

## Azodesilylierung – eine neue aprotische Diazotierungstechnik

Robert Weiß\*, Klaus-Georg Wagner und Marion Hertel

Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

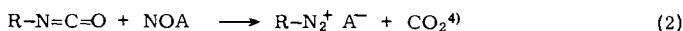
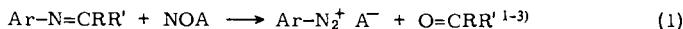
Eingegangen am 28. Juli 1983

Nitrosylverbindungen NOA (**4a–e**, A = Cl, Br, BF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, I) – teilweise in situ hergestellt aus O=N–OR/(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiA (**7a,b**, R = *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/**8a,b,e**, A = Cl, Br, I) – reagieren mit *N,N*-bissilylierten Organylaminen RN[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**3b**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **15**, R = CH<sub>3</sub>) in aprotischen organischen Medien unter Bildung von Diazonium-Systemen R–N<sub>2</sub><sup>+</sup> A<sup>–</sup> und nicht-nucleophilem Hexamethyldisiloxan (**6b**). Diese Methode repräsentiert die erste, Nucleophile ausschließende Diazotierungstechnik auf der Basis von 3fach koordiniertem Stickstoff und wird als „Azodesilylierung“ bezeichnet.

### Azodesilylation – a Novel Aprotic Diazotization Technique

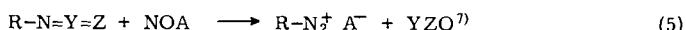
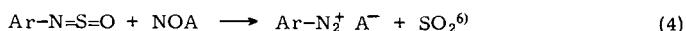
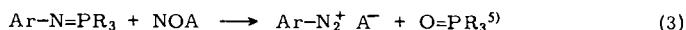
Nitrosyl compounds NOA (**4a–e**, A = Cl, Br, BF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, I) – generated partially in situ from O=N–OR/(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiA (**7a,b**, R = *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/**8a,b,e**, A = Cl, Br, I) – react in aprotic organic media with *N,N*-bissilylated organylamines RN[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**3b**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **15**, R = CH<sub>3</sub>) under generation of diazonium systems R–N<sub>2</sub><sup>+</sup> A<sup>–</sup> and formation of non-nucleophilic hexamethyldisiloxane (**6b**). This method represents the first nucleophile excluding diazotization technique on the basis of three-coordinated nitrogen and is termed „azodesilylation“.

Nach der Pionierarbeit von Turcan<sup>1)</sup> wurde in den letzten 25 Jahren eine Reihe von Diazotierungstechniken mit dem Ziel entwickelt, Organyldiazonium-Ionen bzw. daraus durch Dediazonierung hervorgehende hochelektronophile Folgeprodukte unter möglichst



R = Aryl, Alkyl, Vinyl

NOA = N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NOSbCl<sub>6</sub>



R = Alkyl, Acyl

Y = C, S

Z = O, S

A<sup>–</sup> = SbF<sub>6</sub><sup>–</sup>, BF<sub>4</sub><sup>–</sup>, PF<sub>6</sub><sup>–</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>–</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>–</sup>

↓  
Folgeprodukte

weitgehendem Ausschluß von Nucleophilen zu erzeugen. Die wichtigsten Stationen dieser Entwicklung sind in (1) – (5) zusammengefaßt.

Die älteste dieser Methoden ist die diazotierende Spaltung von Schiff-Basen (1). Nach Vorarbeiten anderer Autoren, (2) – (4), markieren die in (5) zusammengefaßten Diazotierungsvarianten von Olah aus dem Jahre 1966 den vorläufigen Schlußpunkt dieser methodologischen Entwicklung.

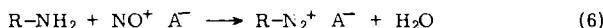
Als strukturelle Gemeinsamkeit besitzen alle Diazonium-Ionen-Vorläufer ein zweifach koordiniertes  $sp^2$ -hybridisiertes Stickstoffzentrum 1.

Wir berichten nachfolgend über die erste aprotische Diazotierungsvariante ausgehend von Edukten, die Stickstoff der Koordinationszahl 3 gemäß 2 enthalten.

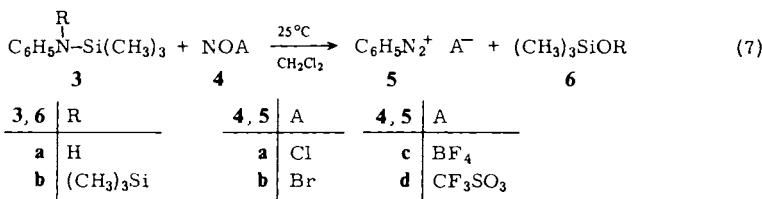


### 1) Aromatische Diazoniumsalze

In der klassischen Diazotierungsmethodik gemäß (6) entsteht zwangsläufig Wasser als Reaktionsprodukt.



In vielen Fällen ( $R$  = Acyl, Alkyl, elektronendefizientes Aryl) ist Wasser als Nucleophil an nachgeschalteten Dediazonierungsreaktionen beteiligt<sup>8)</sup> und vereitelt so die Isolierung der Diazonium-Systeme bzw. deren Reaktionen mit anderen schwächeren Nucleophilen, z. B.  $\text{A}^-$ . Will man derartige Hydrolysereaktionen unterbinden, so gilt es, die Nucleophilie des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls durch geeignete Derivatisierung zu unterdrücken. Ersatz der Protonen durch Trimethylsilyl-Gruppen bietet sich hier als geeignete Maßnahme an, denn Hexamethyldisiloxan besitzt aus bekannten Gründen<sup>9)</sup> eine äußerst geringe Nucleophilie. Eine solche Reaktion würde *N*-trimethylsilylierte Amin-Edukte voraussetzen, und die Frage war, ob diese noch hinreichend nucleophil sein würden, um vom Nitrosyl-Kation elektrophil angegriffen zu werden. Dieser Frage wurde an Anilin und Anilin-Derivaten als Modellsystemen nachgegangen. (7) zeigt den Reaktionsverlauf für am Stickstoffatom mono- und bis-trimethylsilyliertes Anilin.



Es zeigte sich, daß sowohl *N*-(Trimethylsilyl)anilin (3a) als auch *N,N*-Bis(trimethylsilyl)anilin (3b) glatt und ohne Nebenreaktionen in Dichlormethan bei Raumtemperatur diazotierbar sind. Die Umsetzungen mit 4a, b laufen in homogener, die mit 4c, d in heterogener Phase ab. Die Diazoniumsalze 5a, b fallen dabei in über 90proz. Ausbeute innerhalb weniger Sekunden aus Dichlormethan aus. Bei der heterogenen Variante ent-

stehen die Diazoniumsalze **5c,d** in Reinausbeuten von ca. 95% bei etwas längeren Reaktionszeiten. Die Silylverbindungen **6a** und **6b** konnten in allen Fällen aufgrund ihrer charakteristischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (**6a**:  $\delta = 0.13$  für  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; **6b**:  $\delta = 0.05$  für  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) in der Mutterlauge nachgewiesen werden.

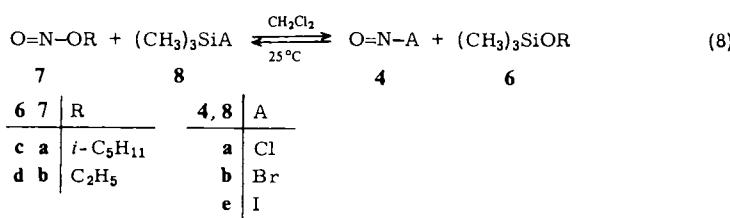
Will man nun entscheiden, ob man in einer gegebenen Situation von einem mono- oder bis-silylierten Edukt ausgehen soll, so gilt es, folgende Faktoren abzuwägen:

1) *N*-Mono-trimethylsilylierte aromatische Amine sind leichter zugänglich als die entsprechenden *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-Derivate<sup>10)</sup>.

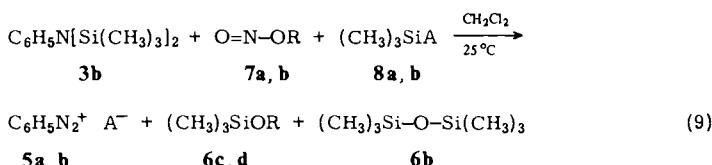
2) *N*-Mono-trimethylsilylierte aromatische Amine sollten nucleophiler als die entsprechenden bis-silylierten Spezies sein, da die  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe den Charakter eines  $-M$ -Akzeptors besitzt. Die Diazotierungsgeschwindigkeit sinkt in der Tat in der Reihenfolge  $\text{PhNH}_2 > \text{PhNHSi}(\text{CH}_3)_3 > \text{PhN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  stark ab, wie wir durch Konkurrenzmessungen an den Substratpaaren  $\text{PhNH}_2/\text{PhNHSi}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $\text{PhNH-Si}(\text{CH}_3)_3/\text{PhN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  mit NOA feststellen konnten.

3) Andererseits entsteht bei der Diazotierung des mono-silylierten Amins ein Silanol, das gegenüber stark elektrophilen Diazoniumverbindungen noch als Nucleophil in Erscheinung treten bzw. durch Autokondensation wiederum zur Bildung des noch stärkeren Nucleophils Wasser Anlaß geben könnte. In derartigen Fällen scheint die Verwendung eines bis-silylierten Amins geboten (s. o.), auch wenn die Reaktivität bei der Diazotierung dadurch abnimmt.

Kürzlich haben wir eine Methode entwickelt, nach der man die oft unangenehm zu handhabenden Nitrosylverbindungen NOA auf neuartige Weise *in situ* erzeugen kann<sup>11)</sup> (8).



Als weiteren Schritt in der Entwicklung neuer aprotischer Diazotierungstechniken auf der Basis von Stickstoff-Derivaten des Typs **2** haben wir die in (7) und (8) summierten Umsetzungen zu einer Dreikomponenten-Diazotierung (9) gekoppelt.

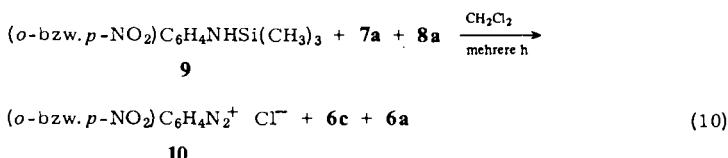


Während Salpetrigsäureester **7** keine Reaktion mit dem Bis-silyl-amin **3b** eingehen, kommt es bei Zugabe eines Äquivalents **8a,b** zu einer Diazotierung von **3b**, die innerhalb von wenigen Minuten zur nahezu quantitativen Ausfällung von analysenreinem Diazoniumsalz **5a,b** führt. In Lösung verbleiben die nichtnucleophilen Siloxane

**6b – d**, die über ihre charakteristischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale nachgewiesen werden. Für den Spezialfall A = I wird – wenn auch in schlechten Ausbeuten von 20–30% – bei diesem Prozeß direkt Iodbenzol erhalten, das als schwerlösliches Chloraddukt,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$ , abgetrennt und bestimmt werden konnte<sup>12)</sup>.

Das in (9) anhand einfacher Modellreaktionen vorgestellte Diazotierungsverfahren haben wir „Azodesilylierung“ genannt, um so den Ersatz von an der klassischen Diazotierung beteiligten Protonen durch Trimethylsilyl-Gruppen zu versinnbildlichen.

Elektronenziehende Substituenten am Arylrest verlangsamten erwartungsgemäß denartige Diazotierungsprozesse, ohne sie jedoch zu unterbinden (10).

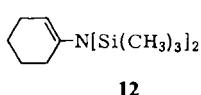
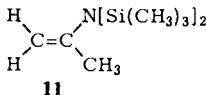
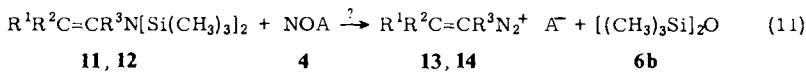


Die Reinausbeuten betragen hier um 80%. Entsprechende Bis-silyl-amine wurden bisher nicht getestet, dürften aber noch wesentlich reaktionsträger sein.

## 2) Versuche zur Synthese von Vinyldiazoniumsalzen

Während primäre und sekundäre Enamine in der Regel nicht als solche, sondern nur in der Form der tautomeren Imino-Verbindungen bekannt sind, konnte kürzlich von mehreren Arbeitskreisen<sup>13)</sup> gezeigt werden, daß ein Ersatz der Amino-Protonen durch Trimethylsilyl-Gruppen die Synthese stabiler *N*-trimethylsilylsubstituierter Enamine ermöglicht. Silatropo Formen wurden dabei nicht beobachtet. Der Grund für diese bemerkenswerte Stabilisierung der Enamine gegenüber der entsprechenden Imino-Form dürfte wohl die für die Enamin-Form günstigere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und den Trimethylsilyl-Gruppen sein.

Die Existenzfähigkeit derartiger Silyl-Enamine ermöglicht nun zu testen, ob sich durch (kinetisch kontrollierte) Azodesilylierung gemäß (11) erstmals ein direkter Weg zu Vinyldiazoniumsalzen bzw. deren Folgeprodukten<sup>4b)</sup> eröffnet.



Als Modellsysteme wurden die Enamine **11** und **12** herangezogen<sup>14)</sup>.

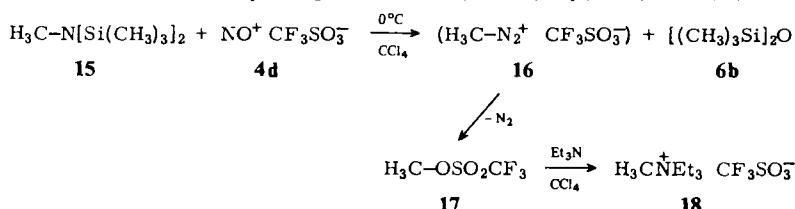
Leider lieferten die Umsetzungen dieser Verbindungen mit den verschiedensten Nitrosylsalzen **4** nur komplexe Produktgemische, in denen IR-spektroskopisch keine Diazoniumbanden nachweisbar waren. Da auch volumetrisch beim „Azodesilylie-

rungs“-Versuch keine Stickstoffentwicklung zu beobachten war, gehen wir davon aus, daß der Primärangriff des Nitrosyl-Kations bei **11** und **12** direkt an der Doppelbindung erfolgt, was zu noch unbekannten Folgereaktionen Anlaß gibt.

### 3) Aliphatische Diazoniumsalze

Anhand des einfachen Modellsystems **15** sind wir auch der wichtigen Frage nachgegangen, ob auch *aliphatische* Diazonium-Ionen durch „Azodesilylierung“ erzeugt werden können. Nucleophile aller Art waren dabei tunlichst auszuschließen. Wir entschieden uns für die in Schema I formulierte Umsetzung.

Schema 1. „Azodesilylierung“ von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)methylamin (**15**)



Die Umsetzung von **15** mit Nitrosyltriflat (**4d**) bei  $0^\circ\text{C}$  in Tetrachlormethan führte innerhalb von 1.5 Stunden zur Entbindung von ca. 0.9 Moläquivalenten Stickstoff, der in einer Gasbürette aufgefangen wurde. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach dieser Zeit neben geringfügigen Verunreinigungen ausschließlich die charakteristischen Signale von Hexamethydisiloxan (**6b**) und Methyltriflat (**17**)<sup>15).</sup>

Letzteres wurde durch eine nachgeschaltete Umsetzung mit einem Äquivalent Triethylamin zum quartären Ammoniumtriflat **18** auch auf chemischem Wege nachgewiesen. **18** wurde in 91proz. Ausbeute isoliert und war identisch mit einer auf unabhängigem Wege hergestellten Probe.

Es steht somit außer Zweifel, daß auch für diesen Modelfall aus der aliphatischen Reihe die „Azodesilylierung“ im erwarteten Sinne erfolgt sein muß, denn als direkter Vorläufer von **17** kommt nur das Methandiazonium-triflat (**16**) in Frage. Ein direkter  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Beweis dieser Zwischenstufe gelingt unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nicht, denn das Methandiazonium-Ion ist selbst gegenüber dem so schwach nucleophilen Triflat-Anion ein äußerst potentes Methylierungsmittel.

Spektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur sowie eine weitere Herabsetzung der Anionen-Nucleophilie (Nonaflat?) könnten das Methandiazonium-Ion einer direkten Beobachtung zugänglich machen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit der „Azodesilylierung“ primärer aliphatischer Amine sich im Prinzip ein Weg zur glatten Alkylierung selbst schwächster Nucleophile eröffnet.

### 4) Ausblick

Die im Vorstehenden beschriebene neue Diazotierungstechnik eröffnet bemerkenswerte Perspektiven weit über den oben abgesteckten Bereich hinaus. So läßt sich z. B.

über das  $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2^-$ -Anion die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe durch nucleophile Substitution – auch mehrfach – ganz allgemein in Haupt- und Nebengruppenelement-Derivate einführen<sup>16)</sup>, während in der Regel die entsprechenden freien Aminoverbindungen unzugänglich sind. Die Anwendung der „Azodesilyierungstechnik“ auf derartige (Organo-)Element-bis(trimethylsilyl)amide weist einen potentiellen allgemeinen Weg zu (Organo-)Element-Diazoniumsalzen bzw. zu daraus durch Dediazonierung hervorgehenden hochelektronenreichen Folgeprodukten.

Ein bedeutender praktischer Vorteil der „Azodesilyierung“ gegenüber allen anderen bekannten Diazotierungstechniken liegt dabei in der Möglichkeit begründet, den Ablauf der Reaktion mittels der charakteristischen Trimethylsilyl-Signale von Edukten und Produkten  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise durch Beihilfen des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

## Experimenteller Teil

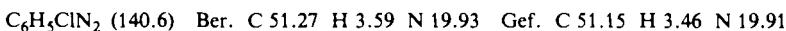
Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Reinststickstoff durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman Accu Lab A1 and A3, Infrarot-Gitterspektrophotometer. – NMR-Spektren: Jeol C 60-H (TMS als innerer Standard).

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) oder nach üblichen Standardmethoden.

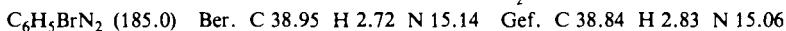
### 1) Umsetzung von **4a–d** mit **3a,b**; allgemeine Vorschrift

Zu 1.0 mmol **4a–d** (**4a,b** auch *in situ* erzeugt nach Lit.<sup>11)</sup>), gelöst bzw. suspendiert in 5 ml absol. Dichlormethan unter Stickstoff, gibt man unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. 1.0 mmol **3a,b** in 2 ml des gleichen Lösungsmittels. Im Fall **4a,b** beginnt **5a,b** sofort als farbloser bis schwach gelblicher feinkristalliner Niederschlag auszufallen, und nach 10 min wird die Fällung mit 20 ml absol. *n*-Hexan vervollständigt. Im Fall **4c,d** läßt man 10–12 h weiterröhren und vervollständigt die Fällung von **5c,d** ebenfalls mit 20 ml *n*-Hexan. Die Diazoniumsalze **5a–d** werden unter Stickstoff abfiltriert, mit 10 ml absol. *n*-Hexan gewaschen und vorsichtig i. Ölpumpenvak. getrocknet.

a) **Benzoldiazonium-chlorid (5a)**: Farbloses Kristallpulver, Ausb. 96%; im trockenen Zustand schlagempfindlich, identisch mit nach Lit.<sup>17)</sup> hergestelltem authentischem Material.

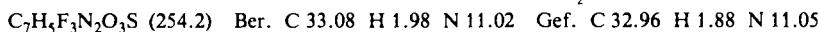


b) **Benzoldiazonium-bromid (5b)**: Schwach gelbliches Kristallpulver, Ausb. 94%; schlagempfindlich, verpufft beim Erhitzen. – IR (KBr-Verreibung):  $\nu_{\text{N}_2^+} 2265 \text{ cm}^{-1}$ .



c) **Benzoldiazonium-tetrafluoroborat (5c)**: Farbloses Kristallpulver, Ausb. 98%; analysenrein und identisch mit nach Lit.<sup>18)</sup> hergestelltem Vergleichsmaterial.

d) **Benzoldiazonium-trifluormethansulfonat (5d)**: Farbloses, leicht hygroskopisches, lichtempfindliches Kristallpulver, Ausb. 93%. – IR (KBr-Verreibung):  $\nu_{\text{N}_2^+} 2260 \text{ cm}^{-1}$ .



### 2) *In-situ*-Herstellung von **4a,b**

Man vereinigt äquimolare Mengen **7a** bzw. **7b** mit **8a,b** in je 5 ml absol. Dichlormethan pro mmol unter Stickstoff bei Raumtemp. Die entstehenden Nitrosylverbindungen **4a,b** färben die Lösungen gelbbraun bis braun.

**4a** und **4b** können destillativ abgetrennt werden<sup>11)</sup>; es ist jedoch besser, sie in Lösung für „Azodesilylierungen“ einzusetzen. **6b**<sup>19)</sup> wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in der Lösung nachgewiesen und liegt im Gleichgewicht zu ca. 45% mit den Edukten zusammen vor<sup>11)</sup>.

### 3) Dreikomponenten-Diazotierung von **3b** („Azodesilylierung“)

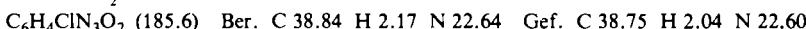
1.0 mmol (237 mg) **3b** und 1.0 mmol (117 mg) **7a** bzw. 1.0 mmol (75 mg) **7b** werden unter Stickstoff bei Raumtemp. in 10 ml absol. Dichlormethan vereinigt. Nach Zugabe von 1 Mol-äquiv. **8a,b** beginnt sich innerhalb von 10 min ein jeweils farbloser bis schwach gelblich gefärbter Niederschlag von **5a,b** abzuscheiden. Nach 30 min wird die Fällung durch Zugabe von 30 ml absol. *n*-Hexan komplettiert, unter Stickstoff abfiltriert und der kristalline Rückstand vorsichtig i.Ölpumpenvak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

a) **5a**: Farbloses Kristallpulver, Ausb. 95%; identisch mit dem unter 1a) beschriebenen Produkt. In Lösung sind <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch **6c**<sup>11)</sup> und **6b**<sup>19)</sup> als einzige Nebenprodukte nachweisbar.

b) **5b**: Farbloses Kristallpulver, Ausb. 94%; identisch mit dem unter 1b) beschriebenen Produkt, sonst wie a).

### 4) „Azodesilylierung“ von 4-Nitro-N-(trimethylsilyl)anilin (**9**)

1.0 mmol (210 mg) **9** und 1.0 mmol (117 mg) **7a** in je 5 ml absol. Dichlormethan werden unter Stickstoff vereinigt. Man gibt 1.0 mmol (109 mg) **8a** in 3 ml des gleichen Lösungsmittels zu und führt 10 h bei Raumtemp. Allmählich beginnt sich ein gelbes Kristallpulver abzuscheiden. Schließlich wird die Fällung durch Zugabe von 20 ml absol. *n*-Hexan vervollständigt, der Rückstand unter Stickstoff abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und vorsichtig i.Ölpumpenvak. getrocknet. Hellegelbes Kristallpulver von 4-Nitrobenzoldiazonium-chlorid (**10**), Ausb. 152 mg (82%); im trockenen Zustand stoßempfindlich, verpufft bei plötzlichem Erhitzen. – IR (KBr-Verreibung):  $\nu_{N_2^+}$  2235 cm<sup>-1</sup>.



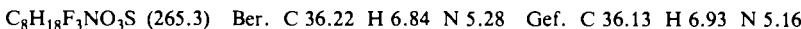
### 5) „Azodesilylierung“ von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)methylamin (**15**)

1.0 mmol (179 mg) **4d** wird in 5 ml absol. Tetrachlormethan unter Stickstoff bei 0°C unter kräftigem Rühren mit 1.0 mmol (175 mg) **15** in 1 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Sofort beginnt sich Stickstoff zu entwickeln, der in einer Gasbürette über Paraffin-Öl aufgefangen und volumetrisch bestimmt wird. Nach 1.5 – 2 h kommt die Gasentwicklung zum Stillstand.

a) Stickstoff-Entwicklung 20.4 ml, Ausb. 91%.

b) Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung (Dichlormethan als Standard) sind neben minimalen, nicht charakterisierbaren Verunreinigungen nur noch **17**<sup>15)</sup> und **6b**<sup>19)</sup> nachweisbar.

c) Nachweis von **17** durch Umsetzung mit Triethylamin zu Triethylmethylammonium-trifluormethansulfonat (**18**): Zu der wie oben beschrieben hergestellten Reaktionslösung gibt man nach 2 h unter starkem Rühren 1.0 mmol (101 mg) Triethylamin in 2 ml absol. Tetrachlormethan. Sofort beginnt sich ein farbloser, leicht schmieriger Niederschlag abzuscheiden. Nach 30 min wird nach Zugabe von 20 ml absol. *n*-Hexan unter Stickstoff abfiltriert, der Rückstand mit 20 ml absol. *n*-Hexan gewaschen und i.Ölpumpenvak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Farbloses Kristallpulver von **18**, Ausb. 91%; leicht hygroskopisch. – IR (KBr-Verreibung): 2995 s, 2000 w, 1650 w, 1485 s, 1460 s, 1400 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.34 (dt, CH<sub>3</sub>), 2.97 (s, NCH<sub>3</sub>), 3.36 (q, CH<sub>2</sub>).



- <sup>1)</sup> J. Turcan, Bull. Soc. Chim. Fr. **1935**, 627.
- <sup>2)</sup> R. M. Scribner, J. Org. Chem. **29**, 3429 (1964).
- <sup>3)</sup> 3a) M. P. Doyle, W. Wierenga und M. A. Zaleta, J. Org. Chem. **37**, 1597 (1972). — 3b) M. P. Doyle, M. A. Zaleta, J. E. DeBoer und W. Wierenga, J. Org. Chem. **38**, 1663 (1973).
- <sup>4)</sup> 4a) G. B. Bachman und W. Michalowicz, J. Org. Chem. **23**, 1800 (1958). — 4b) K. Bott, Chem. Ber. **108**, 402 (1975).
- <sup>5)</sup> H. Zimmer und G. Singh, Angew. Chem. **75**, 574 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 395 (1963).
- <sup>6)</sup> K. Bott, Angew. Chem. **77**, 132 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 148 (1965).
- <sup>7)</sup> G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger und J. Lucas, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5328 (1966).
- <sup>8)</sup> D. S. Wulfman, in S. Patai, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Teil 1, Kapitel 8, S. 292, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto 1978.
- <sup>9)</sup> K. Kwart und K. G. King, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorous, and Sulfur, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- <sup>10)</sup> 10a) R. C. Osthoff und S. W. Kantor, Inorg. Synth. **5**, 55 (1957). — 10b) E. W. Randall und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3167 (1968). — 10c) J. Nagy, P. Hencsei und E. Zimonyi-Hegedus, Period. Polytech., Chem. Eng. Sci. **16**, 161 (1972).
- <sup>11)</sup> R. Weiß und K.-G. Wagner, Chem. Ber. **117**, 1973 (1984), nachstehend.
- <sup>12)</sup> C. Willgerodt, J. Prakt. Chem. [2] **33**, 155 (1886).
- <sup>13)</sup> 13a) H. Ahlbrecht und E. O. Düber, Synthesis **1980**, 630. — 13b) W. Walter und H. W. Luke, Angew. Chem. **89**, 550 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 535 (1977). — 13c) A. R. Basindale, A. G. Brook, P. F. Jones und J. A. G. Stewart, J. Organomet. Chem. **152**, C25 (1978). — 13d) G. Sumrell, J. Org. Chem. **19**, 817 (1954). — 13e) L. H. Chan und E. G. Rochow, J. Organomet. Chem. **118**, C6 (1976).
- <sup>14)</sup> H. Ahlbrecht und E. O. Düber, Synthesis **1982**, 273.
- <sup>15)</sup> C. J. Pouchert und J. R. Campbell, The Aldrich Library of NMR Spectra, Bd. X, 13D; Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee 1974.
- <sup>16)</sup> 16a) C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. **96**, 2132 (1963). — 16b) C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. **96**, 2138 (1963). — 16c) U. Wannagat, Angew. Chem. **75**, 173 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 161 (1963).
- <sup>17)</sup> A. Hantzsch und E. Jochem, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3338 (1901).
- <sup>18)</sup> G. A. Olah und W. S. Tolgyesi, J. Org. Chem. **26**, 2319 (1961).
- <sup>19)</sup> R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1708 (1944).

[262/83]