxidation	1152
3. aus N-Nitro-iminen durch Reduktion	1153
b) sekundäre aliphatische Nitramine	1154
1. durch Aufbaureaktionen	1154
1.1. aus sekundären aliphatischen Aminen	1154
1.1.1. mit Salpetersäure	1154
1.1.2. mit Distickstoffpentoxid	1154
1.1.3. mit Alkylnitraten	1155
1.1.4. mit Nitronium-Salzen	1156
1.1.5. mit Dinitro-methyl-amin	1156
1.2. aus Säure-dialkylamiden	1156
1.2.1. mit Salpetersäure	1156
1.2.2. mit Ammoniumnitrat/Trifluoressigsäureanhydrid	1157
1.2.3. mit Nitronium-tetrafluoroborat	1157
1.2.4. durch Umlagerung von Dialkylaminocarbonyl-nitraten	1158
1.3. aus Dialkyl-tert.-butyl-aminen mit Salpetersäure	1158
1.4. aus Dialkyl-nitroso-aminen mit Salpetersäure	1158
2. durch Oxidation von Nitroso-aminen	1159
2.1. mit Peressigsäure	1159
2.2. mit Trifluor-peressigsäure	1159
2.3. mit Pentafluor-perbenzoesäure	1159
2.4. elektrochemisch	1160
3. durch Alkylierung von primären aliphatischen Nitraminen	1160
3.1. mit Benzylhalogeniden	1160
3.2. mit β -heterofunktionell substituierten Alkyl-halogeniden	1163
3.3. mit Dimethylsulfat	1165
3.4. mit 1-Ferrocenyl-alkanolen	1165
3.5. mit Cl,X-, O,N-, S,N- bzw. N,N-Acetalen	1165
3.6. mit Diazoalkanen	1168
3.7. mit Alkenen bzw. Alkinen	1169
4. aus Alkyl-(hetero-methyl)-nitro-aminen durch Substitution der Hetero-Funktion durch ein Chlor-Atom (Umacetalisierung)	1170
c) primäre aromatische Nitramine	1173
1. durch Nitrierung von primären aromatischen Aminen	1173
1.1. in saurer Lösung	1173
1.2. in alkalischer Lösung	1173

1.2.1. mit Kalium-ethanolat/Alkylnitrat.....	1173
1.2.2. mit Phenyl-lithium/Alkylnitrat	1173
d) sekundäre aromatische Nitramine	1174
1. durch Nitrierung von sekundären aromatischen Aminen	1174
1.1. in saurer Lösung mit Salpetersäure.....	1174
1.2. in alkalischer Lösung mit Alkylnitraten.....	1174
1.3. mit Benzoylnitrat.....	1175
2. durch Alkylierung von primären aromatischen Nitraminen.....	1175
2.1. mit Halogen-alkanen.....	1175
2.2. mit Dimethylsulfat.....	1176
2.3. mit Diazomethan.....	1176
3. durch Arylierung von primären aliphatischen Nitraminen	1177
e) 1,1-Bis-[nitramino]-alkane	1177
f) 1,ω-Bis-[nitramino]-alkane	1179
B. Umwandlung.....	1181
Organische Triazene	1182
(bearbeitet von A. Engel)	
a) Alkyl-triazene	1182
A. Herstellung	1182
α) 1,3-Dialkyl-triazene.....	1182
1. aus Alkylaziden und metallorganischen Verbindungen.....	1182
2. aus N-Alkyl-N-nitroso-harnstoffen mit primären Aminen	1183
β) 1,3,3-Trialkyl-triazene.....	1183
1. aus 1,3-Dialkyl-triazenen durch Alkylierung.....	1183
2. aus N-Alkyl-N-nitroso-harnstoffen mit sekundären Aminen	1184
3. aus Nitroso-Verbindungen mit 1,1-Dialkyl-hydrazinen	1185
B. Umwandlung	1185
1. Acylierung von 1,3-Dialkyl-triazenen	1185
2. Zersetzung von 1,3,3-Trialkyl-triazenen	1186
b) Aryl-triazene.....	1186
A. Herstellung.....	1187
1. aus Diazonium-Salzen	1187
1.1. mit aliphatischen Aminen	1187
1.1.1. mit primären aliphatischen Aminen	1187
1.1.2. mit sekundären Alkylaminen	1192
1.1.3. mit Methylamin/Formaldehyd	1201
1.2. mit aromatischen Aminen.....	1203
1.2.1. mit primären aromatischen Aminen	1204
1.2.1.1. zu symmetrischen Triazenen	1204
1.2.1.2. zu unsymmetrischen Triazenen	1208
1.2.2. mit sekundären aromatischen Aminen	1209
2. aus Nitroso-Verbindungen	1213
2.1. aus trisubstituierten N-Nitroso-harnstoffen	1213
2.2. aus Hetaryl-nitrosaminen	1213
3. aus anderen Triazenen	1214
4. aus Azido-Verbindungen	1215
4.1. mit metallorganischen Verbindungen	1215
4.2. mit Methylen-aktiven Verbindungen	1217
4.3. mit Yliden.....	1218
4.4. mit Salzen der Cyanwasserstoffsäure	1219
5. aus Chinon-diaziden und Aminen.....	1219
6. Triazene durch Ringöffnung.....	1220
B. Umwandlung.....	1221
1. Tautomerie bzw. Isomerisierung	1221

2. Zersetzung	1222
3. von 3-Alkyl-1-aryl-triazenen mit Carbonsäuren	1223
4. von 1-Aryl-3,3-dialkyl-triazenen	1224
4.1. zu Arylfluoriden	1224
4.2. zu Arylbromiden bzw. -jodiden	1224
5. von 3-(Ethoxycarbonyl-methyl)-1-(4-nitro-phenyl)-triazen zu Diazo-essigsäure-ethylester	1225
6. von 1-(2-Carboxy-aryl)-3,3-dialkyl-triazenen zu Arinen	1226
 Organische Tetrazene und ihre höheren Homologen	1227
(bearbeitet von S. Lang-Fugmann)	
Allgemeines	1227
A. Herstellung	1227
a) 1-Tetrazene	1227
b) 2-Tetrazene	1228
1. aus zwei „N ₂ “-Bruchstücken	1228
1.1. aus Hydrazinen	1228
1.2. aus N-Nitroso-Verbindungen	1235
2. aus „N ₁ “- und „N ₂ “-Bruchstücken	1236
3. aus „N ₃ “- und „N ₁ “-Bruchstücken	1237
3.1. aus Phenylazid mit Lithiumamid	1237
3.2. aus Aziden mit Nitrilium-Salzen durch Cycloaddition	1237
4. aus anderen 2-Tetrazenen	1238
4.1. cycl. 2-Tetrazene aus offenkettigen 2-Tetrazenen mit Sulfurylchlorid	1238
4.2. saure Spaltung cyclischer 2-Tetrazen-2-oxide	1238
c) 1,4-Pentazadiene	1238
d) 1,5-Hexazadiene und höhere Homologe	1238
B. Umwandlung	1240
1. Oxidation von Tetraalkyl-tetrazenen zu 1-Acyl- oder 1,4-Diacyl-tetrazenen	1240
2. entalkylierende Nitrosierung	1240
3. Reaktion von Azodicarbonsäure-diestern mit Tetraalkyl-2-tetrazenen	1241
4. thermische, photochemische und Säure-induzierte Zersetzung von Tetrazenen	1241
5. Alkylierung von 2-Tetrazenen	1242
 Alkyl-, Aryl- und Hetaryl-azide	1243
(bearbeitet von A. Hassner)	
a) Vorsichtsmaßnahmen	1244
b) Azid-Reagenzien	1245
A. Herstellung	1246
1. durch direkte Einführung der Azido-Funktion	1246
1.1. durch Addition von Azid-Ionen	1246
1.1.1. an C,C-Doppelbindungen	1246
1.1.1.1. mit Stickstoffwasserstoffsäure bzw. Metallaziden	1246
1.1.1.2. von Halogenaziden	1250
1.1.1.3. mit anderen Aziden	1253
1.1.2. an Cyclopropane bzw. Bicyclo[1.1.0]butane unter C,C-Spaltung	1254
1.2. durch Substitution	1255
1.2.1. eines H- bzw. Metall-Atoms	1255
1.2.2. eines Halogen-Atoms bzw. einer Sulfonyloxy-Funktion	1255
1.2.3. einer Hydroxy-, Alkoxy- bzw. Acyloxy-Funktion	1266
1.2.4. einer O–N-Funktion	1270
1.2.5. einer S- bzw. Se-Funktion	1270
1.2.6. einer Stickstoff- bzw. Phosphor-Funktion	1270

2. durch Oxidation von anderen Stickstoff-Funktionen	1271
3. aus anderen Azido-Verbindungen unter Erhalt der Azido-Funktion	1272
B. Umwandlung	1275
1. Reduktion	1275
1.1. Direkte Reduktion von Aziden zu Aminen	1275
1.1.1. mit Lithiumalanat, Natriumborant oder Diboran	1275
1.1.2. durch katalytische Hydrierung	1277
1.1.3. mit Sulfiden als Reduktionsmittel	1278
1.2. mit Phosphor-Nucleophilen (über Iminophosphorane) als Reduktionsmittel	1279
1.3. Reduktion mit anderen Nucleophilen	1282
2. Reaktion mit Carbanionen	1283
3. Reaktion mit Elektrophilen	1284
3.1. mit Säuren oder Lewis-Säuren	1284
3.2. Reaktion mit Boranen	1285
3.3. Austausch der Azido-Gruppe gegen Carbokationen	1285
4. Thermolyse und Photolyse	1285
4.1. Thermolysen unter Erhalt der drei N-Atome	1286
4.2. Thermolysen unter Stickstoff-Abspaltung	1287
5. Reaktion von Aziden mit Biomolekülen	1290
Bibliographie	1291
Autorenregister	1297
Sachregister	1384