

Organische Stickstoff-Verbindungen II

2-Oxo-aziridine (α-Lactame) und deren Derivate	1
a) 2-Oxo-aziridine	1



b) 2-Oxo-aziridin-1-oxide	20
---------------------------	----



c) 2-Imino-aziridine	20
----------------------	----



d) 2,3-Dioxo-aziridine	23
------------------------	----



3-Oxo- bzw. 3-Imino-diaziridine	24
--	----

a) 3-Oxo-diaziridine	24
----------------------	----



b) 3-Imino-diaziridine	28
------------------------	----



2-Oxo-azetidine (β-Lactame)	31
---	----



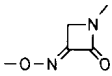
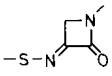
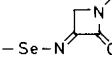
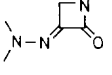
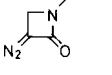
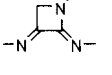
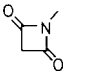
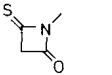
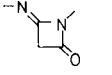
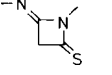
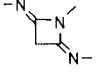
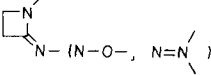
2,3-Dioxo-azetidine und deren Derivate	868
---	-----

a) 2,3-Dioxo-azetidine	868
------------------------	-----

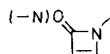


b) 3-Imino-2-oxo-azetidine	873
----------------------------	-----

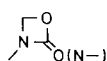
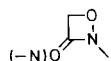


c) 3-Hydroximino-2-oxo-azetidine	877
	
d) 2-Oxo-3-thiimino-azetidine	878
	
c) 3-Oxo-3-selenimino-azetidine	880
	
f) 3-Hydrazono-2-oxo-azetidine	880
	
g) 3-Diazo-2-oxo-azetidine	880
	
h) 2,3-Bis-[imino]-azetidine	882
	
2,4-Dioxo-azetidine und deren Derivate	882
a) 2,4-Dioxo-azetidine	882
	
b) 2-Oxo-4-thiono-azetidine	888
	
c) 4-Imino-2-oxo-azetidine	893
	
d) 4-Imino-2-thiono-azetidine	905
	
e) 2,4-Bis-[imino]-azetidine	905
	
2-Imino-, 2-Iminiono-, 2-Hydroximino- bzw. 2-Hydrazono-azetidine	910
	

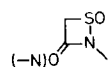
4-Oxo- bzw. 4-Imino-dihydroazete	915
---	-----



3-Oxo- bzw. 3-Imino-1,2- bzw. 2-Oxo-1,3-oxazetidine	923
--	-----



3-Oxo- bzw. 3-Imino-1,2-thiazetidin-1-oxide	927
--	-----



3-Oxo-1,2-diazetidene, 2-Oxo- bzw. 2,4-Dioxo-1,3-diazetidene und deren Derivate . .	928
--	-----

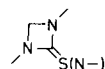
a) 3-Oxo-1,2-diazetidene	928
---	-----



b) 2-Oxo-1,3-diazetidene	939
---	-----



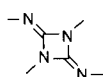
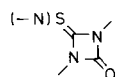
c) 2-Thiono- bzw. 2-Imino-1,3-diazetidene	941
--	-----



d) 2,4-Dioxo-1,3-diazetidene	941
---	-----



e) 2-Oxo-4-thiono-, 4-Imino-2-oxo- bzw. 2,4-Bis-[imino]-1,3-diazetidene	942
--	-----



Bibliographie	943
--------------------------------	-----

Autorenregister	946
----------------------------------	-----

Sachregister	995
-------------------------------	-----

Organische Stickstoff-Verbindungen II

Inhalt

2-Oxo-aziridine (α-Lactame) und deren Derivate	1
a) 2-Oxo-aziridine	1
A. Herstellung	2
1. durch C,C- und C,N-Neuknüpfung	2
1.1. aus Iminen mit Dihalogen-carbenen	2
1.2. aus Ketenen mit Nitrenen	3
2. durch C,N-Aufbau	3
2.1. aus Aminosäure-Derivaten	3
2.2. aus 2-Halogen-carbonsäure-amiden	4
2.3. aus Carbonsäure-(N-chlor-amiden)	10
2.4. aus Carbonsäure-hydroxamiden	10
3. durch Ringspaltung von 4-Oxo-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazolen	11
B. Umwandlung	12
1. Fragmentierungen	12
2. Additionen unter Ringspaltung	13
2.1. der 3-C – CO-Bindung	14
2.2. der 3-C – N-Bindung	14
2.3. der CO – N-Bindung	15
2.3.1. allgemein	15
2.3.2. mit Carbanionen	15
3. Oxidation	17
4. Reduktion	17
5. Insertion	18
b) 2-Oxo-aziridin-1-oxide	20
c) 2-Imino-aziridine (α-Lactam-imide)	20
A. Herstellung	20
1. durch Cyclisierung	20
1.1. aus Carbodiimid mit Carbenen	20
1.2. aus 2-Halogen-carbonsäure-amidinen mit Basen	21
2. durch Ringspaltung bzw. Ringumlagerung	22
2.1. von 5-Alkyliden-4,5-dihydro-1H-tetrazolen	22
2.2. aus Imino-aziridinen	22
d) 2,3-Dioxo-aziridine	23
3-Oxo- bzw. 3-Imino-diaziridine	24
a) 3-Oxo-diaziridine	24
A. Herstellung	24
B. Umwandlung	27
b) 3-Imino-diaziridine	28
A. Herstellung	28
1. durch Cyclisierung von Guanidinen	28
2. durch Spaltung von Tetrazolinen	29

3. durch Thermolyse von 3-Imino-5-oxo-1,2,4-oxadiazolidinen	29
B. Umwandlung	30
2-Oxo-azetidine (β-Lactame)	31
Einleitung	31
a) Allgemeines	31
α) Zielsetzung, Reaktionsstrategien	31
β) Syntheseprinzipien	31
b) Struktur	41
α) Röntgenstruktur-Untersuchungen	41
β) theoretische Berechnungen	48
c) Klassifizierung, Nomenklatur	49
d) natürlich vorkommende β -Lactame	55
A. Herstellung	59
1. durch Aufbau des 2-Oxo-azetidin-Systems	59
1.1. durch Cyclisierung entsprechender $N-C-C-CO$ -, $C-C-N-CO$ - bzw. $C-N-CO-C$ -Systeme	59
1.1.1. unter C,N-Verknüpfung	60
1.1.1.1. durch Cyclokondensation	60
1.1.1.1.1. von 3-Amino-carbonsäure-Derivaten	60
1.1.1.1.1.1. über 3-Amino-carbonsäure-chloride	60
1.1.1.1.1.1.1. aus 3-Amino-carbonsäuren bzw. -carbonsäure-estern mit Chlorierungsmitteln	60
1.1.1.1.1.1.2. aus 3-Amino-carbonsäuren bzw. -carbonsäure-estern mit Methansulfonylchlorid unter Phasen-Transfer-Bedingungen	61
1.1.1.1.1.2. aus 3-Amino-carbonsäuren	66
1.1.1.1.1.2.1. ohne chemische Hilfsmittel (thermische Dehydratisierung)	66
1.1.1.1.1.2.2. mit aktivierenden Hilfsmitteln	66
1.1.1.1.1.3. über gemischte Carbonsäure-anhydride	92
1.1.1.1.1.4. von 3-Amino-carbonsäure-estern	97
1.1.1.1.1.4.1. offenkettige	97
1.1.1.1.1.4.2. cyclischen über offenkettige	101
1.1.1.1.1.5. über 3-Amino-carbonsäure-(amid-dioxide) aus 5-Nitro-1,2-oxazolidinen	111
1.1.1.1.1.6. aus 3-Amino-thiocarbonsäure-S-estern	112
1.1.1.1.2. von 3-Hetero-carbonsäure-amiden	115
1.1.1.1.2.1. von 3-Halogen-carbonsäure-sek.-amiden	115
1.1.1.1.2.1.1. direkt von 3-Halogen-carbonsäure-amiden ausgehend	115
1.1.1.1.2.1.2. über in situ erzeugte 3-Halogen-carbonsäure-amide	126
1.1.1.1.2.2. von 3-Hydroxy-carbonsäure-amiden	128
1.1.1.1.2.3. von 3-Organothio- bzw. 3-Organosulfinyl-carbonsäure-amiden	137
1.1.1.1.3. von 3-Hetero-carbonsäure-(O-organo-hydroxylamiden)	140
1.1.1.1.3.1. von 3-Halogen-carbonsäure-hydroxylamiden	140
1.1.1.1.3.2. von 3-Hydroxy-carbonsäure-hydroxylamiden	141
1.1.1.1.4. von 3-Hetero-carbonsäure-sulfonylamiden	154
1.1.1.1.4.1. von (bzw. über) 3-Halogen-carbonsäure-sulfonylamiden	154
1.1.1.1.4.2. von 3-Methansulfonyloxy-carbonsäure-sulfonylamiden	155
1.1.1.1.5. von 3-Hydroxy-carbonsäure-hydraziden	157
1.1.1.2. durch intramolekulare Cycloaddition von Acrylsäure-amiden	157
1.1.1.3. durch oxidative Cyclokondensation	158
1.1.1.3.1. von (3-Amino-acyl)-eisen-Komplexen	158
1.1.1.3.2. von bzw. über andere (3-Amino-acyl)-übergangsmetall-Komplexen	162
1.1.2. unter 2-C/3-C-Verknüpfung	163
1.1.2.1. aus N-(2-Oxo-2-phenyl-ethyl)-formamiden	163
1.1.2.2. aus bzw. über (Alkylaminocarbonyl)-übergangsmetall-Komplexen	164

1.1.2.3. aus bzw. über (2/3-Alkenylaminocarbonyl)-eisen- bzw. -cobalt-Komplexen	174
1.1.3. unter 3-C/4-C-Verknüpfung	178
1.1.3.1. durch Cyclokondensation	178
1.1.3.1.1. über in situ erzeugte 2-Chlor-carbonsäure-alkylamide aus 2-Chlor-carbonsäuren bzw. deren -chloriden mit Aminen	178
1.1.3.1.2. von chiralen 2-Brom-3-hydroxy-carbonsäuren über bzw. von 2,3-Epoxy-carbonsäure-amiden	183
1.1.3.2. durch Cyclodehydrierung von Carbonsäure-alkylamiden	192
1.1.3.3. durch Cycloaddition	192
1.1.3.3.1. von Alkylaminocarbonyl-carbenen	192
1.1.3.3.2. von 2-Oxo-carbonsäure-amiden	198
1.1.3.3.3. von 2-Thiono-carbonsäure-amiden	203
1.1.3.3.4. von 2-Imino-carbonsäure-alkylamiden	203
1.1.3.3.5. von Carbonsäure-thioacylamiden	203
1.1.3.3.6. von Alkansäure-(1-alkenylamiden)	206
1.1.3.3.7. von 2-Alkensäure-dialkylamiden	207
1.1.3.3.8. von 2-Alkensäure-(1-alkenylamiden)	208
1.1.3.3.9. von 2-Alkensäure-thiacylamiden	209
1.1.3.3.10. von 2-Oxo-1,2-dihydro-pyridinen	209
1.1.3.3.11. von 4-Oxo-3,4- (bzw. 1,4)-dihydro-pyrimidinen	216
1.2. durch [1+3]-Methoden	220
1.2.1. unter C,N-Verknüpfung	221
1.2.1.1. durch Cyclokondensation	221
1.2.1.1.1. aus 3-Halogen-carbonsäure-chloriden	221
1.2.1.1.1.1. mit Aminen bzw. Amiden	221
1.2.1.1.1.2. mit Hydroxylaminen	223
1.2.1.2. durch Cyclokondensation/Cycloaddition [aus (1-Fluor-alkyl)-ketenen mit Aminen]	223
1.2.2. durch C,N- und C,C-Verknüpfung	224
1.2.2.1. von Carbonsäure-amiden mit Dijodmethan	224
1.2.2.2. von 3-Amino-2-chlor-1-alkenen mit Carbonyl-Verbindungen	224
1.2.2.3. von Aziridin mit Kohlenmonoxid	224
1.3. durch [2+2]-Methoden unter C,N- und C,C-Verknüpfung	224
1.3.1. durch Cyclokondensation/Cycloaddition von Iminen an 5-Oxo-4,5-dihydro-1,3-oxazole bzw. -1,3-thiazole	224
1.3.2. durch Cycloaddition	226
1.3.2.1. von Iminen	226
1.3.2.1.1. mit Keten-O,O- bzw. -O,S-acetalen	226
1.3.2.1.1.1. mit 1-Alkoxy-1-lithiumoxy-1-alkenen	226
1.3.2.1.1.1.1. mit N-Organo-iminen	227
1.3.2.1.1.1.2. mit N-Trimethylsilyl-iminen	242
1.3.2.1.1.1.3. mit Keten-iminen	250
1.3.2.1.1.2. mit 1-Alkoxy-1-natriumoxy-1-alkenen	250
1.3.2.1.1.3. mit 1-Alkoxy-1-aluminyloxy-1-alkenen	251
1.3.2.1.1.4. mit 1-Alkoxy-1-zinkoxy-1-alkenen	251
1.3.2.1.1.6. mit 1-Alkoxy-1-silyloxy-1-alkenen	258
1.3.2.1.1.7. mit 1-Alkylthio-1-metalloxy-1-alkenen	278
1.3.2.1.2. mit Ketenen	283
1.3.2.1.2.1. von Alken-al-iminen mit Keten	287
1.3.2.1.2.2. von Aryl-alkanal-iminen	287
1.3.2.1.2.2.1. mit Keten	287
1.3.2.1.2.2.2. mit Alkyl-ketenen	289
1.3.2.1.2.2.3. mit Aryl-ketenen	289
1.3.2.1.2.2.4. mit Dialkyl-ketenen	289
1.3.2.1.2.2.5. mit Diaryl-ketenen	290

1.3.2.1.2.3. von Keton-iminen	291
1.3.2.1.2.3.1. mit Alkyl-ketenen	291
1.3.2.1.2.3.2. mit Phenyl-keten	291
1.3.2.1.2.3.3. mit Dimethyl-keten	293
1.3.2.1.2.3.4. mit Diphenyl-keten	293
1.3.2.1.2.4. von cyclischen Iminen	294
1.3.2.1.2.5. von Carbonsäure-ester-imiden	294
1.3.2.1.2.5.1. mit Dimethyl-keten	294
1.3.2.1.2.5.2. mit Diphenyl-keten	295
1.3.2.1.2.6. von Thiocarbonsäure- bzw. Thiokohlensäure-S-ester-imiden	296
1.3.2.1.2.7. von Carbonsäure- bzw. Thiokohlensäure-amidinen	298
1.3.2.1.2.8. von Carbodiimiden	300
1.3.2.1.3. mit in situ erzeugten Ketenen	300
1.3.2.1.3.1. aus bzw. über Carbonsäure-halogeniden	302
1.3.2.1.3.1.1. von offenkettigen Aldehyd-iminen	302
1.3.2.1.3.1.1.1. aus bzw. über Alkansäure-, Aryl-alkansäure, 3-Alkoxy- alkansäure-chloride bzw. Malonsäure-chlorid-Derivate	302
1.3.2.1.3.1.1.2. aus 2-Alkansäure-chloriden	311
1.3.2.1.3.1.1.3. aus bzw. über 2-Halogen-, 2,2-Dihalogen-, 2-Halogen- 2-hetero-carbonsäure-halogeniden sowie Trichlor-essigsäure-Derivaten	311
1.3.2.1.3.1.1.4. aus bzw. über 2-Hydroxy- oder 2-Organooxy- carbonsäuren	326
1.3.2.1.3.1.1.5. aus 2-Organothio-, 2-Sulfinyl- bzw. 2-Sulfonyl-carbonsäure-Derivaten	348
1.3.2.1.3.1.1.6. aus 2-Seleno-carbonsäure-chloriden	353
1.3.2.1.3.1.1.7. aus 2-Stickstoff-substituierten Carbonsäure-Derivaten	354
1.3.2.1.3.1.1.8. aus 2-Phosphoryl-carbonsäure-chloriden	382
1.3.2.1.3.1.2. von 2-Alken-al-iminen	382
1.3.2.1.3.1.2.1. aus bzw. über 2-Alkansäure-chloriden	382
1.3.2.1.3.1.2.2. aus Phenyl-essigsäure-chlorid	384
1.3.2.1.3.1.2.3. aus 2-Hetero-carbonsäuren	384
1.3.2.1.3.1.3. von Keton-iminen	403
1.3.2.1.3.1.3.1. aus Alkansäure-, Phenyl-alkansäure-chloriden bzw. Malonsäure-nitril-Derivaten	403
1.3.2.1.3.1.3.2. aus Halogen- bzw. Dihalogen-essigsäure-chloriden/ Triethylamin	405
1.3.2.1.3.1.3.3. aus Alkoxy- bzw. Aryloxy-essigsäure-chloriden	406
1.3.2.1.3.1.3.4. aus 2-Amino-carbonsäure-Derivaten	407
1.3.2.1.3.1.4. von cyclischen Iminen	411
1.3.2.1.3.1.5. von Carbonsäure-ester-imiden	424
1.3.2.1.3.1.5.1. aus Alkansäure-chloriden	424
1.3.2.1.3.1.5.2. aus Chlor- bzw. Dichlor-essigsäure-chlorid	425
1.3.2.1.3.1.5.3. aus Alkoxy- bzw. Aryloxy-essigsäure-chlorid	426
1.3.2.1.3.1.5.4. aus Phthalimido- bzw. Azido-essigsäure-chloriden	428
1.3.2.1.3.1.6. von offenkettigen bzw. cyclischen Thiocarbonsäure-S-ester- imiden, Dithiokohlensäure-S,S-diester-imiden bzw. Thioselenokohlensäure-S,S-diester-imiden	431
1.3.2.1.3.1.6.1. aus Alkansäure-chloriden	431
1.3.2.1.3.1.6.2. aus Halogen- bzw. Dihalogen-essigsäure-chloriden	432
1.3.2.1.3.1.6.3. aus Organooxy-, Sulfonyloxy- bzw. Organothio-essigsäure-chloriden	434
1.3.2.1.3.1.6.4. aus N-geschützten Glycin-Derivaten	440
1.3.2.1.3.1.7. von Selenocarbonsäure-Se-ester-imiden	456
1.3.2.1.3.1.8. von cyclischen Carbonsäure-amidinen bzw. Thiokohlensäure-amidinen	456

1.3.2.1.3.1.9. von 1-Imino-1-phosphoryl-alkanen	457
1.3.2.1.3.2. aus 2-Oxo-carbonsäure-estern	457
1.3.2.1.3.3. aus α -Diazo-carbonyl-Verbindungen	460
1.3.2.1.3.3.1. aus 2-Diazo-1,2-diphenyl-1-oxo-ethan	460
1.3.2.1.3.3.2. aus 6-Diazo-penicillansäure-Derivaten	463
1.3.2.1.3.3.3. aus Diazo-malonsäure-Derivaten	464
1.3.2.1.3.4. aus 2-Azido-3-oxo-1-alkenen	465
1.3.2.1.3.4.1. aus 2,5-Diazido-3,6-dialkyl-1,4-benzochinon	465
1.3.2.1.3.4.2. aus 4-Azido-2-oxo-2,5-dihydro-furanen	470
1.3.2.1.3.5. aus 5-Imino-2-oxo-2,5-dihydro-furanen	472
1.3.2.1.3.6. aus Lithium-inolaten	473
1.3.2.1.4. mit in situ erzeugten Keten-iminium- bzw. Phosgen-iminium-Salzen	474
1.3.2.1.5. mit Diketen	480
1.3.2.2. von Keten-iminium-Salzen mit 1-Amino-1-fluor-alkenen	484
1.3.2.3. von Iminen mit Metall-carben-Komplexen und nachfolgender Oxidation	484
1.3.2.4. von Isocyanaten	485
1.3.2.4.1. mit Alkenen bzw. Dienen mit isolierten C,C-Doppelbindungen	485
1.3.2.4.2. mit 1,3-Dienen	495
1.3.2.4.3. mit Cyclobutadien-aluminium-Komplexen	497
1.3.2.4.4. mit 1,2-Dienen	497
1.3.2.4.5. mit En-X-Verbindungen	501
1.3.2.4.5.1. mit O-Silyl-enolen	501
1.3.2.4.5.2. mit Enol-ethern bzw. -estern	501
1.3.2.4.5.3. mit Thioenol-ethern	506
1.3.2.4.5.4. mit En-aminen	506
1.3.2.4.6. mit 1-Organooxy- bzw. 1-Organothio-1,2-dienen	507
1.3.2.4.7. mit Keten-O,O-acetalen	509
1.3.2.4.8. mit Ketenen bzw. Keten-iminen	509
1.3.2.5. von Oximen	511
1.3.2.5.1. mit Keten-O,O-acetalen	511
1.3.2.5.2. mit Ketenen	512
1.3.2.6. von Nitronen mit Kupfer-acetyliden über 2,3-Dihydro-1,2-oxazole	512
1.3.2.7. von N-Organothio-iminen	516
1.3.2.8. von Hydrazone bzw. Azinen	517
1.3.2.8.1. mit Keten-O,O-acetalen bzw. -iminium-Salzen	517
1.3.2.8.2. mit Ketenen	518
1.3.2.8.3. mit in situ erzeugten Keten	519
1.3.2.8.4. mit Keten-iminium-Salzen	527
1.4. durch Umlagerung	528
1.4.1. durch Ringerweiterung	528
1.4.1.1. von 1,1-Dihetero-cyclopropanen	528
1.4.1.2. von Cyclopropenonen mit Aminen	530
1.4.1.3. von Aziridinen	530
1.4.2. unter Erhalt der Ringgröße	532
1.4.2.1. aus 2-Imino-oxetanen	532
1.4.2.2. von β -Lactam zu β -Lactam	532
1.4.3. durch Ringkontraktion	533
1.4.3.1. von Pyrrol-Derivaten	533
1.4.3.1.1. von 3-Hydroxy-2-oxo-pyrrolidinen	533
1.4.3.1.2. von 3-Oxo-4,5-dihydro-3H-pyrrol-1-oxiden	534
1.4.3.1.3. von 2,3-Dioxo-pyrrolidinen und verwandten Verbindungen	534
1.4.3.1.4. von 4-Azido-2-oxo-2,5-dihydro-pyrrolen	535
1.4.3.1.5. von 3-Diazo-2,4-dioxo-pyrrolidinen	538
1.4.3.1.6. von 4-Diazo-2,3-dioxo-pyrrolidinen	538

1.4.3.2. von 1,3-Thiazolen	539
1.4.3.3. von 3-Oxo-pyrazolidinen	544
1.4.3.4. von 2-Oxo-dihydro-/tetrahydro-pyridinen bzw. Oxo-dihydro-pyrimidinen	546
1.4.3.5. von 3,6-Dioxo-tetrahydro-1,2-oxazinen	546
1.5. aus Azetidinen durch Oxidation	547
2. aus anderen 2-Oxo-aziridinen unter Erhalt der β -Lactam-Struktur	551
2.1. Reaktion am N-Atom	551
2.1.1. unter Aufbau einer NH-Funktion	551
2.1.1.1. Desilylierung	551
2.1.1.2. Dealkylierung	553
2.1.1.2.1. einer N-(1-Acyl-alkyl)-Gruppe	553
2.1.1.2.2. einer N-(2-Alkenyl)-Gruppe	554
2.1.1.2.3. einer N-(1-Alkenyl)-Gruppen	555
2.1.1.2.4. einer N-Benzyl-Gruppe	561
2.1.1.3. Dearylierung	562
2.1.1.4. Deacylierung	573
2.1.1.5. unter Ersatz einer Hetero-Funktion	573
2.1.1.5.1. einer Hydroxy- bzw. Organooxy-Gruppe	573
2.1.1.5.2. einer Organothio-Gruppe	575
2.1.1.5.3. einer Sulfonyl-Gruppe	576
2.1.2. unter Aufbau einer N,Si-Bindung	577
2.1.3. unter Aufbau einer N,C-Bindung	582
2.1.3.1. N-Alkylierung	582
2.1.3.1.1. intermolekular	582
2.1.3.1.1.1. mit Halogen- bzw. Sulfonyloxy-alkanen	582
2.1.3.1.1.2. mit Alkenen (Michael-Addition)	584
2.1.3.1.1.3. mit Carbenen	591
2.1.3.1.2. intramolekulare N-Alkylierung	591
2.1.3.1.2.1. unter Substitution eines Halogen-Atoms bzw. einer Sulfonyloxy-Gruppe	591
2.1.3.1.2.2. unter Addition	593
2.1.3.1.2.2.1. an C,C-Doppelbindungen	593
2.1.3.1.2.2.2. an Carbene	596
2.1.3.2. N-(1-Oxy-alkylierung)	603
2.1.3.2.1. mit Acetalen	603
2.1.3.2.2. mit Aldehyden	605
2.1.3.2.3. mit Ketonen	623
2.1.3.2.4. unter Umlagerung von 1-Alkoxy-2-oxo-azetidinen	623
2.1.3.3. N-(1-Amino-alkylierung)	624
2.1.3.4. N-Arylierung	624
2.1.3.5. N-Acylierung	625
2.1.3.5.1. von NH- β -Lactamen	625
2.1.3.5.2. von N-Silyl- β -lactamen	628
2.1.3.6. N-Alkinylierung	629
2.1.4. unter Aufbau einer N,Hetero-Bindung	629
2.1.4.1. einer N,Hal-Bindung	629
2.1.4.2. einer N,O-Bindung	630
2.1.4.3. einer N,S,-Bindung	630
2.1.4.3.1. einer N,SR-Bindung	630
2.1.4.3.2. einer N,SO ₂ -R-Bindung	632
2.1.4.3.3. einer N,SO ₃ ⁻ -Bindung	632
2.1.4.4. einer N,N-Bindung	633
2.1.4.5. einer N,P-Bindung	636
2.2. Reaktion an N- und am 4-C-Atom (Alkylierung)	637
2.3. Reaktionen am 3-C-Atom	637

2.3.1. Inversion	637
2.3.2. unter Aufbau einer C,H- bzw. C,D-Bindung	640
2.3.2.1. unter Ersatz eines Metall-Atoms	640
2.3.2.2. unter Umwandlung der 3-Alkyliden-Gruppe	641
2.3.2.2.1. durch Allyl-Verschiebung	641
2.3.2.2.2. durch Oxidation mit anschließender Umlagerung	641
2.3.2.2.3. durch Reduktion	642
2.3.2.3. unter Ersatz einer C,Hetero-Bindung	642
2.3.2.3.1. eines Halogen-Atoms	642
2.3.2.3.2. einer Organooxy-, Organothio- bzw. Organoseleno-Funktion	650
2.3.2.3.3. einer Isocyan-Gruppe	652
2.3.2.4. unter Ersatz einer C=X-Funktion	653
2.3.3. unter Aufbau einer C,M-Bindung	653
2.3.4. unter Aufbau einer C,C-Bindung	655
2.3.4.1. durch Alkylierung bzw. Arylierung	655
2.3.4.1.1. unter Substitution	655
2.3.4.1.1.1. eines H-Atoms	655
2.3.4.1.1.2. eines Halogen-Atoms	672
2.3.4.1.1.3. einer 6 α -Aminoxy-, 6-Phenylthio- oder 6-Phenylseleno-Funktion	675
2.3.4.1.2. unter Addition	678
2.3.4.1.2.1. an die C,C-Doppelbindung der 3-Alkyliden-Funktion	678
2.3.4.1.2.2. an die C,X-Doppelbindung der 3-Oxo-, 3-Imino- bzw. 3-Diazo-Funktion	678
2.3.5. unter Aufbau der 4 C,C-Doppelbindung	683
2.3.5.1. durch Wittig-Reaktion	683
2.3.5.2. durch Eliminierung	684
2.3.6. unter Aufbau einer C,Acyl-Bindung	689
2.3.6.1. durch Acylierung von Enolaten	689
2.3.6.2. durch elektrolitische Reduktion von α -Halogen- β -lactamen in Gegenwart von Elektrophilen	691
2.3.6.3. durch Addition von Cyanwasserstoff an die 3-Oxo- bzw. 3-Imino-Gruppe	692
2.3.6.4. durch Addition von Carbonyl-Verbindungen an die 3-Diazo-Gruppe bzw. an daraus gebildete Carbene	692
2.3.6.5. durch Umlagerung	693
2.3.7. unter Aufbau einer C,Hetero-Bindung	693
2.3.7.1. einer C,Hal-Bindung	693
2.3.7.1.1. unter Ersatz eines H-Atoms	693
2.3.7.1.2. unter Ersatz einer Jod- bzw. Sulfonyloxy-Funktion	694
2.3.7.1.3. unter Ersatz der Diazo-Funktion	694
2.3.7.2. einer C,O-Funktion	697
2.3.7.2.1. einer C,OH-Funktion	697
2.3.7.2.1.1. durch Hydroxylierung	697
2.3.7.2.1.2. durch Reduktion der Oxo-Funktion	698
2.3.7.2.1.3. durch C,C-Spaltung	699
2.3.7.2.2. einer C,OR-Funktion	699
2.3.7.2.2.1. durch Alkylierung der Hydroxy-Funktion	699
2.3.7.2.2.2. durch Substitution	700
2.3.7.2.2.3. durch Addition an die Imino-Funktion	702
2.3.7.2.3. einer C,O-SO ₂ -R-Funktion	716
2.3.7.2.4. einer C,O-NR ₂ -Funktion	717
2.3.7.3. einer C,S- bzw. C,Se-Bindung	717
2.3.7.3.1. durch Addition an die Imino-Funktion	717
2.3.7.3.2. durch Substitution der Diazo-Funktion	719
2.3.7.4. einer C,N-Bindung	720

2.3.7.4.1. durch Substitution	720
2.3.7.4.1.1. eines H-Atoms (oxidativer Aminierung)	720
2.3.7.4.1.2. einer Hetero-Funktion	724
2.3.7.4.2. durch Addition	725
2.3.7.4.2.1. an die 4-Alkyliden-Gruppe	725
2.3.7.4.2.2. an die Imino-Gruppe	726
2.3.7.4.3. unter C,C-Spaltung	727
2.4. Reaktionen am 4-C-Atom	728
2.4.1. unter Aufbau der C,H-Bindung	728
2.4.1.1. unter Ersatz eines Metall-Atoms	728
2.4.1.2. unter Ersatz eines Hetero-Atoms	728
2.4.1.2.1. eines Halogen-Atoms	728
2.4.1.2.2. einer O-Funktion	729
2.4.1.2.3. einer S-Funktion	730
2.4.1.2.4. einer Se-Funktion	738
2.4.1.3. unter Ersatz einer C-Funktion (C,C-Spaltung)	738
2.4.2. unter Aufbau einer C,C-Bindung	739
2.4.2.1. unter Einführung einer Alkyl-, Aryl- bzw. (2-Oxo-alkyl)-Gruppe	739
2.4.2.1.1. unter Substitution	739
2.4.2.1.1.1. eines Halogen-Atoms	740
2.4.2.1.1.2. einer Acetoxy- bzw. Organooxy-Funktion	742
2.4.2.1.1.2.1. durch eine Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkynyl-Gruppe	742
2.4.2.1.1.2.2. durch eine 2-Oxo-alkyl-Gruppe	746
2.4.2.1.1.2.3. durch eine Cyan-Gruppe	758
2.4.2.1.1.3. einer S-Funktion	758
2.4.2.1.1.3.1. einer Organothio-Funktion	765
2.4.2.1.1.3.2. einer Sulfinyl-Funktion	767
2.4.2.1.1.3.3. einer Sulfonyl-Funktion	768
2.4.2.1.1.4. einer Se-Funktion	769
2.4.2.1.2. unter Addition an die C,S-Doppelbindung	771
2.4.3. unter Aufbau einer Alkyliden-Funktion	771
2.4.4. durch Ersatz einer C-Funktion durch eine andere (Wolff-Umlagerung)	773
2.4.5. unter Aufbau einer C,Hetero-Bindung	774
2.4.5.1. einer C,Hal-Bindung unter Substitution	774
2.4.5.1.1. eines anderen Halogen-Atoms	774
2.4.5.1.2. einer O-Funktion	774
2.4.5.1.3. einer S-Funktion	775
2.4.5.1.3.1. einer Organothio-Funktion	775
2.4.5.1.3.2. einer Sulfinyl- bzw. Sulfonyl-Funktion	777
2.4.5.2. einer C,O-Bindung	782
2.4.5.2.1. einer Organooxy-Funktion unter Substitution	782
2.4.5.2.1.1. eines H-Atoms	782
2.4.5.2.1.2. eines Halogen-Atoms	783
2.4.5.2.1.3. einer Acyloxy-Funktion	784
2.4.5.2.1.4. einer S-Funktion	788
2.4.5.2.1.4.1. einer Organothio-Funktion	788
2.4.5.2.1.4.2. einer Sulfinyl-Funktion	790
2.4.5.2.1.5. einer Ammoniono-Funktion	792
2.4.5.2.2. einer Acyloxy-Funktion durch Substitution	792
2.4.5.2.2.1. eines H-Atoms	792
2.4.5.2.2.2. einer Silyloxy-Funktion	793
2.4.5.2.2.3. einer S-Funktion	794
2.4.5.2.2.3.1. einer Organothio-Funktion	794
2.4.5.2.2.3.2. einer Sulfinyl-Gruppe	798
2.4.5.2.2.4. eines C-Substituenten	798

2.4.5.2.3. einer Iminocarbonyloxy-Funktion (4,5-Dihydro-1,3-oxazol- β -lactame)	807
2.4.5.3. einer C,S-Bindung	811
2.4.5.3.1. einer Organothio-Funktion unter Substitution	811
2.4.5.3.1.1. von Halogen-Atomen	811
2.4.5.3.1.2. einer O-Funktion	811
2.4.5.3.1.3. einer Sulfonyl-Funktion	813
2.4.5.3.1.4. einer Ammoniono-Funktion	819
2.4.5.3.2. einer Sulfonyl-Funktion	819
2.4.5.4. einer C,Se-Bindung	820
2.4.5.5. einer C,N-Bindung	821
2.4.5.5.1. durch Substitution eines Hetero-Atoms	821
2.4.5.5.2. durch Addition von Diazo-alkanen an die Thiono-Funktion in 2-Oxo-4-thiono-azetidinen	821
2.4.5.5.3. durch Ringkontraktion	822
2.4.5.6. einer C,P-Bindung	826
 B. Umwandlung	 827
1. unter Erhaltung des Ringsystems	827
1.1. zu Azetidinen	827
1.2. zu 2-Alkyliden-azetidinen	827
1.3. zu 2-Hetero-3,3-dihydro-azeten	828
2. unter Spaltung des Ringsystems	828
2.1. zu Bruchstücken	828
2.1.1. durch Thermolyse oder Photolyse	828
2.1.2. durch saure oder basische Fragmentierung	829
2.1.3. mit metallorganischen Reagenzien	831
2.1.4. durch Decarboxylierung	831
2.2. unter einfacher Ringöffnung	832
2.2.1. unter Spaltung der Lactam-Bindung	832
2.2.1.1. durch Oxidation	832
2.2.1.2. durch Solvolyse	832
2.2.1.3. durch Nucleophile	834
2.2.1.4. durch Insertionen	836
2.2.1.5. durch Reduktion	837
2.2.1.6. durch Umlagerung	837
2.2.1.6.1. von N-Aryl- β -lactamen	837
2.2.1.6.2. über Carbene	842
2.2.1.7. durch Polymerisation	843
2.2.2. unter Spaltung der 2-C,3-C-Bindung	843
2.2.2.1. zu offenkettigen Verbindungen (Bildung von Isocyanat)	843
2.2.2.2. unter Ringerweiterung	844
2.2.3. unter Spaltung der 3-C,4-C-Bindung	845
2.2.3.1. unter Ringerweiterung	845
2.2.3.2. zu 2-Oxo-1,2-dihydro-pyridinen	846
2.2.4. unter Spaltung der 4-C,N-Bindung	847
2.2.4.1. unter Ringöffnung	847
2.2.4.1.1. durch katalytische Hydrierung	847
2.2.4.1.2. durch intramolekulare Ringerweiterung (konzentrierte Umlagerungsreaktionen).	851
2.2.4.2. unter Eliminierung	852
2.2.4.2.1. von 4-Organo-2-oxo-azetidinen	852
2.2.4.2.2. von 1-Hetero-2-oxo-azetidinen	854
2.2.4.2.3. von 4-Hetero-2-oxo-azetidinen	854

C. Spektroskopie	855
a) Infrarot-Spektroskopie	855
b) Kernresonanz-Spektroskopie	859
α) ^1H -Kernresonanzspektroskopie	859
β) ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie	862
γ) ^{17}O -, ^{15}N - und ^{19}F -Kernresonanz-Spektroskopie	863
c) Massenspektroskopie	866
d) UV-Spektroskopie	866
e) Circular-Dichroismus	867
2,3-Dioxo-, 3-Imino-2-oxo-, 3-Hydroximino-2-oxo-, 2-Oxo-3-thiimino-, 2-Oxo-3-selenimino-, 3-Hydrazono-2-oxo-, 3-Diazo-2-oxo- und 2,3-Bis-[imino]-azetidine	868
a) 2,3-Dioxo-azetidine	868
1. durch Oxidation	868
1.1. von 3-Hetero-2-oxo-azetidinen	868
1.2. unter Spaltung einer C,CN-Bindung	870
1.3. von 3-Alkyliden-2-oxo-azetidinen	870
2. durch Substitution	871
2.1. von Acetalen	871
2.2. von Iminen bzw. Diazo-Verbindungen	873
b) 3-Imino-2-oxo-azetidine	875
c) 3-Hydroximino-2-oxo-azetidine	877
d) 2-Oxo-3-thiimino-azetidine	878
e) 2-Oxo-3-selenimino-azetidine	880
f) 3-Hydrazono-2-oxo-azetidine	880
g) 3-Diazo-2-oxo-azetidine	880
h) 2,3-Bis-[imino]-azetidine	882
2,4-Dioxo-, 2-Oxo-4-thiono-, 4-Imino-2-oxo-, 4-Imino-2-thiono-, 2,4-Bis-[imino]-azetidine	882
a) 2,4-Dioxo-azetidine	882
1. durch Cyclisierung	882
1.1. intramolekular	882
1.1.1. von Malonsäure-amiden	882
1.1.2. von Oxalsäure-formylamiden	883
1.2. intermolekular	884
1.2.1. von Malonsäure-Derivaten mit Aminen bzw. Hydrazinen	884
1.2.2. durch [2+2]-Cycloaddition von Isocyanat	885
1.2.2.1. mit Keten-O,O-acetalen	885
1.2.2.2. mit Keten	886
2. durch Ringerweiterung von 2-Oxo-aziridinen mit Carbonyl-metall-Komplexen	886
3. durch Ringkontraktion von Succinimiden	887
4. aus 4-Hetero-2-oxo-azetidinen durch Oxidation	888
5. aus 2-Oxo-4-thiono-azetidinen	888
b) 2-Oxo-4-thiono-azetidine	888
1. durch Cyclisierung	888
1.1. von N-Acyl-thiocarbamidsäuren	888
1.2. durch [2+2]-Cycloaddition	889
1.2.1. von Keten-O,O-acetalen mit Isothiocyanaten	889
1.2.2. von Thioketenen mit Isocyanaten	890
2. durch Oxidation	891
2.1. von 4-Organothio-2-oxo-azetidinen	891
2.2. von 2-Oxo-4-sulfinyl-azetidinen	891
3. durch Substitution von 2,4-Dioxo-azetidinen	893
4. aus anderen 2-Oxo-4-thiono-azetidinen unter Erhalt des Systems	893

c) 4-Imino-2-oxo-azetidine	896
1. durch Cyclisierung	896
1.1. durch [2+2]-Cycloaddition	896
1.1.1. aus Ketenen mit Carbodiimid	896
1.1.2. aus Keten-iminen mit Isocyanaten	900
1.1.3. aus 2-Brom-carbonsäure-estern mit Carbodiimid und Zink (Reformatsky-Reaktion)	901
1.2. durch [1+1+2]-Cycloaddition von Isocyaniden mit Übergangsmetall-Carben-Komplexen	901
2. durch Ringerweiterung von 2-Oxo-aziridinen mit Isonitrilen	905
d) 4-Imino-2-thiono-azetidine	905
e) 2,4-Bis-[imino]-azetidine	905
 2-Thiono-azetidine	906
1. durch Cyclisierung	906
2. durch Substitution	906
3. durch Reduktion	910
4. Alkylierung	910
 2-Imino-, 2-Iminiono-, 2-Hydroximino- bzw. 2-Hydrazono-azetidine	910
 4-Oxo- bzw. 4-Imino-dihydroazete	915
a) 4-Oxo- bzw. 4-Imino-3,4-dihydro-azete	915
b) 4-Oxo- bzw. 4-Imino-1,4-dihydro-azete	916
1. durch [2+2]-Cycloaddition von Ketenen mit Iminen	918
2. durch andere Cyclisierungen	919
 3-Oxo- bzw. 3-Imino-1,2-oxazetidine und 2-Oxo-1,3-oxazetidine	923
a) 3-Oxo-1,2-oxazetidine	923
b) 2-Oxo-1,3-oxazetidine	926
 3-Oxo- bzw. 3-Iminiono-1,2-thiazetidin-1-oxide	927
 3-Oxo-1,2-diazetidine, 2-Oxo- bzw. 2,4-Dioxo-1,3-diazetidine	928
a) 3-Oxo-1,2-diazetidine	928
1. durch Cyclisierung offenkettiger Verbindungen	929
1.1. unter Aufbau der Carbonsäure-hydrazin-Bindung	929
1.2. unter Aufbau der 1-N, 4-C-Bindung	929
2. durch [2+2]-Cycloaddition	930
2.1. aus Diazenen mit Ketenen	930
2.2. aus 2-Halogen-carbonsäure-chloriden mit Hydrazinen	931
2.3. aus Diazen mit Carben-carbonyl-chrom-Komplexen	932
3. durch Reduktion von 1-Alkyliden-3-oxo-2-dehydro-1,2-diazetidiniumyliden	933
4. durch Ringkontraktion	934
5. aus anderen 3-Oxo-1,2-azetidinen unter Erhalt des Ringsystems	935
5.1. Reaktionen am 1-N-Atom	935
5.2. Reaktionen am 2-N-Atom	936
5.3. Reaktionen am 4-C-Atom	938
b) 2-Oxo-1,3-diazetidine	939
c) 2-Thiono- bzw. 2-Imino-1,3-diazetidine	941
d) 2,4-Dioxo-1,3-diazetidine	941
e) 2-Oxo-4-thiono-, 4-Imino-2-oxo- bzw. 2,4-Bis-[imino]-1,3-diazetidine	942
 Bibliographie	947