

192. Azidinium-Salze

23. Mitteilung¹⁾

Photolyse heterocyclischer Azidinium-Salze

von Heinz Balli*, Martine Huys-Francotte und Fred Schmidlin²⁾

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel

(7.IX.87)

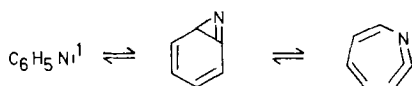
Photolysis of Heterocyclic Azidinium Salts

The photochemistry of some azidinium salts was investigated. Their photolysis led to a large variety of products which were isolated and identified. Reaction mechanisms involving singlet and triplet nitrene intermediates are discussed to explain the product formation.

1. Einleitung und Problemstellung. – Die Photolyse von Aryl- und Heteroaryl-aziden [2] ergibt eine überraschende Vielfalt von Produkten, abhängig von Temperatur [3], Medium, Substitution der Edukte [4] und Art der Bestrahlungsquelle [5].

In nucleophilen Lösungsmitteln wie Aminen [2a], MeOH [6] oder H₂S [7] führt die Photolyse der beiden Verbindungsklassen über ein Singulett-Nitren zu den entsprechenden Azepinen [4] [8], die im Falle von Phenyl-azid durch folgendes Gleichgewicht (*Schema 1*) beschrieben werden kann [5]. Elektronenziehende Substituenten in *ortho*- und *para*-Stellung [6] [4] sowie die Gegenwart von Methoxid-Ionen [9] [10] begünstigen die Azepin-Bildung gegenüber anderen Nitren-Reaktionen.

Schema 1



In einigen Fällen jedoch, vor allem bei bicyclischen Aryl- und Heteroaryl-aziden [2a] [11] [12], erfolgt in Gegenwart von Aminen keine Ringerweiterung, stattdessen erhält man die Folgeprodukte des intermediär gebildeten Triplett-Nitrens und/oder Azepin-Ringverengungsprodukte, z. B. Amine oder Diamine.

In Analogie zu den Arbeiten über Aryl- und Heteroaryl-azide untersuchten wir das photochemische Verhalten heterocyclischer Azidinium-Salze [13], mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen der Struktur der Azidinium-Salze und der Produktverteilung abzuklären.

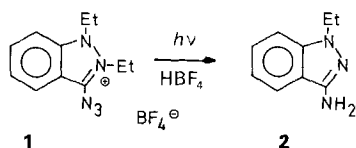
¹⁾ Mitteilung 22: [1].

²⁾ Dissertation, Basel, 1979.

2. Ergebnisse. – Lösungen der Azidinium-Salze **1**, **3**, **6**, **14**, **21** und **28** in 0,1N Tetrafluoroborsäure oder in MeOH wurden in einem Photoreaktor unter kontinuierlichem N₂-Strom bei RT. belichtet (*Reaktor 9356* der Firma *Normag* ($V = 1000$ ml) mit Quecksilberhochdruckbrenner *TQ 150 Z3* (Hauptemission = 366 nm) der Firma *Original*, Hana, für **21**, **14** und **6** bzw. *Reaktor 400* von *Gräntzel* ($V = 300$ ml) mit Quecksilberniederdruckbrenner und Strahlungsgefäß (Leuchtstoff = 320 nm) für **1**, **3** und **28**). Der quantitative Ablauf der Photolyse wurde UV-spektroskopisch oder mit Hilfe der Azogruppenübertragung [14] überprüft. Die Isolierung und Reinigung der Produkte erfolgte durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen pH-Werten und/oder durch präp. DC, Säulenchromatographie und Umkristallisation. Die quantitativen Bestimmungen wurden UV-spektroskopisch, gravimetrisch und/oder gaschromatographisch durchgeführt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich mit Referenzsubstanzen, die auf einem von der Photolyse unabhängigen Weg (s. *Exper. Teil*) hergestellt wurden.

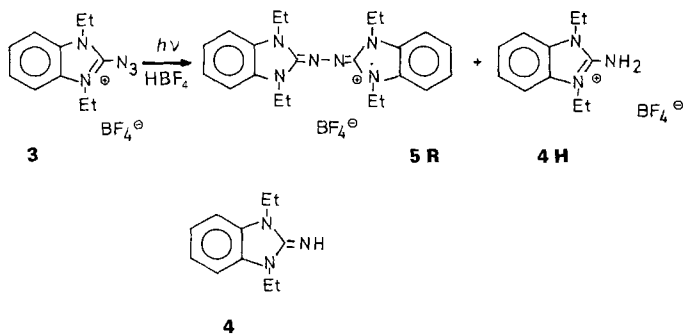
2.1. *Photolyse des 3-Azido-1,2-diethyl-1H-indazolium-tetrafluoroborats (1)*. Bei der Photolyse von **1** in 0,1N HBF₄ wird 3-Amino-1-ethyl-1H-indazol (**2**) in 83% Ausbeute als Hauptprodukt isoliert und aufgrund spektroskopischer Daten identifiziert (*Schema 2*).

Schema 2

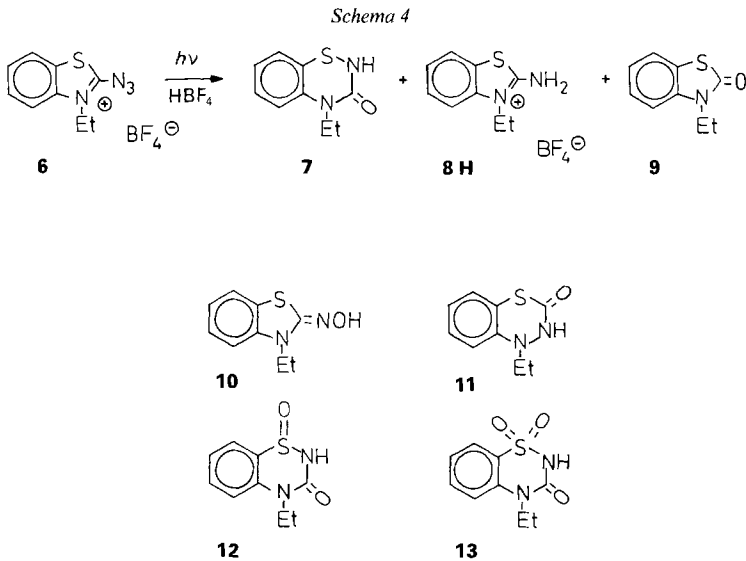


2.2. *Photolyse des 2-Azido-1,3-diethylbenzimidazolium-tetrafluoroborats (3)*. Das Salz **3** zersetzt sich bei Bestrahlung in 0,1N HBF₄ in zwei verschiedene Produkte. Das Radikalkation-Salz **5R** (λ_{\max} 541,2 nm) [15] entsteht in einer Ausbeute von ca. 1% und das Amino-Salz **4H** ist das Hauptprodukt (*Schema 3*). Letzteres wird bei pH 12 in Form der konjugaten Base **4** extrahiert, als Hydrochlorid isoliert (Ausbeute 20%) und charakterisiert. Andere entstandene Photoprodukte können nicht isoliert und identifiziert werden.

Schema 3



2.3. *Photolyse des 2-Azido-3-ethyl-1,3-benzothiazolium-tetrafluorborats (6)*. Bei der Photolyse von **6** werden insgesamt 3 verschiedene Produkte in einer Gesamtausbeute von 83% (bzgl. des eingesetzten **6**) isoliert und identifiziert: 4-Ethyl-2*H*-1,2,4-benzothiadiazin-3(4*H*)-on (**7**), 2-Amino-3-ethyl-1,3-benzothiazolium-tetrafluorborat (**8H**) und 3-Ethyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-on (**9**; *Schema 4*).



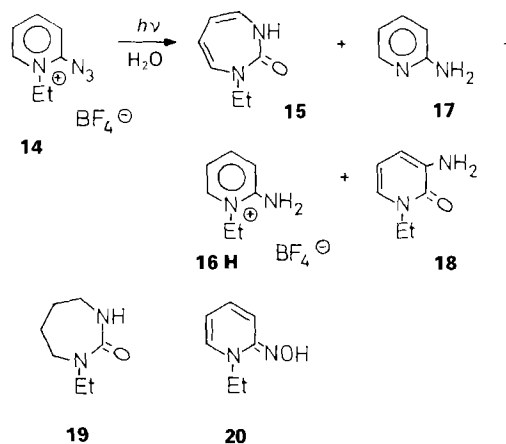
Das in der Literatur nicht beschriebene Hauptprodukt **7** (66,6%) wird aufgrund spektroskopischer Daten identifiziert. Das MS (M^+ 194) und die Elementaranalyse lassen neben **7** noch zwei weitere, chemisch sinnvolle Isomere zu: das Oxim **10** und das 3,4-Dihydro-2*H*-1,3,4-benzothiadiazin-2-on (**11**). Die Struktur **10** kann durch Vergleich mit der auf unabhängigem Weg hergestellten Referenzsubstanz ausgeschlossen werden. Da das MS, ¹H-NMR- und IR-Spektrum keine eindeutige Entscheidung für eines der beiden übrigen Isomeren **7** und **11** zulassen, wird **7** in Anlehnung an [16] zur weiteren Strukturaufklärung mit KMnO₄ oxidiert. Die Oxidation bei RT. ergibt das Sulfoxid **12**, während die Oxidation bei 80° ein Sulfon ergibt. Letzteres ist im MS und IR-Spektrum identisch mit dem von *Raffa* [17] hergestellten 4-Ethyl-2,3-dihydro-3-oxo-2*H*-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxid (**13**). Ein weiteres Argument für die Struktur **7** ist die Anwesenheit einer sehr starken Absorption bei 1660 und 1580 cm⁻¹ in den IR-Spektren von **7**, **12** und **13** (Amid-I- und Amid-II-Banden [18]) sowie das Fehlen einer OH-Bande. Man kann also annehmen, dass die Verbindungen **7**, **12** und **13** in einer cyclischen Harnstoff-Form vorliegen und nicht in einer tautomeren Hydroxyimin-Form.

Die Produkte **8H** (11,9%) und **9** (4,4%) können durch Extraktion und präp. DC isoliert und durch Vergleich mit Referenzsubstanz [19] [20] identifiziert werden. Wird die Photolyse von **6** in angesäuertem MeOH durchgeführt, so werden nur **8H** (89%) und **9** (8%) isoliert.

2.4. *Photolyse des 2-Azido-1-ethylpyridinium-tetrafluorborats (14)*. Bei der Photolyse von **14** in H_2O können 4 verschiedene Produkte isoliert und identifiziert werden: 1-Ethyl-1*H*-1,3-diazepin-2(3*H*)-on (**15**), 2-Amino-1-ethylpyridinium-tetrafluorborat (**16H**), 2-Aminopyridin (**17**) und 3-Amino-1-ethylpyridin-2(1*H*)-on (**18**; *Schema 5*).

Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln bei pH 1 wird **15** (63%) von den übrigen Photolyseprodukten abgetrennt. Instabil und nur wenige h – selbst unter N_2 – in der Kälte haltbar, wird **15** katalytisch zu **19** hydriert. Die neuen Verbindungen **15** und **19** werden mit Hilfe ihrer spektroskopischen Daten und Vergleiche charakterisiert.

Schema 5



Die vom Molekülpeak im MS von **15** (M^+ 138) her möglichen Isomeren **20** und **18** können durch Vergleich mit Referenzsubstanzen ausgeschlossen werden. Die Diazepinone **15** und **19** zeigen in den MS die für *N*-Ethyl-lactame typische Fragmentierungssequenz $M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$ [18]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die 4 olefinischen Protonen von **15** im Bereich von 5,11–5,77 ppm durch Hydrierung zu **19** durch 8 aliphatische Protonen ersetzt, von denen 4 paramagnetisch verschoben sind (2 CH_2N). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **19** erscheint das Carbonyl-C-Atom bei 165,5 ppm. Der tabellierte Wert für Harnstoffe beträgt 165,4 ppm [18]. Die übrigen gemessenen Werte stimmen mit den nach der Additivitätsregel berechneten weitgehend überein.

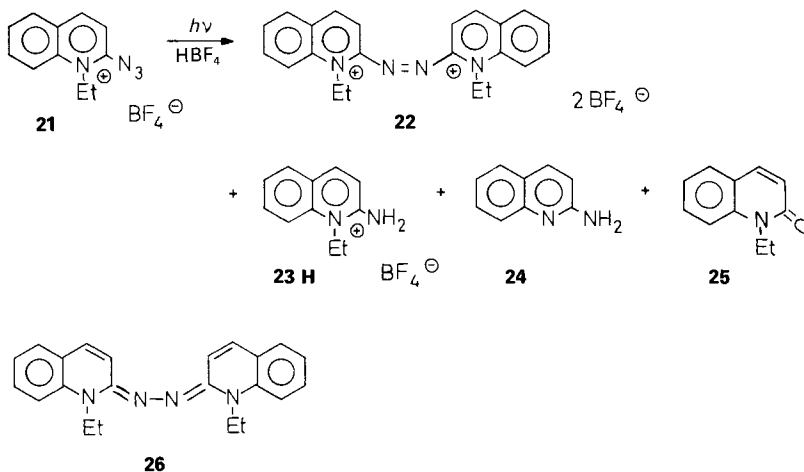
Die Streckschwingung der CO-Gruppe im IR-Spektrum von **19** erscheint als starke Absorption bei 1660 cm^{-1} im typischen Bereich von Harnstoffen. Die NH-Streckschwingungen erscheinen bei 3300 und 3240 cm^{-1} . Im IR-Spektrum von **15** ist die CO-Bande durch die starken ($\text{N}=\text{C}=\text{C}$)-Streckschwingungen bei 1620 – 1680 cm^{-1} überdeckt.

Die Verbindungen **16** (19%; aus der entsprechenden Säure **16H**), **17** (5%) [21] und **18** (4%) werden bei pH 14 mit organischen Lösungsmitteln extrahiert, durch präp. DC aufgetrennt und durch Vergleich mit der jeweiligen Referenzsubstanz identifiziert.

2.5. *Photolyse des 2-Azido-1-ethylchinolinium-tetrafluorborats (21)*. Bei der Photolyse von **21** in 0,1N HBF_4 werden insgesamt 4 verschiedene Produkte isoliert: 1,1'-Diethyl-2,2'-azodi[chinolinium-tetrafluorborat] (**22**), 2-Amino-1-ethylchinolinium-tetrafluorborat (**23H**), 2-Aminochinolin (**24**) und 1-Ethylchinolin-2(1*H*)-on (**25**; *Schema 6*).

Die quantitative Bestimmung von **22** (47%) erfolgt UV-spektroskopisch direkt in der Photolyselösung. Im Bereich der langwelligsten Absorption (λ_{max} 401 nm) von **22** zeigen die übrigen Photolyseprodukte keine messbare Absorption. Zur Isolierung und Charak-

Schema 6

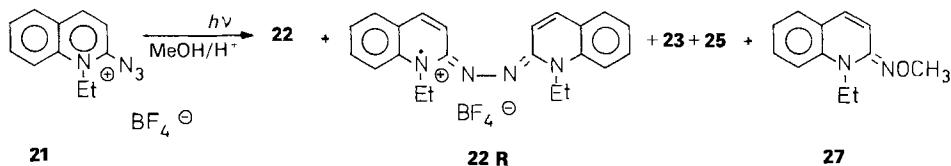


terisierung wird **22** mit NaBH_4 zu 1-Ethylchinolin-2(1*H*)-on-azin (**26**) reduziert, das bei pH 6 quantitativ aus der Reaktionslösung abfiltriert und durch DC- und Schmelzpunkt-Vergleich mit der Referenzsubstanz [15] und UV/VIS-Spektrum identifiziert wird.

Die übrigen Produkte können aufgrund ihrer unterschiedlichen $\text{p}K_a$ -Werte durch Variation des pH-Wertes selektiv mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden; **25** (6%, $\text{p}K_a < 1$) wird bei pH 3, **24** (12%, $\text{p}K_a 7,34$ [22]) bei pH 10 und **23** (31%, $\text{p}K_a 11,87$ [23]) bei pH > 13 isoliert.

Bei der Photolyse von **21** in angesäuertem MeOH werden 5 verschiedene Produkte isoliert: die Azoverbindung **22** (3%) und das Azo-Radikal-Salz **22R** (2,4%) sowie **23H** (54%), **25** (12%) und **27** (25%, *Schema 7*).

Schema 7

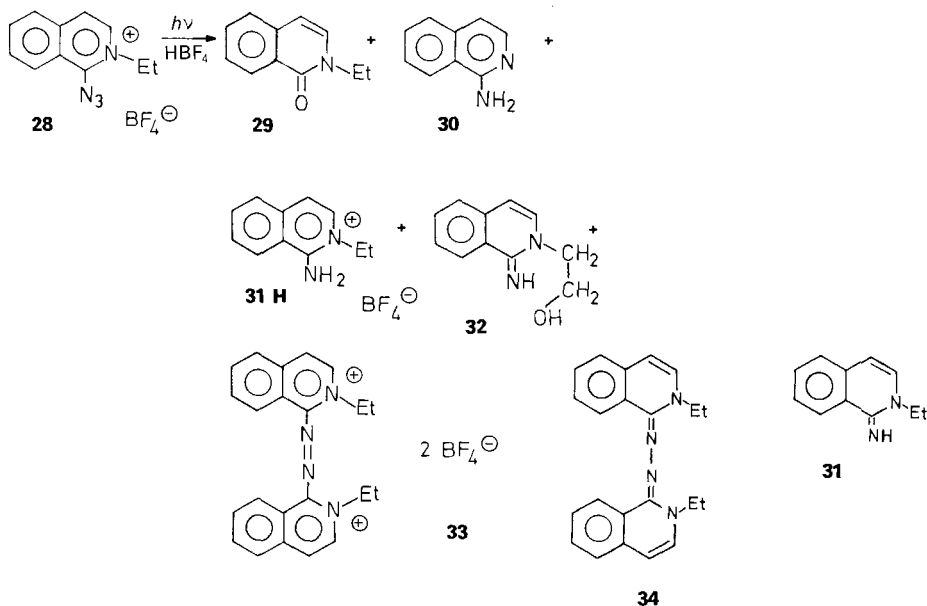


Das Produkt **27** zeigt im DC-Verhalten, in den Massen-, IR- und UV/VIS-Spektren Identität mit dem auf unabhängigem Weg hergestellten und durch Instrumentalanalytik abgesicherten Oxim-*o*-methylether.

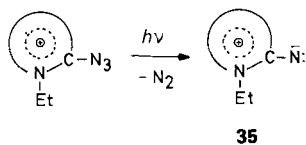
2.6. *Photolyse des 1-Azido-2-ethylisoquinolinium-tetrafluoroborats (28)*. Bei der Photolyse von **28** in 0,1*N* HBF₄ werden 5 Produkte isoliert und durch Vergleich mit Referenzsubstanzen oder aufgrund spektroskopischer Daten identifiziert: 2-Ethylisochinolin-1(2*H*)-on (**29**; 3%), 1-Aminoisochinolin (**30**) und 2-Ethyl-1-aminoisochinolinium-tetra-

fluorborat (**31H**) in einer Gesamtausbeute von 14%, 2-(2-Hydroxyethyl)isochinolin-1(2*H*)-imin (**32**; 30%) und 2,2'-Diethyl-1,1'-azodif[isochinolinium-tetrafluorborat] (**33**; 3,7%; *Schema 8*).

Bei pH 1 kann **29** mit Et₂O quantitativ aus der Reaktionslösung extrahiert werden. Nach Reduktion des Salzes **33** mit NaBH₄ wird das neue Azin **34** (λ_{\max} 430 nm) von den übrigen Photolyseprodukten durch Ausfällen bei pH 9 abgetrennt. Die 3 übrigen Produkte **30–32** werden bei pH 12 mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das in Et₂O unlösliche **32** [24] wird abgetrennt und durch übliche spektroskopische Daten charakterisiert. In der Et₂O-Phase werden **31** und **30** [25] durch GC/MS-Kopplung identifiziert.

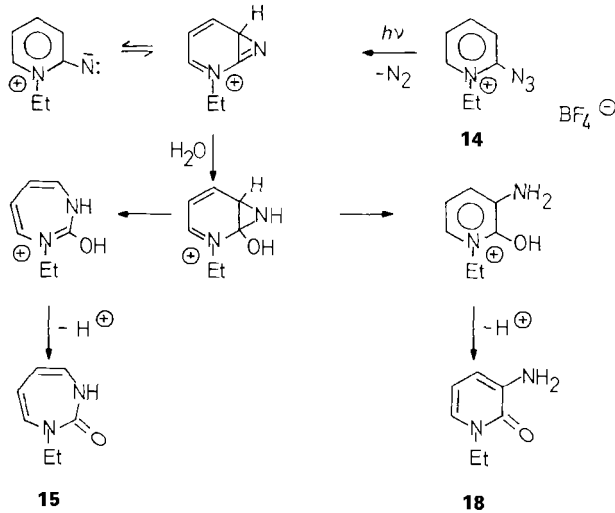
Schema 8

3. Diskussion der Ergebnisse. – Bei der Photolyse der Azidinium-Salze **1**, **3**, **6**, **14**, **21** und **28** wurde eine breite Palette verschiedener Photolyseprodukte identifiziert. Diese lässt sich bis auf wenige Ausnahmen durch übliche Reaktionen von Singulett- und Triplett-Nitrenen erklären. In Analogie zur Photochemie der Aryl- und Heteroaryl-azide [2] kann als Primärreaktion bei der Photolyse der Azidinium-Salze eine N₂-Abspaltung unter Bildung einer Singulett-Zwischenstufe der allgemeinen Struktur **35** formuliert werden (*Schema 9*). Die Weiterreaktion des Singulett-Nitrens kann – wie im Pyridinium-

Schema 9

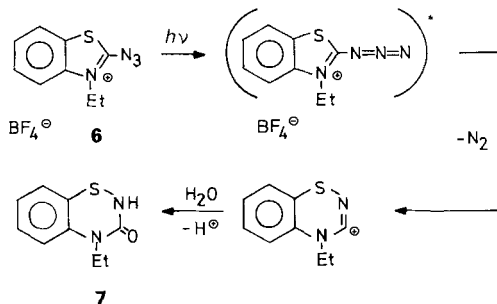
System **14** – über eine Azirin-Zwischenstufe [11] [26] zur Bildung des entsprechenden 1,3-Diazepinons **15** (durch electrocyclische Ringöffnung des Aziridins) und zur Bildung des Aminopyridons **18** (durch Öffnung der (N–C(2))-Bindung im Aziridin-Dreiring) führen (*Schema 10*). Dagegen beobachtet man bei der Photolyse des Chinolinium-Systems **21** keine Ringerweiterung dieser Art. Dies ist üblich bei bicyclischen aromatischen Aziden [2a].

Schema 10



Ein anderes Umlagerungsprodukt – 4-Ethyl-2*H*-1,2,4-benzothiadiazin-3(4*H*)-on (**7**) – wird als Hauptprodukt bei der Photolyse von **6** gebildet. Da die Bildung von **7** über einen Thiazirin-Mechanismus aus energetischen Gründen unwahrscheinlich ist, scheint es vernünftiger, eine *Curtius*-Umlagerung [27] mit dem S-Atom als wanderndem Atom [16] zu postulieren (*Schema 11*). In den Ringsystemen **1**, **3** und **28** ist die Bildung eines Diazirins aus dem Singulett-Nitren aus sterischen Gründen stark erschwert, wenn nicht gar ausgeschlossen. Dies erklärt, dass keine Umlagerungsprodukte bei der Photolyse dieser Systeme beobachtet wurden.

Schema 11



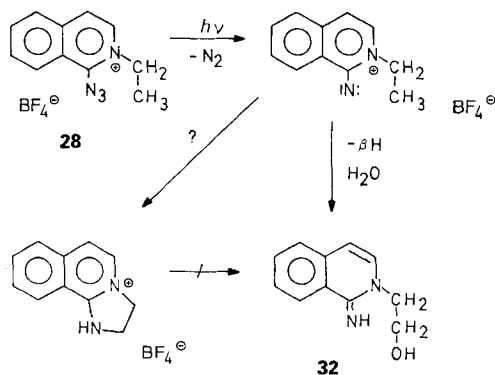
Bei der Photolyse von **1**, **3**, **21** und **28** wurde dagegen eine fast quantitative Bildung von Triplett-Produkten, z. B. Azo-Verbindungen und/oder Aminoquartär-Salzen und/oder entalkylierten Verbindungen beobachtet. Sie lassen sich durch eine erfolgreiche Konkurrenz des Intersystemcrossing eines Singulett-Nitrens zum Triplett-Nitren erklären.

Bei allen untersuchten Azidinium-Salzen (exkl. dem Indazolium-System **1**) wurden sowohl in wässrigem Medium als auch in MeOH durch H-Abstraktion des Triplett-Nitrens die Aminoquartärsalze **4H**, **8H**, **16H**, **23H**, und **31H** gebildet. Wurde die H-Abstraktion aus MeOH in der Photochemie der Azide häufig beobachtet [28], so wurde jene aus H₂O noch nie beschrieben. Eine intermolekulare H-Abstraktion aus dem Azidinium-Salz wäre ein möglicher Weg, bei dem die Alkyl-Gruppe als H-Lieferant angesehen werden könnte. Die Bildung der entalkylierten Produkte **2**, **17**, **24** und **30** wurde auch bei der Photolyse der entsprechenden Azidinium-Salze in wässrigem Medium festgestellt. Ihre Bildung kann durch eine intramolekulare H-Abstraktion des Triplett-Nitrens aus der *N*-Ethyl-Gruppe und anschließende Hydrolyse erklärt werden, zumal der nach diesem Mechanismus erwartete Acetaldehyd mit 4-Hydroxydiphenyl [29] mit Erfolg nachgewiesen werden konnte.

Typische Triplett-Nitren-Photoprodukte sind auch die Azodiquartär-Salze und ihre Radikal-Kationen, die bei der Photolyse von **3**, **21** und **28** entstehen. Die Bildung der Azo-Verbindungen, häufig in der Photochemie der Aryl-azide [2] beschrieben, kann durch spin-erlaubte Recombination von zwei Triplett-Nitrenen oder durch Addition eines Triplett-Nitrens an das α -N-Atom des Azidinium-Salzes im Grundzustand erklärt werden. Bei einer Konzentration von *ca.* 10⁻³ M kann die direkte Dimerisation von Triplett-Nitrenen sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Das bei der Photolyse von **28** gefundene (2-Hydroxyethyl)-Produkt **32** könnte durch β -H Abstraktion aus der *N*-Ethyl-Gruppe entstanden sein (Schema 12).

Eine letzte Produktklasse muss noch betrachtet werden. Die Oxo-Verbindungen **9**, **25** und **29**, die bei der Photolyse der Azidinium-Salze **6**, **21** und **28** sowohl in wässrigem Medium als auch in MeOH in geringen Mengen isoliert wurden. Da die Azidinium-Salze **6**, **21** und **28** in sauren Lösungen mehrere h haltbar sind und keine Hydrolyseprodukte entstehen, müsste die Bildung der Oxo-Verbindungen **9**, **25** und **29** photochemisch erfol-

Schema 12



gen. Sie könnte als Photohydrolyse eines angeregten Azidinium-Salzes über einen Additions-Eliminations-Mechanismus ablaufen. Solche nucleophilen aromatischen Photosubstitutionen werden häufig mit den verschiedensten Abgangsgruppen, insbesondere dem Azid-Ion [30], beschrieben [31].

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.441-0.84) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp. (nicht korrigiert): Kofler-Mikroheiztisch (Reichert). Chromatographische Reinigung: PSC-Kieselgel-Fertigplatten oder Säulen mit Kieselgel 60 (0,063–0,200 mm, 70–230 mesh ASTM) für die Säulen-chromatographie, beides von E. Merck. IR: Perkin-Elmer 682 im KBr-Pressling (Angaben in cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH-90 (δ in ppm, J in Hz, interner Standard TMS). MS: VG-70-250 Gerät. GC: Perkin-Elmer 3920 B, Perkin-Elmer 8320. GC/MS: HP 5790/HP 5970, Crosslin Red Dimethylsilicone Säule: HP-1 (12 m). UV/VIS: Perkin-Elmer, Lambda 5 (λ_{max} -Werte in nm, in Klammern die Extinktionskoeffizienten). Die Mikroelementaranalysen wurden in den analytischen Abteilungen von Ciba-Geigy AG und Sandoz AG, Basel, durchgeführt. Die bei den Analysen aufgeführten MG wurden mit dem gefundenen H_2O -Gehalt berechnet.

Photolyse der Azidinium-Salze. – *Photolyse des 3-Azido-1,2-diethylindazolium-tetrafluorborats (1).* Es wurden 358 mg (1,18 mmol) **1** in 300 ml 0,1N wässr. HBF_4 30 min belichtet. Die Lsg. wurde mit 2N NaOH auf pH 7 gestellt und mit CHCl_3 extrahiert. Die org. Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie auf PSC-Kieselgel-Fertigplatten mit Et_2O und Umkristallisation aus Petroether erhielt man 159 mg (83,5%) farblose Nadeln von **2**. Schmp. 84–86°. UV/VIS: 320 (4626). IR: 3470, 3310, 3200, 2980, 2930, 1625, 1540, 1495, 1440, 1210, 750. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,40 (*t*, $J = 7,2$, CH_2CH_3); 4,18 (*q*, $J = 7,2$, CH_3CH_2); 4,10 (br. *s*, NH_2); 7,51 (H–C(4)); 6,98 (H–C(5)); 7,30 (H–C(6)); 7,20 (H–C(7)); $J(4,5) = 8,1$, $J(4,8) = 1,1$, $J(4,7) = 6,7$, $J(5,7) = 1,1$, $J(6,7) = 8,6$. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14,68 (CH_3); 42,95 (CH_3CCH_2); 108,67 (C(7)); 114,88 (C(9)); 118,35/119,59 (C(5)/C(6)); 126,64 (C(4)); 140,77 (C(8)); 147,01 (C(9)). MS: 161 (71, M^+), 146 (100, $M^+ - \text{NH}$), 129 (40,5, $M^+ - 32$). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3$ (161,21): C 67,05, H 6,88, N 26,07; gef.: C 66,90, H 7,07, N 25,95.

Photolyse des 2-Azido-1,3-diethylbenzimidazolium-tetrafluorborats (3). Es wurden 152 mg (0,50 mmol) **3** in 300 ml 0,1N wässr. HBF_4 25 min belichtet. Die quantitative Bestimmung des Radikal-Kations **5R** erfolgte UV-spektroskopisch bei $\lambda_{\text{max}} = 541,2$ nm [15] in der Reaktionslsg.: < 1%. Die Lsg. wurde dann auf 50 ml eingeeengt, in 40 ml 2N NaOH aufgenommen und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O -Extrakte wurden getrocknet, filtriert und mit HCl-Gas versetzt. Nach Filtration erhielt man 22 mg (19,5%) farblose Kristalle von **4H**. Schmp. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$) 308–310°. UV/VIS (CH_3OH): 283 (7850) 276 (8030). IR: 3220, 3060, 1665, 1601, 1527, 735. Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClN}_3 + 0,6 \text{ HCl}$ (227,91): C 57,97, H 7,10, Cl 16,94, N 18,44; gef.: C 57,73, H 7,06, Cl 16,24, N 18,26.

Photolyse des 2-Azido-3-ethyl-1,3-benzothiazolium-tetrafluorborats (6) in 0,1N HBF_4 . Es wurden 541 mg (1,76 mmol) **6** in 1000 ml 0,1N wässr. HBF_4 40 min belichtet. Die leicht trübe Lsg. wurde mit CHCl_3 extrahiert, das vereinigte CHCl_3 -Extrakt getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei 80°/0,7 mbar sublimiert. Das Sublimat (66,6%) bestand aus DC-reinem 4-Ethyl-2H-1,2,4-benzothiadiazin-3(4H)-on (**7**). Schmp. 130–131°. UV/VIS (CH_3OH): 299 (1280), 251 (12100). IR: 1660 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,36 (*t*, CH_2CH_3); 3,96 (*q*, CH_2CH_3); 5,23 (*s*, NH); 6,93–7,38 (*m*, 4 H). MS: 194 (59, M^+), 165 (25, $M^+ - 29$), 137 (17, $M^+ - 57$), 136 (100, $M^+ - 58$). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$ (194,26): C 55,65, H 5,19, N 14,42, S 16,51; gef.: C 55,56, H 5,19, N 14,48, S 16,84.

Der Sublimationsrückstand wurde auf einer PSC-Kieselgelplatte mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1 chromatographiert. Die Fraktion von R_f 0,79 lieferte DC-reines 3-Ethyl-1,3-benzothiazol-2(3H)-on (**9**; 4,4%) [20]. IR (Film): 1680 (C=O). MS: 179 (100, M^+), 151 (43, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$). Die wässr. Phase enthielt noch als einziger org. Substanz 2-Amino-3-ethyl-1,3-benzothiazolium-tetrafluorborat (**8H**; 11,9%; UV-spektroskopisch bei λ_{max} 286 nm (6490) bestimmt). Die H_2O -Phase wurde auf pH 12 gestellt und mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingedampft. Der Rückstand bestand aus DC-reinem 3-Ethyl-1,3-benzothiazol-2(3H)-imin (**8**). Schmp. (als Hydrotetrafluorborat) 152–153,5° ([19]: 152–154°). IR (Film): 3200 (N–H), 1605 (C=N). MS: 178 (35, M^+), 150 (100, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$).

Photolyse des 2-Azido-3-ethyl-1,3-benzothiazolium-tetrafluoroborats (6) in MeOH. Es wurden 496 mg (1,70 mmol) **6** in 990 ml MeOH und 10 ml konz. HBF₄ 30 min belichtet. Die Lsg. wurde eingedampft, der Rückstand in 100 ml H₂O aufgenommen und mit 2N NaOH auf pH 3 gestellt. Dann wurde mit Cyclohexan extrahiert, die org. Phase getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (24,2 mg) wurde im Kugelrohr bei 100°/0,7 mbar destilliert. Das Destillat enthielt 21,3 mg (7,9%) DC-reines 3-Ethyl-1,3-benzothiazol-2(3H)-on (**9**). In der H₂O-Phase war als einzige org. Substanz das Tetrafluoroborat **8H** zu finden (88,9%, UV-spektroskopisch bei λ_{\max} 286 nm (6490) bestimmt).

Photolyse des 2-Azido-1-ethylpyridinium-tetrafluoroborats (14) in H₂O. Es wurden 427 mg (1,81 mmol) **14** in 1000 ml H₂O während 40 min belichtet. Danach wurde die Lsg. mit 2N HCl auf pH 1 gestellt und unter N₂ mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten CHCl₃-Extrakte wurden mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (157 mg, 62,7%) enthielt DC-reines 1-Ethyl-1H-1,3-diazepin-2(3H)-on **15**. Schmp. 35–39°. UV/VIS (CH₃OH): 309 (2600). IR: 3300 (N–H), 1635 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,12 (t, CH₂CH₃); 3,34 (q, CH₂CH₃); 5,11–5,42 (m, H–C(5), H–C(6)); 5,55–5,77 (m, H–C(4), H–C(7)). MS: 138 (100, M⁺), 109 (11, M⁺ – 29), 81 (30, M⁺ – 57). Das Produkt (**15**) wurde zusätzlich als 1-Ethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-2(3H)-on (**19**) identifiziert. Die wässr. Phase wurde dann auf 50 ml eingengt, in 50 ml 2N NaOH aufgenommen und mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten CHCl₃-Extrakte wurden getrocknet und eingedampft. Nach Kugelrohrdestillation bei 120°/0,7 mbar und präp. DC erhielt man 3 verschiedene Produkte. Die 1. Fraktion (R_f 0,48) lieferte 9,7 mg (3,9%) reines 3-Amino-1-ethylpyridin-2(1H)-on (**18**). IR (Film): 3320 (N–H), 1650 (C=O). MS: 138 (88, M⁺), 110 (100, M⁺ – 28), 82 (92, M⁺ – 56). Eine 2. Fraktion (R_f 0,31) lieferte 8 mg (4,7%) 2-Aminopyridin (**17**). Schmp. 56–59° ([21]: 57–60°). MS: 94 (88, M⁺), 67 (100, M⁺ – HCN). Die 3. Fraktion (R_f 0,24) ergab 41,2 mg (18,7%) 1-Ethylpyridin-2(1H)-imin (**16**). IR (Film): 3300 (NH), 1645 (C=N). MS: 122 (41, M⁺), 121 (25, M⁺ – H), 94 (100, M⁺ – C₂H₄), 67 (95, M⁺ – C₂H₄ – HCN).

Photolyse des 2-Azido-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborats (21) in 0,1N HBF₄. Es wurden 523 mg (1,83 mmol) **21** in 1000 ml 0,1N wässr. HBF₄ 30 min belichtet. Die Lsg. wurde bis zur Entfärbung mit NaBH₄ versetzt, dann mit 2N NaOH auf pH 6 gestellt und das ausgefallene 1-Ethylchinolin-2(1H)-on-azin (**26**) abfiltriert: 149 mg (47,3%). Schmp. (Glykolmonomethylether) 202–203° ([15]: 197–199°). UV/VIS (MeCN): 440 (15 300). UV/VIS (H₂O, pH 4,96): 386 (20 600). UV/VIS (H₂O, pH 2,12): 349 (28 200). Das Filtrat wurde mit 2N HCl auf pH 3 gestellt und mit Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten Cyclohexan-Extrakte wurden getrocknet und eingedampft. Der Rückstand bestand aus DC-reinem 1-Ethylchinolin-2(1H)-on (**25**; 6,1%, UV-spektroskopisch bei λ_{\max} 328 nm (5906) bestimmt). IR (Film): 1650 (C=O). MS: 173 (54, M⁺), 145 (100, M⁺ – 28). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,30 (t, CH₂CH₃); 4,33 (q, CH₂CH₃); 6,63 (d, 1 H); 6,90–7,70 (m, 5 H). Die wässr. Phase wurde mit 2N NaOH auf pH 10 gestellt und mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten CHCl₃-Extrakte wurden getrocknet, filtriert und eingedampft. Man erhielt 2-Aminochinolin (**24**; 11,7%). Schmp. (sublimiert) 130–131° ([21]: 132°). IR: 3420 (N–H), 3300 (NH). ¹H-NMR (CDCl₃): 6,40 (s, NH₂); 6,67–7,91 (m, 6 H). MS: 144 (100, M⁺), 117 (43, M⁺ – HCN). Anal. ber. für C₉H₈N₂ (144,18): C 74,98, H 5,59, N 19,43; gef.: C 74,99, H 5,88, N 19,02.

Die wässr. Phase wurde noch stark eingengt und mit 2N NaOH auf 100 ml aufgefüllt und danach mit CHCl₃ extrahiert. Man erhielt so DC-reines 1-Ethylchinolin-2(1H)-imin (**23**; 30,7%). Schmp. 158–159° (als Hydroperchlorat) ([32]: 161°). IR (Film): 3260 (N–H), 1630 (C=N). MS: 172 (42, M⁺), 171 (72, M⁺ – H), 144 (100, M⁺ – C₂H₄).

Photolyse des 2-Azido-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborats (21) in MeOH. Es wurden 803 mg (2,81 mmol) **21** in 990 ml MeOH und 10 ml konz. HBF₄ 25 min belichtet. Die quantitative Bestimmung des 1,1'-Diethyl-2,2'-azodichinolinium-tetrafluoroborats (**22**) und des Azoradikalsalzes **22R** erfolgte UV/VIS-spektroskopisch direkt in der Reaktionslg. Ausbeute von **22** (λ_{\max} 392 (28 500)), 3,1%; Ausbeute von **22R** (λ_{\max} 515 (29 000)), 2,4%. Die Reaktionslg. wurde eingedampft, der Rückstand in 100 ml H₂O aufgenommen und mit 2N NaOH auf pH 3 gestellt, dann wurde mit CHCl₃ extrahiert, die org. Phase getrocknet, filtriert, eingedampft und der Rückstand (224 mg) im Kugelrohr bei 120°/0,7 mbar destilliert. Das Destillat wurde in wenig CHCl₃ aufgenommen und auf PSC-Kieselgel-Platten mit CHCl₃ chromatographiert. Eine 1. Fraktion (R_f 0,38) lieferte 144,3 mg (25,4%) 1-Ethylchinolin-2(1H)-methoxyimin (**27**). IR (Film): 1635 (C–N), 1080 (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (t, J = 7,0, CH₂CH₃); 3,98 (q, J = 7,0, CH₂CH₃); 3,73 (s, CH₃O); 6,8–7,4 (m, 6 H). MS: 202 (52, M⁺), 171 (100, M⁺ – OCH₃), 156 (10, M⁺ – 46), 144 (11, M⁺ – 58), 129 (34, M⁺ – 73), 128 (35, M⁺ – 74). Eine 2. Fraktion (R_f 0,10) lieferte 60,5 mg (12,4%) DC-reines 1-Ethylchinolin-2(1H)-on (**25**). Der Destillationsrückstand (16,7 mg) wurde in wenig MeCN aufgenommen, mit ca. 5 mg NaBH₄ versetzt und filtriert. Nach Eindampfen des Filtrates erhielt man 1-Ethylchinolin-2(1H)-on-azin (**26**; 15,5 mg, 3,2%). Die wässr. Phase enthielt noch als einzige org. Substanz 2-Amino-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat (**23H**). Ausbeute 54,4% (UV-spektroskopisch in der wässr. Phase mit Hilfe von λ_{\max} 325 nm (7500) bestimmt).

Photolyse des 1-Azido-2-ethylisocholinium-tetrafluoroborats (28). Es wurden 315 mg (1,10 mmol) **28** in 300 ml 0,1N wässr. HBF₄ 45 min belichtet. Die Reaktionslg. wurde mit Et₂O bei pH 2 extrahiert. Die org. Phase wurde getrocknet, filtriert und eingedampft: 6 mg (3,15%) **29**. IR (Film): 1650, 1630, 1600, 1600, 785, 690. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,36 (t, J = 7,2, CH₂CH₃); 4,05 (q, J = 7,2, CH₂CH₃); 6,48 (d, J = 7,5, 1 H); 7,06 (d, J = 7,3, 1 H); 7,36–7,70 (m, 3 H); 8,38–8,50 (m, 1 H). MS: 173 (62,7, M⁺), 145 (100, M⁺ – CO). Die wässr. Phase wurde hierauf mit NaBH₄ versetzt und dann mit 2N NaOH auf pH 9 gestellt. Das ausgefallene Azin **34** wurde abfiltriert: 7 mg (3,7%). Schmp. (CH₃OH) 130–133°. IR: 1635 (C=N), 1555, 1515, 1380, 1245, 770, 660. UV/VIS (CH₃OH): 430 (16200), 272 (16770). MS: 342 (100, M⁺). Die wässr. Phase wurde dann mit 2N NaOH auf pH 13 gestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phase wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand (110 mg) in 20 ml Et₂O aufgenommen. Das im Et₂O unlösliche Produkt **32** wurde abgetrennt und aus CH₃OH umkristallisiert: 62 mg (30%). Schmp. (CH₃OH) 181–183° ([24]: 183,5°). IR: 3480, 3430, 3340, 3140, 1640, 1610, 1570, 1065, 780, 670. ¹H-NMR (CDCl₃): 3,98 (m, CH₂N); 4,17 (m, CH₂OH); 4,6 (br. s, OH, NH). Austausch mit D₂O, 6,15 (d, J(3,4) = 7,3, H–C(4)); 6,82 (d, J(3,4) = 7,3 H–C(3)); 7,26–7,61 (m, 3 H); 7,79–7,90 (m, 1 H). MS: 188 (8,54, M⁺), 158 (11,46, M⁺ – CH₂O), 144 (100, M⁺ – C₂H₄O). Anal. ber. für C₁₁H₁₂N₂O (188,23): C 70,21, H 6,38, N 14,89, O 8,51; gef.: C 69,7, H 6,4, N 14,7, O 8,7.

Die Et₂O-Phase wurde eingedampft, und aus dem Rückstand (27 mg) wurden *1-Aminoisocholinin (30)* [25] (m/z 144) und *2-Ethylisocholinin-1-(2H)-imin (31)* (m/z 172) durch GC/MS aufgetrennt und identifiziert.

Synthese der Referenzsubstanzen. – *3-Ethyl-1,3-benzothiazol-2(3H)-on-oxim (10)*. Zu 1,50 g (21,0 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 20 ml abs. MeOH wurden 5,8 ml (42,0 mmol) Et₃N gegeben. Dann gab man unter Kühlen und Rühren portionenweise 2,00 g (7,0 mmol) frisch umkristallisiertes 2-Chlor-3-ethyl-1,3-benzothiazolium-tetrafluoroborat zu. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei RT. weitergerührt und die Lsg. eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml Et₂O aufgenommen, mit 0,01N HBF₄ extrahiert, die Et₂O-Phase getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft: 1,18 g (87%) schwach rötliche Kristalle. Davon wurden 500 mg bei 90°/0,1 mbar sublimiert: 450 mg farblose Kristalle. Schmp. (sublimiert) 132,5–134°. UV/VIS (CH₃OH): 306 (4610), 267 (8290), 226 (25500). UV/VIS (0,1N HBF₄): 289 (8370), 259 (9040). IR: 1680 (C=N). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,32 (t, CH₂CH₃); 3,90 (q, CH₂CH₃); 6,82–7,41 (m, 4 H); 7,60 (s, OH). MS: 194 (100, M⁺), 177 (87, M⁺ – OH). Anal. ber. für C₉H₁₀N₂OS (194,26): C 55,56, H 5,19, N 14,42, O 8,24, S 16,51; gef.: C 55,38, H 5,23, N 14,31, O 8,30, S 16,47.

4-Ethyl-3,4-dihydro-3-oxo-2H-1,2,4-benzothiadiazin-1-oxid (12). Eine Lsg. von 75 mg (0,36 mmol) 4-Ethyl-2H-1,2,4-benzothiadiazin-3(4H)-on (**7**) in 10 ml MeOH wurde so lange mit einer 10% Lsg. von KMnO₄ in 0,1N NaOH versetzt, bis keine MnO₂-Bildung mehr eintrat. Die Lsg. wurde filtriert, das Filtrat in 50 ml ges. NaHCO₃-Lsg. gegeben und mit CHCl₃ extrahiert. Die wässr. Phase wurde dann mit 2N HCl auf pH 5 gestellt und mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten CHCl₃-Extrakte aus der 2. Extraktion wurden getrocknet (MgSO₄) und eingedampft: 70 mg (86%) farblose Kristalle, die aus wenig MeOH umkristallisiert wurden. Schmp. (CH₃OH) 203–204,5°. UV/VIS (CH₃OH): 290 (2200), 248 (13900). IR: 1660 (C=O). ¹H-NMR ((CD₃)₂SO): 1,24 (t, CH₂CH₃); 4,06 (q, CH₂CH₃); 7,20–7,89 (m, 4 H); 10,75 (s, NH). MS: 210 (31, M⁺), 150 (100, M⁺ – CH₃ – CO – HCN). Anal. ber. für C₉H₁₀N₂O₂S (210,25): C 51,41, H 4,79, N 13,32, S 15,25; gef.: C 51,1, H 4,7, N 13,3, S 15,4.

4-Ethyl-3-oxo-3,4-dihydro-2H-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxid (13). Eine Lsg. von 90 mg (0,46 mmol) **7** in 10 ml 0,1N NaOH wurde bei 80° mit der notwendigen Menge einer 10% Lsg. von KMnO₄ in 0,1N NaOH versetzt und dann 2 h bei 80° gerührt. Die Lsg. wurde abfiltriert, das Filtrat in 50 ml H₂O aufgenommen und mit CHCl₃ extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit 2N HCl auf pH 5 gestellt und mit CHCl₃ extrahiert; die vereinigten CHCl₃-Extrakte aus der 2. Extraktion wurden getrocknet (MgSO₄) und eingedampft: 85 mg (82%) farblose Tafeln, die in wenig MeOH umkristallisiert wurden. Schmp. (CH₃OH) 222,5–223,5° ([17]: 219–220°). UV/VIS (CH₃OH, sauer): 287 (2060), 245 (12400). UV/VIS (CH₃OH): 291 (1920), 249 (11900). IR: 1660 (C=O). ¹H-NMR ((CD₃)₂SO): 1,24 (t, CH₂CH₃); 4,06 (q, CH₂CH₃); 7,28–7,91 (m, arom. H, NH). MS: 226 (60, M⁺), 91 (100, M⁺ – 35). Anal. ber. für C₉H₁₀N₂O₃S (226,25): C 47,78, H 4,46, N 12,38, S 14,17; gef.: C 47,8, H 4,5, N 12,3, S 14,2.

1-Ethyl-3,4,5,6-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-2(3H)-on (19). Es wurden 160 mg (1,16 mmol) **15** in 20 ml abs. EtOH im Rührautoklaven während 4 h bei 1,5 bar H₂-Druck und RT. mit 10% PtO₂ als Katalysator hydriert. Dann wurde die Lsg. filtriert und das Filtrat eingedampft: 160 mg (97%) farbloses Öl, das in der Kälte kristallisiert. Das Rohprodukt wurde bei 60°/0,1 mbar sublimiert. Schmp. (sublimiert) 76,5–78,5°. UV/VIS (CH₃OH): 212 (2220). IR: 1655 (C=O), 3240, 3290 (NH). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,13 (t, CH₂CH₃); 1,66 (quint., 1 H); 2,97–3,27 (m, 4 H); 3,31 (q, CH₂CH₃); 4,43 (s, NH). MS: 142 (100, M⁺), 127 (71, M⁺ – CH₃). Anal. ber. für C₇H₁₄N₂O (142,20): C 59,12, H 9,93, N 19,70; gef.: C 59,35, H 10,23, N 19,82.

3-Amino-1-ethylpyridin-2(1H)-on (18). Es wurden 200 mg (1,19 mmol) *1-Ethyl-3-nitropyridin-2(1H)-on* in 10 ml abs. EtOH im Rührtaoklaven bei 60° und 30 bar H₂-Druck mit 10% Raney-Ni als Katalysator 2,5 h hydriert. Dann wurde die Lsg. filtriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in 20 ml 2N NaOH aufgenommen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Extrakte wurden getrocknet (MgSO₄) und eingedampft: 150 mg gelbes Öl. Dieses wurde bei 100°/0,7 mbar im Kugelrohr destilliert: 100 mg (61%) nahezu farbloses Öl. UV/VIS (CH₃OH): 311 (6680), 253 (4800). UV/VIS (CH₃OH, sauer): 307 (4730). IR (Film): 1645 (C=O), 3440, 3320 (NH₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,36 (t, J = 7, CH₂CH₃); 4,02 (q, J = 7, CH₂CH₃); 4,48 (s, NH₂, Austausch mit D₂O); 6,07 (t, 1 H); 6,53 (d, 1 H); 6,71 (d, 1 H): J(1,2) = 8, J(1,3) = 1,5, J(2,1) = 8, J(2,3) = 8, J(3,1) = 1,5, J(3,2) = 8. MS: 138 (88, M⁺), 110 (100, M⁺ - C₂H₄).

1-Ethylpyridin-2(1H)-on-oxim (20). Zu 380 mg (5,5 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 5 ml abs. MeOH wurden 1,5 ml (11,0 mmol) Et₃N gegeben. Dann gab man unter Köhlen und Rühren portionenweise 500 mg (1,83 mmol) *2-Brom-1-ethylpyridinium-tetrafluorborat* hinzu und rührte noch 4 h bei RT. weiter. Die Lsg. wurde eingedampft, der Rückstand in 50 ml CHCl₃ aufgenommen, 5mal mit je 25 ml 0,01N HBF₄ extrahiert, die CHCl₃-Phase getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Der gelbe ölige Rückstand (240 mg) wurde durch Säulenchromatographie mit Et₂O gereinigt: 160 mg (63,5%) hellgelbes Öl, das in der Kälte kristallisiert. Oxim **20** ist extrem instabil und zersetzt sich selbst unter Luftausschluss und in der Kälte innerhalb weniger h. Schmp. (Et₂O) 92–96°. UV/VIS (CH₃OH): 375, 295. UV/VIS (CH₃OH, sauer): 316,238. IR: 1665 (C=N). MS: 138 (59, M⁺), 121 (100, M⁺ - OH).

1-Ethylchinolin-2(1H)-on-oxim-O-methylether (27). Zu 300 mg (1,6 mmol) *1-Ethylchinolin-2(1H)-on-oxim* in 5 ml MeOH wurden unter Köhlen und Rühren nacheinander 0,30 ml (4,8 mmol) MeI und 550 mg (2,4 mmol) Ag₂O gegeben und dann 15 h bei RT. gerührt. Danach wurde die Lsg. eingedampft: 325 mg dunkelgelbes Öl. Dieses wurde im Kugelrohr bei 80°/0,7 mbar destilliert: 178 mg hellgelbes Öl, das in wenig AcOEt aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt wurde. Beim Eluieren mit AcOEt erschienen in der 2. Fraktion 140 mg (44%) hellgelbes, DC-reines Öl. UV/VIS (CH₃OH): 385 (4170). IR (Film): 1635 (C=N), 1080 (C-O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,2 (t, CH₂CH₃); 3,73 (s, CH₃O); 3,98 (q, CH₂CH₃); 6,84–7,38 (m, 6 H). MS: 202 (53, M⁺), 171 (100, M⁺ - OCH₃). Anal. ber. für C₁₂H₁₄N₂O (202,26): C 71,26, H 6,98, N 13,85; gef.: C 71,4, H 7,2, N 13,6.

2-Ethylisochinolin-1(2H)-on-azin (34). Zu 500 mg (2,00 mmol) *1-Chlor-2-ethylisochinolinium-tetrafluorborat* in 2 ml MeOH wurden 0,03 ml (1,00 mmol) Hydrazin-hydrat (90%) gegeben. Beim Zutropfen von 0,6 ml (4,00 mmol) Et₃N schieden sich orange Kristalle ab. Es wurde auf 0° abgekühlt, dann abgesaugt und getrocknet: 205 mg (30%). Schmp. (CH₃OH) 130–133°. IR: 1635 (C=N), 1555, 1515, 1380, 1245, 770, 660. UV/VIS (CH₃OH): 430 (16200), 272 (16770). MS: 342 (100, M⁺). Anal. ber. für C₂₂H₂₂N₄ + 0,19 H₂O (345,84): C 76,40, H 6,52, N 16,20; gef.: C 76,4, H 6,5, N 16,2.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Balli, H. Grüner, R. Maul, H. Schepp, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 648.
- [2] a) B. Iddon, O. Meth-Cohn, E. F. V. Scriven, H. Suschitzky, P. T. Gallagher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 900; b) W. Lwowski, in 'Reactive Intermediates', Eds. M. Jones, Jr. und R. A. Moss, Wiley, New York, 1981, Vol. 2, S. 315; c) E. F. V. Scriven, in 'Reactive Intermediates', Ed. R. A. Abramovitch, Plenum, New York, 1982, Vol. 2, S. 1; d) P. A. S. Smith, in 'Azides and Nitrens', Ed. E. F. V. Scriven, Academic Press, Inc., New York, 1984, S. 95.
- [3] E. Leyva, M. S. Platz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *18*, 2147.
- [4] R. Purvis, R. K. Smalley, H. Suschitzky, M. A. Alkhaider, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, *1*, 249.
- [5] A. K. Schrock, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5228.
- [6] A. C. Mair, M. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 2317.
- [7] W. E. Doering, R. A. Odum, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 81.
- [8] Y. Obha, S. Kubo, T. Nishiwaki, N. Aratani, *Heterocycles* **1984**, *22*, 457.
- [9] J. Rigaudy, C. Igier, J. Barcelo, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3845.
- [10] F. Hollywood, Z. U. Khan, E. F. V. Scriven, R. K. Smalley, H. Suschitzky, D. R. Thomas, R. Hull, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 431; D. I. Patel, E. F. V. Scriven, R. K. Smalley, H. Suschitzky, D. I. C. Scropes, *ibid.* **1985**, 1911.

- [11] Z. U. Khan, D. I. Patel, R. K. Smalley, E. F. V. Scriven, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2495.
- [12] H. Sawanishi, T. Hirai, T. Tsuchiya, *Heterocycles* **1984**, 7, 1501.
- [13] H. Balli, F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 647, 1.
- [14] H. Balli, R. Gipp, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 133.
- [15] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 676, 36.
- [16] M. Prince, C. M. Orlando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 818.
- [17] L. Raffa, *Farmaco Ed. Sci.* **1957**, 12, 400.
- [18] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, in 'Strukturaufklärung organischer Verbindungen', Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1976.
- [19] H. Balli, A. Sezen-Gezgin, unveröffentlicht.
- [20] A. I. Kiprianov, Z. N. Pazenko, *J. Gen. Chem.* **1949**, 19, 1529.
- [21] A. E. Tschitschibabin, D. P. Wilkowsky, M. I. Lapschin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 803.
- [22] E. V. Brown, A. C. Plasz, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 335.
- [23] H. Balli, B. Hellrung, H. Hinsken, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1174.
- [24] W. Schneider, B. Müller, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 1579.
- [25] F. W. Bergstrom, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, 515, 34.
- [26] B. A. de Graft, D. W. Gillespie, R. J. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7491.
- [27] R. Imhof, D. W. Ladner, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3709.
- [28] W. Lwowski, in 'Nitrenes', Interscience Publishers, New York–London–Sidney–Toronto, 1970.
- [29] H. G. Wager, *Analyst* **1958**, 83, 291.
- [30] S. Senda, K. Hirota, T. Asao, K. Maruhashi, N. Kitamura, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1531.
- [31] J. Cornelisse, G. P. de Gunst, E. Havinga, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1975**, 11, 225.
- [32] B. Hellrung, Dissertation, Universität Basel, 1969.