

de toutes ces réactions est une addition nucléophile conjuguée, le sort de l'intermédiaire anionique formé dépendant d'un certain nombre de facteurs qui seront examinés dans des publications ultérieures.

L'un des intérêts présentés par les sucres cyanovinylidéniques est que, comme le groupement $C=CHCN$ peut être considéré comme un «pseudo-carbonyle», l'étude des réactions de ces sucres insaturés peut faciliter la compréhension du mécanisme de certaines réactions des sucres cétoniques, en particulier les modalités de l'inversion de configuration au niveau du carbone voisin du carbonyle, que nous avons mise en évidence [5] [6] lors de réactions de *Wittig* sur des *céto*-sucres.

Nous remercions le *Fonds National de la Recherche Scientifique* d'un subside (n° 2123–69). Nous exprimons notre reconnaissance au Prof. *A. Buchs* (Ecole de Chimie, Université de Genève) pour les SM. et au Dr *K. Eder* (*ibidem*) pour les analyses élémentaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Z. Grünbaum, S. Patai & Z. Rappoport*, J. chem. Soc. [B] 1966, 1133 et travaux antérieurs; *R. A. Abramovitch & D. L. Struble*, Tetrahedron 24, 357 (1968); *C. A. Kingsbury*, J. org. Chemistry 33, 1128 (1968); *S. T. McDowell & C. J. M. Stirling*, J. chem. Soc. [B] 1967, 343, 348, 351; *J. C. Chalchat, F. Théron & R. Vessière*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] 267, 426 (1968); *R. A. Abramovitch, M. M. Rogic, S. S. Singer & N. Venkateswaran*, J. Amer. chem. Soc. 91, 1571 (1969); *W. G. Davies, E. W. Hardisty, T. P. Nevell & R. H. Peters*, J. chem. Soc. [B] 1970, 998, 1004; *F. M. Menger & J. H. Smith*, J. Amer. chem. Soc. 91, 4211 (1969).
- [2] *S. Patai & Z. Rappoport* in *S. Patai* (Ed.) «The Chemistry of Alkenes» Vol. I, 469, Interscience Publishers, New York 1964; *K. Mackenzie, ibid.* p. 387; *K. Mackenzie* in *J. Zabicky* (Ed.) «The Chemistry of Alkenes» Vol. II, 115, Interscience Publishers, New York 1970.
- [3] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet*, Helv. 54, 687 (1971).
- [4] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, Helv. 54, 1580 (1971).
- [5] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, Helv. 53, 1463 (1970).
- [6] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet*, C. r. hebd. Acad. Sci. [C] 269, 420 (1969); *J. M. J. Tronchet & J. M. Chale'*, Helv. 53, 364 (1970).

186. Aus der Chemie reaktiver stickstoffhaltiger Zwischenstoffe¹⁾

von **Siegfried Hünig**

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(18. V. 71)

Stickstoffhaltige Zwischenstoffe spielen seit jeher eine wichtige Rolle in der organischen Chemie, man denke nur an die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin einerseits und zu Hydrazobenzol andererseits.

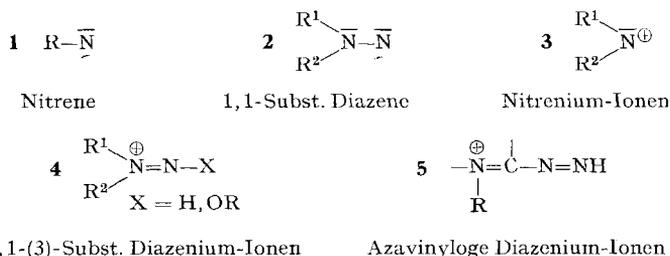
Eine Eingrenzung des vorliegenden Überblicks, der sich vor allem mit Entwicklungen der letzten 10–20 Jahre befassen soll, ist daher nach zwei Richtungen unerlässlich:

¹⁾ Erweiterte Fassung eines Vortrages, gehalten auf der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 7./8. Mai 1971 in Lausanne. Veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

1. Der Begriff «Zwischenstoffe» soll unter dem Aspekt des reaktiven Verhaltens labiler Verbindungen behandelt werden; d. h. es interessieren hier vorwiegend Erzeugung und Folgereaktionen dieser Zwischenstufen, weniger ihre physikalischen Eigenschaften.

2. Es werden nur ungeladene und kationische Zwischenstoffe mit Elektronensextett am Stickstoff vom Typ **1** und **3** ausgewählt. Deren Chemie wird jedoch nur soweit behandelt, dass die Änderungen erkennbar werden, die eine unmittelbare Verknüpfung des Sextettstickstoffs mit einem weiteren Stickstoffatom (**2** und **4**) bzw. die azavinylloge Verknüpfung (**5**) hervorruft.

Die keineswegs einheitliche Nomenklatur bevorzugt die folgenden Bezeichnungen für **1–5**: Verbindungen mit monovalent gebundenem Sextett-Stickstoff werden *Nitrene* (**1**) genannt, Aminonitrene jedoch wegen ihres völlig abweichenden Ver-



haltens 1,1-substituierte *Diazene* (**2**). Bivalent gebundene Stickstoff-Kationen (**3**) heissen sinngemäss *Nitrenium-Ionen*. Verbindungen vom Typ **4** sind demgemäss als Diazenium-Ionen zu bezeichnen. Phenylloge und besonders azavinylloge Diazenium-Ionen vom Typ **5** werden ihrer Bedeutung wegen ebenfalls besprochen.

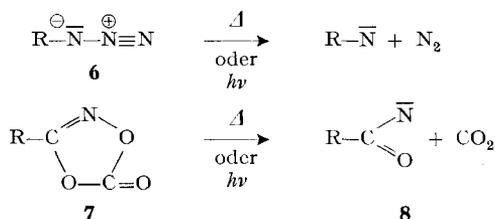
Die grundsätzlich wichtige Frage, ob nämlich eine Reaktion tatsächlich über den formulierten Zwischenstoff läuft oder über eine sich gleichartig verhaltende Vorstufe, ist für **1–5** nicht immer geklärt. Dass Vorsicht am Platze ist, zeigt die verwandte Carbenchemie, die sich auf weite Strecken zu einer Chemie der «Carbenoide» entwickelt hat (vgl. z. B. [1]). Nach Möglichkeit sind daher im Folgenden Beispiele ausgewählt, bei denen durch kinetische Experimente, Kreuzungsversuche, unabhängige Wege zu gleichen Produkten usw. eine diskrete Zwischenstufe vom Typ **1–5** angenommen werden darf.

A. Nitrene

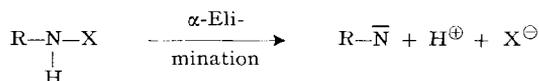
Aufbauend auf alten Beobachtungen ist die Nitrenchemie in den letzten zehn Jahren so intensiv bearbeitet worden, dass ein sinnvoller Überblick allein diesem Thema gewidmet sein müsste. Da inzwischen eine aufschlussreiche Monographie erschienen ist [2], genügt es, hier einige Grundtatsachen ins Gedächtnis zu rufen und neuere Entwicklungen anzudeuten.

1. Erzeugung von Nitrenen [2]. – Zur Erzeugung von Nitrenen stehen im wesentlichen die folgenden Methoden zur Verfügung:

a) Ausnützung des Energiegewinnes bei der Bildung von CO_2 und besonders N_2 durch thermische oder photolytische Spaltung geeigneter Edukte wie vor allem Azide (**6**) oder bestimmter Heterocyclen wie z. B. **7** [3], wobei Acylnitrene **8** entstehen.



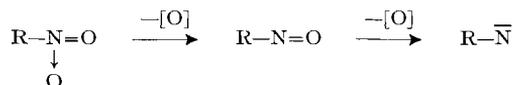
b) H-X- α -Elimination bei genügend nucleofuger Abgangsgruppe X im basischen Medium:



c) Oxydation geeigneter Aminoverbindungen unter Protonenentzug:



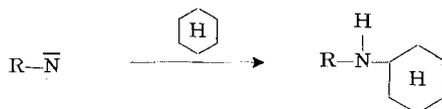
d) Reduktion von Nitro- oder einfachen Nitroso-Verbindungen (vgl. [4]). Dabei muss entweder im basischen Medium gearbeitet werden (Reduktion mit Dithionit)



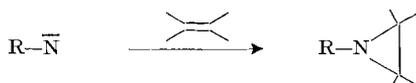
oder der Sauerstoff unmittelbar auf das Reduktionsmittel übertragen werden. Diese Aufgabe übernehmen vor allem P^{III}-Derivate wie z.B. Triphenylphosphin.

2. Reaktionen der Nitrene. - a) *Reaktionen mit verschiedenen Partnern.* Vier Reaktionstypen werden als charakteristisch für Nitrene angesehen:

1. Insertion in die C-H-Bindung:



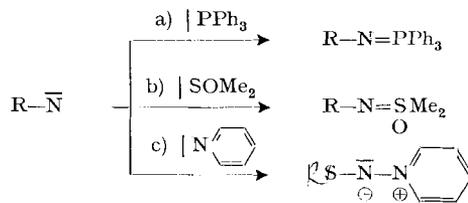
2. Cycloadditionen an Doppel- und Dreifachbindungen:



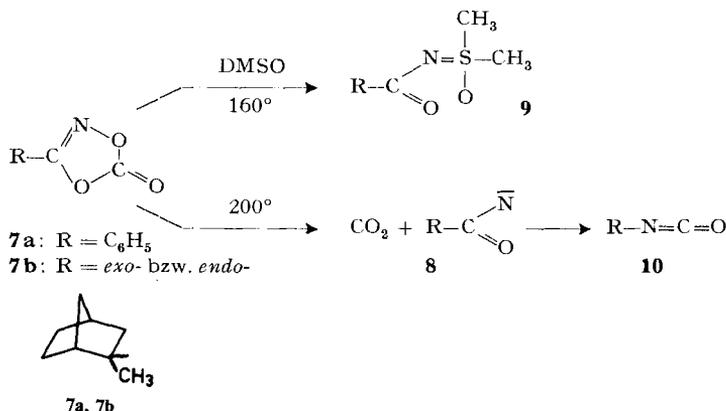
3. Wasserstoffabstraktion aus dem Solvens oder Substrat:



4. Addition an neutrale Nucleophile:



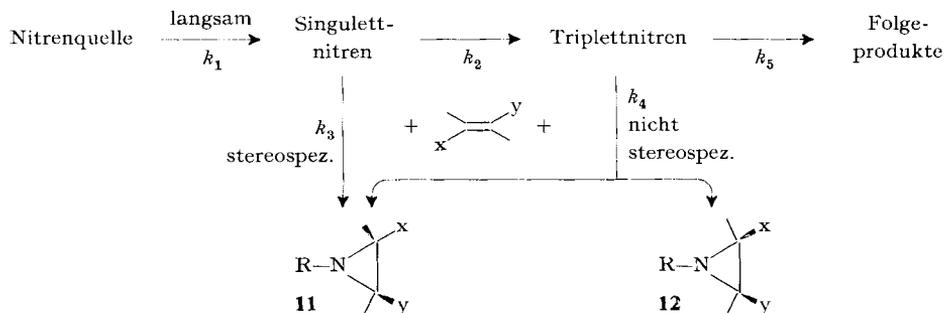
Bei näherer Prüfung zeigt sich bald, dass nur *Nitrene mit stark elektronenabziehenden Substituenten R* diese «typischen» Reaktionen eingehen. Die Abfangreaktion [3] ist jeweils kritisch zu prüfen. So verläuft die Reaktion von **7a** mit Dimethylsulfoxid (DMSO) nicht, wie ursprünglich angenommen [3], über das Nitren **8**, sondern im hochgereinigten Solvens bimolekular direkt zu **9**²⁾. Ohne «Abfänger» erfolgt die Thermolyse bei höherer Temperatur, aber nun über das Nitren **8**, welches sich unter völli-



ger Retention – geprüft an **7b** – zum Isocyanat **10** umlagert und damit ganz dem stereochemischen Verlauf der *Curtius*-, *Hofmann*- und *Lossen*-Umlagerung folgt²⁾.

Das relative Ausmass der Nitrenreaktionen 1–3 hängt vom Rest R, vorzugsweise aber vom Spinzustand ab: Unabhängig vom Ausgangsmaterial liegen die thermisch erzeugten Nitrene wegen des Spin-Erhaltungssatzes zunächst als Singulett vor. Auch bei photochemischer Nitrenbildung ist vorwiegend das Singulett nachgewiesen [5]. Dieses geht in einer bimolekularen Dreizentrenreaktion die Insertionsreaktion 1 unter Erhaltung der Substratchiralität ein²⁾ (vgl. auch [6]). Ausserdem verläuft die Cycloaddition 2 stereospezifisch [6].

Durch Spininversion können die Nitrene in den stabileren Triplettzustand übergehen, der für die nicht stereospezifische Insertion nach 1 und Cycloaddition nach 2 sowie vorwiegend für die Wasserstoffabstraktion verantwortlich gemacht wird [6]. In Abwandlung eines für Carbene entwickelten Schemas [7] (varierte Interpretation, s. [8]) ergibt sich für eine Abfangreaktion mit Olefinen folgende Beziehung,



²⁾ J. Sauer, Vortrag gehalten auf der Dechema-Sitzung «Reaktionsmechanismen und Kinetik» am 19. 2. 1971 in Frankfurt.

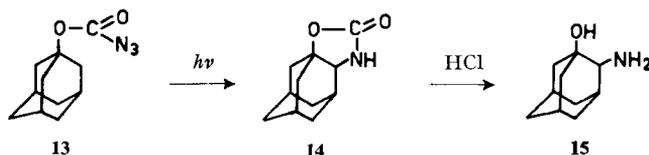
deren quantitative Gültigkeit nach

$$\frac{11}{11 + 12} = \frac{k_2}{k_3x[\text{Olefin}] + k_3/k_4}$$

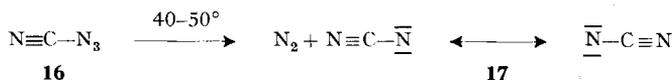
in einigen Fällen erwiesen ist [5] [9].

Der Triplettanteil lässt sich nicht nur durch Verringern der Olefinkonzentration erhöhen, sondern auch durch Zusätze (Solventien) mit «schweren Atomen» wie z. B. Chlor und Brom, welche die Spininversion katalysieren [10].

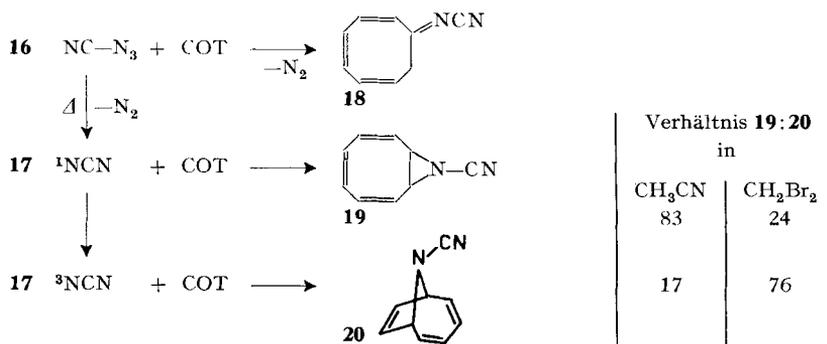
Ausser der Aziridinbildung kann auch der Insertion präparative Bedeutung zukommen, wenn durch intramolekularen Nitrenangriff eine günstig gelegene C–H-Bindung funktionalisiert wird (vgl. [11]) wie die Synthese des 2-Aminoadamantols-(1) zeigt (**13** → **14** → **15**) [12].



Das *non plus ultra* eines elektronenarmen Nitrens ist das Cyanonitren **17** (vgl. [13]): Es entsteht thermisch bereits bei 40–50° aus Cyanazid **16** als völlig symmetrisches Teilchen, wie die Isotopenmarkierung zeigt [14].



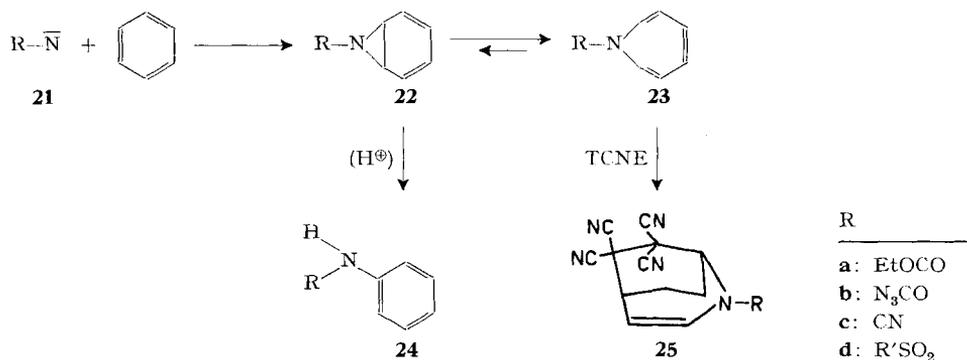
16 greift Cyclooctatetraen (COT) in dreifacher Weise an [15]: Durch direkte Reaktion, wahrscheinlich über ein thermisch instabiles Triazolin, entsteht das Imin **18**, bei 25° das Hauptprodukt. Das Singulettnitren **17**³⁾ führt zum Aziridin **19**, während das Triplettnitren **17** die verbückte Verbindung **20** erzeugt. Die Bildung von **20** ist der einzige verbürgte Fall einer 1,4-Addition im Bereich der Carben- und Nitren-Chemie.



Dass **20** aus dem Triplettnitren **17** entsteht, bestätigt die hohe Ausbeute in Methylenbromid, welches die Spininversion beschleunigt [10].

³⁾ Wahrscheinlich ist das Singulett S₂ für die Aziridinbildung verantwortlich: vgl. [7] sowie [16].

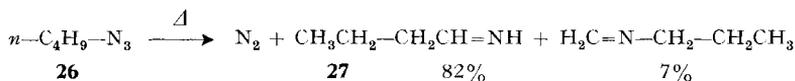
Dass die auf verschiedenem Wege erzeugten Acylnitrene **21a** [17] und **21b** [18] auch den Benzolkern unter Cycloaddition angreifen, ist schon länger bekannt. Cyanonitren verhält sich ebenso [13]. Anstatt **22** isoliert man die valenztautomeren Azepine **23**, die auf diesem Wege am besten zugänglich sind [19]. Säurespuren isomerisieren rasch zu den Aniliden **24**. Auch Sulfonylnitrene **21d** reagieren auf dem gleichen Weg, obwohl zunächst nur die Anilide **24d** zu erhalten waren. **24d** lässt sich aber ausschalten, wenn



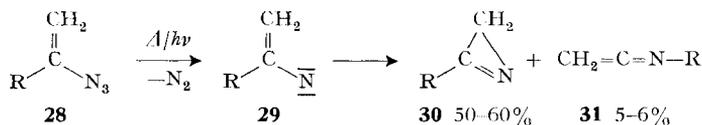
in Gegenwart von Tetracyanoäthylen (TCNE) gearbeitet wird: Das *Diels-Alder*-Addukt **25d** beweist **23d** als Primärprodukt [20].

b) *Stabilisierungsreaktionen*. Von den bisher besprochenen Abfangreaktionen ist bei Nitrenen mit Alkyl-, Vinyl- und Aryl-Rest kaum etwas zu merken.

Aliphatische Nitrene isomerisieren sich viel rascher, als sie ein Substrat angreifen [21]. Imine sind das Hauptprodukt sowohl bei der Pyrolyse als auch bei der Photolyse von Aziden (z. B. **26** → **27**) [22]⁴).

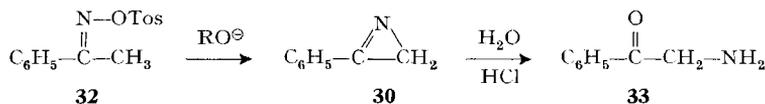


Vinylnitrene, z. B. **29**, thermisch oder photolytisch erzeugt, stabilisieren sich ebenfalls intramolekular: Auf einem präparativ bedeutsamen Weg entstehen Azirine (z. B. **28** → **30**) neben wenig Ketenimininen **31** [22] (vgl. [24]). Azirine **30** und wahr-



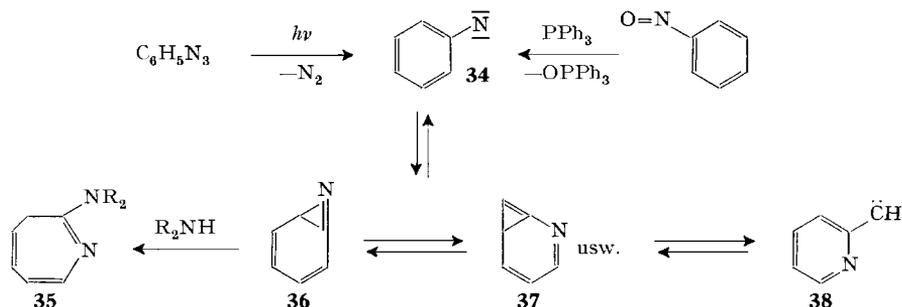
R = C₆H₅, o-CH₃C₆H₄, n-C₄H₉.

scheinlich auch Nitrene **29** spielen bei der basenkatalysierten *Neber*-Umlagerung von z. B. Oxim-tosylaten **32** zu Aminoketonen **33** eine Rolle (vgl. [25]).

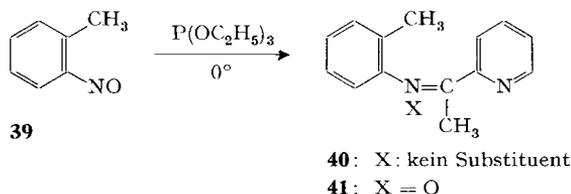


⁴) Bei der Photolyse von Alkylaziden scheint der Rest R synchron mit der Stickstoffabspaltung zu wandern [23].

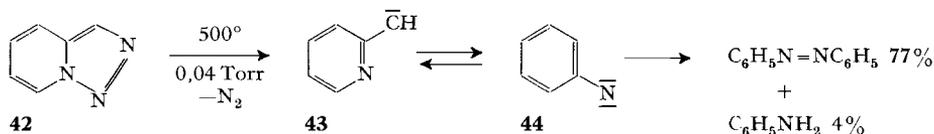
Arylnitrene **34** isomerisieren sich in durchaus vergleichbarer Weise (vgl. [26]). Das Primärprodukt **36** ist zwar nicht fassbar, aber das in Gegenwart von Diäthylamin entstehende Azepin **35** fordert **36** als Vorstufe [27].



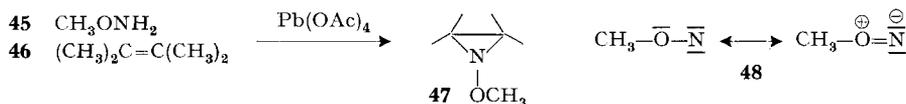
Neben **36** muss man noch grundsätzlich mit fünf weiteren bicyclischen Valenztautomeren und schliesslich mit **38** rechnen. Damit wird eine reversible Nitren-Carben-Umwandlung denkbar, die tatsächlich von beiden Seiten aus verwirklicht wurde. Die Reaktion von *o*-Nitrosotoluol (**39**) mit Triäthylphosphit liefert unter anderem die 2-Acetylpyridin-Derivate **40** und **41** [28].



Umgekehrt entsteht aus Triazolopyridin (**42**) als Quelle für das 2-Pyridylcarben (**43**) Azobenzol und Anilin, so dass das Nitren **44** postuliert werden muss [29].

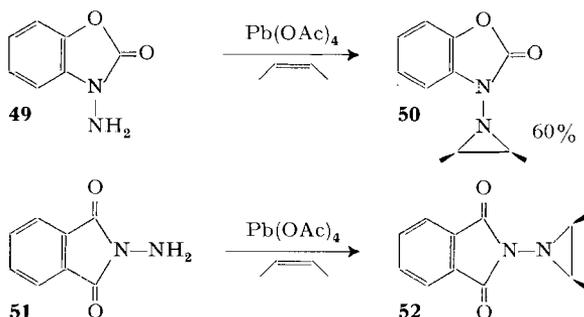


Da schon Alkyl- und Aryl-Nitrene in ihrem Verhalten stark von dem der Acylnitrene abweichen, wird es verständlich, dass bei Nitrenen mit angekoppelten mesomeren Donatorsubstituenten die bisher besprochenen Reaktionen weitgehend aus-

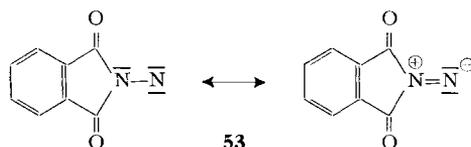


bleiben. Zwar gelingt es noch, O-Methyl-hydroxylamin (**45**) oxydativ mit Tetramethyläthylen (**46**) zum N-Methoxyaziridin **47** zu verknüpfen, sodass dem *Methoxynitren* **48** als Zwischenstufe eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommt [30]. *Aminonitrene* jedoch liessen sich bisher nur zu Cycloadditionen zwingen, wenn die Wirkung der Aminogruppe durch Einbau in eine Amidgruppierung weitgehend paralytisch ist.

So werden die Acylhydrazinderivate **49** und **51** [31] oxydativ an verschiedene Olefine stereospezifisch zu Aminoaziridinen (z. B. **50** und **52**) cycloaddiert.



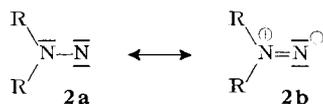
Man muss annehmen, dass z. B. in dem aus **51** erzeugten Nitren **53** die zwitterionische Grenzstruktur noch kein zu grosses Gewicht hat und die Reaktion aus dem Singulettzustand erfolgt. Dennoch ist der Reaktionsablauf noch nicht völlig gesichert, da



die Reaktivitätsreihe der Olefine nicht mit der bei Carbenen und Acylnitrenen übereinstimmt [31].

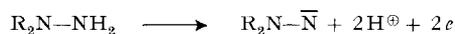
B. 1,1-Substituierte Diazene (**2**) (vgl. [32])

Streng genommen ist bereits **53** als 1,1-disubstituiertes Diazen aufzufassen. Hier sollen jedoch nur solche Diazene betrachtet werden, die in 1-Stellung Aryl- oder Alkyl-Gruppen tragen, welche das spezifische Verhalten dieser Verbindungsklasse bestimmen. Dieses resultiert zweifellos aus der Verwischung des elektrophilen Nitrencharakters infolge eines starken Gewichtes der zwitterionischen Grenzstruktur **2b**.



1. Erzeugung von 1,1-substituierten Diazenen. – Die wichtigsten Methoden zur Erzeugung von Nitrenen finden sich auch bei den Diazenen wieder:

a) Oxydation von 1,1-disubstituierten Hydrazinen:



b) Reduktion von Nitrosaminen:

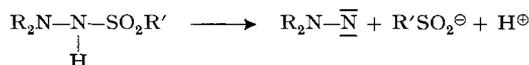


Die zur Gewinnung von Nitrenen so wertvollen $PIII$ -Verbindungen erweisen sich hier als inert [33]⁵⁾, dagegen führt alkalisches Dithionit zum Hydrazin über die Dia-

⁵⁾ Nitrosobenzotriazol wird von Äthyl-diphenylphosphinit reduziert [34].

zenstufe [35], während mit Zink/Eisessig oder Lithiumalanat die Reduktion direkt bis zum Hydrazin läuft [36].

c) α -Eliminierung von Sulfonylhydraziden im basischen Medium [37]:



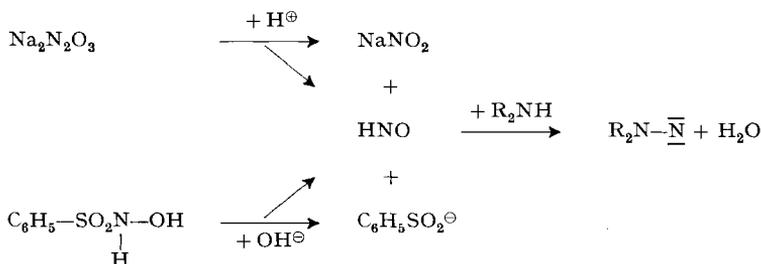
Zwei weitere Methoden, die von sec. Aminen ausgehen, bereichern die Diazen-Chemie erheblich:

d) Reaktion von Difluorammin mit sec. Aminen im basischen Medium [38]:



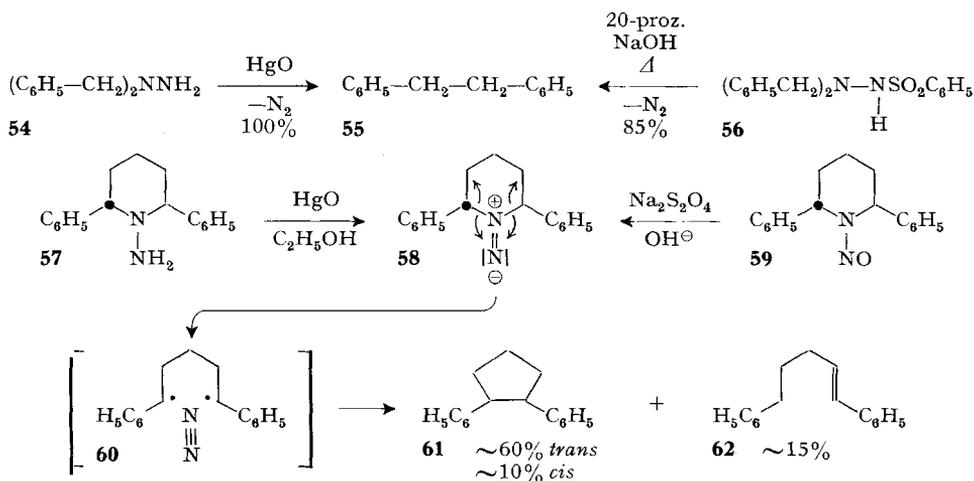
e) Reaktion von *Angeli's* Salz und *Piloty's* Säure mit sec. Aminen.

Diesen Reaktionen, die auch mechanistisch weitgehend geklärt sind, kommt wegen ihrer einfachen Durchführung Bedeutung zu [32] [39]:

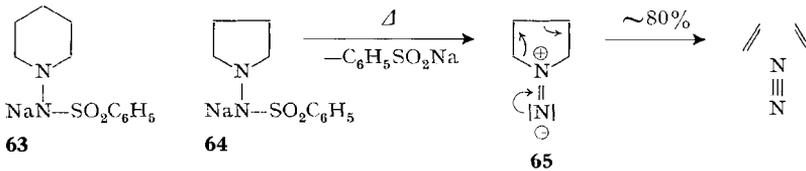


2. Reaktionen der 1,1-disubstituierten Diazene (2) [32]. – Im Vergleich zu Acylnitrenen tritt bei den Diazenen **2** die Reaktion mit Substraten ganz in den Hintergrund. Fragmentierung, Umlagerung und Dimerisierung des Diazens beherrschen das Reaktionsbild, so dass eher eine Parallele zu den Alkylnitrenen besteht.

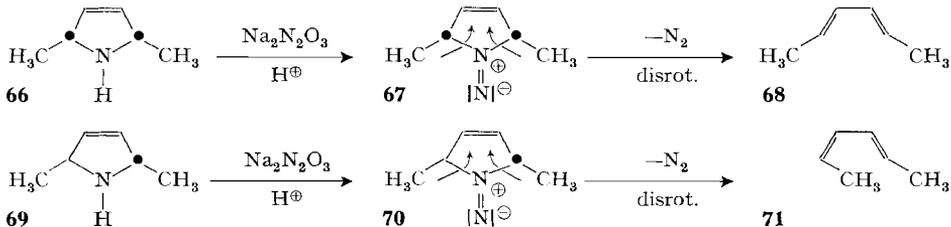
a) *Fragmentierung der Diazene*. Diese merkwürdige Reaktion, die auch präparatives Interesse besitzt, ist erst seit 15 Jahren intensiv bearbeitet worden [37], obwohl die Oxydation von *as.*-Dibenzylhydrazin zu Dibenzyl (**54** → **55**) seit 1900 bekannt



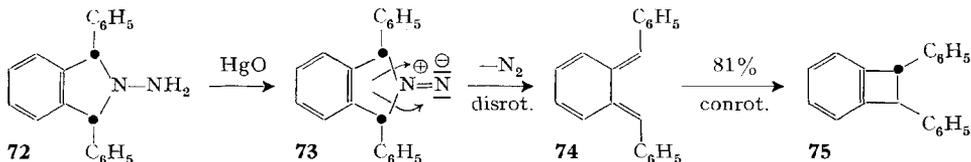
war [40]. Die α -Eliminierung des entsprechenden Benzolsulfonohydrazids **56** führt zum gleichen Ergebnis [37]. Da die Reaktion einerseits streng intramolekular erfolgt [41], andererseits im Falle von **57** und **59** die Knüpfung der C–C-Bindung nicht völlig stereospezifisch (**61**) [42] und nicht quantitativ verläuft (Bildung von **62**) [43], erscheint eine synchrone Fragmentierung des Diazens **58** unter Bildung des Käfig-Biradikals **60** vernünftig [32]. Entscheidend für diese unter so milden Bedingungen verlaufende Spaltung ist zweifellos die stabilisierende Wirkung der Benzylreste im Übergangszustand. Im Einklang damit zersetzen sich die Salze **63** und **64** erst beim Erhitzen in Diglyme [44]. Aber nur **64** verliert Stickstoff und Äthylen bis 80% d. Th.! Da kein Cyclobutan nachzuweisen ist, muss es sich um eine synchrone Fragmentierung von **65** handeln. Diese gehorcht den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie [45],



da überdies die Pyrroline **66** und **69** sich beim Behandeln mit *Angeli's* Salz stereospezifisch zu den Hexadienen **68** und **71** fragmentieren, in Übereinstimmung mit der geforderten disrotatorischen Ringöffnung [46] der Diazene **67** und **70**. Ein entspre-

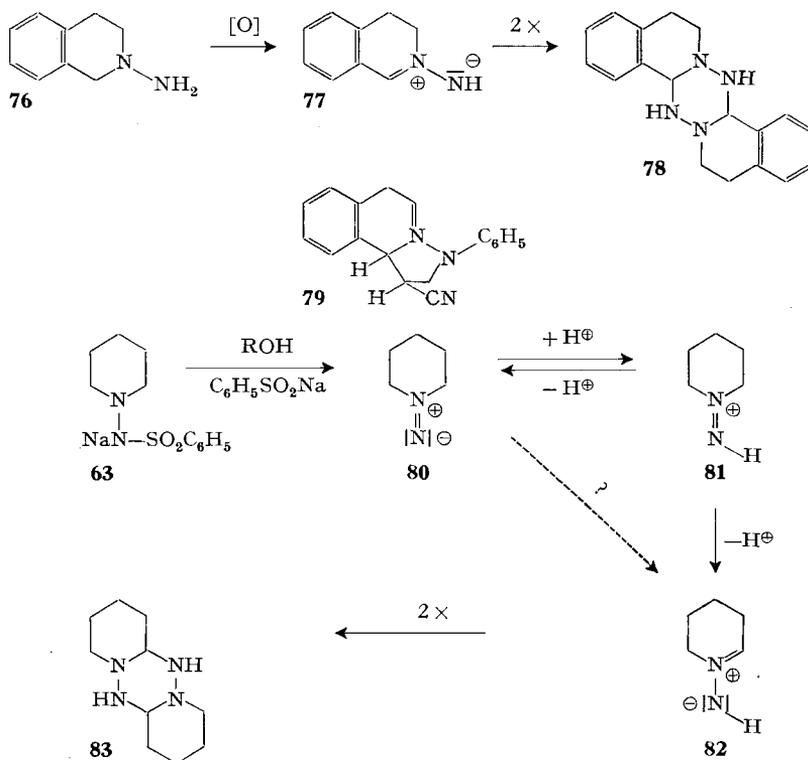


chender Reaktionsverlauf über **73** muss z. B. bei der Oxydation des *cis*-Hydrazins **72** vorliegen, da nur *trans*-Benzocyclobuten (**75**) entsteht [47]:



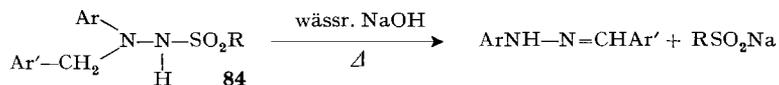
Dem disrotatorischen Zerfall von **73** folgt der conrotatorische Ringschluss des *o*-Chinodimethans **74**, als 8- π -System, zum Cyclobuten **75**.

b) *Protomerie der Diazene* [32]. Oxydiert man N-Amino-tetrahydro-isochinolin (**76**) auf verschiedene Weise, so resultiert stets das Hexahydrotetrazin **78** [48]. Als Zwischenstufe ist der Dipol **77** nachweisbar, von dem zahlreiche N-(N2)-substituierte Derivate mit Olefinen abgefangen wurden (vgl. **79** [49]). Ganz ähnliche Verhältnisse trifft man bei der α -Eliminierung von z. B. (**63**) an, falls im hydroxylichen Medium gearbeitet wird (\rightarrow **82**) [50].

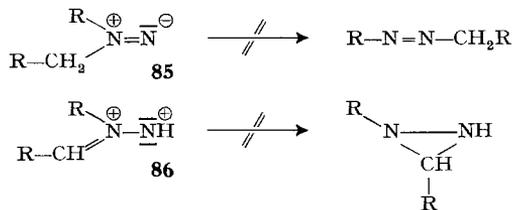


Wie man sieht, sind die Azomethinimine **77** und **82** Isomere der betreffenden Diazene (z.B. **80**). Die Notwendigkeit von Hydroxyl-Solventien lässt an einer direkten Isomerisierung (z.B. **80** \rightarrow **82**) zweifeln. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch Protonierung ein Diazenium-Ion (z.B. **81**), das anschliessend am α -C-Atom deprotoniert wird (vgl. hierzu **183** \rightarrow **184**).

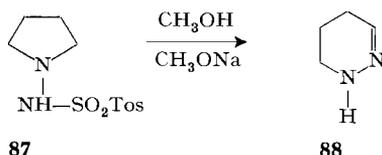
c) *Diazen-Hydrason-Umlagerung*. Rätselhaft bleibt trotz intensiven Untersuchungen [38] die Umlagerung, die manche Sulfonylhydrazone wie z.B. **84** eingehen. Die



Alkylgruppe wandert intramolekular [51] [52] an das benachbarte Stickstoffatom [52]. Die vermuteten Reaktionen des als Zwischenstufe zu erwartenden Diazens **85** bzw. des isomeren Azomethinimins **86** konnten ausgeschlossen werden [32]. Dennoch muss die

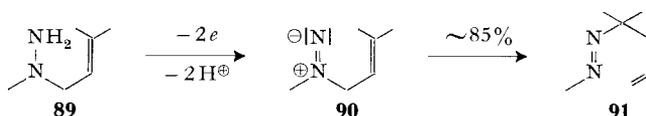


Umlagerung über **86** laufen, ohne jedoch Dimere wie **83** zu passieren, die sich dann an der «falschen» Stelle aufspalten müssten [52]. Wie empfindlich hier strukturelle Ein-



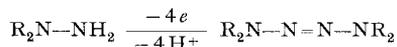
flüsse sind, zeigt **87**, das sich im Gegensatz zu **63** nicht dimerisiert, sondern unter Ringerweiterung zu **88** umlagert [24].

d) *Diazen-Azo-Umlagerung*. Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie steuert nicht nur die Fragmentierung bestimmter Diazene (s.o.), sondern auch ihre Umlagerung zu Azoverbindungen. Allylhydrazine der Struktur **89** lagern sich bei der Oxydation im



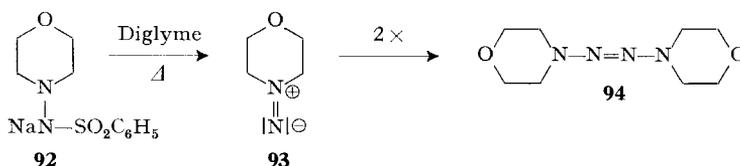
basischen Medium glatt in die Allyl-Azoverbindungen **91** um, ohne dass freie Radikale auftreten. Die Befunde sprechen für eine sigmatrope Umlagerung der Diazen-Zwischenstufe **90** [53].

e) *Bildung von Tetrazenen*. Der Leser wird diese seit über 90 Jahren [54] bekannte Reaktion vermisst haben, die als typisch für die Oxydation von asym. Diaryl- und

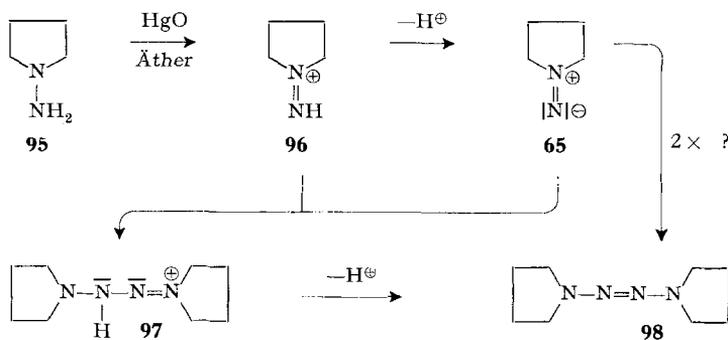


Dialkyl-Hydrazinen angesehen wird. Diese Neubildung einer $-N=N-$ -Bindung wird erst jetzt erwähnt, da die vorbesprochenen Reaktionen ihr durchaus den Rang ablaufen können und ausserdem der Bildungsweg nicht eindeutig ist.

Zwar wird man die Entstehung von **94** beim Erhitzen von **92** in trockenem Diglyme (es entsteht kein **83** entsprechendes Produkt!) als Dimerisierung des Diazens **93** ansprechen müssen [39]:

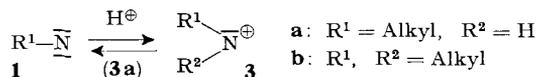


Aber schon die Bildung des Tetrazens **98** bei der Oxydation von N-Aminopyrrolidin (**95**) mit Quecksilberoxid in Äther bei 0° braucht keine Dimerisierung des Diazens **65** zu sein, das sich unter diesen Bedingungen übrigens weder fragmentiert (vgl. S. 1730) noch isomerisiert (\nrightarrow **88**). Nicht auszuschliessen ist der Angriff des Diazenium-Ions **96** auf das Diazen **65**, der über **97** nach **98** führt. Die Rolle des Diazenium-Ions als elektrophiles Reagens ist in anderen Fällen als gesichert anzusehen (s.u.). Damit wird die Bsprechung kationischer stickstoffhaltiger Zwischenstufen nötig.

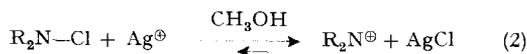
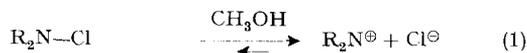


C. Nitrenium-Ionen (3) [55]

Formal lassen sich die Nitrene **1** durch Protonierung in Nitrenium-Ionen **3 a** überführen. Da eine solche Reaktion reversibel sein sollte, beschränkt sich der Bericht auf disubstituierte Nitrenium-Ionen **3 b**, damit Reaktionen, die über das neutrale Nitren **1** laufen können, ausgeschlossen sind.

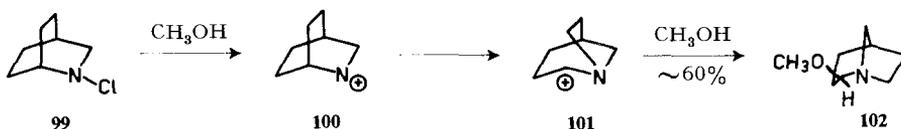


Als bequem zugängliches Ausgangsmaterial haben sich die sec. N-Chloramine erwiesen, die bereits z. B. in Methanol in der gewünschten Weise solvolysiert werden (1), eine Reaktion, die von Silber-Ionen stark katalysiert wird (2) [55].

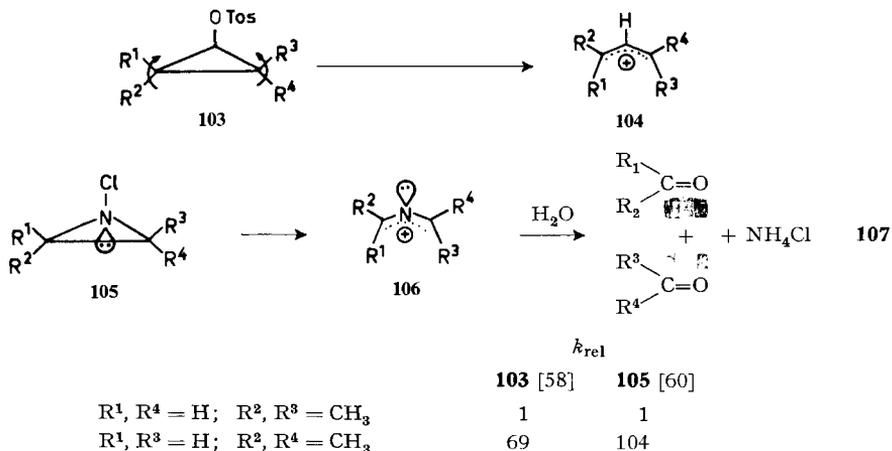


Die Solvolysen (1) und (2) bedürfen allerdings des Beweises, da bisher N-Chloramine als typische Verbindungen mit «positivem» Halogen galten (3) [56]. Es muss also zumindest die Bildung von Aminoradikalen ausgeschlossen werden.

Die glatte Umlagerung von z. B. **99** bei der Solvolyse zu **102** macht die kationischen Zwischenstufen **100** und **101** wahrscheinlich, denn dem Nitrenium-Ion sollte ge-



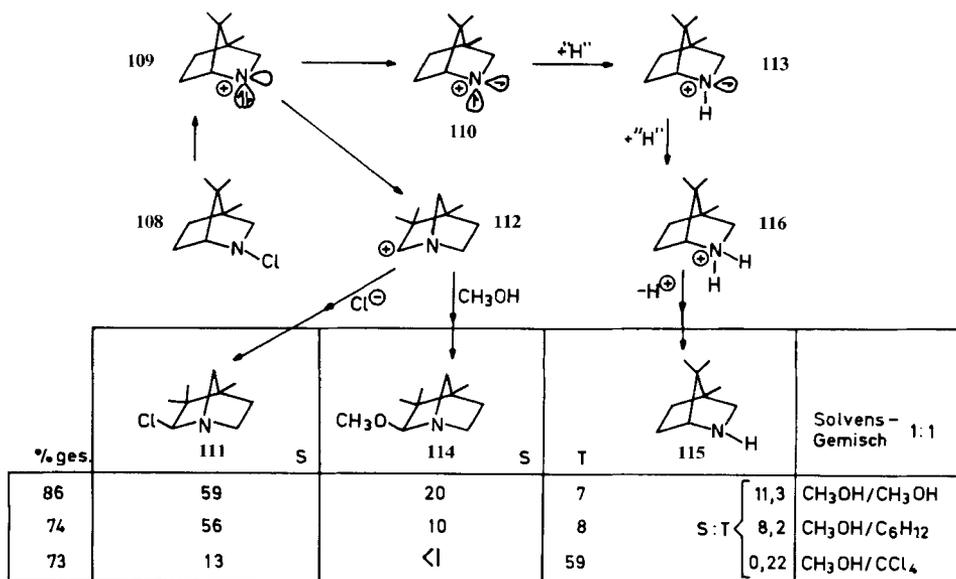
steigerter Carbonium-Ionencharakter zukommen [57]. Dagegen ist eine radikalische Wanderung einer Alkylgruppe zum Stickstoff nicht begünstigt. Die Umlagerung eignet sich zur Einführung von Brückenkopf-N-Atomen.



Die von den Cyclopropyltosylaten **103** bekannte synchrone, disrotatorische, solvolytische Ringöffnung zu **104** [58] findet sich bei den sterisch stabilen [59] N-Chloraziridinen **105** wieder [60].

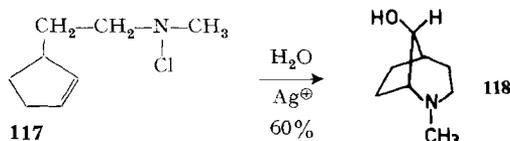
Der starke Substituenteneinfluss in **103** trifft auch für **105** zu. Die Produkte **107** entstehen daher sehr wahrscheinlich über **106**.

Da im Gegensatz zum Carbonium-Ion das Nitrenium-Ion noch über ein unverbundenes Elektronenpaar verfügt, sollte sich das zunächst entstehende Singulett entsprechend der *Hund*'schen Regel in ein Triplett umwandeln können, dessen «Radikalnatur» sich durch Wasserstoffabstraktion und weniger durch Umlagerungen manifestieren sollte.

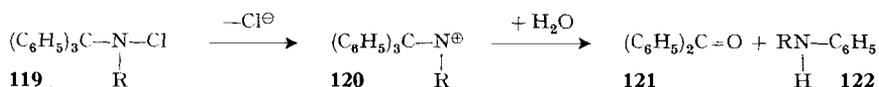


In der Tat beobachtet man bei der Methanolyse von **108** die Produkte **111**, **114** und **115**, von denen das Letztere dem reduzierten, nicht umgelagerten Ausgangsmaterial **108** entspricht. Dessen Anteil steigt bei Anwesenheit eines Solvens mit «schweren Atomen» [10] (z. B. CCl_4) sehr stark an, während z. B. ein Zusatz von Cyclohexan fast wirkungslos bleibt. Die Gesamtausbeute bleibt praktisch konstant. Dieses Verhalten spricht für das Singulett-Nitrenium-Ion **109** als primäre Zwischenstufe, das sich teilweise zum Carbonium-Ion **112** umlagert und teilweise – besonders unter Solvenskatalyse – in das Triplett-Ion **110** übergeht [61].

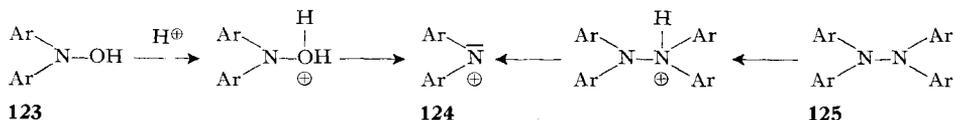
Erwartungsgemäss lagern sich Nitrenium-Ionen auch an Doppelbindungen an, so dass sich z. B. aus **117** der Azabicyclus **118** gewinnen lässt [62].



Die starke Wanderungstendenz von Alkylgruppen in Nitrenium-Ionen im Sinne einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung macht auch die seit 1913 bekannte Umlagerung von Tritylhydroxylamin ($+\text{PCl}_6$) und Tritylchloraminen **119** zu Benzophenon (**121**) und Anilinen (**133**) [63] als Folge des intermediären Ions **120** verständlich [55].

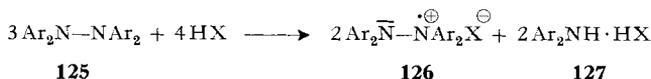


Es ist bisher wenig beachtet worden, dass die ebenso lang bekannte hohe Reaktivität von Diarylhydroxylaminen **123** [64] und Tetraarylhydrazinen **125** [65] im sauren Medium intermediären Diarylnitrenium-Ionen **124** zugeschrieben werden muss [66]. Da



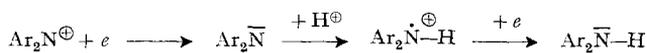
hier Alkylwanderungen ausgeschlossen sind, treten Redoxreaktionen (aus dem Triplettzustand?) und elektrophile Substitutionen in den Vordergrund.

So lassen sich aus der summarischen Gleichung für die Reaktion von **125** mit Säuren zu dem stabilen Radikal-Kation **126** und Diarylamin **127** [67]

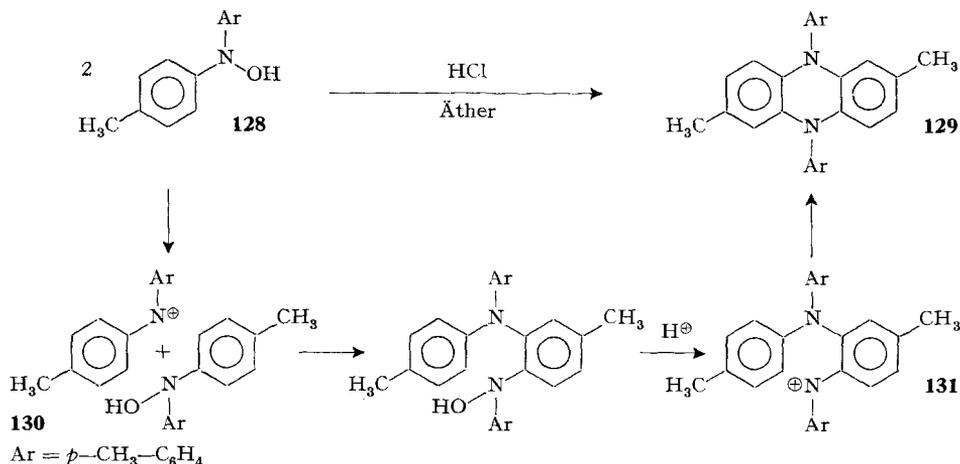


als entscheidende Schritte herauschälen:

- a) Die Bildung des Nitrenium-Ions **124**;
- b) Elektronenübertragung aus **125** auf **124** in zwei Stufen:



Die Bildung des Dihydrophenazins **129** aus Di-*p*-tolylhydroxylamin (**128**) [68] darf wohl als zweistufige Substitution mit dem Nitrenium-Ion **130** bzw. **131** als Elektrophile interpretiert werden.



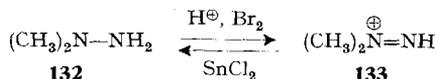
D. 1,1-Substituierte Diazenium-Ionen

Die drastischen Änderungen, die beim Übergang vom Nitren zum Aminonitren (Diazen) auftreten, finden sich beim Vergleich von Nitrenium- mit Aminonitrenium-Ionen (Diazenium-Ionen) wieder. Das erhebliche Gewicht der Grenzstruktur **4b**



dämpft den Nitrenium-Charakter stark: Alkylwanderungen unterbleiben, es kommt höchstens zur Deprotonierung im Rest R (vgl. **82**) sowie zur Reaktion mit einigen Nucleophilen.

1. Erzeugung der Diazenium-Ionen [32]. – Als wichtigste Methode zur Erzeugung von Diazenium-Ionen **4** kommt immer noch die Oxydation von 1,1-Dialkyl- und -Diarylhydrazinen in Betracht. Die Bildung des Dimethyldiazenium-Kations **133** bei der Oxydation von Dimethylhydrazin (**132**) in stark saurer Lösung lässt sich

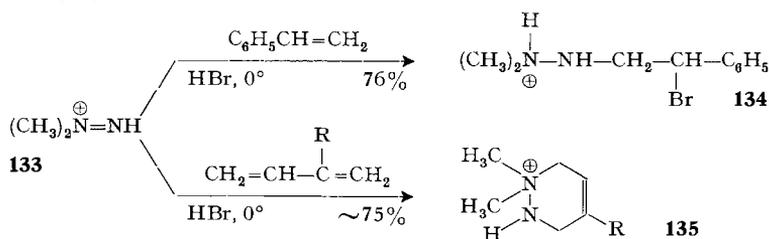


NMR.-spektroskopisch verfolgen [69] und das Kation lässt sich als Salz sogar isolieren [70]. Bei Einwirkung von Zinn(II)-chlorid wird das Hydrazin **132** zurückgewonnen.

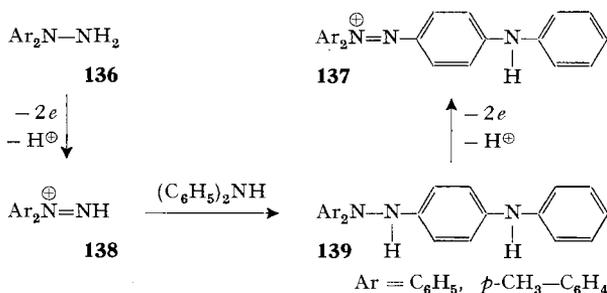
Elektrolytische Oxydation eignet sich ebenfalls, wie beim 1,1-Diphenylhydrazin [71] gezeigt wurde, zur Erzeugung von Diazenium-Ionen (vgl. **138**).

2. Reaktionen der Diazenium-Ionen. – Beim langsamen Neutralisieren der stark sauren Lösung des Diazenium-Kations **133** entsteht Tetramethyltetrazen in nahezu quantitativer Ausbeute, ein Zeichen, dass der am Beispiel **96** + **65** → **97** diskutierte Chemismus hier zutrifft [5].

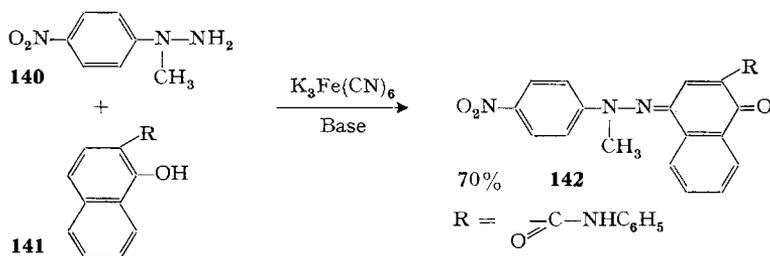
Etwas unerwartet ist die glatte Reaktion unter milden Bedingungen mit Olefinen und Dienen [69] wie z. B. zu **134** und **135**.



Die oxydative Kupplung von 1,1-Diarylhydrazinen **136** mit Phenolen und aromatischen Aminen ist ebenfalls über ein Diazenium-Ion (**138**) zu formulieren, das z. B. Diphenylamin elektrophil zu **139** angreift [66] [72]. Nach weiterer Dehydrierung entsteht das lange bekannte Farbsalz **137**, dessen Bildung früher anders interpretiert wurde [64].

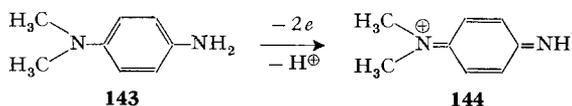


Aryl-alkyl-hydrazine lassen sich im allgemeinen nicht oxydativ koppeln, doch gelingt die Reaktion, wenn die Donatorwirkung der Alkylgruppe durch eine *p*-Nitrophenylgruppe wie in **140** kompensiert wird. So entsteht mit **141** glatt **142** [73] [74].

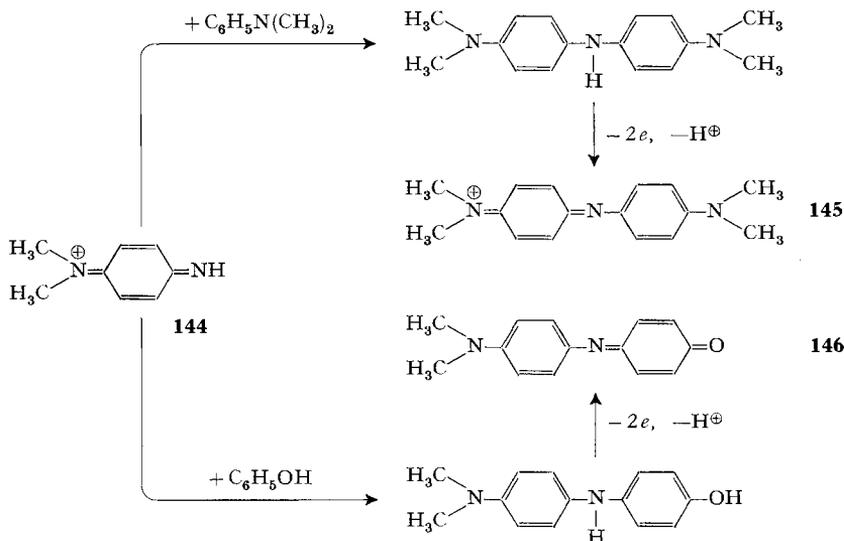


E. Phenylloge und azavinylloge Diazenium-Ionen

Schaltet man zwischen die beiden N-Atome von z. B. 1,1-Dimethylhydrazin (**132**) bzw. vom Dimethyldiazenium-Ion (**133**) einen Phenylrest, so gelangt man zum Dimethyl-*p*-phenylendiamin (**143**), das sich bekanntlich leicht zum Imino-iminium-Ion **144**

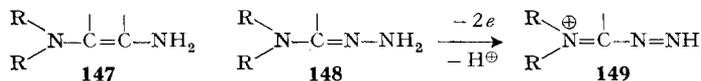


oxydieren lässt. Dieses ist nicht nur als Di-iminium-Salz quantitativ isolierbar [75], sondern kinetisch als die elektrophile Zwischenstufe bei oxydativen Kupplungen nach-

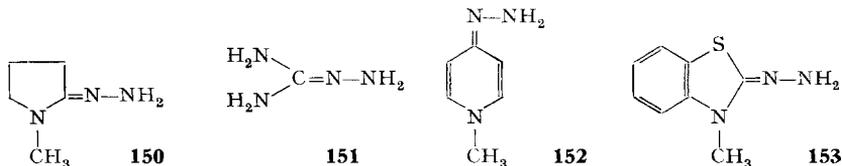


zuweisen [76]. Auf diesem *phenylogen Diazenium-Ion* baut sich sowohl die klassische Synthese von *Bindschedler's Grün* (**145**) [77], Methylenblau und ähnlichen Farbsalzen auf als auch die chromogene Entwicklung [78] der modernen farbphotographischen Verfahren, bei denen Kupplung mit Phenolen (z. B. zu **146**) und reaktiven Methylenverbindungen ausgenutzt wird.

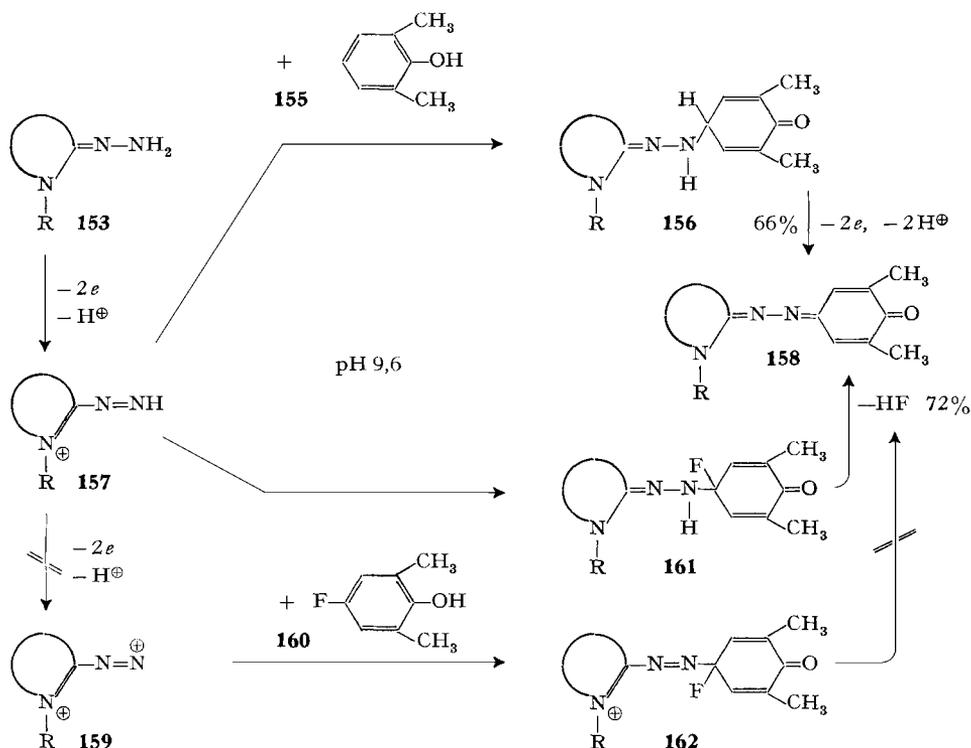
Der Aufbau entsprechender vinyloger Hydrazine vom Typ **147** ist präparativ wenig aussichtsreich. Monoazasubstitution in **147** führt jedoch zum bekannten Amidra-



zontyp **148**, der sich tatsächlich zum *azavinylogenen Diazenium-Ion* **149** oxydieren lässt. Das geht sowohl aus dem polarographischen Verhalten [72] [79] als auch aus der oxydativen Kupplung von **147** hervor. In diese Reihe lassen sich z. B. **150** und **151** ein-

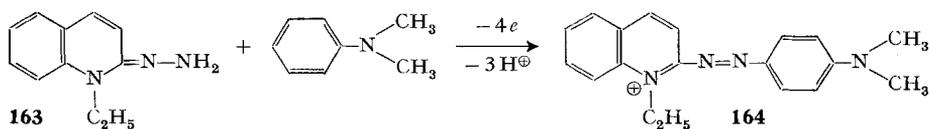


setzen [72]. Noch günstiger erweisen sich aromatisierbare Hydrazone wie z. B. **152** und **153** [79]. Diese oxydative Kupplung umfasst mindestens die für *p*-Phenylendiamine geeigneten Partner.



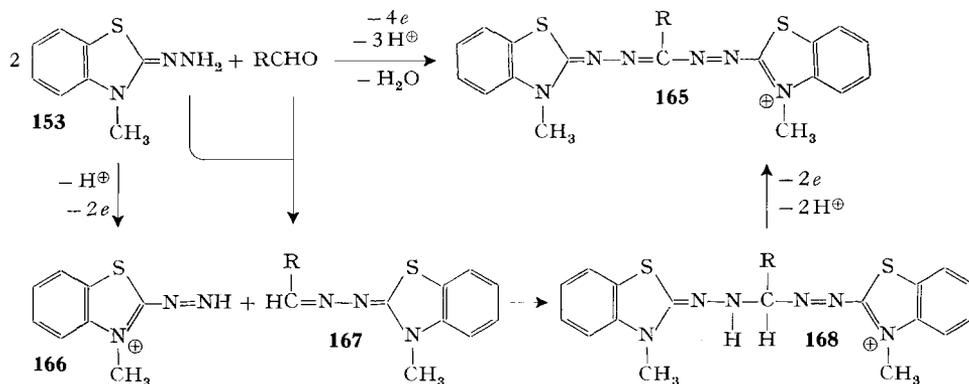
Die Reaktion erfolgt tatsächlich über die **149** entsprechende Stufe **157** und nicht über das ebenfalls denkbare Diazonium-Ion **159**. Man erhält nämlich mit *p*-Fluor-dimethylphenol **160** sogar noch eine etwas bessere Ausbeute an **158** als mit 2,6-Dimethylphenol.

Letzteres könnte wohl mit dem Diazonium-Ion **159** zu Farbstoff **158** kuppeln, nicht aber das Fluorphenol **160**, da das nucleofuge Fluor in **162** keine Stabilisierung zu **158** erlaubt.



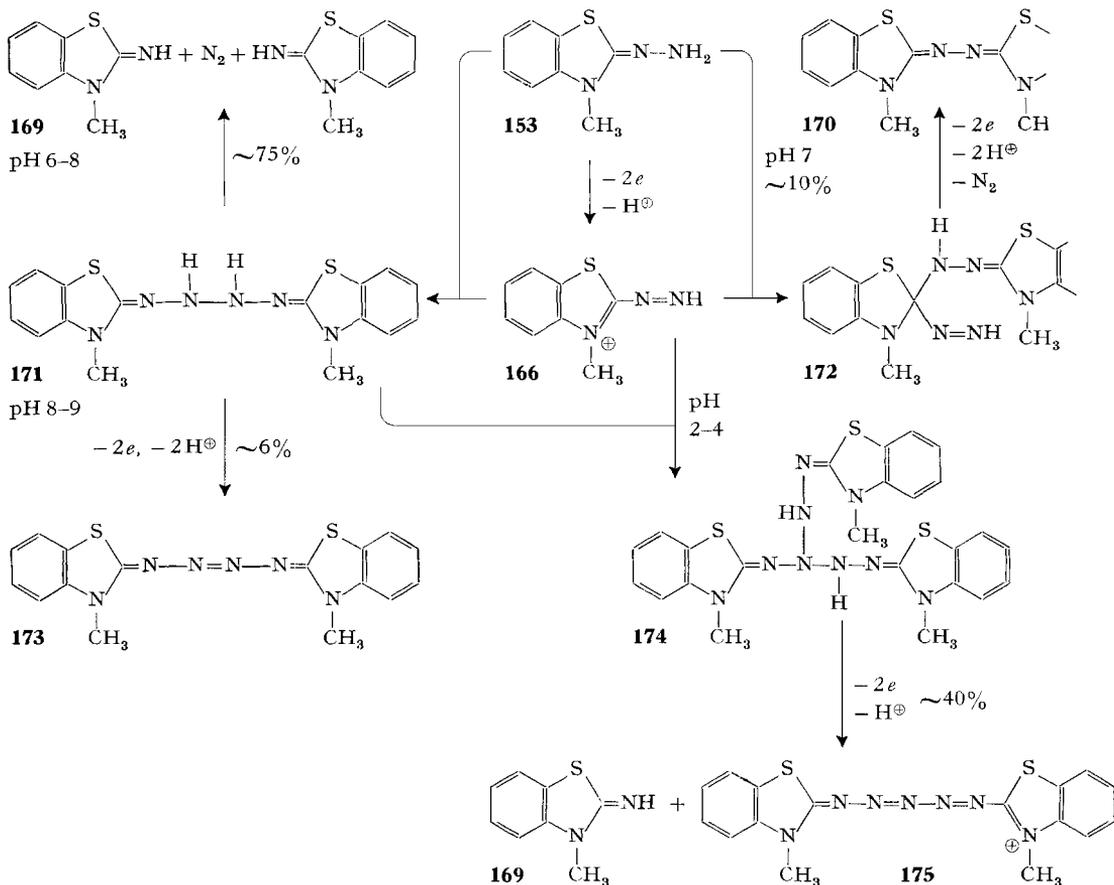
Die oxydative Kupplung mit den genannten Hydrazonen führt zu Farbstoffen, die nicht durch Azokupplung zugänglich sind, wie z. B. das Diazamerocyanin **158**, der aus dem Chinolonhydrazon **163** zugängliche Diazastyril-Farbstoff **164** und die folgenden Azacyanine.

Auf einer oxydativen Kupplung mit dem azavinylogenen Diazenium-Ion **166** als Zwischenstufe beruht auch eine seit 1910 bekannte Farbreaktion zwischen Aldehyden und dem Hydrazon **153** [80]. Es entsteht dabei das blaugrüne Tetraazapentamethincyanin **165**, und zwar durch Kupplung von **166** mit **167** zu **168**, das weiter dehydriert wird [78]. Diese Reaktion verläuft so glatt, dass sich darauf ein äusserst empfindlicher



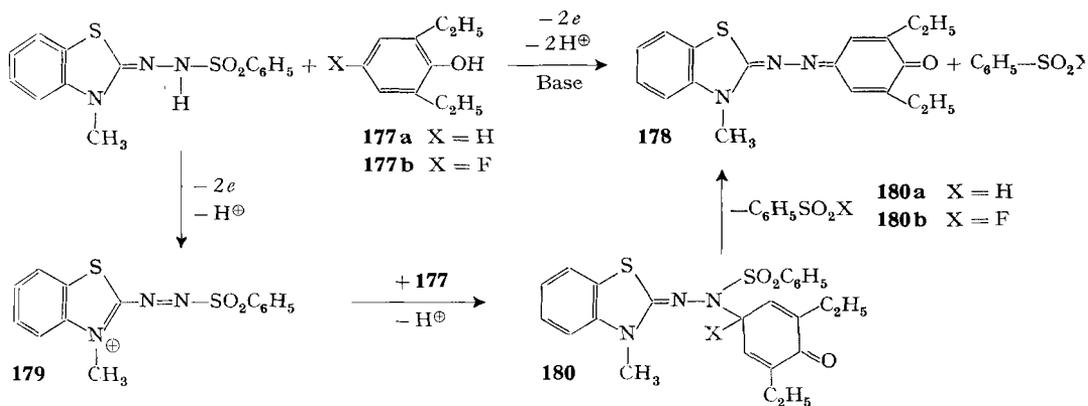
Aldehydnachweis aufbauen lässt [81], der in abgewandelter Form auch zur enzymatischen Bestimmung von Spermin und Spermidin dient [82].

In verschiedene Richtungen verläuft die Oxydation von **152** in Abwesenheit eines Partners, wobei der Verlauf durch Isotopenmarkierung geklärt werden konnte [83].

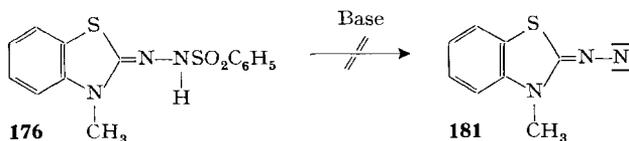


Schlüsselreaktion ist die Verknüpfung von **153** mit **166**, die hauptsächlich zu **171** erfolgt, auf Grund des ambidenten Charakters von **166** aber auch zu **172**. Letzteres ist die Vorstufe für das gefasste Azin **170**. **171** wird bei pH 6–8 zu geringem Anteil zum Tetrazen **173** dehydriert, vorwiegend fragmentiert es sich jedoch zu Stickstoff und dem Imin **169** [83] [84]. Bei pH 2–4 sind die Folgereaktionen noch überraschender: Man isoliert als bisher einzigen Verbindungstyp mit einer konjugierten 5-N-Atomkette das Pentaazacyanin **175**, welches durch weitere Kupplung von **166** mit **171** über **174** entstanden sein muss [84].

Nicht nur die besprochenen freien Hydrazone, sondern auch ihre Sulfonylderivate eignen sich zur oxydativen Kupplung [85], besonders mit Phenolen und reaktiven Methylenverbindungen im basischen Medium, wie das Beispiel **176** → **178** illustriert. Die Umsetzung beginnt mit der Oxydation von **176** zu dem isolierbaren quartären Azosulfon **179**, das mit dem Phenol zu dem nachweisbaren Addukt [85] **180** reagiert. Die Reaktion verbraucht nur zwei Oxydationsäquivalente, gleichgültig ob *p*-H- oder *p*-Halogen-phenole als Partner dienen, da der Sulfonylrest die Molekel sowohl nucleofug als auch elektrofug verlassen kann.

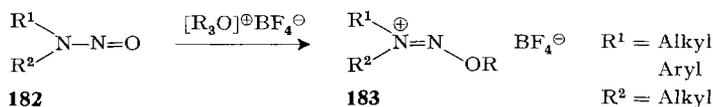


Die bei einfachen Diazonen übliche α -Eliminierung (vgl. **64** → **63** → **80**), bei der z. B. von **176** ausgehend **181** zu erwarten wäre, tritt nicht ein.

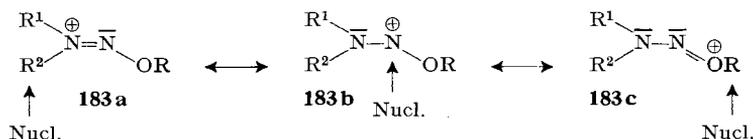


F. Alkoxy-diazenium-Ionen

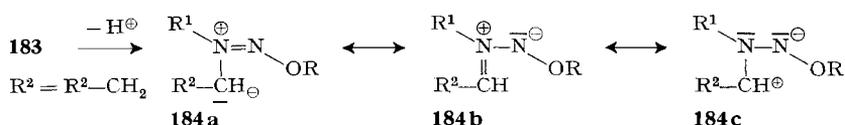
Mit dieser Stoffklasse, die durch Alkylierung von Nitrosaminen **182** bequem zugänglich ist, wird das Thema eindeutig überschritten, denn die entstehenden Alkoxy-diazenium-Salze **183** sind stabile, lagerfähige Verbindungen [86]. Trotzdem sind einige



Aspekte der Chemie dieser Salze hier zu diskutieren, einmal wegen der nahen Verwandtschaft zu den besprochenen Diazenium-Ionen, zum anderen wegen der Bildung unerwarteter reaktiver Zwischenstufen. Die im Sinne der Grenzstrukturen **183a**–**183c**

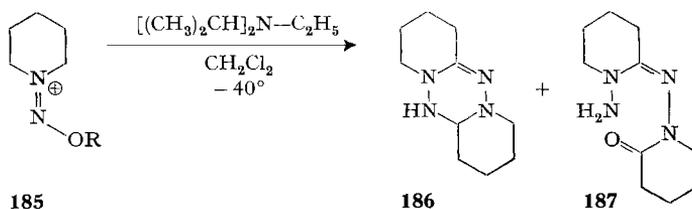


zu erwartenden Angriffe von Nucleophilen (Nucl.) werden beobachtet: Die O-Entalkylierung durch Jodid-Ionen ist allgemein [67]. Dagegen treten nucleophiler Angriff am sauerstofftragenden N-Atom gemäss **183b** und N-Entalkylierung gemäss **183a** nur in einigen Fällen ein [73]. Die bedeutsamen Reaktionen beruhen alle auf einer äusserst leichten, irreversiblen Deprotonierung von **183**, falls R¹ oder R² eine primäre Alkylgruppe ist. Diese Deprotonierung erfolgt wahrscheinlich noch leichter als bei den Diazeniumsalzen **4**, sie führt zu durchaus vergleichbaren (siehe **77** und **82**) Zwitterionen

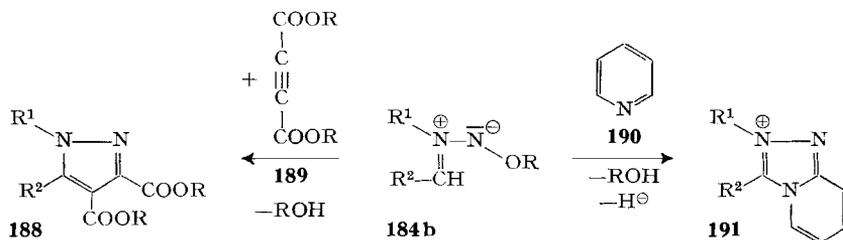


184. Die Folgereaktionen des Dipols entsprechen alle der Polarisierung **184b** bzw. **184c**. Dimerisierungen wie bei **77** oder **82** sind nur beim Einsatz nichtnucleophiler Basen zu beobachten. Die aus **185** isolierten Verbindungen **186** und **187** scheinen Disproportionierungsprodukte zu sein [73].

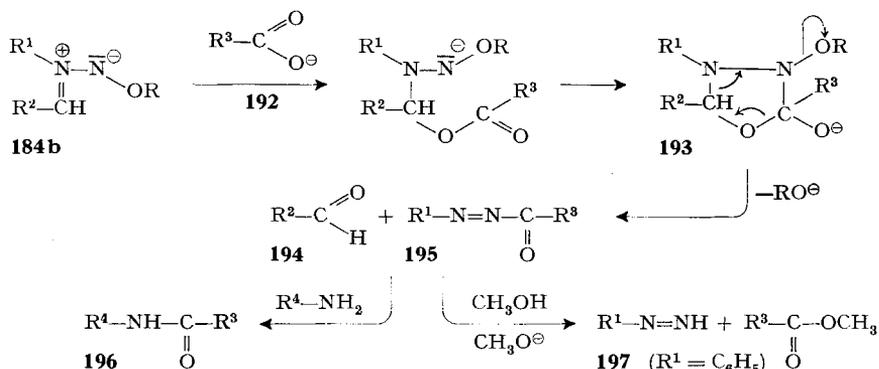
Dagegen treten (ähnlich wie z.B. bei **77**) glatt 1,3-dipolare Additionen ein, wie z.B. mit **189** zum Pyrazol **188** [88]. Noch interessanter ist die Cycloaddition an das Bindungselement –CH=N– der Azomethine, des Pyridins (**190**) usw., die unter Dehydrierung sofort zu Triazoliumsalzen (z.B. **191**) führt [89].



Cyclische Zwischenstufen (**193**) werden auch bei der Reaktion mit Carboxylat-Ionen **192** durchlaufen, bei der unerwarteterweise neben Aldehyden **194** Acyldiazene **195** re-

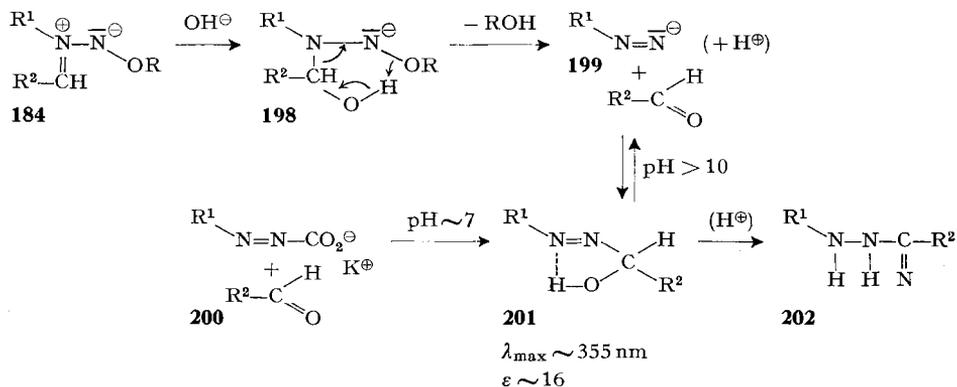


sultieren [88]. Diese können wiederum als stickstoffhaltige Zwischenstufen betrachtet werden, da sie sowohl als Acylierungsmittel eingesetzt werden (Aktivierung der Carboxylgruppe für Peptidsynthesen (196) [88] [90]) als auch - mit $R^1 = C_6H_5$ - zur Erzeugung von Phenyl Diazen (197) dienen [91]. Lösungen von Alkyl - [92] [93],



Alkenyl- [94] und Aryl-Diazonen [95] lassen sich auf verschiedenen Wegen gewinnen und durch UV.- sowie NMR.-Spektren charakterisieren [92]. Die äusserst sauerstoffempfindlichen Verbindungen zerfallen bimolekular unter Stickstoffentwicklung, so dass sie sich nicht in Substanz isolieren lassen [94] [95]. Diese interessanten Zwischenstoffe sind in den letzten Jahren intensiv bearbeitet und in einem instruktiven Sammelreferat beschrieben worden [96]. Im vorliegenden Zusammenhang bleiben sie unberücksichtigt, da ausser dem genannten Zerfall keine weiteren Reaktionen bekannt sind - mit einer Ausnahme:

Erzeugt man aus Alkoxy-diazonium-Salzen **183** ($R^1 = \text{Alkyl}$) den Dipol **184** in soda-alkalischer Lösung, so isoliert man 50-60% der α -Hydroxyazoverbindungen **201** [97]. Formal ähnelt diese ungewöhnliche Reaktion der Diazen-Hydrason-Umlagerung (vgl. **84** bis **89**). Jedoch wandert hier die Hydroxyalkylgruppe in **198** nachweislich intermolekular als Aldehyd, der sich an das Alkyldiazon

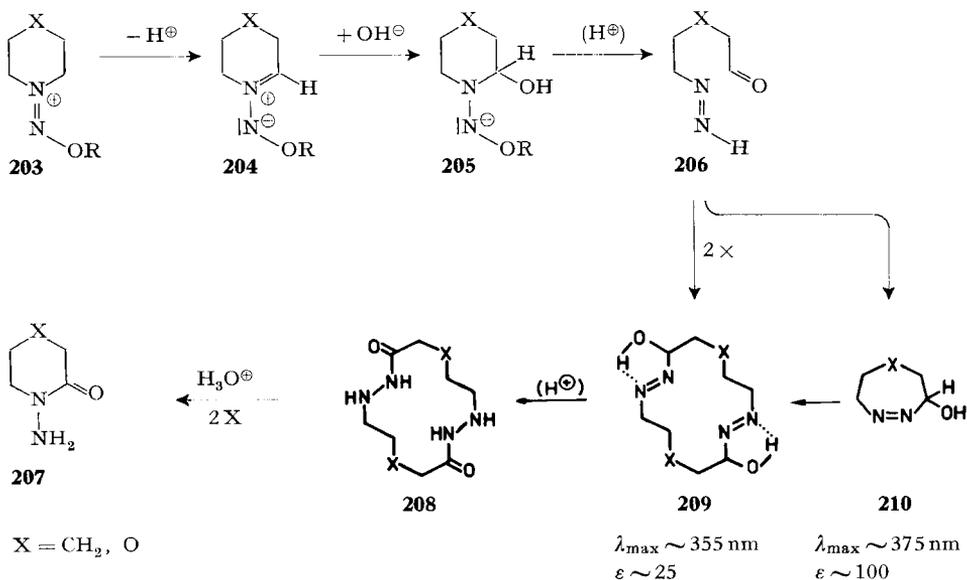


199 zu **201** addiert. Dabei kann ein fremder Aldehyd sowohl während der Umlagerung als auch bei $\text{pH} > 10$ in das isolierte Addukt **201** eingeschleust werden. Ausserdem gelangt man bequem zum gleichen Azoalkohol **201**, wenn die Alkylazocarbonsäure **200** in Gegenwart von Aldehyden decarboxyliert [97]. Schon in verdünnten Säuren isomerisieren sich die Azoalkohole **201** rasch zu den entsprechenden Säurehydraziden **202**.

Setzt man das vom Piperidin oder Morpholin abgeleitete Alkoxydiazonium-Salz mit Sodalösung um, so rollt die gleiche Reaktionsfolge ab, jedoch mit einer überraschenden Variante⁶⁾.

Die Schritte **203** → **210** entsprechen durchaus der Erwartung, allerdings liegt **210** als nicht über H-Brücken stabilisierte *cis*-Azoverbindung vor. Ihr charakteristisches UV.-Spektrum verschwindet rasch und macht dem einer *trans*-Azoverbindung Platz, die sich als **209** erwies. Verdünnte Säuren isomerisieren **209** erwartungsgemäss zu **208**, das sich aus **203** in einer «Eintopfreaktion» mit 65% Ausbeute gewinnen lässt⁶⁾. Die glatte Bildung eines 14gliedrigen Ringes aus einem Sechsring ist völlig unerwartet und u. W. ohne Vorbild⁶⁾. Es ist nicht verwunderlich, dass Hydrolyse von **208** in starker Säure zum Sechsring-Hydrazid **207** zurückführt [99].

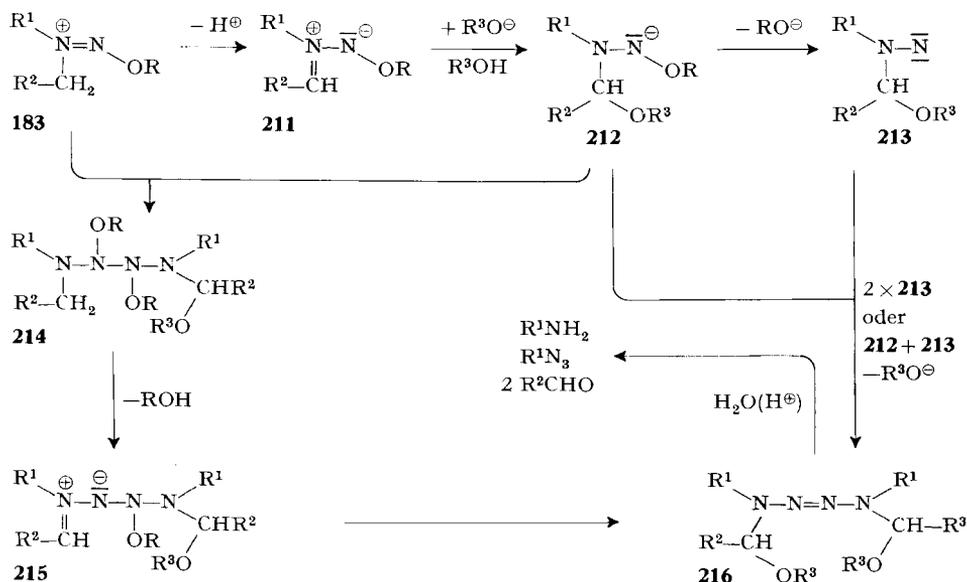
Eine völlig andersartige «Dimerisierung» der Dipole **183** tritt in Alkoholatlösungen zu Tage [73]: Es fallen die Tetrazenen **216** an, die ihre aminalartige Alkoxygruppe



ausserordentlich leicht austauschen (z. B. beim Umkristallisieren aus einem Alkohol) und mit verdünnten Säuren glatt in Alkylazid, Alkylamin und Aldehyd zerfallen. Hier ist zweifellos zunächst die Zwischenstufe **211** zu formulieren, die im Gegensatz zu **198** kein bewegliches Proton enthält. Damit wird prinzipiell der Weg zum Diazen **212** freigegeben, das sich zum Tetrazen **216** stabilisieren sollte.

Allerdings gibt es bisher keinen direkten Nachweis des Diazens **213**. Es sind daher für die Tetrazenbildung nicht nur die Wege $2 \times$ **213** und **212** + **213** zu diskutieren, sondern auch die aus der Kombination von **183** mit **212** folgenden Reaktionsschritte, die das Diazen **213** umgehen.

⁶⁾ Nach einem Hinweis von Prof. V. Prelog könnte die Bildung von dimerem Caprolactam als Analogie dienen. Bei 260° scheint sich sehr langsam ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen ringhomologen Caprolactamen einzustellen [98].



Soweit eigene Untersuchungen mitgeteilt werden, beruhen diese auf der selbständigen Mitarbeit der Herren *H. Balli, R. A. Bartsch, F. Brühne, G. Büttner, J. Cramer, Th. Eicher, K. H. Fritsch, L. Geldern, H. P. Hansen, E. Lücke, F. Müller, P. Nikolaus, H. Nöther, H. Quast, P. Richters*, denen ich auch hier aufrichtig danke. Diese Arbeiten genossen ausserdem die Unterstützung des *Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein*. Allen diesen Institutionen gilt unser herzlichster Dank.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Kirmse*, «Carbene Chemistry», Academic Press Inc., New York 1964.
- [2] *W. Lwowski*, «Nitrenes», Intersciences Publishers, New York 1970.
- [3] *J. Sauer & K. K. Mayer*, *Tetrahedron Letters* 1968, 319.
- [4] *J. H. Boyer* in *op. cit.* [2].
- [5] *J. S. McKonaghy Jr. & W. Lwowski*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2357 (1967).
- [6] *W. Lwowski*, *Angew. Chem.* 79, 922 (1967); *ibid.*, Intern. Ed. 6, 897 (1967).
- [7] *P. S. Skell & R. C. Woodworth*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4496 (1956); vgl. *P. P. Gaspar & G. S. Hammond* in «Carbene Chemistry» (*op. cit.* [1]).
- [8] *R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1475 (1968).
- [9] *J. S. McKonaghy Jr. & W. Lwowski*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 4450 (1967).
- [10] a) *A. G. Anastassiou*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2322 (1966); b) *C. D. Dijkgraaf & G. J. Hoijtink*, *Tetrahedron Suppl.* 2, 179 (1963); siehe auch *J. N. Murrel*, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 294–300, John Wiley & Sons, Inc., New York (N.Y.) 1963.
- [11] *O. E. Edwards* in *op. cit.* [2].
- [12] *W. V. Curran & R. B. Angier*, *J. org. Chemistry* 34, 3668 (1969).
- [13] *A. G. Anastassiou & J. N. Shepelavy* in *op. cit.* [2].
- [14] *A. G. Anastassiou, H. E. Simmons & F. D. Marsh*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2296 (1965); *A. G. Anastassiou & H. E. Simmons*, *ibid.* 89, 3177 (1967).
- [15] *A. G. Anastassiou*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5512 (1965); 90, 1527 (1968).
- [16] *A. G. Anastassiou*, *Chem. Commun.* 1968, 15.
- [17] *K. Hafner, D. Zinser & K. L. Moritz*, *Tetrahedron Letters* 1964, 1733; *K. Hafner & C. König*, *Angew. Chem.* 75, 89 (1963); *ibid.*, Intern. Ed. 2, 96 (1963); *R. J. Cotter & W. F. Beach*, *J. org. Chemistry* 29, 751 (1964); *H. Nozaki, S. Fujita, H. Takaya & R. Noyori*, *Tetrahedron* 23, 45 (1967); *W. Lwowski, T. J. Maricich & T. W. Mattingly Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1200 (1963).

- [18] *P. Robson & P. H. R. Speakman*, J. chem. Soc. (B) 1968, 463.
- [19] *F. D. Marsh & H. E. Simmons*, J. Amer. chem. Soc. 87, 3529 (1965).
- [20] *R. A. Abramovitch & V. Uma*, Chem. Commun. 1968, 797.
- [21] *W. Pritzkow & D. Timm*, J. prakt. Chem. 32, 178 (1966).
- [22] *G. Smolinsky*, J. Amer. chem. Soc. 83, 4483 (1961); *idem*, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962).
- [23] *R. A. Abramovitch & E. P. Kyba*, J. Amer. chem. Soc. 93, 1537 (1971).
- [24] *G. L'abbé & A. Hassner*, Angew. Chem. 83, 103 (1971).
- [25] *F. D. Lewis & W. H. Saunders Jr.* in *op. cit.* [2].
- [26] *P. A. Smith* in *op. cit.* [2].
- [27] a) *R. Huisgen*, Angew. Chem. 67, 756 (1955); b) *R. Huisgen, D. Vossius & M. Appl*, Chem. Ber. 91, 1 (1958); c) *R. Huisgen & M. Appl*, Chem. Ber. 91, 12 (1958); d) *R. A. Odum & M. Brenner*, J. Amer. chem. Soc. 88, 2074 (1966).
- [28] *R. J. Sundberg*, J. Amer. chem. Soc. 88, 3781 (1966).
- [29] *W. D. Crow & C. Wentrup*, Tetrahedron Letters 1968, 6149.
- [30] *S. J. Brois*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1079 (1970); vgl. *F. A. Corey & L. J. Hayes*, *ibid.* 92, 7613 (1970).
- [31] *R. S. Atkinson & C. W. Rees*, Chem. Commun. 1967, 1230; J. chem. Soc. (C) 1969, 772; *D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees*, *ibid.* (C) 1970, 576; *A. Foncand & M. Bandru*, C. r. hebdom. Acad. Sci., Sér. C 271, 1613 (1970).
- [32] *D. M. Lemal* in *op. cit.* [2].
- [33] *L. Horner & H. Hoffmann*, Angew. Chem. 68, 473 (1956).
- [34] *J. I. G. Cadogan & J. B. Thomson*, Chem. Commun. 1969, 770.
- [35] a) *C. G. Overberger, J. G. Lombardino & R. G. Hiskey*, J. Amer. chem. Soc. 80, 3009 (1958); b) *C. G. Overberger, M. Valentine & J.-P. Anselme*, *ibid.* 91, 687 (1969).
- [36] *L. A. Carpino, A. A. Santilli & R. W. Murray*, J. Amer. chem. Soc. 82, 2728 (1960); *C. G. Overberger*, Rcc. chem. Progr. 21, 21 (1960); vgl. jedoch *l.c.* [35 b].
- [37] *L. A. Carpino*, J. Amer. chem. Soc. 79, 4427 (1957).
- [38] *C. L. Bumgardner, K. J. Martin & J. P. Freeman*, J. Amer. chem. Soc. 85, 97 (1963); *C. L. Bumgardner & J. P. Freeman*, *ibid.* 86, 2233 (1964).
- [39] *T. W. Rave*, Ph. D. Dissertation, Univ. of Wisconsin, Madison (Wis.) 1965.
- [40] *M. Busch & B. Weiss*, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2701 (1900).
- [41] *R. L. Hinman & K. L. Hamm*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3294 (1959).
- [42] *C. G. Overberger, N. P. Marullo & R. G. Hiskey*, J. Amer. chem. Soc. 83, 1374 (1961).
- [43] *C. G. Overberger, J. G. Lombardino & R. G. Hiskey*, J. Amer. chem. Soc. 79, 6430 (1957).
- [44] *D. M. Lemal, T. W. Rave & S. D. McGregor*, J. Amer. chem. Soc. 85, 1944 (1963).
- [45] *R. B. Woodward & R. Hoffman*, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [46] *D. M. Lemal & S. D. McGregor*, J. Amer. chem. Soc. 88, 1335 (1966); *S. D. McGregor & D. M. Lemal*, *ibid.* 88, 2858 (1966).
- [47] *L. A. Carpino*, Chem. Commun. 1966, 494; ähnliche Arbeiten siehe *L. A. Carpino*, J. org. Chemistry 34, 461 (1969).
- [48] *E. Höft & A. Rieche*, Angew. Chem. 73, 907 (1961).
- [49] *R. Huisgen*, Angew. Chem. 73, 604 (1963).
- [50] *D. M. Lemal & T. W. Rave*, J. Amer. chem. Soc. 87, 393 (1965).
- [51] *P. Carter & T. S. Stevens*, J. chem. Soc. 1961, 1743.
- [52] *R. L. Lichter*, Ph. D. Dissertation, Univ. of Wisconsin, Madison (Wis.) 1967.
- [53] *J. E. Baldwin*, J. Amer. chem. Soc. 93, 788 (1971).
- [54] *E. Fischer & H. Troschke*, Liebigs Ann. Chem. A 199, 294 (1879); *E. Renouf*, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 143 (1880).
- [55] *P. G. Gassman*, Acc. chem. Res. 3, 26 (1970).
- [56] *A. Pierson & K. Heumann*, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1047 (1883). Vgl. *W. Hahn & R. Stroh* in *Houben-Weyl*, Bd. 5/3, S. 760, 796, Thieme Verl. 1962; *P. Kovacic, M. K. Lowery & K. W. Field*, Chem. Reviews 70, 639 (1970), dort auch Reaktionen über Nitrenium-Ionen.
- [57] *P. G. Gassman & B. L. Fox*, Chem. Commun. 1966, 153; *iidem*, J. Amer. chem. Soc. 89, 338 (1967).
- [58] *P. von R. Schleyer, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf & J. Paust*, J. Amer. chem. Soc. 88, 2868 (1966); *U. Schöllkopf, F. Fellenberger, M. Patsch, P. von R. Schleyer, T. Su & G. W. van Dine*,

- Tetrahedron Letters 1967, 3639; P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders & J. C. Rosenfield, J. Amer. chem. Soc. 91, 5174 (1969).
- [59] S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 90, 506, 508 (1968).
- [60] P. G. Gassman & D. K. Dygos, J. Amer. chem. Soc. 91, 1543 (1969); P. G. Gassman & J. E. Trent, unveröffentlicht.
- [61] P. G. Gassman & R. L. Cryberg, J. Amer. chem. Soc. 91, 5176 (1969).
- [62] P. G. Gassman, F. Hoyda & J. Dygos, J. Amer. chem. Soc. 90, 2716 (1968).
- [63] J. Stieglitz & P. N. Leech, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 2147 (1913); *idem*, J. Amer. chem. Soc. 36, 272 (1914); J. Stieglitz & B. A. Stagner, *ibid.* 38, 2046, und weitere Arbeiten.
- [64] H. Wieland & A. Roseen, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 494 (1912).
- [65] H. Wieland & St. Gambarjan, Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1499 (1906).
- [66] S. Hünig & F. Brühne, Liebigs Ann. Chem. 667, 86 (1963).
- [67] E. Weitz & H. H. Schwechten, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1203 (1927).
- [68] H. Wieland & A. Roseen, Ber. deutsch. chem. Ges. 48, 1118 (1915).
- [69] W. H. Urry, P. Szezi, C. Ikoku & D. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. 86, 2224 (1964).
- [70] W. McBride & H. W. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 79, 572 (1957); W. R. McBride & E. M. Bens, *ibid.* 81, 5546 (1959).
- [71] R. Glücksman, J. electrochem. Soc. 108, 922 (1961); G. Cauquis & M. Genies, Tetrahedron Letters 33, 2903 (1970).
- [72] S. Hünig & al., Angew. Chem. 74, 818 (1962).
- [73] J. Cramer, Dissertation Würzburg 1968.
- [74] S. Hünig, J. chem. Educ. 46, 734 (1969).
- [75] S. Hünig & P. Richters, Chem. Ber. 91, 442 (1958).
- [76] J. Eggers & H. Frieser, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 372 (1956); J. Eggers, *ibid.* 60, 987 (1956); L. K. J. Tong & M. C. Glesmann, J. Amer. chem. Soc. 78, 5827 (1956); 79, 583, 592 (1957).
- [77] R. Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 464 (1883); vgl. auch H. Köchlin & O. N. Witt, D. P. 15915 (1881), cit. in Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 92 (1882).
- [78] R. Fischer & H. Siegrist, Photogr. Korresp. 51, 18 (1914).
- [79] S. Hünig & al., Angew. Chem. 70, 216 (1958).
- [80] E. Besthorn, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 1519 (1910).
- [81] E. Sawicki, Th. R. Hauser, Th. W. Stanley & W. Elbert, Analyt. Chemistry 33, 93 (1961); E. Sawicki, Th. R. Hauser & F. T. Fox, Analyt. chim. Acta 26, 229 (1962).
- [82] U. Bachrach & B. Reches, Analyt. Biochemistry 17, 38 (1966); vgl. H. Bergmeyer, Methoden der enzymatischen Analyse 1 und 2, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1970.
- [83] R. A. Bartsch, S. Hünig & H. Quast, J. Amer. chem. Soc. 92, 6007 (1970).
- [84] S. Hünig & H. Quast, Liebigs Ann. Chem. 711, 139 (1968).
- [85] S. Hünig & al., Angew. Chem. 80, 343 (1968); *ibid.*, Intern. Ed. 7, 335 (1968).
- [86] S. Hünig, L. Geldern & E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963); *ibid.*, Intern. Ed. 2, 327 (1963); Rev. Chim. [Bucuresti] 7, 935 (1962); S. Hünig & al., Chem. Ber. 102, 2093 (1969).
- [87] S. Hünig & H.-P. Hansen, Chem. Ber. 102, 2109 (1969).
- [88] Th. Eicher, S. Hünig & H.-P. Hansen, Chem. Ber. 102, 2889 (1969).
- [89] Th. Eicher, S. Hünig, H.-P. Hansen & P. Nikolaus, Chem. Ber. 102, 3159 (1969).
- [90] H. B. Milne & W. Kilday, J. org. Chemistry 30, 64 (1965).
- [91] J. Nicholson & S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 88, 2247 (1966).
- [92] M. N. Ackerman, J. L. Ellenson & D. H. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 90, 7173 (1969).
- [93] T. Tsuji & E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 93, 1992 (1971).
- [94] T. Tsuji & E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 93, 1999 (1971).
- [95] P.-k. C. Huang & E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 90, 2354, 2362 (1968).
- [96] E. M. Kosower, Acc. chem. Res. 4, 193 (1971).
- [97] G. Büttner & S. Hünig, Chem. Ber. 104, 1088, 1104 (1971); Angew. Chem. 81, 465 (1969).
- [98] M. Rothe, Angew. Chem. 74, 725 (1962).
- [99] S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer & L. Geldern, Chem. Ber. 104, 1118 (1971).