

Umwandlung von 5H-Dibenz[c,e]azepinen in Phenanthridine über cyclische N-Diazonium-Ionen [1]

Conversion of 5H-Dibenz[c,e]azepines into Phenanthridines *via* Cyclic N-Diazonium Ions [1]

Richard Kreher* und Udo Bergmann

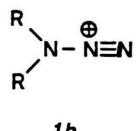
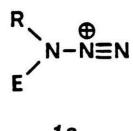
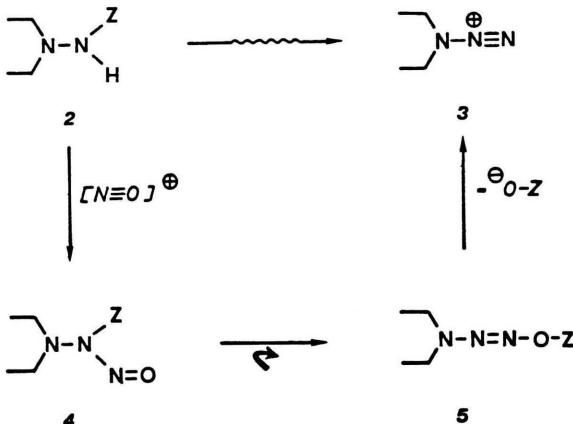
Institut für Chemie, Medizinische Hochschule Lübeck, Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck

Z. Naturforsch. **37b**, 881–885 (1982); eingegangen am 5. Februar 1982

Cyclic N-Diazonium Ions, Isomerization and Ring Contraction

The reaction of 6-amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepine, bearing a terminal blocking group, with trifluoracetyl nitrite presumably proceeds *via* cyclic 7-membered N-diazonium ions and mainly leads to the formation of phenanthridine by migration of the aryl group. 5H-Dibenz[c,e]azepine can be isolated as the minor product and seems to be the result of a hydrogen shift. N,N'-Azo-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepine displays an analogous behaviour.

N-Diazonium-Ionen (**1**) wurden von uns als reaktive Zwischenstufen bei N₂-Eliminierungsreaktionen [3–6] formuliert und als labile Synthesebausteine für Heterocyclen-Synthesen [7–9] verwendet. Zum experimentellen Nachweis dieser kationischen Zwischenstufen **1** war es wichtig, unabhängige Bildungsmethoden zu entwickeln und spezifische Folgereaktionen aufzufinden [6, 10, 11].



R = Alkyl, Aryl, Acyl
E = $AlCl_3^{\ominus}$, NO

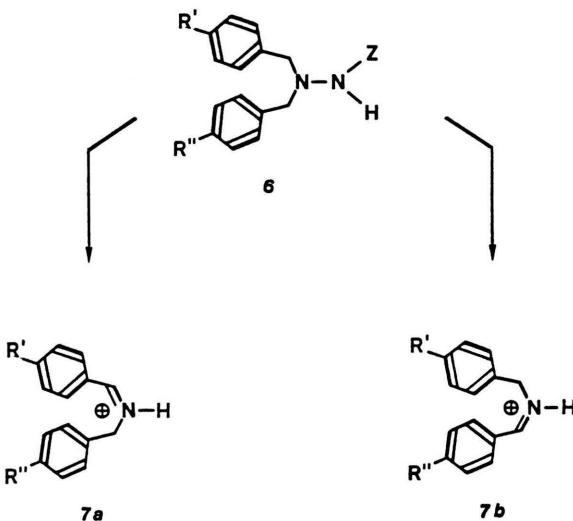
R = Alkyl, Aryl

Die Nitrosierung von Hydrazinen **2** mit terminaler Schutzgruppe Z ermöglicht grundsätzlich einen Zugang zu N-Diazonium-Ionen (**3**) [12–15]; die N₃-Sequenz wird dabei durch α -Nitrosierung, N.O.-Isomerisierung und Eliminierung der Austrittsgruppe OZ aufgebaut. Bei diesem Verfahren werden die Zwischenstufen **4** und **5** durchlaufen.

Zum Studium elektronischer Substituenteneinflüsse wurden N,N'-Bis(aryl methyl)hydrazine (**6**) mit einer terminalen Schutzgruppe Z ($-P^{\oplus}(Ar)_3$, $-PO(O\cdot C_6H_5)_2$, $-CO-CF_3$) nitrosiert. Bei der Umsetzung mit Trifluoracetyl nitrit [16] entstehen über

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Richard Kreher, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersstraße 22, D-6100 Darmstadt.

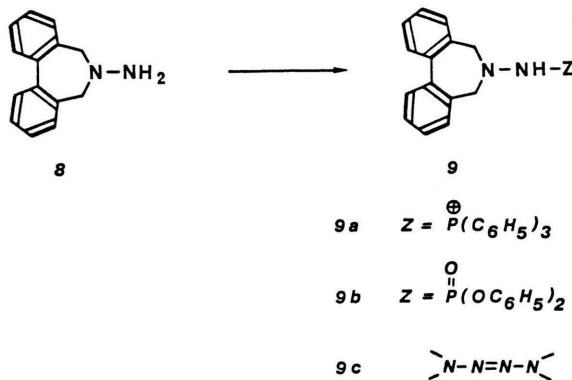
N-Diazonium-Ionen (**3**) die hydrolysierbaren N-Arylmethyl-N-arylmethylen-ammonium-Salze (**7**).



Die N_2 -Eliminierung der N-Diazonium-Ionen (**3**) wird nach Konkurrenzuntersuchungen von einer 1,2-Hydrid-Verschiebung begleitet [12]. Die Wanderung eines Arylrestes stellt die Ausnahme dar und ist nur im Fall von aryl-ständigen Donator-Gruppen ($R', R'' = CH_3O$) nachweisbar.

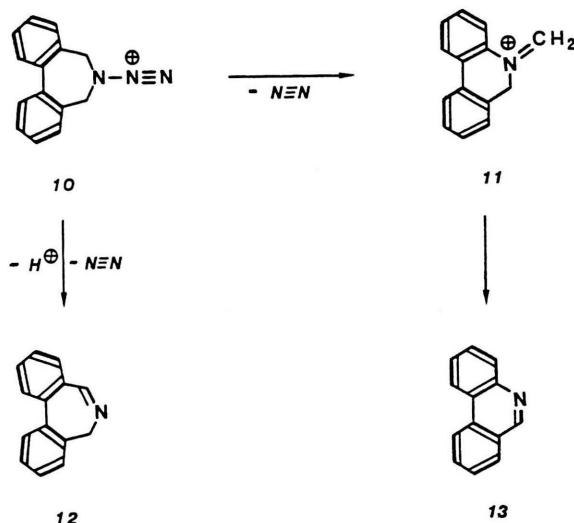
Um den Einfluß *sterischer* Faktoren zu überprüfen, wurde das Verhalten von 6-Amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepinen (**9**) mit einer terminalen Schutzgruppe Z gegenüber Nitrosierungsreagenzien studiert; in diesen Vertretern ist – verglichen mit den Substraten **6** – die *o,o'*-Stellung zum Biphenyl-System verknüpft. Die analoge Reaktionsfolge – α -Nitrosierung und N,O-Isomerisierung sowie Eliminierung der Austrittsgruppe OZ und 1,2-Hydrid-Verschiebung – müßte zu dem bekannten 5H-Dibenz[c,e]azepin (**12**) führen [17].

Zur Synthese des erforderlichen heterocyclischen Hydrazins **8** bewährt sich das Verfahren von Carmino [18]. Nach der Umsetzung von 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl mit Hydrazinoameisensäure-*tert*-butylester/Triethylamin wird das Cyclisierungsprodukt mit Salzsäure hydrolysiert und decarboxyliert. Das erhaltene heterocyclische Hydrazin **8** wird nach der standardisierten Methode von Ziegler [12] mit Dibrom-triphenylphosphan/Triethylamin umgesetzt und das resultierende Hydrazinophosphoniumbromid (**9a**) ($X = Br$) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat in das Hydrazinophosphoniumtetrafluoroborat (**9a**) mit $X = BF_4^-$ überführt.



Für die Nitrosierung sind Lösungen von Nitrosonium-hexafluorophosphat in Acetonitril [19] sowie Trifluoracetylitrin in Dichlormethan [12, 16] besonders geeignet, da unter diesen Bedingungen Konkurrenzreaktionen der elektrophilen N-Diazonium-Ionen (**10**) mit nucleophilen Gegenanionen ($X = Br$) nicht zum Zuge kommen.

Die Umsetzung des Hydrazinophosphonium-tetrafluoroborats (**9a**) ($X = BF_4^-$) mit Nitrosonium-hexafluorophosphat in Acetonitril verläuft unter N_2 -Abspaltung. Nach alkalischer Aufarbeitung kann aus dem Produktgemisch durch präparative Schichtchromatographie in 20–25-proz. Ausbeute Phenanthridin (**13**) als Hauptprodukt und 5H-Dibenz[c,e]azepin (**12**) als Nebenprodukt mit wechselnden Ausbeuten (ca. 11%) isoliert werden. Bei der Umsetzung von **9a** mit Trifluoracetylitrin in Dichlormethan erhält man ausschließlich Phenanthridin (**13**) in ca. 25-proz. Ausbeute.



Zu ähnlichen Ergebnissen führt die Reaktion von N-Diphenoxypyrophosphoryl-6-amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (**9b**) mit Nitrosonium-hexafluorophosphat in Acetonitril. Die Darstellung des heterocyclischen Hydrazins **9b** gelingt präparativ einstufig durch Cyclisierung von 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl mit Diphenoxypyrophosphorsäurehydrazid/Triethylamin in Dimethylformamid. Das Tetrazen **9c** ist aus 6-Amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (**8**) durch Oxidation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in Pyridin/Wasser einfach zugänglich [20]. Diese heterocyclischen Vorläufer **9b** und **9c** für die cyclischen N-Diazonium-Ionen (**10**) unterscheiden sich in der terminalen Schutz- und Austrittsgruppe und liefern bei vergleichbarer Reaktionsführung und Aufarbeitung ausschließlich Phenanthridin (**13**, Ausbeute bis 40%).

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich mit der intermediären Bildung von N-Diazonium-Ionen

(**10**) durch Nitrosierung der heterocyclischen Hydrazin-Abkömmlinge **9a** bis **9e** erklären. N₂-Abspaltung und Hydrid-Verschiebung müßten 5H-Dibenz[c.e]azepin (**12**) als Endprodukt ergeben [17].

Die schwankenden Ausbeuten dürften auf Folgereaktionen des heterocyclischen Imins **12** mit dem Nitrosierungsmitel zurückzuführen sein; nach Kontrollexperimenten entsteht in der Tat mit Nitrosonium-hexafluorophosphat irreversibel ein salzartiges Produkt, aus dem sich der Stammheterocyclus nicht mehr regenerieren läßt. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß bei der Nitrosierungsreaktion wesentlich mehr 5H-Dibenz[c.e]azepin (**12**) gebildet als tatsächlich isoliert wird.

Die Ringverengung zum Phenanthridin (**13**) ist gleichfalls über 7-gliedrige N-Diazonium-Ionen (**10**) durch N₂-Eliminierung und Arylumlagerung erkläbar. Als primäres Isomerisierungsprodukt sollte das exocyclische N-Methyliden-ammonium-Salz (**11**) entstehen, dessen Hydrolyse und Dehydrierung das tricyclische Hetaren (**13**) ergeben müßte. Kontrollexperimente – wie der Nachweis von Formaldehyd sowie die Oxidation von 5,6-Dihydrophenanthridin mit Nitrosonium-hexafluorophosphat zum Phenanthridin (**13**) – stützen diese Erklärung.

Wie die Ergebnisse beispielhaft zeigen, entstehen bei der Nitrosierung heterocyclischer Hydrazine mit terminaler Schutzgruppe zwar intermediär cyclische N-Diazonium-Ionen, deren Folgereaktionen aber weniger übersichtlich verlaufen. Diese Feststellung wird durch Untersuchungen zum Verhalten 5- bzw. 6-gliedriger N-Diazonium-Ionen gestützt [9]. Unter diesem Blickwinkel ist auch die Nitrosierung von 3- bis 7-gliedrigen heterocyclischen N-Amino-triphenylphosphonium-Salzen zu sehen, die ausführlich von Zbiral *et al.* [13–15] untersucht wurde.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden bis 230 °C mit einem Büchi-Gerät (SMP-20) und oberhalb 230 °C mit einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop (Metallblock) bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden nach Trocknung (3 h/50 °C) der Substanzen im Hochvakuum über P₂O₅ im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der TH Darmstadt durchgeführt.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR-Spektren (als KBr-Preßling oder Film): Perkin-Elmer-Spektrometer 125. – UV-Spektren: Beckmann-Spektrometer DK-2A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A 60 A und XL 100. – Massenspektren: CH-4-Spektrometer

Atlas, MAT) und 311 A-Spektrometer (Varian, MAT).

Für die analytische DC wurden DC-Fertigplatten (Al₂O₃, PF₂₅₄/Merck AG) eingesetzt.

6-Amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c.e]azepinium-chlorid

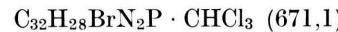
Die Darstellung [18] erfolgt durch Cyclisierung von 50,0 g (0,147 mol) 2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl [21] mit 19,4 g (0,147 mol) Hydrazinoameisensäure-*tert*-butylester in 120 ml dest. Dimethylformamid (1 h/Raumtemp.) und durch Hydrolyse mit 100 ml konz. Salzsäure (1 h/Raumtemp.); Ausb. 22,32 g (62%) Hydrochlorid mit Zers.-P. 220 °C (Lit. [18] 60%, 213–220 °C).

¹H-NMR (*CDCl*₃-DMSO): δ = 8,52 (s, 3 H, NH₃), 7,72–7,48 (m, 8 H, Aromaten-H), 3,88 (s, 4 H, 2CH₂).

(6,7-Dihydro-5H-dibenz[c.e]azepin-6-yl)-aminotriphenylphosphonium-Salze (**9a**)

(6,7-Dihydro-5H-dibenz[c.e]azepin-6-yl)amino-triphenylphosphonium-bromid (**9a**, X = Br)

Eine Lösung von 14,3 g (54 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml absol. Benzol versetzt man unter Eiskühlung in ca. 30 min mit 8,65 g (54 mmol) Brom in 60 ml absol. Benzol und röhrt 1 h nach [22]. Innerhalb von 30 min wird eine Mischung von 11,0 g (0,11 mol) Triethylamin und 60 ml absol. Benzol und innerhalb 60 min eine Lösung von 11,36 g (54 mmol) 6-Amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c.e]azepinium-chlorid in 100 ml Benzol zugefügt. Nach 16 h bei Raumtemp. filtriert man den Niederschlag ab, digeriert in 1 l Wasser und löst nach dem Filtern den Rückstand in 500 ml Dichlormethan. Die Lösung wird mit 2-mal 100 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und im Vakuum konzentriert. Den erhaltenen Rückstand löst man in 200 ml Chloroform und fällt unter Eiskühlung durch sukzessive Zugabe von 700 ml Ether. Filtern und Trocknen des Niederschlags an der Luft ergibt 22,54 g (62%) **9a** mit X = Br vom Zers.-P. 156–157 °C; nach der Analyse wird 1 mol Chloroform eingeschlossen.



Ber. C 59,09 H 4,35 N 4,17,
Gef. C 59,01 H 4,34 N 4,13.

IR (KBr): 2905 (s), 1440 (s), 1112 (s), 750 (s), 723 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (*CDCl*₃): δ = 9,50 (d, *J* = 31 Hz, 1 H, NH), 8,12–7,28 (m, 23 H, Aromaten-H), 3,68 (s, 4 H, 2CH₂).

(6,7-Dihydro-5H-dibenz[c.e]azepin-6-yl)amino-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**9a**, X = BF₄)

9,4 g (17 mmol) Hydrazinotriphenylphosphonium-bromid (**9a**, X = Br) werden in 20 ml absol. Dichlor-

methan bei Raumtemp. innerhalb 10 min mit einer Lösung von 3,0 g (15,8 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml absol. Dichlormethan versetzt. Nach 1 h lässt man unter Eiskühlung 150 ml Ether zutropfen, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und trocknet an der Luft; Ausb. 8,59 g (97%) Tetrafluoroborat **9a** mit $X = \text{BF}_4^-$ vom Schmp. 207–208 °C.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}$ (558,4)

Ber. C 68,84 H 5,05 N 5,02,
Gef. C 68,81 H 4,97 N 5,05.

IR (KBr): 3235 (m, NH), 1440 (s), 1113 (s), 1060 (s), 751 (s), 728 (s), 690 (s) cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8,03\text{--}7,61$ (m, 14H, NH, Aromaten-H), 7,50–7,19 (m, 10H, Aromaten-H), 3,56 (s, 4H, 2 CH₂).

N-Diphenoxypyrophosphonyl-6-amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (9b)

10,2 g (30 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl [21] und 7,92 g (30 mmol) Diphenoxypyrophosphorsäurehydrazid [23] werden in 30 ml absol. Dimethylformamid bei 60 °C innerhalb 10 min mit 8,0 g (80 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 16 h bei Raumtemp. verdünnt man mit 200 ml Wasser und extrahiert mit 3-mal 50 ml Dichlormethan. Der organische Auszug wird mit 2-mal 100 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Konzentrieren im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstands aus 100 ml Ethanol (16 h bei –30 °C) liefert 4,11 g (31%) substituiertes 5H-Dibenz[c,e]azepin **9b** mit Schmp. 171–173 °C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (442,5)

Ber. C 70,58 H 5,24 N 6,33,
Gef. C 70,30 H 5,18 N 6,35.

IR (KBr): 3185 (m, NH), 1490 (s), 1255 (s), 1195 (s, P=O), 940 (s), 758 (s), 751 (s) cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7,59\text{--}7,20$ (m, 18H, Aromaten-H), 4,73 (d, $J = 37,5$ Hz, NH), 6,45 (s, 4H, 2 CH₂).

N,N'-Azo-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (9c)

3,94 g (18,8 mmol) 6-Amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (**8**) versetzt man in 75 ml Pyridin/Wasser (1:1) bei –5 °C innerhalb 1 h mit einer Lösung von 15,5 g (47 mmol) Kaliumhexacyanoferrat-(III) in 60 ml Wasser und röhrt 2 h nach. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit 300 ml Wasser gewaschen und in 250 ml Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wäscht man mit 50 ml Wasser, trocknet mit MgSO₄ und engt im Vakuum zur Trockne ein. Der kristalline Rückstand wird in 70 ml Ethanol digeriert, abfiltriert und mit 50 ml Ethanol nachgewaschen. Trocknen im Vakuum mit P₂O₅ liefert 3,3 g (84%) Tetrazen **9c** mit Zers.-P. 209–214 °C (Lit. [20] 72%, 226–227 °C).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7,61\text{--}7,36$ (m, 16H, Aromaten-H), 5,30 (s, 8H, 4 CH₂).

*Umsetzungen von (6,7-Dihydro-5H-dibenz[c,e]-azepin-6-yl)aminotriphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**9a**) mit $X = \text{BF}_4^-$*

a) mit *Nitrosonium-hexafluorophosphat* in Acetonitril

750 mg (1,37 mmol) Tetrafluoroborat **9a** mit $X = \text{BF}_4^-$ werden in 10 ml absol. Acetonitril bei 0 °C innerhalb 10 min mit einer Lösung von 240 mg (1,37 mmol) Nitrosonium-hexafluorophosphat in 5 ml absol. Acetonitril [19] versetzt; die spontan eintretende Gasentwicklung ist nach 1 h bei Raumtemp. beendet. Die Reaktionslösung röhrt man in 50 ml Wasser ein, stellt mit K₂CO₃ alkalisch und extrahiert mit 3-mal 25 ml Dichlormethan. Der organische Auszug wird mit 50 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne eingeengt. Den harzigen Rückstand (P₁ = 640 mg) trennt man durch PSC auf [Silicagel, Ether/n-Hexan = 3:2, 2-mal. Entwicklung] und extrahiert die Substanzzonen mit 2-mal 30 ml Dichlormethan.

Startzone: 500 mg Rückstand mit uneinheitlicher Zusammensetzung.

$R_f = 0,27\text{--}0,32$: 30 mg (11,5%)
5H-Dibenz[c,e]azepin (**12**).

$R_f = 0,40\text{--}0,55$: 60 mg (25%)
Phenanthridin (**13**).

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgt durch IR-spektroskopischen Vergleich mit unabhängig dargestelltem 5H-Dibenz[c,e]azepin (**12**) [17] bzw. Phenanthridin (**13**) [24].

Zum Nachweis von *Formaldehyd* werden 3,0 g (5,5 mmol) Tetrafluoroborat (**9a**) ($X = \text{BF}_4^-$) in 25 ml absol. Acetonitril bei 0 °C innerhalb 10 min mit 980 mg (5,6 mmol) Nitrosoniumhexafluorophosphat in 10 ml absol. Acetonitril umgesetzt. Nach 30 min bei Raumtemp. röhrt man in 200 ml Wasser ein und stellt mit K₂CO₃ alkalisch. Der gebildete Formaldehyd wird mit Wasserdampf abdestilliert und in einer Vorlage mit 50 ml 0,1 N 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in 30-proz. HClO₄ aufgefangen. Nach 3 d im Kühlschrank erhält man durch Filtrieren und Trocknen an der Luft 200 mg (17%) Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone, das durch IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material identifiziert wird.

b) mit *Trifluoracetylnitrit* in Dichlormethan

750 mg (1,37 mmol) Tetrafluoroborat **9a** mit $X = \text{BF}_4^-$ werden in 10 ml absol. Dichlormethan bei 0 °C innerhalb 10 min mit einer Lösung von 200 mg (1,4 mmol) Trifluoracetylnitrit [12, 16] in 5 ml absol. Dichlormethan versetzt; die spontan eintretende Gasentwicklung ist nach 3 h bei Raumtemp. beendet. Die Reaktionsmischung verdünnt man mit 20 ml Dichlormethan, wäscht mit 40 ml 10-proz. K₂CO₃-Lösung und trocknet mit MgSO₄. Filtrieren und Einengen im Vakuum ergibt 500 mg gelbes Öl, das durch PSC aufgetrennt wird [Silicagel, Ether/n-Hexan 3:2, 2-mal. Entwicklung].

Startzone: 350 mg gelbes Öl mit uneinheitlicher Zusammensetzung.

$R_f = 0,47\text{--}0,62$: 60 mg (25%) Phenanthridin (**13**).

Die Bildung von 5H-Dibenz[c.e]azepin (**12**) kann ausgeschlossen werden.

*Umsetzung von N-Diphenoxypyrophosphonyl-6-amino-6,7-dihydro-5H-dibenz[c.e]azepin (**9b**)*

a) mit Nitrosonium-hexafluorophosphat

750 mg (1,7 mmol) substituiertes 6,7-Dihydro-5H-dibenz[c.e]azepin (**9b**) werden in 10 ml absol. Acetonitril bei 0 °C innerhalb 15 min mit einer Lösung von 300 mg (1,7 mmol) Nitrosonium-hexafluorophosphat in 5 ml absol. Acetonitril versetzt; die spontane Gasentwicklung ist nach 15 min beendet. Die Reaktionsmischung gießt man in 150 ml Wasser, stellt mit K₂CO₃ alkalisch und extrahiert mit 3-mal 40 ml Dichlormethan. Der organische Auszug wird mit 50 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand – 370 mg gelbbraunes Öl – wird durch PSC aufgetrennt [Silicagel, Ether/n-Hexan 2:1, 2-mal. Entwicklung].

Startzone: 300 mg gelbes Harz mit uneinheitlicher Zusammensetzung.

$R_f = 0,53\text{--}0,65$: 50 mg (16,5%) Phenanthridin (**13**).

Die Bildung von 5H-Dibenz[c.e]azepin (**12**) kann ausgeschlossen werden.

*Umsetzung von N,N'-Azo-6,7-dihydro-5H-dibenz[c.e]azepin (**9e**)*

a) mit Nitrosonium-hexafluorophosphat

500 mg (1,2 mmol) Tetrazen **9e** werden in 15 ml absol. Acetonitril bei 0 °C innerhalb 1 min mit einer Lösung von 420 mg (2,4 mmol) Nitrosonium-hexafluorophosphat in 10 ml Acetonitril versetzt; die sofort beginnende Gasentwicklung ist nach 30 min beendet. Nach Zugabe von 100 ml Wasser stellt man mit K₂CO₃ alkalisch und extrahiert mit 2-mal 50 ml Dichlormethan. Der organische Auszug wird mit 50 ml Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Produktgemisch (540 mg) durch PSC aufgetrennt [Silicagel, Ether/n-Hexan 1:1, 1-mal Entwicklung].

Startzone: 400 mg braunes Öl mit uneinheitlicher Zusammensetzung.

$R_f = 0,17\text{--}0,26$: 80 mg (37%) Phenanthridin (**13**).

$R_f = 0,41\text{--}0,67$: 50 mg braungelbes Öl mit uneinheitlicher Zusammensetzung.

Die Bildung von 5H-Dibenz[c.e]azepin (**12**) kann ausgeschlossen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

- [1] N₂-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen; 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung [2].
- [2] R. Kreher und U. Bergmann, *Heterocycles* **16**, 1693 (1981).
- [3] R. Kreher und G. Jäger, *Z. Naturforsch.* **19b**, 657 (1964); 1. Mitteilung bis 5. Mitteilung, *Z. Naturforsch.* **31b**, 126 (1976).
- [4] R. Kreher und G. Jäger, *Angew. Chem.* **77**, 730 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 706 (1965).
- [5] R. Kreher, H. Hennige und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **83**, 915 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 841 (1971).
- [6] R. Kreher, *Angew. Chem.* **85**, 1061 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 1022 (1973).
- [7] R. Kreher und U. Bergmann, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4259.
- [8] R. Kreher und U. Bergmann, *Heterocycles* **14**, 1725 (1980).
- [9] U. Bergmann, Dissertation, TH Darmstadt 1980.
- [10] R. Kreher und E. Stöldt, *Angew. Chem.* **90**, 215 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 203 (1978).
- [11] R. Kreher und K. Goth, *Z. Naturforsch.* **31b**, 217 (1976); Anmerkungen [5–7]: N-Diazonium-Ionen; Anmerkungen [8–10]: Nitrenium-Ionen.
- [12] J. Ziegler, Diplomarbeit TH Darmstadt 1975; Dissertation, TH Darmstadt 1980.
- [13] E. Keschmann, E. Zbiral und J. Schweng, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1508.
- [14] E. Keschmann und E. Zbiral, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1445.
- [15] E. Zbiral und E. Keschmann, *Liebigs Ann. Chem.* **758**, 72 (1972).
- [16] C. W. Taylor, T. J. Brice und R. L. Wear, *J. Org. Chem.* **27**, 1064 (1962).
- [17] R. Kreher und W. Gerhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 240. – R. Kreher und W. Gerhardt, *Angew. Chem.* **87**, 289 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 265 (1975).
- [18] L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4427 (1957).
- [19] E. Hunziker, J. R. Penton und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2043 (1971).
- [20] H. Wissmann, Dissertation, TH Darmstadt 1970.
- [21] R. Kreher und G. Use, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1635 (1976); vgl. Lit.-Zit. [11–13].
- [22] L. Horner und H. Oediger, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 142 (1959).
- [23] K. Sasse, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), **Bd. XII/2**, Teil 2, S. 538, Thieme Verlag Stuttgart 1964; vgl. C. A. **54**, P 5570 i (1960).
- [24] A. P. Gray, W. L. Archer, D. C. Schlieper, E. E. Spinner und C. J. Cavallito, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3536 (1955).