

W. Theilheimer

Synthetische Methoden
der Organischen Chemie

3

2. Auflage

Basel - Verlag von S. Karger - New York

W. Theilheimer

Synthetische Methoden
der
Organischen Chemie

Repertorium

3

Mit Titeln der Bände 1 und 2 und Generalregister
With English Index Key



BASEL

S. KARGER

NEW YORK

Aus dem Vorwort zum 1. und 2. Band

In der mit diesem Band beginnenden Buchreihe sollen neue Methoden zur Synthese organischer Verbindungen, Verbesserungen bekannter und auch bewährte ältere Methoden, die sich in den in Fachzeitschriften veröffentlichten Originalarbeiten verstreut vorfinden, laufend registriert werden.

Aufbauend auf der Weygandschen Systematik wurde versucht, alle Reaktionen an Hand weniger einfacher, wenn auch rein formaler Richtlinien zu ordnen. Dies führte zur Ausarbeitung von Reaktions-Formelzeichen, die sich im Gegensatz zu den bisherigen Trivial- bzw. Autorennamen, wie Oxydation, Friedel-Crafts-Synthese, systematisch anordnen lassen. Man kann so die Methoden, ohne ihren Namen zu kennen, mittels des Formelzeichens auffinden.

Benutzer, die an die alten Bezeichnungen gewöhnt sind, finden diese im ausführlichen alphabetischen Register, das in vielen Fällen den Gebrauch der Systematik entbehrlich machen und besonders zum Aufsuchen komplizierter Reaktionen mit Vorteil benutzt werden dürfte. Da die Sammlung für die Handbibliothek am Arbeitsplatz im Laboratorium gedacht ist, soll sie eine rasche Orientierung gestatten, ohne daß fürs erste die Literatur der Instituts- oder Werkbibliothek herangezogen werden muß. Neben der systematischen Registrierung der Methoden werden deshalb im alphabetischen Register auch Synthesen durch ihre Ausgangs- und Endprodukte registriert. Dies ermöglicht es, im Text, innerhalb der Reaktionszeichen, nach einem weiteren methodischen Kriterium, nämlich den Hilfsstoffen, einzuteilen. Neuartig ist ferner die Registrierung der komplizierten Verbindungen. Auf Sammelbegriffe wie Aufbau, Austausch, Heterocyclen sei noch besonders hingewiesen.

Die Referate beschränken sich auf das zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit einer Synthese Notwendige, wie Zahl und Art der Reaktionsstufen, die Ausbeute, wichtige, die Methode betreffende Literatur usw. Vor Ausführung einer bestimmten Synthese ist es deshalb erforder-

lich, das Zentralblatt oder ein anderes Referatenblatt und, wenn möglich, auch die Originalarbeit zu Rate zu ziehen. Um Wiederholungen zu vermeiden, wurden bei der Anwendung einer Methode in ähnlichen Fällen diejenigen ausgewählt, die am ausführlichsten beschrieben sind und die besten Ausbeuten geben. Synthesen, die in ihre Stufen zerlegt und an verschiedenen Stellen eingeordnet sind, können mit Hilfe der Vermerke *Ausg. f.* und *Darst. s.* zusammengesetzt werden.

Basel, im November 1945 und Februar 1948.

W. Th.

Vorwort zum 3. Band

Dieser 3. Band der «Synthetischen Methoden» umfaßt hauptsächlich Referate von Arbeiten aus den Jahren 1946/47 mit einigen Ergänzungen aus dem Jahre 1948. Amerikanische Arbeiten wurden besonders berücksichtigt als Ausgleich für ihr Fehlen im 2. Band. Aus Zeitmangel wurde jedoch auf das Durcharbeiten früherer Jahrgänge amerikanischer Zeitschriften verzichtet, zumal sich gute Methoden meistens in den folgenden Jahrgängen wiederholen. Sollten wichtige Methoden in unserer Sammlung vermißt werden, dann bitten wir, uns darauf aufmerksam zu machen, damit wir sie in künftigen Bänden nachholen können.

Dieser Band enthält auch alle Titel der beiden vorhergehenden Bände, so daß in vielen Fällen das dreimalige Aufsuchen einer Methode in jedem Band auf ein einmaliges Nachschlagen im 3. Band reduziert werden kann.

Um das Material nicht zu sehr auf Kosten der Uebersicht anschwellen zu lassen, werden Veröffentlichungen, die nicht ganz in den Rahmen der «Synth. Meth.» passen und die in den Sachregistern der Referatenblätter leicht aufgefunden werden können, nicht aufgenommen. Arbeiten aus schwerer zugänglichen und lesbaren Zeitschriften, wie z. B. den russischen, werden im allgemeinen nur dann referiert, wenn die betreffende Methode sonst nirgends beschrieben ist. Fortsetzungen bereits aufgenommener Arbeiten, die nichts wesentlich Neues bringen, werden nicht mehr referiert, evtl. aber an der Stelle der aufgenommenen Arbeit zitiert. Diese kurzen Literaturzitate sind im 3. Band neueingeführt. Da sie keine eigenen Nummern haben, sind sie im alphabetischen Register nicht enthalten. Es empfiehlt sich deshalb bei Benutzung einer Methode aus den beiden ersten Bänden, auch

an der betreffenden systematischen Stelle des 3. Bandes nachzusehen, ob dort nicht neuere Literatur zitiert ist.

Wie in den vorhergehenden Bänden sind Doppelbindungen in Ringen weggelassen worden, wenn dadurch keine Mißverständnisse entstehen können.

Da es voraussichtlich nicht möglich sein wird, auch eine englische Ausgabe dieses Bandes zu veröffentlichen, ist dem Register ein englischer Schlüssel angefügt worden. Der englisch-sprachige Benutzer wird außerdem die meist in dieser Sprache abgefaßten Originalarbeiten zu Hilfe nehmen können.

An dieser Stelle sei den Herren mein besonderer Dank ausgesprochen, die mir seit Beginn der «Synth. Meth.» die laufenden Jahrgänge der Zeitschriften zugänglich gemacht und mir einen Arbeitsplatz in Bibliotheksnähe zur Verfügung gestellt haben: Prof. Dr. H. Erlenmeyer und Prof. Dr. T. Reichstein, Chemische Anstalt der Universität Basel, Prof. Dr. R. C. Elderfield, Department of Chemistry, Columbia University, New York City, und Dr. J. A. Aeschlimann, Director of Chemical Research, Hoffmann-LaRoche, Inc., Nutley, New Jersey, wo ich gegenwärtig an der Fortsetzung der «Synth. Meth.» arbeite.

Herrn und Frau Dr. Sorkin-Brügger habe ich wiederum für das Korrekturlesen zu danken.

Für die großzügige Förderung meiner Arbeit an dieser Buchreihe bin ich den folgenden amerikanischen Firmen zu Dank verpflichtet:

Abbott Laboratories, North Chicago, Ill.
 Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.
 Givaudan-Delawanna, Inc., Delawanna, N. J.
 B. F. Goodrich Co., Akron, Ohio.
 Heyden Chemical Corporation, New York.
 Hoffmann-LaRoche, Inc., Nutley, N. J.
 Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio.
 Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, N. Y.
 Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia, Pa.
 Shell Development Co., San Francisco, Cal.
 The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich.

Nutley, New Jersey, USA., im Juni 1949.

W. Th.

Systematik

Für die Reihenfolge der Methoden gelten folgende Richtlinien:

1. Reaktionszeichen.

Die Einteilung erfolgt zuerst nach den Bindungen, die bei einer Reaktion entstehen. Diese erscheinen im Reaktions-Formelzeichen in Gestalt ihrer beiden Elementsymbole, z. B. die Bindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff als HN. Die Reihenfolge der Elemente ist die gleiche wie im Chemischen Zentralblatt und in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie: H, O, N, Hal (Halogene), S, Ü (Übrige Elemente). C steht an letzter Stelle.

Das «*Prinzip der letzten Stelle*» bestimmt die Reihenfolge der Elementsymbole und ist auch sonst nach Möglichkeit immer angewandt worden.

Die Methoden zur Herstellung einer bestimmten Bindung werden nach ihrer Bildungsweise eingeteilt. Es werden 4 Fälle unterschieden: Aufnahme (\Downarrow), Umlagerung (\curvearrowright), Austausch (\rightleftharpoons) und Abgabe (\Uparrow).

Die weitere Einteilung ergibt sich aus den Bindungen, die bei der Reaktion gelöst werden. Von den Elementen, die an diesen Bindungen beteiligt sind, werden im allgemeinen bei Aufnahme und Umlagerung zwei, bei Austausch und Abgabe eines in das Reaktionszeichen aufgenommen.

Die Bildung des Reaktionszeichens wird durch folgende vereinfachende Annahmen erleichtert:

1. Die Bindungen für die Registrierung ergeben sich rein formal aus den Strukturformeln, ohne daß auf Reaktionsmechanismen Rücksicht genommen wird.
2. Doppel- und Dreifachbindungen werden 2 bzw. 3 Einfachbindungen gleichgesetzt.
3. Es werden in der Regel nur stabile organische Verbindungen berücksichtigt, Zwischenprodukte, wie z. B. Grignard-Verbindungen, Na-Malonester und anorganische Reaktionspartner, wie z. B. Salpetersäure, werden deshalb nicht zur Bildung des Reaktionszeichens herangezogen.

Beispiele

siehe Band 2, Seite VI

Systematische Uebersicht

siehe Seite 411

2. Hilfsstoffe.

Eine weitere Unterteilung, die im Reaktionszeichen nicht mehr zum Ausdruck kommt, wird nach den für die Reaktion charakteristischen Hilfsstoffen vorgenommen. Ihre Reihenfolge richtet sich im wesentlichen nach dem periodischen System. Hilfsstoffe, die sich aus mehreren Bestandteilen zusammensetzen, werden nach demjenigen eingeteilt, der für die Reaktion verantwortlich ist, z. B. steht KMnO_4 bei Mn, NaClO bei Cl. Geht ein Bestandteil des Hilfsstoffs in das Reaktionsprodukt ein, dann ist der Rest als Träger dieses Bestandteils für die Einordnung maßgebend; das ist z. B. bei einer Chlorierung mit PCl_5 , Phosphor, bei einer Nitrosierung mit NaNO_2 Natrium.

3. Innerhalb dieser Unterteilung sind die einzelnen Referate von einfachen zu komplizierten Beispielen fortschreitend angeordnet.

4. Treten bei einer Reaktion Veränderungen an mehreren Bindungen ein, wie z. B. bei Ringschlüssen, oder kann sie auf verschiedene Art durchgeführt werden, dann wird sie, falls notwendig, an mehreren Stellen eingeordnet. Das Hauptzitat steht in diesen Fällen in der Regel an der letzten Stelle; an den übrigen Stellen befinden sich Hinweise auf dieses.

Alphabetisches Register

Im alphabetischen Register finden sich als Schlagworte Methoden, Verbindungsklassen, Reagenzien und dgl.; Einzelverbindungen und Autoren, soweit nicht eine Methode nach ihnen benannt ist, sind, wie bisher, in den Registern der Referatenblätter zu suchen. Auf *kompliziertere Verbindungen*, z. B. mit mehreren funktionellen Gruppen, ist bei den entsprechenden einfacheren Verbindungen unter «spezielle» hingewiesen, z. B. bei Carbonsäuren auf Aminocarbonsäuren. Beginnend mit diesem Band sind unter der Bezeichnung «spezielle m. a. W. s.» nur solche Verbindungen aufgeführt, die einen anderen Wortanfang haben und deshalb an einer anderen Registerstelle stehen. Methoden zur Synthese eines bestimmten *Endprodukts* findet man beim Schlagwort dieses Endprodukts unter «aus» registriert, z. B. Carbonsäuren aus Alkoholen, Kohlenwasserstoffen. Synthesen, die sich mit einem bestimmten *Ausgangsmaterial* ausführen lassen, sind bei dem Schlagwort des Ausgangsmaterials unter «Ausg. f.» = Aus-

VIII

gangsmaterial für (die Darstellung von . . .) zu suchen, z. B. Alkohole, Ausg. f. Ketone, Carbonsäuren.

Die Bezeichnungen der Verbindungsklassen beziehen sich in der Regel nur auf funktionelle Gruppen, die bei der Reaktion verändert werden. Eine Reaktion, bei der aus einer Aminocarbonsäure ein Aminoalkohol entsteht, wird demnach unter «Alkohole aus Carbonsäuren, bzw. «Carbonsäuren, Ausg. f. Alkohole» registriert. Ringbezeichnungen können sich auch auf die entsprechenden hydrierten Ringe beziehen. Sind hydrierte Ringe aber besonders aufgeführt, dann ist bei ihnen, wie auch in einigen anderen Fällen, von der Inversion Gebrauch gemacht worden, wie sie in den Sachregistern der «Chemical Abstracts» üblich ist. Z. B. stehen Dihydrofurane unter Furane, Dihydro- Griechische Buchstaben und Einzelbuchstaben, die vom eigentlichen Namen durch Bindestrich getrennt sind, werden bei der alphabetischen Anordnung nicht berücksichtigt, z. B. stehen «O-Acetyl-derivate» unter A.

Abkürzungen

siehe Seite 406.

Herstellung der H—O-Bindung

Aufnahme

Anlagerung an Wasserstoff und Kohlenstoff s. OC ↓ HC	HO ↓ HC
Anlagerung an Sauerstoff	HO ↓ O
<i>Nickel</i>	<i>Ni</i>
Oxyverbindungen aus Peroxyden s. 2, 1	←
Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff	HO ↓ ON
<i>Phenylhydrazin</i>	←
Dioxyindole aus Isatogenen s. 2, 2	←
Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff s. HC ↓ OC, OC ↓ OC, NC ↓ OC, SC ↓ OC, CC ↓ OC.	HO ↓ OC

Austausch

Stickstoff †	HO † N
<i>Natriumjodid</i>	<i>NaJ</i>
Abspaltung der Nitratgruppen von Kohlehydrat-salpetersäureestern s. 2, 3	←
<i>Zink/Eisen</i>	<i>Zn/Fe</i>
s. 2, 4	
<i>Aluminiumpulver</i>	<i>Al</i>
Naphtole aus Diazo-oxyden s. 2, 104	←

Palladium-Kohle

Pd-C

Spaltung von SalpetersäureesternONO₂ → OH

1. Mit Pd-Kohle können Salpetersäureester bei Zimmertemp. u. mäßigem Überdruck so hydriert werden, daß die Reduktion bei molekularem N₂ aufhört. Es wurden in fast quantitativer Ausbeute Sacharose, Laevoglucosan u. Methylglucosid aus den vollnitrierten Derivaten erhalten. (L. P. Kuhn, Am. Soc. 68, 1761 (1946).)

Halogen †

HO†Hal

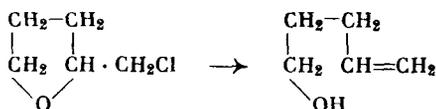
Natrium

Na

Furanring-Oeffnung

C

2.



Na-Pulver in wasserfreiem Ae. unter schnellem Rühren und Eiskühlung tropfenweise innerhalb 5 Stdn. mit Tetrahydrofurfurylchlorid (Darst. s. 459) in wasserfreiem Ae. versetzt u. noch 2 Stdn. weitergerührt → 4-Penten-1-ol. A: 76–83%. (L. A. Brooks u. H. R. Snyder, Org. Synth. 25, 84 (1945).)

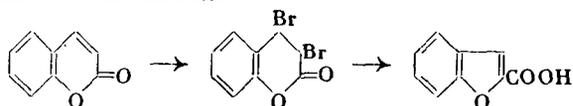
Alkoh. Kalilauge

KOH

Benzofurane aus Cumarinen

←

3.



Zu einer Lsg. von Cumarin in Chlf. bei Zimmertemp. innerhalb 3 Stdn. unter gutem Rühren Br₂ in Chlf. getropft u. überschüssiges Br₂ mit Na₂SO₃ entfernt → Cumarin-dibromid (A: 70%) zu einer Lsg. von KOH in abs. Alk. unterhalb 20° unter gutem Rühren innerhalb ca. 30 Min. gegeben u. unter weiterem Rühren 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht → Cumarilsäure (A: 82–88%). (R. C. Fuson, J. W. Kneisley u. E. W. Kaiser, Org. Synth. 24, 33 (1944).)

Natriumsulfit**Sulfinsäuren aus Sulfonsäurechloriden**SO₂Cl → SO₂H

s. 1, 5, 581

Schwefel †

HO†S

Natriumamalgam

Na, Hg

Detosylierung

OTs → OH

s. 2, 6.

*Natriumalkoholat**NaOR***Detosylierung bei schwer spaltbaren Verbindungen**

s. 2, 7

Kohlenstoff †**HO † C***Natrium**Na***Verseifung von Benzoylderivaten**

OBz → H

s. 2, 8

*Natronlauge**NaOH***Desacetylierung**

OAc → OH

s. 3, 227

Carbonsäuren aus Carbonsäureestern

COOR → COOH

s. 2, 823

Cumarinring-Oeffnung

C

s. 1, 104

*Kalilauge**KOH***Desacetylierung**

OAc → OH

s. 2, 9; 3, 227

Carbonsäuren aus Carbonsäureestern

COOR → COOH

s. 2, 10/11

aus schwerverseifbaren

Carbonsäureestern

s. 2, 21, 21

Ketone aus Oxidverbindungen

←

s. 2, 13

*Natriumalkoholat**NaOR***Desacetylierung bei Glykosiden**

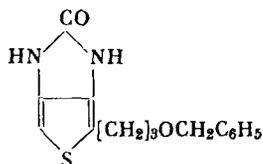
OAc → OH

s. 1, 1

*Natrium/fl. NH₃**Na/NH₃***Spaltung von Benzyläthern**

ROR → ROH

4.



Zu einer Lsg. von 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- γ -benzyl-oxypropylthiophen in fl. NH_3 unter Rühren Na in kleinen Stücken zugegeben, unmittelbar hierauf NH_4 -Chlorid zugefügt und NH_3 bei Zimmertemp verdampfen gelassen \rightarrow 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- γ -oxypropylthiophen. A: 83,5%. (L. C. Cheney J. R. Piening, Am. Soc. 67, 2252 (1945).)

Alkali in Pyridin ←

Aetherspaltung

s. 1, 2

Kaliumcarbonat

K_2CO_3

Desacetylierung

$\text{OAc} \rightarrow \text{OH}$

s. 2, 14

Vorsichtige Abspaltung der Carbäthoxyl-Gruppe $\text{OCOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{OH}$

s. 2, 15

Kaliumhydrogencarbonat

KHCO_3

Partielle Verseifung

$\text{OAc} \rightarrow \text{OH}$

s. 1, 3

Desacetylierung bei Glykosiden

s. 1, 220

Methylmagnesiumjodid

CH_3MgJ

Aetherspaltung

$\text{ROR} \rightarrow \text{ROH}$

s. 2, 20

Bariumhydroxyd

$\text{Ba}(\text{OH})_2$

Desacetylierung

$\text{OAc} \rightarrow \text{OH}$

s. 2, 16/7

Desacetylierung bei Glykosiden

s. 1, 217

Carbonsäuren aus Carbonsäureestern

$\text{COOR} \rightarrow \text{COOH}$

s. 3, 81

Bariummethylat

$\text{Ba}(\text{OR})_2$

Desacetylierung

$\text{OAc} \rightarrow \text{OH}$

s. 1, 5

Desacetylierung bei Glykosiden

s. 1, 4

Debenzoylierung bei Glykosiden

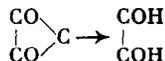
OBz → OH

5. 2,3,4-Tribenzoyl-methyl- α -D-rhamnopyranosid (Darst. s. 66) mit Ba-Methylat in Methanol 30 Min. geschüttelt und 24 Stdn. bei 25° stehen gelassen → Methyl- α -D-rhamnopyranosid. A: 94%. (W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 628 (1946).)

*Aluminiumchlorid*AlCl₃**Aetherspaltung**

ROR → ROH

s. 1, 6/7; 2, 18

*Essigsäure*CH₃COOH**Partielle Verseifung von Polyacetalen**

s. 2, 19

*Ameisensäure/Acetylchlorid*HCOOH/CH₃COCl**Schonender Abbau methylierter Polysaccharide**

ROR → ROH

s. 1, 8

Pyridin-hydrochlorid

←

Aetherspaltung

s. 1, 9; 2, 20/1

Phosphor/Jodwasserstoffsäure

P/HJ

Aetherspaltung

s. 3, 11

*Schwefelsäure*H₂SO₄**Spaltung von Methyläthern**

6. 3,5-Dinitroanisol mit konz. H₂SO₄ 5 Stdn. im Oelbad auf 145° erhitzt → 3,5 Dinitrophenol. A: 90%. (P. E. Verkade u. P. H. Witjens, R. 65, 361 (1946).)
7. 6-Methoxyepidin mit 60%ig. H₂SO₄ 4 Stdn. bei 135—137° gelinde gekocht → 6-Oxyepidin. A: quantitativ. (M. A. Clapp u. R. S. Tipson, Am. Soc. 68, 1332 (1946).)

Glykosidspaltung

8. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{OH}$

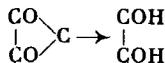
α -Methyl-D-mannosid in 2-n. H₂SO₄ 1 Stde. mit Wasserdampf destilliert und hierauf mit BaCO₃ neutralisiert → D-Mannose. A: 60—70%. (J. T. Sheehan u. W. Freudenberg, Org. Synth. 22, 86 (1942).)

9. Monomethyl- β -methylarabinosid mit 20 Teilen 5%ig. H₂SO₄ 3 Stdn. gekocht und mit BaCO₃ neutralisiert → Methylarabiose. A: 90%. —

Die Hydrolyse mit HCl gab wegen der Bildung von Furfuralderivaten geringe Ausbeuten. (M. A. Oldham u. J. Honeyman, Soc. 1946, 986.)

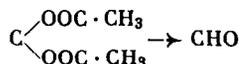
Spaltung von Acetalen

s. 1, 290; 2, 22/3; 3, 711



Aldehyde aus Aldehydacetaten

s. 3, 150



Carbonsäuren aus Carbonsäureestern

s. 2, 24

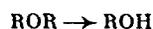


Salzsäure

HCl

Glykosidspaltung

s. 1, 10; 2, 25/6

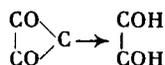


Spaltung von Trityläthern

s. 1, 216; 2, 27

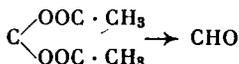
Spaltung von Acetalen

s. 2, 28



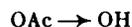
Aldehyde aus Aldehydacetaten

s. 1, 166; 3, 150



Partielle Desacetylierung

s. 2, 29



Debenzoylierung

s. 2, 30



Bromwasserstoffsäure

HBr

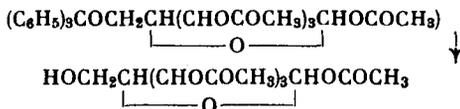
Aetherspaltung

s. 1, 11/2; 2, 31



Spaltung von Trityläthern

10.



6-Trityl-1, 2, 3, 4-tetraacetyl- β -d-glucose (Darst. s. 212) in der Wärme in Essigsäure gelöst, auf ca. 10° gekühlt, eine gesätt. Lsg. von HBr in Essigsäure zugegeben, ca. 45 Sek. geschüttelt, sofort filtriert u. in kaltes W. gegossen \rightarrow 1, 2, 3, 4-Tetraacetyl- β -d-glucose. A: 55%. (D. D. Reynolds u. W. L. Evans, Org. Synth. 22, 56 (1942).)

s. a. 2, 249

Oxycarbonsäuren aus Methoxynitrilen

←

s. 2, 236

*Jodwasserstoffsäure/Phosphor**HJ/P***Spaltung von Methyläthern**

ROR → ROH

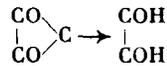
11. N-Methyl-(3-methoxy-4-oxybenzyl)-alanin (Darst. s. 610) in CO₂-Atmosphäre mit rotem P und einer Mischung von Acetanhydrid u. HJ (D. 1, 7) 3 Stdn. gelinde gekocht → N-Methyl-3, 4-dioxyphenylalanin. A: 82%. (V. Deulofeu u. T. J. Guerrero, *Org. Synth.* 22, 89 (1942).)

*Nickel**Ni***Spaltung von Benzyläthern**

s. 2, 32

Spaltung von Acetalen

s. 2, 33/4

*Palladium-Calciumcarbonat**Pd · CaCO₃***Spaltung von Benzyläthern**

ROR → ROH

s. 2, 35

*Palladium-Kohle**Pd-C*

s. 1, 13/4

Spaltung von Trityläthern

s. 1, 216

Abgabe**Sauerstoff \downarrow** **HO \uparrow O***Natriumsulfit**Na₂SO₃***Alkohole aus Peroxyden**

OOH → OH

s. 1, 15/6

Herstellung der H—N-Bindung

Aufnahme

Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff

HN ↓ ON

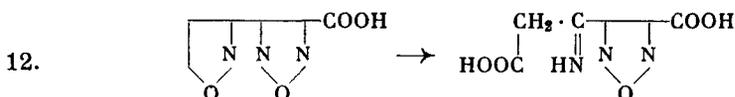
Natriumalkoholat

NaOR

Isoxazolring-Oeffnung

C

Furazane



0,9 g 4-(3-Isoxazolyl)-3-furazan-carbonsäure mit einer Lsg. von Na in abs. Alk. auf dem Dampfbad erwärmt u. über Nacht stehengelassen → 1,1 g Na-Iminomalonyl-furazan-carboxylat. (A. Quilico u. M. Freri, G. 76, 3 (1946).)

Anlagerung an Stickstoff

HN ↓ NN

Zinkstaub

Zn

Hydrazoverbindungen aus Azoverbindungen

N : N → NH · NH

Totalreduktion von Bisazoverbindungen

s. I, 17

Milde Reduktion von empfindlichen Hydrazoverbindungen

s. I, 18

Schwefelwasserstoff

H₂S

Partielle Reduktion von Nitroazoverbindungen

s. I, 19

Schwefeldioxyd

SO₂

Hydrazinocarbonsäuren

NHNH₂

s. I, 261

Nickel

Ni

Reduktive Cinnolinring-Oeffnung

C

s. 2, 36

Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff **HN ↓ NC**

s. a. HC ↓ NC, OC ↓ NC, NC ↓ NC, HalC ↓ NC

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Thiazoline

○

s. 1, 490

Lithium

Li

Triazine

s. 1, 285

*Ammoniak*NH₃**Thioamide aus Nitrilen**CN → CSNH₂

s. SC ↓ NC

Zinn

Sn

Chinolinring

○

s. 2, 649

Austausch**Sauerstoff †****HN † O***Elektrolyse*

↕

Amine aus NitroverbindungenNO₂ → NH₂

s. 1, 292

Natrium

Na

Amine aus OximenCHNOH → CH₂NH₂

s. 2, 37

Natriumamalgam

Na, Hg

s. 1, 20

Amine aus NitroverbindungenNO₂ → NH₂

s. 1, 28

Zink

Zn

Amine aus NitrosoverbindungenNO → NH₂

s. 2, 39

Hydroxylamine aus NitroverbindungenNO₂ → NHOH

s. 2, 265 ; 3. 761