

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 29¹⁾

2,3-Dihydroazet-Komplexe und 2-Azetidinone durch Templatsynthese mit Carbenkomplexen, Isocyaniden und Inaminen

Rudolf Aumann^a, Eberhard Kuckert^a, Carl Krüger^b, Richard Goddard^b und Klaus Angermund^bOrganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléans-Ring 23, D-4400 MünsterMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 3. Februar 1988

Durch Drei-Komponenten-Reaktion von Carbenkomplexen $L_nM=C(OEt)C_6H_5$ [$L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$] mit Isocyaniden R^1-NC ($R^1 = CH_3, c-C_6H_{11}$) und dem Inamin $Et_2NC\equiv CCH_3$ erhält man ein Azetidinon **6** und als ungewöhnliches Cyclisierungsprodukt den 2,3-Dihydroazet-(1-Azetin-) **5a** bzw. Spiro-2,3-dihydroazet-Komplex **5b**. Verbindung **5a** wurde kristallographisch charakterisiert.

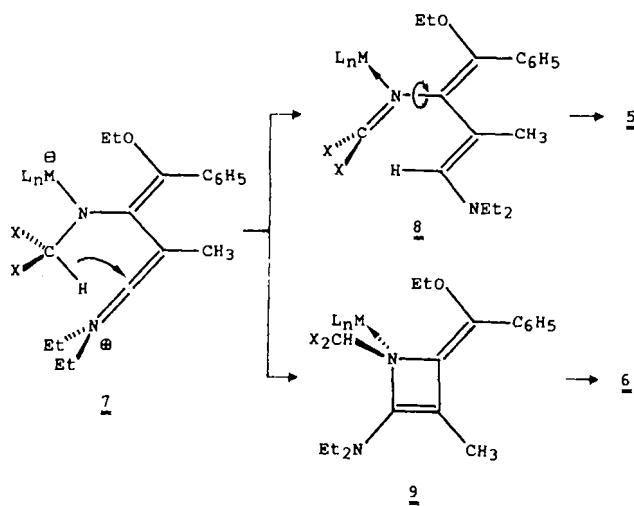
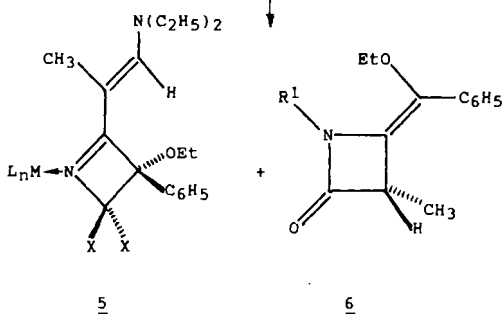
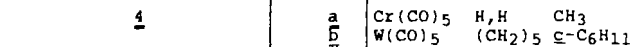
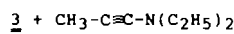
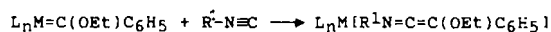
Im Rahmen von Untersuchungen über die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als „nicht-klassische“ Synthesebausteine fanden wir ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Keteniminkomplexen aus Carbenkomplexen und Isocyaniden²⁾. Durch Komplexierung werden die für (metallfreie) Ketenimine typischen Reaktionsmuster grundlegend verändert. Die Reaktivitäten der Keteniminkomplexe lassen sich durch fünf Parameter (R, R^1, X, M, L) über einen weiten Bereich graduell abstimmen. Die Verbindungen können in situ umgesetzt werden. So gelangt man durch Drei-Komponenten-Reaktionen von Carbenkomplexen mit Isocyaniden und z. B. Alkinen zu einer Fülle sehr unterschiedlicher, ungewöhnlicher Verknüpfungsmuster dieser Bausteine. Aus Carben-Wolframkomplexen und 1-Alkinen er-

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 29¹⁾. — 2,3-Dihydroazete Complexes and 2-Azetidinones by Template Synthesis with Carbene Complexes, Isocyanides, and Inamines

By a three-component reaction of carbene complexes $L_nM=C(OEt)C_6H_5$ [$L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$] with isocyanides R^1-NC ($R^1 = CH_3, c-C_6H_{11}$) and the inamine $Et_2NC\equiv CCH_3$, an azetidinone **6** and a 2,3-dihydroazete (1-azetine) **5a** or spiro-2,3-dihydroazete complex **5b** are obtained resulting from an unusual cyclisation. **5a** was characterised by an X-ray analysis.

hielten wir Azetidinyllidenkomplexe und aus diesen β -Lactame³⁾.

Anders als 1-Alkine liefert das (elektronenreiche) Inamin **4** mit **1** und **2** überraschend 2,3-Dihydroazet-(Azetin)-Komplexe **5**. Der Vierring besteht in diesem Fall aus vier Atomen der ursprünglichen Ketenimineinheit. Eine α -CH-Bindung wird auf die $C\equiv C$ -Einheit von **4** übertragen. Daneben bildet sich ein „normales“ [2+2]-Cycloaddukt, das beim Chromatographieren zum Azetidinon **6**⁴⁾ hydrolysiert.



5 und **6** entstehen möglicherweise über die gleiche Zwischenstufe **7** durch nucleophile Addition von **4** am zentralen Kohlenstoff des Keteniminliganden von **3**. Diese Regiochemie war für Keteniminkomplexe bisher unbekannt. An Keteniminliganden addieren „harte“ Nucleophile Nu-H (Nu

= RO, R₂N) ausschließlich am *terminalen* Kohlenstoff⁵⁾. Dabei bilden sich Aminocarbenkomplexe. Die Addition eines „weichen“ Nucleophils **4** erfolgt am zentralen Kohlenstoff, was sonst nur für metallfreie Ketenimine gilt⁴⁾. Wir kennen Beispiele für metallinduzierte Übertragungen von α -H-Atomen in Keteniminkomplexen⁶⁾, so daß die Bildung eines 2-Azabutadienkomplexes **8** aus **7** plausibel wäre. **5** ist durch einen „Push-pull“-Effekt stabilisiert, der auch eine Cyclisierung von **8** zu **5** begünstigt. Bei 2,3-Dihydroazet (1-Azetin) hingegen wird die Retroreaktion beobachtet⁷⁾. Zwanglos läßt sich die Bildung von **6** über die Zwischenstufen **7** und **9** mit anschließender Hydrolyse erklären.

Das ¹³C-NMR-Signal der N=C-Einheit des Azetinringes von **5** liegt mit 190.70 bzw. 194.60 ppm in einem für 1-Azetine typischen Bereich⁷⁾. Die Struktur von **5a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abb. 1, Tabellen 1 und 2). Der 1-Azetinligand ist über den Ringstickstoff koordiniert. Der Cr–N-Abstand (213.8(5) pm) ist ähnlich wie in Cr(CO)₅(C₅H₅N) [220.4(3) pm⁹⁾] und weist somit keinen Doppelbindungscharakter auf [vgl. (Cyclopentadienyl)(diphenylamido)iodonitrosylchrom, Cr=N: 189.4(3) pm¹⁰⁾]. Wie im metallfreien 1-Azetin^{8a)} ist der 1-Azetin-Ring planar (maximale Abweichung ± 3.5 pm). C7–C8 im Ring ist mit 159.9(9) pm etwas aufgeweitet was auf die unterschiedlichen Substituenten an beiden C-Atomen zurückzuführen sein mag. Der N1–C8-Abstand [131.9(8) pm] ist nicht signifikant länger als im freien 1-Azetin (N=C: 130.7 pm).

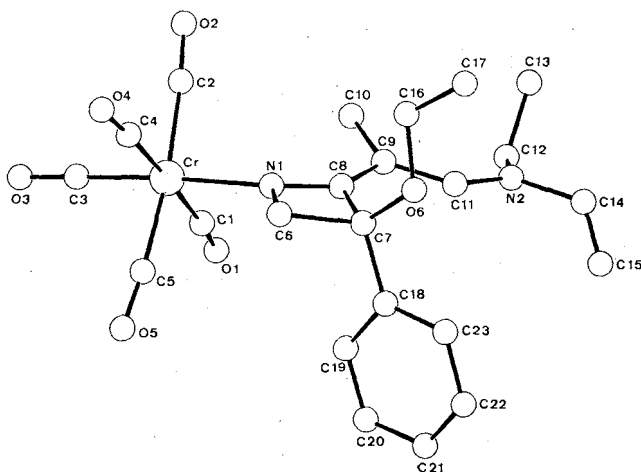


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a**

Obwohl N1–C8–C9–C11 fast in einer Ebene liegen (Torsionswinkel $-172(1)^\circ$), bedeutet dies nicht eine Delokalisation beider Doppelbindungen N1=C8 und C9=C11, da C8–C9 mit 141.7 pm für eine Bindung zwischen zwei sp²-Kohlenstoffen normal ist. C6–C7 hingegen ist wie im freien 1-Azetin signifikant aufgeweitet. Die Bindungsabstände und -winkel des Cr(CO)₅-Restes entsprechen typischen Werten. C14–C15 ist mit 119 pm ungewöhnlich kurz, was sich durch die hohe thermische Bewegung von C15 erklären läßt (U_{eq} 25 pm²). In der Packung der Moleküle werden keine außergewöhnlichen intermolekularen Abstände beobachtet.

Tab. 1. Atomkoordinaten und gemittelte Parameter der Temperaturfaktoren für **5a**
 $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr	0.6136(1)	0.6522(1)	0.3703(1)	0.049
O1	0.6074(6)	0.6535(6)	0.6369(6)	0.108
O2	0.6047(5)	0.3858(5)	0.2537(5)	0.087
O3	0.3046(5)	0.5391(5)	0.2164(5)	0.087
O4	0.5872(5)	0.6460(5)	0.0877(5)	0.092
O5	0.5653(7)	0.8942(6)	0.4471(8)	0.134
O6	1.1582(4)	0.8898(4)	0.6107(5)	0.065
N1	0.8335(5)	0.7434(4)	0.4870(5)	0.046
N2	1.1905(7)	0.7225(6)	0.9007(6)	0.088
C1	0.6174(7)	0.6552(6)	0.5419(8)	0.065
C2	0.6145(7)	0.4865(7)	0.3006(7)	0.060
C3	0.4245(7)	0.5821(6)	0.2737(7)	0.061
C4	0.6023(6)	0.6499(6)	0.1963(8)	0.061
C5	0.5908(8)	0.8065(7)	0.4211(8)	0.079
C6	0.8964(6)	0.8499(5)	0.4740(6)	0.055
C7	1.0348(6)	0.8795(5)	0.6154(6)	0.055
C8	0.9499(6)	0.7578(5)	0.5968(6)	0.042
C9	0.9868(6)	0.6875(5)	0.6730(6)	0.051
C10	0.8906(7)	0.5597(6)	0.6167(7)	0.073
C11	1.1183(7)	0.7494(5)	0.7953(7)	0.059
C12	1.131(1)	0.625(1)	0.9303(8)	0.127
C13	1.166(1)	0.518(1)	0.877(1)	0.143
C14	1.340(1)	0.809(1)	1.009(1)	0.178
C15	1.372(2)	0.909(2)	1.104(2)	0.254
C16	1.1540(9)	0.7889(7)	0.4964(9)	0.098
C17	1.283(1)	0.7974(9)	0.511(1)	0.146
C18	1.0662(7)	0.9927(5)	0.7538(6)	0.055
C19	0.9649(8)	1.0039(7)	0.7875(9)	0.110
C20	0.991(1)	1.1028(9)	0.915(1)	0.143
C21	1.118(1)	1.1900(8)	1.0030(9)	0.105
C22	1.2178(9)	1.1829(7)	0.9729(8)	0.090
C23	1.1945(7)	1.0819(6)	0.8473(7)	0.067

Tab. 2. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für **5a**

Cr – N1	2.138(5)	Cr – C1	1.904(9)
Cr – C2	1.921(8)	Cr – C3	1.831(8)
Cr – C4	1.900(9)	Cr – C5	1.880(9)
O1 – C1	1.13(1)	O2 – C2	1.13(1)
O3 – C3	1.16(1)	O4 – C4	1.15(1)
O5 – C5	1.14(1)	O6 – C7	1.404(9)
O6 – C16	1.42(1)	N1 – C6	1.473(8)
N1 – C8	1.319(8)	N2 – C11	1.33(1)
N2 – C12	1.49(1)	N2 – C14	1.52(1)
C6 – C7	1.58(1)	C7 – C8	1.539(9)
C7 – C18	1.54(1)	C8 – C9	1.417(9)
C9 – C10	1.50(1)	C9 – C11	1.39(1)
C12 – C13	1.44(2)	C14 – C15	1.19(3)
C16 – C17	1.38(2)	C18 – C19	1.36(1)
C18 – C23	1.36(1)	C19 – C20	1.40(2)
C20 – C21	1.34(2)	C21 – C22	1.32(2)
C22 – C23	1.41(1)		
C5 – Cr – C4	89.6(4)	C5 – Cr – C3	87.0(4)
C5 – Cr – C2	173.3(4)	C5 – Cr – C1	89.1(4)
C5 – Cr – N1	90.1(3)	C4 – Cr – C3	89.3(3)
C4 – Cr – C2	88.2(3)	C4 – Cr – C1	177.6(3)
C4 – Cr – N1	90.9(3)	C3 – Cr – C2	86.7(3)
C3 – Cr – C1	88.5(3)	C3 – Cr – N1	177.0(3)
C2 – Cr – C1	92.8(3)	C2 – Cr – N1	96.3(3)
C1 – Cr – N1	91.2(3)	C16 – O6 – C7	116.4(6)
C8 – N1 – C6	94.4(5)	C8 – N1 – Cr	143.4(4)
C6 – N1 – Cr	120.8(4)	C14 – N2 – C12	118.7(8)
C14 – N2 – C11	116.3(8)	C12 – N2 – C11	124.5(7)
O1 – C1 – Cr	174.0(7)	O2 – C2 – Cr	174.9(7)
O3 – C3 – Cr	178.0(7)	O4 – C4 – Cr	176.0(7)
O5 – C5 – Cr	174.1(8)	C7 – C6 – N1	87.6(5)
C18 – C7 – C8	112.4(6)	C18 – C7 – C6	113.7(6)
C18 – C7 – O6	107.5(6)	C8 – C7 – C6	82.2(5)
C8 – C7 – O6	120.0(5)	C6 – C7 – O6	119.6(6)
C9 – C8 – C7	131.5(6)	C9 – C8 – N1	133.2(6)
C7 – C8 – N1	95.2(5)	C11 – C9 – C10	127.2(6)
C11 – C9 – C8	111.9(6)	C10 – C9 – C8	120.9(6)
C9 – C11 – N2	132.5(7)	C13 – C12 – N2	110.1(9)
C15 – C14 – N2	123(1)	C17 – C16 – O6	112.9(9)
C23 – C18 – C19	117.9(8)	C23 – C18 – C7	122.3(7)
C19 – C18 – C7	119.8(7)	C20 – C19 – C18	121.5(9)
C21 – C20 – C19	119(1)	C22 – C21 – C20	121(1)
C23 – C22 – C21	120.5(8)	C22 – C23 – C18	119.9(7)

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen wie in Lit.¹⁾ — Die Bestimmung der Beugungsintensitäten von **5a** erfolgte an einem in einer Lindemann-Kapillare unter Argon fixierten gelben Kristall auf einem automatisierten Diffraktometer (Enraf Nonius CAD 4) bei Raumtemperatur. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte nach direkten Methoden¹¹⁾, die anschließende anisotrope Verfeinerung, in die Wasserstoffatome auf berechneten Positionen nicht aufgenommen wurden, konvergierte bei $R = 0.078$. Bei der Verfeinerung wurden $\Sigma w(F_o - F_c)^2$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$ zum Minimum gebracht.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5a***

$C_{23}H_{26}O_6N_2Cr$	$Z = 2$
Kristallfarbe: gelb	Kristallgröße: $0.11 \times 0.47 \times 0.50$ mm
$M_r = 478.5$	$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
triklin	Raumgruppe: $P\bar{1}$
$a = 11.295(4) \text{ \AA}$	$R = 0.078$
$b = 12.334(4) \text{ \AA}$	$R_w = 0.075$
$c = 11.259(3) \text{ \AA}$	Gesamtzahl Reflexe: 5645 (+h,+k,+l)
$\alpha = 110.42(3)^\circ$	beobachtete Reflexe: 2947 ($I > 2\sigma(I)$)
$\beta = 113.97(3)^\circ$	verfeinerte Parameter: 289
$\gamma = 99.32(3)^\circ$	$\Delta\rho/\rho: 0.62$
$v = 1256.0 \text{ \AA}^3$	Restelektronendichte: 0.62 e\AA^{-3}
$\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ gcm}^{-3}$	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.79 \text{ cm}^{-1}$

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52941, des Autors und des Zeitschriftenzititates angefordert werden.

Pentacarbonyl(2-ethoxy-N-methyl-2-phenylethenimin-N)chrom(0) (**3a**): Zu 326 mg (1.00 mmol) **1a** in 10 ml Petrolether tropft man langsam und unter gutem Rühren bei 0°C 41 mg (1.00 mmol) **2a** in 2 ml Petrolether. Dabei verfärbt sich die Lösung gelblich-grün. Bei -15°C kristallisieren 270 mg (74%) **3a**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.3\text{--}7.0$ (5H, m, C_6H_5), 3.55 und 3.17 (je 1H, OCH_2), 2.79 (3H, s, NCH_3), 1.08 (3H, t, CH_3 OEt). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 231.89$ (s, $\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 220.87 (s, CO *trans*), 214.28 (4C, s, CO *cis*), 129.69 (s, C-1 C_6H_5), 129.12, 128.66, 124.84 (je d, 2:1:2, C_6H_5), 114.61 (s, $\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 66.65 (t, OCH_2), 56.76 (q, NCH_3), 14.76 (q, CH_3 OEt).

Pentacarbonyl{4-[(E)-2-(diethylamino)-1-methylethenyl]-3-ethoxy-2,3-dihydro-3-phenylazet-N'}chrom(0) (**5a**) und *4-(α -Ethoxybenzyliden)-1,3-dimethyl-2-azetidinon* (**6**): 367 mg (1.00 mmol) **3a** in 5 ml Benzol werden bei 25°C unter Rühren langsam mit 111 mg (1.00 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin versetzt. Die Lösung erwärmt sich dabei. Nach 30 min wird eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert (Säule 30×2 cm, Petrolether/Ether 4:1). Die erste gelbe Fraktion liefert 61 mg (13%) **5a**, Schmp. 99°C . Mit $R_f = 0.2$ werden weiterhin 23 mg (10%) **6** als farbloses Öl eluiert.

5a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.37\text{--}7.35$ (5H, m, C_6H_5), 6.53 (1H, s, HC=), 4.18 und 3.58 (je 1H, d, $J = 10.1$ Hz, CH_2), 3.64–3.50

(2H, m, diastereotope OCH_2), 3.18 (4H, m, diastereotope NCH_2), 2.09 (3H, s, =C– CH_3), 1.32 (3H, t, CH_3 OEt), 1.04 (6H, t, CH_3 NEt_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 221.00$ (s, CO *trans*), 215.27 (4C, CO *cis*), 194.60 (s, C=N), 149.39 (d, = CHNEt_2), 140.19 (s, C-1 C_6H_5); 128.52, 127.45, 124.22 [je d, 2:1:2, C-(2–6) C_6H_5], 94.41 und 85.60 [je s, =C und C(OEt)Ph], 71.67 (t, NCH_2 Ring), 59.73 (t, OCH_2), 47.41 (t, 2C, NCH_2 NEt_2), 15.44 (q, CH_3 OEt), 14.68 (q, 2C, CH_3 NEt_2), 10.25 (q, CH_3). — IR (KBr): 1607 (cm^{-1}) (s), 1540 (s), 1425 (m), 1327 (m); IR (*n*-Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2060 cm^{-1} (42%), 1922(100), 1918 (sh), 1903(92). — MS (70 eV): m/z (%) = 478 (M^\oplus , 6), 422 (4, M – 2CO), 366 (31, M – 4CO), 338 (36, M – 5CO), 286 (4, L), 257 (24, L – Et), 209 (39, L – C_6H_5) 190 (36, $\text{CrN}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CHNEt}_2$), 169(57), 138 (100, 190 – Cr), 123 (86, 138 – CH_3), 105(90), 98(38), 52(48).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{CrN}_2\text{O}_6$ (478.5) Ber. C 57.74 H 5.48 N 5.85
Gef. C 58.02 H 5.45 N 5.85

6: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.37$ (5H, m, C_6H_5), 3.69 (1H, dq, $J = 0.9$ und 7.4 Hz), 3.56 (2H, m, diastereotope OCH_2), 2.59 (3H, d, $J = 0.9$ Hz, NCH_3), 1.48 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, CCH_3), 1.19 (3H, t, CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.70$ (s, C=O); 133.04, 131.02, 130.45 (je s, C-1 und C=C); 128.75, 127.88, 127.78 (je d, 2:1:2, C_6H_5), 65.29 (t, OCH_2), 49.63 (d, CHMe), 27.72 (q, NCH_3), 14.84 und 12.07 (je q, CH_3 Et und CHMe). — IR (KBr): 2980 cm^{-1} (s), 1795 (s), 1695 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 231 (M^\oplus , 40), 202(28), 174 (6, M – $\text{H}_3\text{CN}=\text{C}=\text{O}$), 159(6), 146(10), 105(100), 77(32).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06
Gef. C 72.89 H 7.61 N 6.22

Pentacarbonyl{4-[(E)-2-(diethylamino)-1-methylethenyl]-3-ethoxy-3-phenylspiro[azet-2(3H),1'-cyclohexan]N'}wolfram(0) (**5b**): 0.50 g (0.88 mmol) **3b**³⁾ in 5 ml Benzol werden wie oben mit 0.080 g (0.88 mmol) **4** umgesetzt. Nach 30 min wird eingedampft (20°C , 15 Torr) und an Kieselgel chromatographiert (Säule 40×2 cm, Petrolether/Ether 5:1). Nach einem Vorlauf mit wenig $\text{W}(\text{CO})_6$ wurden in der ersten gelben Fraktion 140 mg **5b** (23%), Schmp. 80°C , aufgefangen. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.34\text{--}7.20$ (5H, m, C_6H_5), 6.89 (1H, s, =CH), 3.61 und 3.50 (je 1H, m, diastereotope OCH_2), 3.27 (4H, m, diastereotope CH_2 NEt_2), 1.72 (3H, s, CCH_3), 1.21 (3H, t, CH_3 OEt), 1.16 (6H, t, CH_3 NEt_2), 1.94–1.10 (10H, m, CH_2 Cy). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 201.99$ (s, CO *trans*), 198.79 (4C, s, CO *cis*), 190.70 (s, C=N), 147.51 (d, = CHNEt_2), 137.35 (s, C-1 C_6H_5); 127.75, 127.40 (je d, 3:2, C_6H_5); 95.17 und 87.91 [je s, C(OEt)Ph und = CCH_3], 79.35 (s, Spiro-C), 61.27 (t, OCH_2), 46.74 (2C, t, CH_2 NEt_2); 34.89, 32.26, 24.86, 23.54, 22.40 (je t, CH_2 Cy); 15.79 und 14.09 (je q, = CCH_3 und CH_3 OEt), 14.93 (2C, q, CH_3 NEt_2). — IR (*n*-Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2060 cm^{-1} (30%), 1976(20), 1956(20), 1918(90), 1914(100), 1903(70). — MS (70 eV): m/z (%) 678 (M^\oplus , 4), 622 (10, M – 2CO), 354 (46, L), 325 (71, L – Et), 254(24), 228(30), 105(100), 77(46).

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$ (678.5) Ber. C 49.57 H 5.05 N 4.13
Gef. C 49.60 H 5.35 N 3.89

CAS-Registry-Nummern

1a: 26160-57-6 / **2a**: 593-75-9 / **3a**: 113778-98-6 / **3b**: 109531-10-4 / **4**: 4231-35-0 / **5a**: 113778-99-7 / **5b**: 113779-00-3 / **6a**: 113779-01-4

¹⁾ 28. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1085.

²⁾ Übersichtsartikel: R. Aumann, *Organometallics in Organic Synthesis* (H. tom Dieck, A. de Meijere, Eds.), p. 69–84, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.

³⁾ R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1939.

- ⁴⁾ L. Ghosez, C. de Perez, *Angew. Chem.* **83** (1971) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 184.
- ⁵⁾ R. Aumann, H. Heinen, E. Kuckert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 978.
- ⁶⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1287.
- ⁷⁾ J. C. Guillemin, J. M. Denis, A. Lablache-Combier, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 468.
- ⁸⁾ ^{8a)} A. Gieren, K. Burger, W. Thenn, *Z. Naturforsch., Teil B.* **29** (1974) 399. — ^{8b)} 1-Azetine (2,3-dihydroazetes) review: J. A. Moore, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Hassner Ed.), vol. 42/2, p. 1–218, Interscience, J. Wiley & Sons 1983.
- ⁹⁾ F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, A. Fang, B. W. S. Kolthammer, D. Reed, J. L. Thompson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4090.
- ¹⁰⁾ G. A. Sim, D. I. Woodhouse, G. R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 83.
- ¹¹⁾ G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing* **3** (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Eds.), p. 175–189, Oxford University Press, Oxford 1985.

[21/88]