

Organische Stickstoff-Verbindungen mit einer C,N-Doppelbindung

Teilband I

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

Teilband II

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

Inhalt

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

b) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 3	74
α) Azomethinylide	74
Allgemeines	74
A. Herstellung	77
α_1) Nicht aromatisch stabilisierte Azomethinylide	77
1. aus Verbindungen unter Erhalt des Molekülgerüsts	77
1.1. durch Deprotonierung von Iminium-Salzen	77
1.2. durch Entsilylierung von N-(Trimethylsilyl-methyl)-iminium-Salzen	78
1.2.1. aus Azomethinen durch N-(Trimethylsilyl-methylierung)	78
1.2.2. aus Alkyliden-(trimethylsilyl-methyl)-aminen	82
1.2.3. aus N-(Trimethylsilyl-methyl)-aminen	84
1.3. aus N-Methyl-N-(phenylthio-methyl)-aminosäure-estern	85
1.4. aus Iminen durch Prototropie	86
1.5. aus N-Oxiden	87
2. unter Spaltung des Molekülgerüsts aus cyclischen Verbindungen	88
2.1. durch electrocyclische Ringöffnung	88
2.1.1. aus Aziridinen	88
2.1.1.1. durch Thermolyse	88
2.1.1.2. durch Photolyse	91
2.1.2. aus 2,3-Dihydro-1,3-oxazolen durch Thermolyse	92
2.2. durch Cycloeliminierung	93
2.2.1. aus 5-Oxo-1,3-oxazolidinen durch Thermolyse	93
2.2.2. aus 1,3-Oxazolidinen durch Photolyse	94
2.2.3. aus 4,5-Dihydro-1H-1,2,3-triazolen durch Thermolyse	94
2.2.4. durch sonstige Cycloeliminierungen	94
3. durch Photocyclisierung von Aryl-ethenyl-aminen	96
4. unter Aufbau des Molekülgerüsts	96
4.1. durch Kondensation von Aminen mit Carbonyl-Verbindungen	96
4.2. durch Reaktionen von Iminen mit Tetracyan-oxiran	98
α_2) Aromatisch stabilisierte Azomethinylide (N-Hetarenium-Ylide, Cycloimmonium-Ylide)	99
1. aus N-Alkyl-hetarenium-Salzen	99
1.1. durch Deprotonierung	99
1.2. durch Entsilylierung von N-(1-Silyl-alkyl)-N-hetarenium-Salzen	115
1.3. aus N-Carboxymethyl-pyridinium-Salzen	116
1.4. durch Kondensation von N-(2-Oxo-alkyl)-pyridinium-Salzen mit Aldehyden	117
1.5. aus 1-(2,2-Bis-[methylthio]-ethenyl)-pyridinium-Salzen	117
2. aus anderen N-Alkyliden-N-hetarenen	118
2.1. durch Ersatz eines α -H-Atoms am <i>exo</i> -cyclischen Ylid-C-Atom	118
2.1.1. durch Acylierung	118
2.1.2. durch Umsetzung mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten	119
2.1.3. durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff	119
2.1.4. durch Umsetzung mit Arylhalogeniden bzw. Chlor-p-chinonen	120
2.1.5. durch Addition an Alkene oder Alkine	121
2.1.6. durch Umsetzung mit Diazonium-Salzen	122
2.1.7. durch Reaktion mit Jodosobenzol bzw. seinen Derivaten	123
2.2. durch Ersatz anderer Gruppen am <i>exo</i> -cyclischen Ylid-C-Atom	123
2.3. durch Transylidierung	124
3. aus N-Hetarenen	124
3.1. mit Carbenen	124
3.2. mit Oxiranen	125
4. aus N-Hetaren-N-oxiden bzw. -N-imiden	127
4.1. mit Alkinen	127
4.2. mit CH-aciden Verbindungen	128
5. sonstige Bildungsweisen	129

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

β_2) N-Hetaren-N-imide	175
1. unter Aufbau des N-Hetaren-Systems	175
1.1. aus Pyrylium-Salzen	175
1.2. aus N-Aryl-N-hetarenium-Salzen durch Ringspaltung und Recyclisierung	176
1.3. aus α -(2-Acylamino-aryl)- bzw. α -[2-(2-Oxo-alkyl)-aryl]-alkanon-hydrazonen	177
1.4. aus 1H-1,2-Diazepinen	178
1.5. aus Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen	179
1.6. aus N-Nitroso-piperidinen	179
2. aus N-Hetarenen	179
2.1. mit Hydroxylaminen (Aminierung)	179
2.2. mit Nitrenen	181
3. aus N-Amino-hetarenium-Salzen durch Ersatz eines H-Atoms am Amin-N-Atom und Deprotonierung	181
3.1. durch Alkylierung	183
3.2. durch Acylierung oder Sulfonylierung	183
3.3. durch Arylierung	186
3.4. durch Addition	186
3.4.1. an Heterakumulene	186
3.4.2. an Michael-Akzeptoren	187
3.5. durch Nitrierung	193
B. Umwandlung	193
1. durch Thermolyse	193
1.1. unter Bindungsspaltungen	193
1.2. unter Dimerisierung	194
1.3. unter Cyclisierungen	195
2. durch Photolyse	197
3. durch Reaktionen mit Elektrophilen	200
3.1. Protonierung	200
3.2. Alkylierungen und Acylierungen	200
3.3. Additionen an Mehrfachbindungs-Systeme	201
4. durch Reaktionen mit Nukleophilen	202
5. durch Cycloadditionen	203
5.1. an Alkene oder Alkine	204
5.2. an andere Mehrfachbindungssysteme	206
6. sonstige Umwandlungen	209
6.1. Reduktion	209
6.2. Oxidation	209
y) Amino-carbene	209
c) Stickstoff-Ylide der Koordinationszahl 4 (Ammonium-alkanide)	210
A. Herstellung	213
1. aus Ammonium-Salzen	213
1.1. durch Deprotonierung	213
1.2. aus Trialkylammoniono-essigsäure-betainen	217
1.3. aus N-(α -Silyl-alkyl)-ammonium-Salzen	217
2. durch Addition von Carbenen an tert. Amine	217
3. durch spezielle Methoden	218
B. Umwandlungen	218
1. Thermische Umwandlungen	218
1.1. unter Spaltung der C,N-Bindung	218
1.2. Umlagerungen	218
1.3. Fragmentierungen	220
2. Reaktionen mit Elektrophilen	220
2.1. Protonierung	220

2.2. Alkylierung oder Acylierung	220
2.3. nukleophile Additionen	220
3. sonstige Umwandlungen	221

Aldehyd- und Keton-imine

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

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

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

3.2. unter Ersatz eines Halogen-Atoms	350
3.2.1. durch ein H-Atom	350
3.2.2. durch ein C-Atom	350
3.2.3. durch andere Hetero-Funktionen	352
3.3. durch Umwandlung einer Epoxy-Funktion in eine Oxo-Gruppe	352
3.4. durch Überführung von α -Alkylthio-oximen in α -Alkylsulfinyl-oxime	354
3.5. unter Ersatz bzw. Umwandlung der Amino-Gruppe	354
3.5.1. Amino-oxime aus (subst. Amino)-oximen	354
3.5.2. Umwandlung der Enamin- in eine Oxim-Funktion	355
3.5.3. Ersatz der Enamin- durch eine andere Hetero-Funktion	355
3.6. durch Umwandlung einer Hydroxyamino-Gruppe in die Nitron-Funktion	355
3.7. durch Reduktion einer Nitro- zur Hydroxyamino-Funktion bzw. der Ersatz einer Nitrono-Funktion durch die Hydroxyamino-Gruppe	356
3.8. durch Gerüst-Umlagerung ([2.3]-Wittig-Reaktion)	357
b) O-Metall-oxime	357
α) O-Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Salze	357
β) andere O-Metall-oxime	357
β_1) O-Silyl-oxime	358
β_2) O-Germanyl-oxime	362
β_3) O-Stannyl-oxime	364
β_4) O-Arsano-oxime	365
β_5) O-Stiburanyl-oxime	367
c) O-Alkyl- bzw. O-Aryl-oxime	367
α) O-Alkyl-oxime	368
1. aus Hydroxylaminen	369
1.1. aus Hydroxylamin	369
1.1.1. mit β -Halogen-carbonyl-Verbindungen bzw. α,β -ungesättigten Ketonen ..	369
1.1.2. mit Acyl-cyclopropanen	369
1.2. aus O-Alkyl-hydroxylaminen mit Carbonyl-Verbindungen	369
1.3. aus O,N-Dialkyl-hydroxylaminen durch Oxidation	370
2. aus Oximen	370
2.1. aus Oximen bzw. deren O-Anionen	370
2.1.1. mit Alkylhalogeniden	370
2.1.2. mit Alkoholen	375
2.1.3. mit Schwefelsäure-alkylester-fluoriden bzw. -diestern sowie mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat	376
2.1.4. mit Oxiranen	377
2.1.5. durch Addition an C,C-Dreifachbindungen mit anschließender Isomerisierung	377
2.1.6. mit Carbonyl-Verbindungen bzw. Nitronen	378
2.1.7. mit Diazo-alkanen	378
2.2. aus funktionell-substituierten Oximen	379
2.2.1. aus α,β -ungesättigten Oximen durch intramolekulare Addition	379
2.2.2. aus 5-Hydroximino-1,2-alkadienen durch Cycloaddition	379
2.2.3. aus 3-Stannyl-cyclohexanon-oximen durch Oxidation	380
2.2.4. aus β -(Hydroxy-phenyl)-oximen durch Oxidation	380
2.2.5. aus α -Alkylthio-oximen durch Oxidation	381
2.2.6. aus α -Hydroxyamino- bzw. α -Nitro-oximen mit Aldehyden	381
2.3. aus anderen O-Alkyl-oximen	382
3. aus Oximen über in situ erzeugte 1-Nitroso-1-alkene mit Alkenen	383
4. aus 1-Nitro-1,x-alkadienen mit Alkenyl-stannanen	384
β) O-Aryl-oxime	385
1. aus O-Aryl-hydroxylaminen mit Carbonyl-Verbindungen	385
2. aus Oximen mit Arylhalogeniden	385
3. aus O-Metall-oximen	386

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

Hydrazone

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

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

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

A. Herstellung	646
1. unter Aufbau der C=N-Bindung	646
1.1. unter Aufbau von zwei C,N- σ - und zwei C,N- π -Bindungen.....	646
1.1.1. aus Kohlenwasserstoffen mit Distickstoffoxid	646
1.1.2. aus Carbonyl-Verbindungen.....	646
1.1.2.1. mit Ammoniak unter Oxidation	646
1.1.2.2. mit Hydrazin	651
1.1.2.3. mit Dithiokohlensäure-hydrazid-methylester und einem Diamin	655
1.2. unter Aufbau einer C,N- σ - und zwei C,N- π -Bindungen	656
1.2.1. aus Carbonyl-Verbindungen und Diaziridinen	656
1.2.2. aus Carbonsäure-amid-hydrazoniden mit Carbonsäure-nitrilen	656
1.3. unter Aufbau einer C,N- σ - und einer C,N- π -Bindung.....	657
1.3.1. aus Carbonyl-Verbindungen.....	657
1.3.1.1. mit Hydrazonen.....	657
1.3.1.2. mit N-Hetero-hydrazonen.....	661
1.3.2. aus Hydrazonen	664
1.3.2.1. durch Isomerisierung	664
1.3.2.2. durch Oxidation	665
1.3.2.3. mit CH-aciden Verbindungen unter C,C-Spaltung.....	665
1.3.2.4. mit Carbanionen	666
1.3.2.5. mit Phenolen	666
1.3.2.6. mit Hydrazonen.....	667
1.3.2.6.1. durch Kondensation.....	667
1.3.2.6.2. durch Oxidation.....	667
1.3.2.6.3. von En-fluor-Verbindungen.....	669
1.3.2.7. mit Carbonsäure- bzw. Kohlensäure-Derivaten	669
1.3.3. aus Azinen mit Iminen bzw. Hydrazonen	672
1.3.4. aus Diazo-Verbindungen.....	673
1.4. unter Aufbau von zwei C,N- π -Bindungen aus Bis-[polyfluor-alkyl]-diazenen	674
2. unter Aufbau der N,N-Bindung durch Oxidation von Iminen	674
3. aus anderen Azinen bzw. aus Azinium-Salzen unter Erhalt der Azin-Funktion	674
4. aus Tetrazenen	676
B. Umwandlung.....	677
1. unter C-N-N-C-Gerüsterhaltung	677
1.1. Salzbildung	677
1.2. Oxidation.....	679
1.2.1. zu Azin-N-oxiden	679
1.2.2. oxidativer Ringschluß und sonstige Methoden.....	680
1.3. Reduktion zu Hydrazinen bzw. Hydrazonen	682
1.4. Addition.....	683
1.5. spezielle Umwandlungen	691
2. unter Spaltung des Azin-Gerüsts	701
2.1. oxidative Spaltung	701
2.2. reduktive Spaltung.....	701
2.3. Hydrolyse, Hydrazinolyse und Iminolyse	704
2.4. Thermolyse und Photolyse	705
2.5. spezielle Spaltungen.....	707

Alkyliden-Derivate der Triazane, Triazene und höheren Aza-Homologen

(bearbeitet von M. Dumić, D. Filić, D. Korunčev, K. Kovačević, L. Polak, Z. Zeman u.

D. Kolbah).....	713
A. Herstellung.....	716
1. aus Verbindungen mit ausgebautem Azen-Gerüst.....	716
1.1. der Triazan- und Triazen-Reihe	716
1.2. der Tetrazen-Reihe.....	719
2. durch Aufbau des Azen-Gerüsts	720

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

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

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

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

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

1.1.1.3. aus primären Aminen bzw. deren N-Hetero-Derivate	972
1.1.1.3.1. aus primären Aminen durch Diazotierung („Amin-Diazotierung“)	972
1.1.1.3.2. aus N,N-Dichlor-aminen mit Hydroxylamin	975
1.1.1.3.3. aus N-Nitroso-N-(2-oxo-alkyl)- bzw. N-Nitroso- N-(2-sulfonyl-alkyl)-aminen	975
1.1.1.3.4. aus N-(Acylamino-methyl)-N-nitroso-aminen	977
1.1.1.3.5. aus N-Acyl-N-nitroso-N-organo-aminen	979
1.1.1.3.5.1. der Kohlensäure	979
1.1.1.3.5.2. der Carbonsäuren	989
1.1.1.3.5.3. der Sulfonsäuren	990
1.1.2. aus Aldehyden bzw. Ketonen sowie deren Derivate	992
1.1.2.1. aus cyclischen Acetalen	992
1.1.2.1.1. aus 2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazolen	992
1.1.2.1.2. aus 3H-Diazirinen	994
1.1.2.2. aus Oximen	994
1.1.2.3. aus Hydrazonen und deren Derivaten	996
1.1.2.3.1. aus Hydrazonen (Hydrazon-Dehydrierung)	996
1.1.2.3.2. aus Azin-N-oxiden	1010
1.1.2.3.3. aus N-Sulfonyl-hydrazonen (Bamford-Stevens-Reaktion)	1011
1.1.2.3.4. aus 1-Methoxy-4,5-dihydro-pyridazinium-Salzen	1041
1.1.2.3.5. aus Phosphoranyliden-hydrazonen	1041
1.1.2.3.6. aus N-Nitroso-iminen	1042
1.1.2.4. aus Alkyliden-phosphoranen	1042
1.1.2.5. aus Pyridazin-1-oxiden	1043
1.1.2.6. aus En-X-Verbindungen	1043
1.1.2.6.1. aus Enolaten	1043
1.1.2.6.2. aus Enolethern	1044
1.1.2.7. aus Alkinen mit Diazoalkanen (durch Ringöffnung aus 3H-Pyrazolen)	1045
1.1.3. aus Chloroform durch Reduktion mit Hydrazin	1045
1.2. unter Spaltung des C-Gerüsts	1046
1.2.1. aus Enaminen mit Aziden	1046
1.2.2. aus 4,5-Dihydro-3H-pyrazolen	1048
2. aus anderen Diazo-Verbindungen unter Erhalt der Diazo-Funktion	1048
2.1. Reaktionen an der Peripherie	1048
2.2. Reaktionen am Diazo-C-Atom	1049
2.2.1. Alkylierung	1049
2.2.1.1. mit S _N 1-aktiven Alkylhalogeniden	1049
2.2.1.2. mit Cyclopropenylum-Salzen	1049
2.2.2. Hydroxyalkylierung	1050
2.2.3. Aminoalkylierung	1051

II. Diazo-Verbindungen mit Acceptor-Substituenten am Diazo-C-Atom (Diazo-carbonyl-, 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-, Trihalogenmethyl-diazo-Verbindungen, 2-Diazo-nitrile) (ohne Heteroelement am Diazo-C-Atom)

A. Herstellung	1051
1. unter Aufbau der Diazo-Funktion	1051
1.1. unter Erhalt des C-Gerüsts	1051
1.1.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	1051
1.1.1.1. aus aktivierten Methylen-Verbindungen	1051
1.1.1.1.1. mit nitrosen Gasen	1051
1.1.1.1.2. mit Aziden	1052
1.1.1.1.2.1. zu Diazo-carbonyl-Verbindungen	1057
1.1.1.1.2.1.1. aus Acyl-methylen-Verbindungen	1057
1.1.1.1.2.1.2. aus (1-Alkenyl)-carbonyl-methylen-Verbindungen	1059

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

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

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

c) 1-Diazo-1-S- bzw. 1-Diazo-1-Se-alkane	1292
α) 1-Diazo-1-S-alkane	1292
1. durch Aufbau der Diazo-Funktion	1292
1.1. unter Erhalt des C-Gerüsts.	1292
1.1.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	1292
1.1.1.1. aus aktivierten Methylen-Verbindungen.	1292
1.1.1.1.1. mit Aziden	1292
1.1.1.1.2. mit Azidinium-Salzen	1297
1.1.1.2. aus Thiiren-1,1-dioxiden mit Diazo-alkanen	1298
1.1.1.3. aus N-Nitroso-N-sulfonylmethyl-amiden der Kohlensäure	1299
1.1.2. aus Aldehyd- oder Keton-Derivaten	1299
1.1.2.1. aus Sulfenen mit Diazo-alkanen	1299
1.1.2.2. aus Azinen	1301
1.1.2.3. aus Methylen-phosphoranen mit Aziden	1301
1.1.2.4. aus Amino-ethylthio(phenylthio-ethinen) mit Aziden	1302
1.2. Aufbau der Diazo-Funktion unter Zerfall des C-Gerüsts	1302
1.2.1. aus Verbindungen mit aktivierten Methylen-Gruppen mit Aziden	1302
2. unter Aufbau der C,S-Bindung	1305
3. aus anderen 1-Diazo-1-S-alkanen unter Erhalt dieser Funktionen	1305
3.1. durch C,C-Aufbau	1305
3.1.1. Alkylierung	1305
3.1.2. Acylierung	1306
3.2. unter C,C-Spaltung	1306
β) 1-Diazo-1-Se-alkane	1307
d) 1-Diazo-1-N-alkane	1307
1. Aufbau der Diazo-Funktion unter Erhalt des C-Gerüsts	1307
1.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	1307
1.1.1. aus Verbindungen mit aktivierten Methylen-Gruppen mit Azidinium-Salzen	1307
1.1.2. aus N-Hetarenen mit Aziden	1308
1.1.3. aus Amino-N-hetarenen	1308
2. aus Diazo-Verbindungen unter Aufbau der C,NO ₂ -Bindung zu 1-Diazo-1-nitro-alkanen	1314
3. aus anderen 1-Diazo-1-nitro-Verbindungen unter Erhalt der Funktionen	1315
e) 1-Diazo-1-P-Verbindungen	1316
α) 1-Diazo-1-phosphano-Verbindungen	1316
1. aus Diazo-alkanen unter Aufbau der Diazo-C,P-Bindung	1316
2. aus anderen 1-Diazo-1-phosphano-Verbindungen	1318
2.1. Reaktionen ohne C,C-Spaltung	1318
2.1.1. Einführung von anderen Hetero-Elementen am Diazo-C-Atom bzw. P-Atom	1318
2.1.2. unter Abspaltung von Hetero-Elementen am Diazo-C-Atom	1319
2.2. Reaktionen unter C,C-Neuknüpfung	1319
2.2.1. Alkylierung	1319
2.2.2. Acylierung	1320
β) 1-Diazo-1-phosphoniono-Verbindungen	1320
γ) 1-Diazo-1-phosphoryl-Verbindungen	1321
1. Aufbau der Diazo-Funktion	1321
1.1. unter Erhalt des C-Gerüsts	1321
1.1.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	1321
1.1.1.1. aus Verbindungen mit aktivierten Methylen-Gruppen mit Aziden	1321
1.1.1.2. aus Aminomethyl-phosphan-oxiden	1329
1.1.2. aus N-Sulfonyl-hydrazonen (Bamford-Stevens-Reaktion)	1330
1.1.3. aus Carbonsäure-Derivaten	1335
1.1.3.1. aus (1-Alkynyl)-diphenyl-phosphanoxiden	1335
1.1.3.1.1. mit Diazo-alkanen	1335

1.1.3.1.2. mit Silylaziden	1336
1.1.3.2. aus Amino-phosphoryl-ethinen mit Aziden (durch Ringöffnung aus Triazolen)	1336
1.2. unter Spaltung des C-Gerüsts	1337
1.2.1. unter oxidativer Bildung des Diazo-C-Atoms	1337
1.2.1.1. aus aktivierten Methylen-Verbindungen mit Aziden (entformylierende Diazogruppen-Übertragung)	1337
1.2.1.2. aus Cyclopropenen	1338
1.2.1.2.1. mit Aziden (durch Ringöffnung aus Homotriazolen)	1338
1.2.1.2.2. mit Diazo-alkanen (durch Ringöffnung aus Homopyrazolen)	1338
2. aus anderen 1-Diazo-1-P-alkanen unter Erhalt der N,C,P-Bindungen	1340
2.1. aus 1-Diazo-1-phosphano-alkanen durch Oxidation des P-Atoms	1340
2.2. durch Schwefelung von (Diazo-trimethylsilyl-methyl)-phosphanen	1340
2.3. aus anderen 1-Diazo-1-phosphoryl-alkanen	1341
2.3.1. unter Erhalt des C-Gerüsts	1341
2.3.1.1. Reaktionen am P-Atom	1341
2.3.1.2. Reaktionen an der Peripherie (Cycloadditionen bzw. Additionen)	1343
2.3.1.3. Reaktionen am Diazo-C-Atom unter Substitution eines H-(bzw. Metall)-Atoms	1345
2.3.1.3.1. durch ein Metall-Atom	1345
2.3.1.3.2. durch ein Halogen-Atom	1346
2.3.1.3.3. durch ein Schwefel-Atom	1347
2.3.1.3.4. durch ein Stickstoff-Atom	1347
2.3.2. unter C,C-Aufbau	1347
2.3.2.1. Alkylierung	1347
2.3.2.1.1. mit S _N -1 aktiven Halogen-alkanen	1347
2.3.2.1.1.1. mit Allyl- und Benzyl-halogeniden	1348
2.3.2.1.1.2. mit Halogen-benzocycloheptatrienen	1348
2.3.2.1.2. mit Hückel-aromatischen Kationen	1351
2.3.2.1.2.1. mit Cyclopropenylum-Kationen	1351
2.3.2.1.2.2. mit Tropylium-Kationen	1353
2.3.2.1.2.2.1. mit Tropyliumbromid	1353
2.3.2.1.2.2.2. mit Benzotropylium-Salzen	1353
2.3.2.1.2.3. mit Pyrylium-Kationen	1355
2.3.2.1.2.4. mit Thiapyrylium-Salzen	1357
2.3.2.2. Alkoxy- bzw. Amino-alkylierung	1358
2.3.2.2.1. mit Aldehyden oder Ketonen bzw. deren Derivaten	1358
2.3.2.2.1.1. mit Aldehyden	1358
2.3.2.2.1.2. mit Ketonen	1359
2.3.2.2.1.3. mit Dicarbonyl- bzw. Tricarbonyl-Verbindungen	1360
2.3.2.2.1.3.1. offenkettigen	1360
2.3.2.2.1.3.2. cyclischen	1360
2.3.2.2.2. mit En-aminen	1362
2.3.2.3. Acylierung	1363
2.3.2.3.1. mit Tris-[dimethylamino]-methan	1363
2.3.2.3.2. mit Carbonsäure- bzw. Kohlensäure-chloriden	1363
2.3.2.3.2.1. mit Monocarbonsäure- bzw. Kohlensäure-chloriden	1363
2.3.2.3.2.2. mit Dicarbonsäure-dichloriden	1364
2.3.2.3.3. mit Thiocarbonsäure- bzw. Selenocarbonsäure-imiden bzw. Carbonsäure-amidinen	1364
2.3.2.3.4. mit Heteracumulenen	1366
2.3.2.3.4.1. mit Isocyanaten	1366
2.3.2.3.4.2. mit Isothiocyanaten	1367
2.3.3. unter Spaltung des C-Gerüsts	1368
δ) 1-Diazo-1-phosphoranyl-alkane	1368
B. Umwandlung	1368

Nitrone	1372
(bearbeitet von D. Döpp u. H. Döpp)	
Nomenklatur	1372
Thermodynamische Daten	1373
Dipolmomente	1374
Photoelektronenspektren	1374
Strukturanalysen	1375
Geometrische Isomerie	1376
Spektren	1377
Nitron $\rightleftharpoons$ Hydroxy-enamin-Tautomerie	1386
Cyclodimerisierung	1388
Ring-Ketten-Tautomerie	1389
Säure-Basen-Eigenschaften, Redoxpotentiale, Komplexierung	1390
Präparative Bedeutung und Verwendung	1391
A. Herstellung	1393
1. aus N,N-Diorgano-hydroxylaminen	1393
1.1. durch Dehydrogenierung	1393
1.2. aus N-Alkyl-hydroxamsäuren bzw. -thiohydroxamsäuren durch O- bzw. S-Alkylierung	1405
1.3. unter Spaltung einer C—C-Bindung	1408
2. durch Oxygenierung	1409
2.1. von sek. Aminen	1409
2.2. von Iminen	1415
3. durch N-Alkylierung, N-Arylierung bzw. N-Acylierung	1421
3.1. von α -Chlor-nitroso-alkanen	1421
3.2. von Nitro-alkenen	1425
3.3. von Oximen	1427
3.3.1. intramolekular zu cyclischen Nitronen	1427
3.3.2. intermolekular	1432
3.3.2.1. zu N-Acyl-nitronen	1432
3.3.2.2. zu N-Alkyl- bzw. N-Aryl-nitronen	1433
4. durch Kondensation	1443
4.1. von Hydroxylamin-Derivaten	1443
4.1.1. mit Orthocarbonsäure- bzw. Carbonsäure-Derivaten	1443
4.1.2. mit Carbonyl-Verbindungen	1445
4.1.3. mit Iminen	1462
4.1.4. mit Enaminen	1463
4.1.5. mit Alkinen	1464
4.2. von Oximen (über ringtautomere Hydroxylamine) mit Carbonyl-Verbindungen ..	1465
4.3. von Nitro-Verbindungen	1468
4.3.1. intramolekular	1468
4.3.2. intermolekular durch reduktive Addition	1475
4.4. von Nitroso-Verbindungen	1479
4.4.1. mit aktivierten Methyl- und Methylen-Verbindungen	1479
4.4.2. mit heterosubstituierten Methyl- und Methylen-Verbindungen unter Eliminierung der Heteroatome	1480
4.4.2.1. mit Brom- α -oxo-heterocyclen	1480
4.4.2.2. mit disubstituierten Acetonitrilen	1481
4.4.2.3. mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat bzw. vinylogen Enolethern	1481
4.4.2.4. mit Pyridinium-Salzen	1482
4.4.3. mit Diazo-alkanen	1485
4.4.4. mit Hydrazonen	1487
4.4.5. mit Yliden	1488
4.4.6. mit Iminen	1488
4.4.7. mit Alkinen bzw. Alkenen	1489

5. aus cyclischen Verbindungen durch Ringöffnung	1490
5.1. unter Spaltung einer N,O-Bindung	1490
5.2. unter Spaltung einer O,C-Bindung	1490
5.2.1. aus Oxaziridinen	1490
5.2.2. aus 1,2-Oxazolidinen	1494
5.2.3. aus 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazinen	1497
5.3. unter Spaltung einer N,C-Bindung	1498
5.4. unter Spaltung einer C,C-Bindung	1498
6. aus anderen Nitronen	1499
6.1. unter Erhalt des C-Gerüsts	1499
6.1.1. durch Isomerisierung	1499
6.1.2. durch Ringöffnung	1500
6.1.3. durch Substitution	1501
6.1.4. durch Abwandlung bzw. Austausch von Substituenten	1504
6.2. unter Aufbau bzw. Veränderung des C-Gerüsts	1509
B. Umwandlung	1513

Bibliographie	1545
----------------------------	-------------