

Chemie der Isoblausäure, 9<sup>[1]</sup>**Dreikomponenten-Cycloadditionen mit Cyanokomplexen**<sup>☆</sup>Wolf Peter Fehlhammer<sup>\*1\*</sup>, Dirk Rieger, Sabine Lotz, Ulrich Kernbach und Joachim FuchsInstitut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

Eingegangen am 24. Juni 1993

**Key Words:** Reactions at coordinated cyanide / Cycloadditions, organometallic / Carbenoid heterocycles / Metal-ligand bond cleavage / Oxazolinone syntheses**Chemistry of Hydrogen Isocyanide, 9<sup>[1]</sup>. – Three-Component Cycloadditions with Cyano Complexes**

A novel and obviously general reaction of the coordinated cyano ligand in  $[M(CN)(CO)_5]^-$  ( $M = Cr, W$ ) is reported, viz. its high-yield one-step  $[2 + 1 + 2]$  cycloaddition with a great variety of isocyanides and ketones resulting in carbenoid metal complexes of five-membered N,O heterocycles. The structure of the product **1a** from  $[W(CN)(CO)_5]^-$ , *tert*-butyl isocyanide, and diethyl ketone has been elucidated by X-ray diffraction and found to contain a C-bound non-aromatic 4-aminoxazoline with an unprecedented  $\pi$ -delocalization along the

$O=C=N=C=N_{exo}$  chain which is also evident from severe low-field shifts of the C-2 and C-4 signals in the  $^{13}C$ -NMR spectra. The heterocycles are cleaved off the metal by oxidative decomposition with  $KMnO_4/Fe(NO_3)_3$  to give the corresponding oxazolinones, e.g. **4**, with a high potential for biological activity. The general validity of this reactivity pattern for metal cyanides is further demonstrated by the successful incorporation of cyanoiron(II) and -cobalt(III) species in these three-component cycloaddition reactions.

Im Gegensatz zur omnipotenten metallorganischen Chemie des Kohlenmonoxids ist die des isoelektronischen  $CN^-$  völlig unterentwickelt. Am besten illustrieren dies die wenig präzisen Vorstellungen, die man bis heute über den Mechanismus selbst eines so wichtigen, im Zigttausend-Tonnenmaßstab durchgeführten Prozesses wie der (Butadien-)Hydrocyanierung – Du Ponts Adiponitrilprozeß – hat<sup>[2]</sup>. Dabei bringt Cyanid als hervorragender Ligand und gut verfügbares  $C_1$ - und  $N_1$ -Synthon alle Voraussetzungen für eine metallorganische Schlüsselsubstanz mit<sup>[3]</sup>.

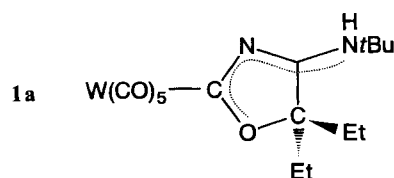
In den letzten Jahren konnten wir der einzigen klassischen Reaktion des Cyanoliganden, der ionischen *N*-Alkylierung, einige weitere an die Seite stellen, so eine „radikalische Alkylierung“ wie diverse Hydroisocyanierungen von Mehrfachbindungssystemen und kleinen Ringen, an die sich häufig Cyclisierungen zu carbenoiden Spezies anschließen<sup>[4–7]</sup>. Besonders zu nennen sind hier Becks Pionierarbeiten auf diesem Sektor<sup>[8,9]</sup>. Auf einem  $Fe_2$ -Cluster gelang uns kürzlich sogar die Spaltung der  $CN$ -Dreifachbindung unter ausgesprochen milden Bedingungen<sup>[10]</sup>.

Jetzt entdeckten wir eine neue Reaktion der metallkoordinierten und -stabilisierten Isoblausäure, nämlich ihre  $[2 + 1 + 2]$ -Cycloaddition mit Isocyanid und Keton zu *C*-metallierten Oxazolinonen mit interessantem Substitutionsmuster.

**Ergebnisse und Diskussion**

Äquimolare Mengen an Pentacarbonyl(isoblausäure)wolfram und Cyclohexylisocyanid reagieren in Aceton mit guter

Ausbeute zu einer leuchtend gelben Verbindung, die wir aufgrund ihrer spektroskopischen und analytischen Befunde versuchsweise als Pentacarbonyl[4-(cyclohexylimino)-5,5-dimethylloxazolidin-2-yliden]wolfram formulierten. Jedoch deuteten das zum Dublett aufgespaltene  $^1H$ -NMR-Signal des NH-Protons und das verglichen mit analogen N,O-heterocyclischen Carbenkomplexen<sup>[11]</sup> stark tieffeldverschobene  $^{13}C$ -NMR-Resonanzsignal des Carben-C-Atoms die Notwendigkeit einer Korrektur an<sup>[12]</sup>. Welcher Art diese zu sein hat, geht aus der Röntgenstrukturanalyse eines weiteren, aus  $[W(CO)_5CNH]$ , *tert*-Butylisocyanid und Diethylketon gewonnenen Dreikomponentenadduktes hervor (Abb. 1).

**1b:** Me statt Et, Cy statt *t*Bu

Verifiziert ist danach eine zum ursprünglichen Vorschlag *tautomere* Struktur **1a**, die sich durch einen relativ kurzen Metall–C(Carben)-Bindungsabstand und eine auffällige Elektronendelokalisierung längs der Atomsequenz  $O=C(Carben)=N=C=N(H)R$ , manifestiert durch vier praktisch gleich lange Bindungen ( $1.34 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ) mit deutlichem Mehrfachbindungsanteil, auszeichnet. Die beiden verbleibenden endocyclischen  $CC$ - und  $CO$ -Bindungen zum Ringkohlenstoffatom in 5-Position sind dagegen „lange“ Einfachbindungen. Offenbar handelt es sich bei den neu auf-

<sup>[\*1]</sup> Neue Adresse: Deutsches Museum, Museumsinsel 1, D-80538 München.

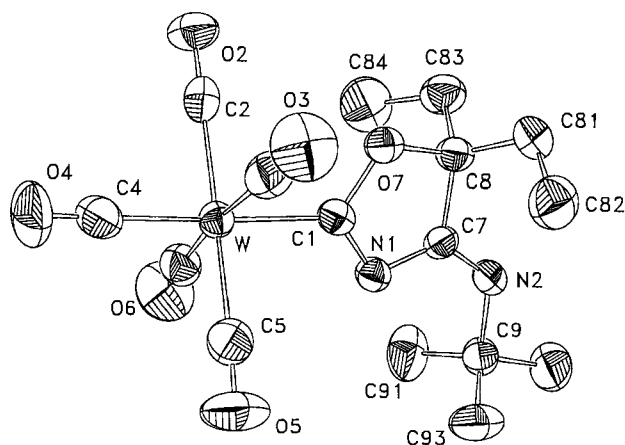
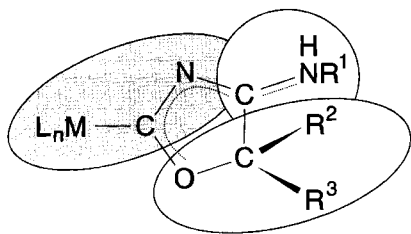


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–C1 2.162(6), O7–C1 1.370(7), C1–N1 1.367(7), N1–C7 1.329(8), C7–N2 1.312(8), C7–C8 1.512(8), C8–O7 1.473(7); W–C1–O7 119.3(4), W–C1–N1 129.6(4), O7–C1–N1 111.0(5)

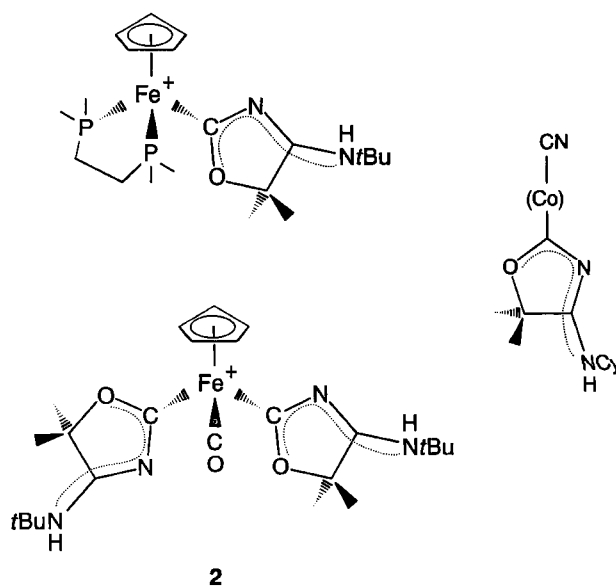
gebauten Carbenliganden trotz der beiden flankierenden Hetero-Donoratome um überraschend elektronendefiziente Spezies, die ihren Elektronenbedarf auch vom Metall her zu decken sucht. Dennoch überwiegen in summa die Donoreigenschaften, was sich in sogar sehr langwelligen  $\nu(\text{CO})$ -[E]-IR-Banden niederschlägt.

Schema 1. Getestete Komponenten für die „3CC“:  $L_nM = \text{Cr}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ ,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{CO})$ ,  $\text{Fe}(\text{Cp})\text{dppe}$  [dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan];  $R^1 = \text{Me}$ , *t*Bu, Cy, *p*Tol,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-}iTol,  $[\text{CH}_2]_4\text{Cl}$ ;  $R^2/R^3 = \text{Me/Me}$ , Et/Et, Me/Et, Me/*n*Bu, Me/*i*Bu, Me/*n*Hex, Me/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{COMe}$ , H/Ph, Me/*t*Bu, H/*i*Pr,  $[\text{CH}_2]_4$ ,  $[\text{CH}_2]_5$$



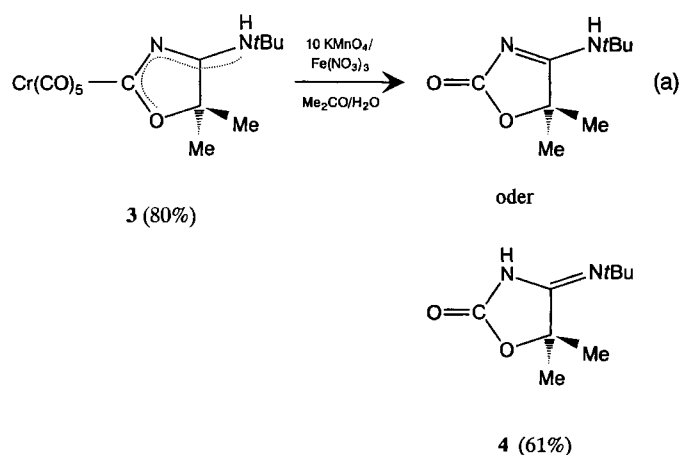
Die neue Reaktion ist offensichtlich genereller Natur. Wie Schema 1 zeigt, sind die Isocyanid- und Keton-Komponenten in weiten Grenzen variierbar und schließen sogar funktionalisierte Isocyanide mit ein. Unser Hauptaugenmerk gilt jedoch der Cyanometall-Komponente und ihrer Variationsfähigkeit bis hin zur Möglichkeit einer katalytischen Reaktionsführung mit den für  $\alpha$ -Additionen an und Cyclisierungen mit Isocyaniden besonders geeigneten  $\text{Cu}^I$ - und  $\text{Pd}^{II}$ -Kontakten<sup>[13–15]</sup>. Tatsächlich können wir auch die protonierten Cyano- und Dicyano-eisen-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})]$  [dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan] und  $[\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Cp}(\text{CO})]^-$  solchen Dreikomponentencycloadditionen („3CC“) unterwerfen und in letzterem Falle durch Wahl der Reaktionsbedingungen festlegen, ob ein oder zwei Heterocyclen am Metallzentrum gebildet werden (z.B. **2**, Schema 2 und Exp. Teil).

Schema 2. Ausgewählte 3CC-Produkte an Eisen(II) und Cobalt(III) [(Co) = Bis(dimethylglyoximato)cobalt]



Bezeichnend für die unkomplizierte Bildungsweise und hohe Bildungstendenz dieser „3CC“-Produkte ist, daß für keine der Umsetzungen wirklich vom intakten, aufwendig zu präparierenden Isoblausäurekomplex ausgegangen werden muß, sondern der zugrundeliegende Cyanokomplex und irgendeine Protonenquelle – meist  $\text{HBF}_4$  – völlig ausreichen (vgl. Exp. Teil). Daß selbst nicht-metallorganische Komplexarten wie Cyanocobaloxime diese Reaktion eingehen (Schema 2), unterstreicht ihren allgemeinen Charakter und stimmt besonders zuversichtlich im Hinblick auf ihre Katalyse mit einfachen Metall-Ionen.

Untersuchungen hierzu und zum noch ungeklärten Mechanismus der 3CC-Reaktion sind derzeit im Gange.



Durch oxidative Zerstörung der Chrom- und Wolfram-Komplexe lassen sich metallfreie 4-Amino- bzw. 4-Imino-oxazolidin-2-one gewinnen, von denen einige Derivate als biologisch und pharmakologisch aktive Wirkstoffe (und zwar hauptsächlich als Fungizide, Insektizide, Akarizide etc.) Bedeutung erlangt haben<sup>[16]</sup>. Am Beispiel von **4**, das wir über den nach obiger Eintopfreaktion hergestellten Hete-

rocyclenkomplex **3**<sup>[17]</sup> in einer nicht optimierten Ausbeute von 50% (bez. auf den eingesetzten Cyanokomplex) erhielt (Gl. a), zeigt sich, daß bereits die *stöchiometrische* Reaktionsführung „am Metall“ der rein organischen Synthese überlegen ist. Letztere ergibt eine 20–25proz. Ausbeute an **4** und braucht dafür vier Stufen<sup>[18,19]</sup>.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“* gefördert.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Schutzgas gesättigt. — NMR: Bruker AM 250. — IR: Perkin-Elmer 983. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid Elementaranalysator.

*Pentacarbonyl[4-tert-butylamino-5,5-diethyl- $\Delta^3$ -oxazolin-2-yliden]wolfram (1a)*: 0.69 g (1.44 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ <sup>[20]</sup> in 10 ml Diethylketon werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C zuerst mit der stöchiometrischen Menge an etherischem  $\text{HBF}_4$  und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 0.15 ml (1.44 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 5 ml Diethylketon versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen, rührt noch einige Stunden und engt dann in Hochvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (Abmessungen 2 × 20 cm) chromatographiert, wobei anfänglich mit Petrolether/Diethylether (1:1) und schließlich mit reinem Diethylether eluiert wird. Mit letzterem erhält man eine gelbe Fraktion ( $R_f = 0.75$ ), von der man das Solvens entfernt. Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  ergibt 0.57 g (76%) **1a** als gelbes Pulver mit Schmp.  $125^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3385\text{ cm}^{-1}$  s (NH), 2063 s, 1966 vs, 1884 vs (CO), 1604 s, 1505 s ( $\text{O}=\text{C}=\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.60$  (t, 6H, 2  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 1.50 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.98 (q, 4H, 2  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 9.46 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.5$  (2  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 27.7 ( $\text{CMe}_3$ ), 28.6 (2  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 55.5 ( $\text{CMe}_3$ ), 95.5 ( $\text{CET}_2$ ), 181.3 (CN), 198.4 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 204.6 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 250.4 (Carben-C). — MS (80 eV),  $m/z$  (%): 520 (33) [ $\text{M}^+$ ], 492 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 436 (27) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 380 (34) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ]. —  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$  (520.2): ber. C 36.92, H 3.85, N 5.38; gef. C 36.89, H 3.96, N 5.32.

*Pentacarbonyl[4-(cyclohexylamino)-5,5-dimethyl- $\Gamma^2$ -oxazolin-2-yliden]wolfram (1b)*: **1b** wird analog **1a** dargestellt; Ausb. 0.51 g (68%) gelbes Pulver mit Schmp.  $135^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3351\text{ cm}^{-1}$  s (NH), 2067 s, 1913 vs, 1855 vs (CO), 1624 s, 1511 m ( $\text{O}=\text{C}=\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.12\text{--}1.96$  (m, 10H, Cy), 1.50 (s, 6H, Me), 3.88 (m, 1H, Cy), 9.90 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 24.0$  (Me), 24.7, 31.2, 31.5, 53.7 (Cy), 86.8 ( $\text{CMe}_2$ ), 183.7 (CN), 198.4 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 204.2 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 250.1 (Carben-C). — MS (80 eV),  $m/z$  (%): 519 (19) [ $\text{M}^+$ ]. —  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$  (518.2): ber. C 37.07, H 3.47, N 5.40; gef. C 37.00, H 3.48, N 5.36.

*Bis[(4-tert-butylamino)-5,5-dimethyl- $\Delta^3$ -oxazolin-2-yliden]carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat (2)*: Zu einer Suspension von 0.50 g (2.08 mmol)  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Cp}(\text{CO})]$ <sup>[21]</sup> in 20 ml Aceton werden bei 0°C zuerst 0.46 ml (4.17 mmol) 54proz. etherische Tetrafluoroborsäure und anschließend 0.47 ml (4.17 mmol) *tert*-Butylisocyanid getropft. Die resultierende klare Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, ca. 5 h gerührt und im Hoch-

vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung [ $\text{SiO}_2$ , Eluent: Dichlormethan/Methanol (20:1), Säulenabmessungen 2 × 20 cm,  $R_f = 0.68$ ] und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 0.83 g (70%) gelbes **2** mit Schmp.  $55^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3307\text{ cm}^{-1}$  m, 3227 w (NH), 1974 s (CO), 1616 s, 1528 m ( $\text{O}=\text{C}=\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.36$  (s, 12H, Me), 1.48 (s, 18H, *t*Bu), 4.98 (s, 5H, Cp), 9.16 (s, 2H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 23.8$  ( $\text{CMe}_2$ ), 27.7 ( $\text{CMe}_3$ ), 54.9 ( $\text{CMe}_3$ ), 87.0 (Cp), 88.8 ( $\text{CMe}_2$ ), 179.6 (CN), 217.9 (CO), 265.7 (Carben-C). — MS (FAB<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 485 (100) [ $\text{M}^+$ ], 457 (81) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 289 (60) [ $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Oxazolin}$ ], 121 (43) [ $\text{M}^+ - \text{CO} - 2\text{Oxazolin}$ ]. —  $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{FeN}_4\text{O}_3$  (571.8): ber. C 50.35, H 6.50, N 9.79; gef. C 50.99, H 7.03, N 9.74.

*4-(tert-Butylimino)-5,5-dimethyloxazolidin-2-on (4)*: Eine Lösung von 0.51 g (1.43 mmol) **3**<sup>[17]</sup> in 75 ml Aceton wird mit 2.32 g (14.70 mmol)  $\text{KMnO}_4$  in 15 ml Wasser versetzt. Unter *starkem Rühren* gibt man portionsweise 0.71 g (1.75 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  zu, worauf es zu einer Erwärmung und leichten Gasentwicklung kommt. Man läßt ca. 7 d rühren, dann absetzen und nimmt die überstehende entfärbte Lösung mit einer Pipette ab. Den Bodenkörper extrahiert man mehrere Male mit insgesamt 200 ml MeOH, vereinigt die Lösungen und bringt i. Vak. zur Trockne. Zur Entfernung der anorganischen Salze wird mehrmals mit Methanol aufgenommen und wieder vorsichtig eingengt. Das erste Kristallisat wird jeweils verworfen, die folgenden ergeben 0.16 g (61%) weißes **4**, Schmp.  $265^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3255\text{ cm}^{-1}$  vs (NH), 1727 vs (C=O), 1683 w, 1593 vs (C=N), 1142 s (C—O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.36$  (s, 9H, *t*Bu), 1.44 (s, 6H, Me), 8.44 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 24.2$  ( $\text{CMe}_3$ ), 27.8 ( $\text{CMe}_2$ ), 53.2 ( $\text{CMe}_3$ ), 81.7 ( $\text{CMe}_2$ ), 165.5 (C=O), 183.0 (C=N). — MS (80 eV),  $m/z$  (%): 184 (46) [ $\text{M}^+$ ], 169 (45) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 129 (100) [ $\text{M}^+ - \text{tBu}$ ]. —  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (184.2): ber. C 58.67, H 8.76, N 15.21; gef. C 58.43, H 8.77, N 14.73.

*Kristallstrukturanalyse von 1a*: Einkristalle wurden aus Dichlormethan/Petrolether bei  $-25^\circ\text{C}$  in gelben Tafeln erhalten.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$ , Kristallgröße 1.8 × 1.0 × 0.5 mm, Molmasse =  $520.2\text{ g mol}^{-1}$ ,  $a = 15.770(5)$ ,  $b = 17.786(8)$ ,  $c = 7.159(3)$  Å,  $\beta = 97.70(3)^\circ$ ,  $V = 1989.97\text{ Å}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 2.073\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 73.80\text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $\lambda = 0.71069\text{ Å}$ , Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator,  $T = 20^\circ\text{C}$ , Gesamtzahl unabhängiger Reflexe: 3831, beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]: 3206, 294 verfeinerte Parameter,  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.032$  [ $w = 1/\sigma^2(F)$ ], H-Atome isotrop verfeinert. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Verwendete Programme: X-ray 76, Multan-77, DIFABS, ORTEP.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57388, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

\* Herrn Professor Dr. Dr. mult. *Hans Bock* zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] 8. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, F. Schoder, G. Beck, S. Schrölkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[2] [2a] Vgl. z. B.: A. J. Hubert, E. Puentes in *Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry* (Ed.: W. Keim), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1983**, p. 219. — [2b] B. R. James in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 8th ed. (Ed.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, p. 353. — [2c] C. A. Tolman, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 199–201. — [2d] J. P. Collman, L. S. Hedges, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, p. 568.

- [3] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280.
- [4] [4a] W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 75–76. — [4b] W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 29–37. — [4c] W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 461–469.
- [5] [5a] E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W. P. Fehlhammer, A. Robert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 863–868. — [5b] W. P. Fehlhammer, E. Bär, B. Boyadjiev, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1986**, *41*, 1023–1027.
- [6] E. Bär, F. Beck, W. P. Fehlhammer, *Chemiker-Ztg.* **1987**, *111*, 331–334.
- [7] [7a] E. Bär, W. P. Fehlhammer, W. Weigand, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 101–106. — [7b] E. Bär, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 197–207.
- [8] [8a] M. Schaal, W. Beck, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 584–585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 527. — [8b] M. Schaal, W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2186 bis 2197. — [8c] W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 439–448.
- [9] W. Beck, W. Weigand, U. Nagel, M. Schaal, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 377–378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 377.
- [10] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, J. Fuchs, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 604–606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 590–592.
- [11] [11a] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691–2698. — [11b] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2235–2254.
- [12] Die zweifelsfreie Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffatome (vgl. Exp. Teil) wurde durch eine Dreikomponenten-Cycloaddition mit markiertem [Cr(CO)<sub>3</sub><sup>13</sup>CNH] sichergestellt.
- [13] T. Saegusa, Y. Ito in *Isonitrile Chemistry* (Ed.: I. Ugi), Academic Press, New York, **1971**, p. 65.
- [14] J. A. McCleverty, M. M. M. da Mota, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2571–2574.
- [15] [15a] K. Bartel, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 588–589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 599–600. — [15b] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2235–2254.
- [16] R. R. Roberts, L. A. D. Williams, *Pestic. Sci.* **1991**, *33*, 393–398. Im Handel befindliche Fungizide und Herbizide auf Oxazolidindion-Basis sind beispielsweise in den Patenten *Chem. Abstr.* **1969**, *71*, P 101 838 a; *Chem. Abstr.* **1964**, *61*, P 9975 c beschrieben.
- [17] Die Synthese von **3** erfolgt völlig analog der von **1a** (Exp. Teil).
- [18] Die Frage, welches Tautomer entstanden ist, läßt sich gegenwärtig noch nicht endgültig beantworten, obwohl wir im Unterschied zu Lit.<sup>[19]</sup> aufgrund von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleichsdaten die 4-Iminooxazolidin-2-on-Form bevorzugen.
- [19] G. L'abbé, A. Verbrüggen, S. Toppet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1981**, *90*, 99–100.
- [20] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl. (Ed. G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, p. 1998.
- [21] C. E. Coffey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 179–185.

[200/93]