

## Notiz / Note

Cycloadditionen Organometallfragment-substituierter Alkene, I

**[3 + 2]-Cycloaddition von  $\eta^1$ -Allyl-Eisenkomplexen mit Nitriloxiden: Ferriomethyl-substituierte Isoxazoline<sup>☆[1]</sup>**Wolfgang Malisch<sup>a</sup>, Jürgen Zöller<sup>a</sup>, Marietta Schwarz<sup>b</sup>, Volker Jäger<sup>b[+]</sup> und Atta M. Arif<sup>c</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg, GermanyInstitut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>b</sup>,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg, GermanyDepartment of Chemistry, University of Utah<sup>c</sup>,  
Salt Lake City, Utah 84112, U.S.A.

Eingegangen am 23. November 1993

**Key Words:**  $\eta^1$ -Allyl iron complexes / 1,3-Dipolar cycloaddition / Nitrile oxides / Isoxazolines / Diastereoselective synthesis**Cycloadditions of Organometal Fragment-Substituted Alkenes, I. – [3 + 2] Cycloaddition of  $\eta^1$ -Allyl Iron Complexes with Nitrile Oxides: Ferriomethyl-Substituted Isoxazolines<sup>☆[1]</sup>**

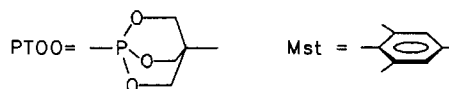
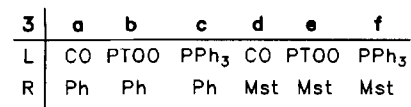
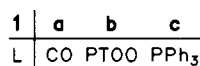
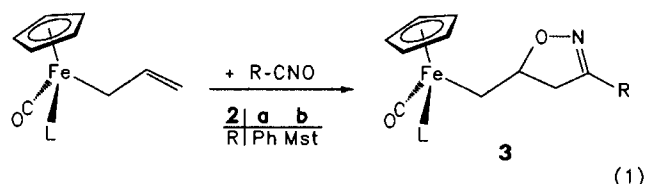
The isoxazolines  $C_5H_5(OC)(L)Fe-CH_2-\overline{CH}-CH_2-C(R)=\overline{N}-\overline{O}$  (**3a–f**) [R = Ph, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; L = CO, P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>], substituted with a ferriomethyl group in 5-position, are obtained by 1,3-dipolar cycloaddition of the  $\eta^1$ -allyliron complexes  $C_5H_5(OC)(L)Fe-CH_2-CH=CH_2$  [L = CO (**1a**),

P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub> (**1b**), PPh<sub>3</sub> (**1c**)] with the nitrile oxides RCNO [R = Ph (**2a**), Mst (**2b**)]. The chiral complexes **1b**, **c** produce the diastereomeric isoxazolines **3b**, **c**, **e**, **f** with diastereomer ratios of 59:41 to 93:7. The structure of **3d** is established by crystal structure analysis.

Die Reaktion von  $\eta^1$ -Allyleisen-Komplexen des Typs Cp(CO)(L)FeCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> [L = CO, P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>] mit elektronenarmen Olefinen oder Heterocumulenen eröffnet der organischen Synthese alternative Zugänge zu Carbo- und Heterocyclen<sup>[2]</sup>. In der Regel sind diese das Produkt einer [3 + 2]-Cycloaddition, bei der es unter 1,2-Verschiebung der Metallgruppierung zur Integration der gesamten Allyl-Einheit in ein Fünfringsystem kommt. Als entscheidende Zwischenstufe fungiert hierbei ein kationischer Alken-Metallkomplex<sup>[3]</sup>.

Im Zusammenhang mit Studien zur Reaktivität von  $\eta^1$ -Allyl-Eisenkomplexen gegenüber 1,3-Dipolen, die als Edukte für die Herstellung fünfgliedriger Heterocyclen in der organischen Synthese breite Anwendung finden<sup>[4]</sup>, haben wir jetzt die Vertreter **1a–c** mit Benzonitriloxid (**2a**) (erzeugt in situ aus Benzhydroxamoylchlorid durch HCl-Abspaltung mittels Triethylamin) und Mesitronitriloxid (**2b**) umgesetzt. Bei Verwendung von Diethylether als Reaktionsmedium resultieren nach 4–46 Stunden die 5-Ferriomethyl-substituierten Isoxazoline **3a–f** mit 61–95% Ausbeute als ocker- bis orangefarbene, mäßig luftempfindliche, in aromatischen Solvenzien gut lösliche Kristallpulver.

Zur Sicherung der Konstitution der Isoxazoline **3** und der Ermittlung der Konformation im Kristall wurde die Struktur von **3d** im festen Zustand untersucht (Abb. 1). Sie ist durch folgende Merkmale charakterisiert: 1. Das Metallzentrum ist pseudo-oktaedrisch von den Liganden umgeben; die Eisen-Kohlenstoff-Bindung



Fe–C8 ist mit 2.074(2) Å geringfügig kürzer als in bekannten Eisen-Komplexen mit einer Fe–C- $\sigma$ -Bindung<sup>[5]</sup>. 2. Die Isoxazolin-Einheit nimmt eine *gauche*-Anordnung bezüglich des Eisen-Fragments (*syn* zu O3) ein. 3. Der Heterocyclen zeigt bezüglich der Atomfolge C10–C11–N–O3 Coplanarität; der Mesityl-Ligand steht hierzu fast orthogonal.

Im Gegensatz zu den bislang bekannt gewordenen, unter Eisen-fragment-Verschiebung ablaufenden Cycloadditionen mit elektro-

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart.

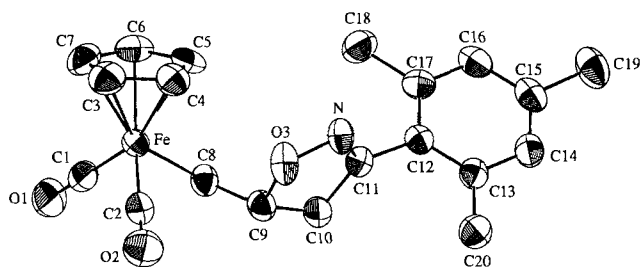


Abb. 1. ORTEP-Plot der Struktur von **3d**. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 40proz. Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe–C8 2.074(2), C8–C9 1.507(3), N–O3 1.409(3), N–C11 1.274(3), C10–C11 1.507(3), C9–C10 1.544(3), O3–C9 1.473(3); N–O3–C9 110.2(2), O3–N–C11 109.5(2), C8–C9–O3 112.2(2), C8–C9–C10 113.3(2), O3–C9–C10 103.4(2), C9–C10–C11 101.0(1), N–C11–C10 114.5(2), Fe–C8–C9 117.4(2); Fe–C8–C9–C10 –161.77 (0.31), Fe–C8–C9–O3 –45.09 (0.45), C8–C9–C10–C11 110.58 (0.42), N–O3–C9–C8 –110.46 (0.38), C9–O3–N–C11 –7.70 (0.47), C9–C10–C11–N 7.80 (0.53), O3–N–C11–C10 –0.51 (0.53), N–O3–C9–C10 12.04 (0.45), O3–N–C11–C12 –179.02 (0.36), C9–C10–C11–C12 –171.71 (0.42), N–C11–C12–C17 –79.44 (0.55), C10–C11–C12–C17 100.03 (0.52)

nenarmen Doppelbindungssystemen<sup>[2,3]</sup> entsteht nach Gl. (1) ausschließlich das Produkt einer „normalen“ 1,3-Dipol-Cycloaddition an die CC-Doppelbindung. Die hohe Regioselektivität – es werden ausschließlich 3,5-substituierte Isoxazoline isoliert – ist im Einklang mit einer dominierenden LUMO-Dipol/HOMO-Dipolarophil-Wechselwirkung<sup>[6]</sup>. Sterische Effekte bei 1-Alkenen sind in gleicher Richtung wirksam.

Die im Fall der Phosphit- und besonders der Phosphan-substituierten Eisenkomplexe **1b, c** gegenüber **1a** registrierte deutlich gesteigerte Reaktivität (Reaktionszeit für die Umsetzung mit Mesitronitroxid: **1a** 46 h, **1b** 20 h, **1c** 7 h) ist im Einklang mit dem in der Ligandenreihe CO/P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>/PPH<sub>3</sub> zunehmenden  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis, das die Elektronendichte am Metallzentrum und offenbar auch weiter in der C=C-Bindung erhöht. Die quantitative Erfassung dieses Effekts wird an anderer Stelle beschrieben<sup>[7]</sup>.

Die von den chiralen Allyl-Komplexen **1b, c** abgeleiteten Cycloaddukte **3b, c, e, f** fallen als Folge der Bildung eines neuen Stereozentrums in 5-Position des Isoxazolin-Ringes als Diastereomeregemische an, deren <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmtes Verhältnis (in %) und daraus errechnete Freie Enthalpie-Differenz  $\Delta\Delta G_{296}^{\ddagger}$  für den Übergangszustand (in kcal/mol) 59:41/–0.21 (**3b**), 66:34/–0.39 (**3c**), 73:27/–0.58 (**3e**) und 93:7/–1.51 (**3f**) betragen. Dies belegt einen deutlichen Anstieg der Diastereoselektivität der Cycloaddition beim Übergang von Phosphit- zu Phosphan-substituierten Allylkomplexen sowie bei wachsendem Raumbedarf des Nitroxid-Substituenten. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der jeweiligen Diastereomeren von **3b, c, e, f** zeigen deutliche und konsistente Unterschiede, so daß dem Hauptisomeren jeweils die gleiche relative Konfiguration zukommen sollte. Ihre Festlegung anhand der spektroskopischen Daten war bisher noch nicht möglich.

Versuche zur Gewinnung Metall-freier Isoxazoline durch oxidative Demetallierung der Cycloaddukte **3a–f** werden zur Zeit ebenso durchgeführt wie theoretische Studien zur Klärung und Interpretation des stereochemischen Ablaufs der Cycloaddition.

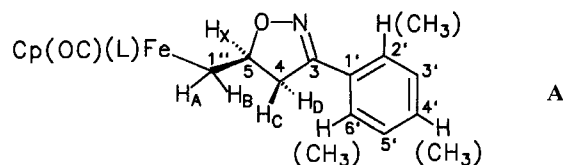
Unser Dank gilt der Volkswagen-Stiftung (Schwerpunktprogramm Metallorganische Reaktionen für die Organische Synthese) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Kooperation. Frau U. Neumann, Herrn C. P. Kneis und

Frau R. Schedl danken wir für die Durchführung analytischer Untersuchungen, Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzwow und Frau M. L. Schäfer für die Aufnahme der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt, Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200 und AMX 400 (angegebenes Lösungsmittel als interner Standard). – <sup>31</sup>P{H}-NMR: Jeol FX 90 Q und Bruker WH 90 (85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.). – IR: Bruker IFS 25 oder Perkin-Elmer 283. – Schmelzpunkte: Differentialthermoanalytator (DuPont 9000). – Ausgangsmaterialien: H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>(OC)(L)FeCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> [L = CO<sup>[8]</sup>, H<sub>3</sub>C–C(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>P<sup>[9]</sup>, Ph<sub>3</sub>P<sup>[10]</sup>]; Benzhydroxamoylchlorid<sup>[11]</sup> und Mesitronitroxid<sup>[12]</sup> wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

Für die NMR-Zuordnung verwendete Atomnummerierung siehe Formel A.



1. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(4,5-dihydro-3-phenylisoxazol-5-yl)methyl]eisen(II) (**3a**): Eine Lösung von 1.11 g (5.09 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>FeCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**1a**) und 737 mg (7.28 mmol) Triethylamin in 10 ml Diethylether wird unter Rühren im Verlaufe von 4 h mit einer Lösung von 1.09 g (7.01 mmol) Benzhydroxamoylchlorid in 10 ml Diethylether versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemp. gerührt, ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid abgetrennt und der Rückstand viermal mit je 2 ml Diethylether extrahiert. Nach Vereinigen von Filtrat und Waschlösungen werden flüchtige Verbindungen i. Vak. entfernt, und der harzige Rückstand wird 24 h mit 30 ml Pentan gerührt. Dabei kristallisierendes **3a** wird abfiltriert, mit 8 ml Pentan gewaschen und i. Ölpumpenvak. 5 h getrocknet. Ausb. 1.35 g (78%), analysenreines gelbes Kristallpulver, Schmp. 53°C (Zers.). – IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu}$  = 2005 cm<sup>-1</sup> (s, CO), 1955 (vs, CO). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): ABX-System ( $\delta_A$  = 1.36,  $\delta_B$  = 1.80,  $\delta_X$  = 4.69;  $J_{AB}$  = 10.1,  $J_{AX}$  = 7.3,  $J_{BX}$  = 6.9 Hz; 3H, 1''-H<sub>A</sub>, 1''-H<sub>B</sub>, 5-H<sub>X</sub>); CDX-Signal ( $\delta_C$  = 2.73,  $\delta_D$  = 3.08,  $\delta_X$  = 4.69;  $J_{CD}$  = 16.3,  $J_{CX}$  = 9.3,  $J_{DX}$  = 9.8 Hz; 2H, 4-H<sub>C</sub>, 4-H<sub>D</sub>),  $\delta$  = 4.23 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.15–7.21 (m, 3H, 2',6',4'-H), 7.23–7.77 (m, 2H, 3',5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 6.06 (t, C-1''), 43.10 (t, C-4), 85.41 (d, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 89.25 (d, C-5), 126.73 (d, C-3',5'), 128.80 (d, C-2',6'), 129.43 (d, C-4'), 131.59 (s, C-1'), 156.11 (s, C-3), 217.55 (s, CO), 217.68 (s, CO). – C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>FeNO<sub>3</sub> (337.2): ber. C 60.56, H 4.48, N 4.15; gef. C 60.58, H 4.44, N 4.37.

2. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-[(4,5-dihydro-3-phenylisoxazol-5-yl)methyl](-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-phospha-bicyclo[2.2.2]octan)eisen(II) (**3b**): Analog **3a** aus 920 mg (2.72 mmol) H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>(OC)[H<sub>3</sub>CC(H<sub>2</sub>CO)<sub>3</sub>P]FeCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**1b**), 293 mg (2.90 mmol) Triethylamin und 450 mg (2.89 mmol) Benzhydroxamoylchlorid (**2a** · HCl) in 40 ml Diethylether nach 30 min. Rühren. Der harzige Rückstand wird in 1 ml Diethylether aufgenommen und säulenchromatographisch aufgearbeitet [Säule 2 × 20 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aktivitätsstufe III, Petrolether (40–60)/Diethylether 10:1]. Das Eluat der gelben Zone wird i. Vak. bis zur Trockene eingedampft, wobei **3b** verbleibt. Ausb. 0.93 g (75%), hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 137°C (Zers.). Diastereomerenverhältnis: 59:41 (Ermittelt durch Integration des 5-H<sub>X</sub>-Signals). – IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu}$  = 1934.9 cm<sup>-1</sup> (s, CO). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

Haupt-Diastereomer:  $\delta = -0.26$  (s, H<sub>3</sub>CC), 1.67 („dt“, A von ABX,  $J_{AB} = J_{AX} = 10.0$ ,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 2.3$  Hz, 1"-H<sub>A</sub>), 1.88 („t“, B von ABX,  $J_{AB} = ^3J_{\text{PFeCH}} = 10.0$ ,  $J_{BX} = 4.4$  Hz, 1"-H<sub>B</sub>), 2.96 („dd“, C von CDX,  $J_{CD} = 16.3$ ,  $J_{CX} = 9.2$  Hz, 4-H<sub>C</sub>), 3.44 („dd“, D von CDX,  $J_{CD} = 16.3$ ,  $J_{DX} = 9.9$  Hz, 4-H<sub>D</sub>), 3.58 (d,  $^3J_{\text{POCH}} = 4.5$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.43 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.14 („dq“, X von ABCDX,  $J_{AX} = 10.0$ ,  $J_{BX} = 4.4$ ,  $J_{CX} = 9.2$ ,  $J_{DX} = 9.9$  Hz, 5-H<sub>X</sub>), 6.95–7.13 (m, 2',4',6'-H), 7.77–7.81 (m, 3',5'-H). – Neben-Diastereomer:  $\delta = 1.28$  („q“, A von ABX,  $J_{AB} = J_{AX} = ^3J_{\text{PFeCH}} = 10.3$  Hz, 1"-H<sub>A</sub>), 2.10 („dt“, B von ABX,  $J_{AB} = 10.3$ ,  $J_{BX} = ^3J_{\text{PFeCH}} = 4.7$  Hz, 1"-H<sub>B</sub>), 3.16 („dd“, C von CDX,  $J_{CD} = 16.4$ ,  $J_{CX} = 10.3$  Hz, 4-H<sub>C</sub>), 3.30 („dd“, D von CDX,  $J_{CD} = 16.4$ ,  $J_{DX} = 9.6$  Hz, 4-H<sub>D</sub>), 4.89 („dq“, X von ABCDX,  $J_{AX} = J_{CX} = 10.3$ ,  $J_{DX} = 9.6$ ,  $J_{BX} = 4.7$  Hz, 5-H<sub>X</sub>), 4.45 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.95–7.13 (m, 2',4',6'-H), 7.77–7.81 (m, 3',5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer:  $\delta = 3.46$  (dt,  $^2J_{\text{PFeC}} = 32.1$  Hz, C-1"), 14.54 (q, H<sub>3</sub>CC), 32.02 (d,  $^3J_{\text{POCC}} = 32.6$  Hz, H<sub>3</sub>CC), 42.72 (t, C-4), 75.40 (dt,  $^2J_{\text{POC}} = 7.6$  Hz, POCH<sub>2</sub>), 83.41 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 90.77 (d, C-5), 126.70 (d, C-3',5'), 128.74 (d, C-2',6'), 129.06 (d, C-4'), 132.26 (s, C-1'), 155.85 (s, C-3), 220.31 (d,  $^2J_{\text{PFeC}} = 48.7$  Hz, CO). – Neben-Diastereomer:  $\delta = 4.31$  (dt,  $^2J_{\text{PFeC}} = 32.0$  Hz, C-1"), 42.72 (t, C-4), 83.21 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 92.08 (d, C-5), 156.13 (s, C-3), CO nicht lokalisierbar. – <sup>31</sup>P-NMR (36.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer  $\delta = 169.8$ ; Neben-Diastereomer  $\delta = 169.5$ . – C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>FeNO<sub>5</sub>P (457.25): ber. C 55.16, H 5.29, N 3.06; gef. C 55.15, H 5.28, N 3.10.

3. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(4,5-dihydro-3-phenylisoxazol-5-yl)methyl](triphenylphosphan)eisen(II) (**3c**): Analog **3a** aus 440 mg (1.00 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(OC)(Ph<sub>3</sub>P)FeCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**1c**), 182 mg (1.80 mmol) Triethylamin und 205 mg (1.30 mmol) Benzhydroxamoylchlorid (**2a** · HCl) in 20 ml Diethylether nach 1stdg. Rühren und säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule 2 × 20 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivitätsstufe III, Petrolether (40–60)/Diethylether 100:1 bis 10:1). Ausb. 505 mg (87%), ockerfarbenes Kristallpulver, Schmp. 65°C (Zers.). Diastereomerenverhältnis 66:34 (ermittelt durch Integration des 5-H<sub>X</sub>-Signals). – IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu} = 1908.1$  cm<sup>-1</sup> (s, CO). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D]Chloroform): Haupt-Diastereomer  $\delta = 0.42$  („ddd“, A von ABX,  $J_{AB} = 9.5$ ,  $J_{AX} = 10.6$ ,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 12.1$  Hz, 1"-H<sub>A</sub>), 2.06 („ddd“, B von ABX,  $J_{AB} = 9.5$ ,  $J_{BX} = 2.8$ ,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 2.3$  Hz, 1"-H<sub>B</sub>), 2.54 („dd“, C von CDX,  $J_{CD} = 16.5$ ,  $J_{CX} = 10.2$  Hz, 4-H<sub>C</sub>), 3.32 („dd“, D von CDX,  $J_{CD} = 16.5$ ,  $J_{DX} = 9.4$  Hz, 4-H<sub>D</sub>), 4.26 (d,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 0.9$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.75 („dq“, X von ABCDX,  $J_{AX} = 10.6$ ,  $J_{BX} = 2.8$ ,  $J_{CX} = 10.2$ ,  $J_{DX} = 9.4$  Hz, 5-H<sub>X</sub>), 7.19–7.62 (m, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>P). – Neben-Diastereomer:  $\delta = 0.97$  („ddd“, A von ABX,  $J_{AB} = 10.0$ ,  $J_{AX} = 5.3$ ,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 13.6$  Hz, 1"-H<sub>A</sub>), 1.57 („dd“, B von ABX,  $J_{AB} = 10.0$ ,  $J_{BX} = 10.5$  Hz, 1"-H<sub>B</sub>), 2.77 („dd“, C von CDX,  $J_{CD} = 16.3$ ,  $J_{CX} = 9.8$  Hz, 4-H<sub>C</sub>), 3.25 (dd, D von CDX,  $J_{CD} = 16.3$ ,  $J_{DX} = 9.5$  Hz, 4-H), 4.29 (d,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 0.9$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.40 („dq“, X von ABCDX,  $J_{AX} = 5.3$ ,  $J_{BX} = 10.5$ ,  $J_{CX} = 9.8$ ,  $J_{DX} = 9.5$  Hz, 5-H<sub>X</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer:  $\delta = 7.78$  (dt,  $^2J_{\text{PFeC}} = 18.3$  Hz, C-1"), 42.15 (t, C-4), 84.90 (d, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 92.40 (d, C-5), 126.31–137.37 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P) 155.97 (s, C-3), 223.83 (d,  $^2J_{\text{PFeC}} = 31.5$  Hz, CO). – Neben-Diastereomer:  $\delta = 4.05$  (dt,  $^2J_{\text{PFeC}} = 19.8$  Hz, C-1"), 42.29 (t, C-4), 84.45 (d, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 91.10 (d, C-5), 155.75 (s, C-3), 223.83 (d,  $^2J_{\text{PFeC}} = 31.7$  Hz, CO). – <sup>31</sup>P-NMR (36.3 MHz, [D]Chloroform): Haupt-Diastereomer  $\delta = 82.79$ , Neben-Diastereomer  $\delta = 82.31$ . – C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>FeNO<sub>2</sub>P (583.45): ber. C 71.93, H 5.17, N 2.40; gef. C 72.35, H 5.05, N 2.66.

4. Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(4,5-dihydro-3-mesitylisoxazol-5-yl)methyl]eisen(II) (**3d**): Zu einer Lösung von 948 mg (4.35 mmol) **1a** in 10 ml Benzol werden bei Raumtemp. 800 mg (4.96 mmol) Mesitonitriloxid (**2b**) gegeben. Anschließend wird 46 h unter Lichtausschluss gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das

zunächst harzartig anfallende Cycloaddukt **3d** durch 24stdg. Rühren mit 20 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. **3d** wird abfiltriert, mit 10 ml Pentan gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.43 g (87%), ockerfarbenes Kristallpulver, Schmp. 67°C (Zers.). – IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu} = 2006$  cm<sup>-1</sup> (s, CO), 1951 (vs, CO). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): ABX-System ( $\delta_A = 1.41$ ,  $\delta_B = 1.89$ ,  $\delta_X = 4.74$ ;  $J_{AB} = 9.9$ ,  $J_{AX} = 6.9$ ,  $J_{BX} = 7.1$  Hz, 3H, 1"-H<sub>A</sub>, 1"-H<sub>B</sub>, 5-H<sub>X</sub>), CDX-Signal ( $\delta_C = 2.68$ ,  $\delta_D = 3.03$ ,  $\delta_X = 4.74$ ;  $J_{CD} = 17.0$ ,  $J_{CX} = 8.5$ ,  $J_{DX} = 9.6$  Hz, 2H, 4-H<sub>C</sub>, 4-H<sub>D</sub>),  $\delta = 2.11$  (s, 3H, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6H, 2',6'-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 4.20$  (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.71 (s, 2H, 3',5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 6.31$  (t, C-1"), 19.92 (q, H<sub>3</sub>C-2',6'), 21.03 (q, H<sub>3</sub>C-4'), 47.47 (t, C-4), 85.47 (d, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 88.23 (d, C-5), 128.35 (s, C-1'), 128.74 (d, C-3',5'), 136.71 (s, C-2',6'), 138.12 (s, C-4'), 156.74 (s, C-3), 217.58 (s, CO), 217.76 (s, CO). – C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>FeNO<sub>3</sub> (379.2): ber. C 63.34, H 5.58, N 3.69; gef. C 63.25, H 5.71, N 4.01.

5. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(4,5-dihydro-3-mesitylisoxazol-5-yl)methyl](4-methyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan)eisen(II) (**3e**): Analog **3d** aus 206 mg (0.61 mmol) **1b** und 145 mg (0.90 mmol) Mesitonitriloxid (**2b**). Es wird 20 h gerührt und der Rückstand 48 h mit 10 ml Pentan behandelt. Ausb. 290 mg (95%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 88°C (Zers.). Diastereomerenverhältnis 59:41 (ermittelt durch Integration des 5-H<sub>X</sub>-Signals). – IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu} = 1934.7$  cm<sup>-1</sup> (s, CO). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer:  $\delta = -0.26$  (s, H<sub>3</sub>CC), 1.80 („dt“, A von ABX,  $J_{AB} = J_{AX} = 10.0$ ,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 2.3$  Hz, 1"-H<sub>A</sub>), 2.00 („dt“, B von ABX,  $J_{AB} = ^3J_{\text{PFeCH}} = 10.0$ ,  $J_{BX} = 4.4$  Hz, 1"-H<sub>B</sub>), 2.11 (s, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 2',6'-CH<sub>3</sub>), 2.94 („dd“, C von CDX,  $J_{CD} = 17.0$ ,  $J_{CX} = 8.5$  Hz, 4-H<sub>C</sub>), 3.44 („dd“, D von CDX,  $J_{CD} = 17.0$ ,  $J_{DX} = 9.8$  Hz, 4-H<sub>D</sub>), 3.46 (d,  $^3J_{\text{POCH}} = 4.7$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.41 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.64 („dq“, X von ABCDX,  $J_{AX} = J_{CX} = J_{DX} = 10.0$ ,  $J_{BX} = 4.4$  Hz, 5-H<sub>X</sub>), 6.95–7.13 (m, 2',4',6'-H), 7.77–7.81 (m, 3',5'-H). – Neben-Diastereomer:  $\delta = -0.20$  (s, H<sub>3</sub>CC), 1.41 („q“, A von ABX,  $J_{AB} = J_{AX} = ^3J_{\text{PFeCH}} = 10.3$  Hz, 1"-H<sub>A</sub>), 2.11 (s, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.21 („dt“, B von ABX,  $J_{AB} = 10.3$ ,  $J_{BX} = ^3J_{\text{PFeCH}} = 4.7$  Hz, 1"-H<sub>B</sub>), 2.33 (s, 2',6'-CH<sub>3</sub>), 3.17 („dd“, C von CDX,  $J_{CD} = 17.0$ ,  $J_{CX} = 9.4$  Hz, 1"-H<sub>C</sub>), 3.22 („dd“, D von CDX,  $J_{CD} = 17.0$ ,  $J_{DX} = 9.5$  Hz, 1"-H<sub>D</sub>), 5.02 („dq“, X von ABCDX,  $J_{AX} = 10.3$ ,  $J_{BX} = 4.7$ ,  $J_{CX} = 9.4$ ,  $J_{DX} = 9.5$  Hz, 5-H<sub>X</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer:  $\delta = 3.76$  (dt,  $^2J_{\text{PFeC}} = 32.5$  Hz, C-1"), 14.48 (q, H<sub>3</sub>CC), 20.02 (q, 2',6'-CH<sub>3</sub>), 21.03 (q, 4'-CH<sub>3</sub>), 31.94 (d,  $^3J_{\text{POCC}} = 32.8$  Hz, H<sub>3</sub>CC), 47.33 (t, C-4), 75.32 (dt,  $^2J_{\text{POC}} = 7.7$  Hz, POCH<sub>2</sub>), 83.36 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 89.44 (d, C-5), 128.30 (d, C-1'), 128.68 (d, C-3'), 136.92 (d, C-2'), 137.77 (d, C-4'), 156.26 (s, C-3), 220.31 (d,  $^2J_{\text{PFeC}} = 49.3$  Hz, CO). – Neben-Diastereomer:  $\delta = 4.57$  (dt,  $^2J_{\text{PFeC}} = 31.5$  Hz, C-1"), 46.90 (t, C-4), 83.17 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 90.73 (d, C-5), 156.64 (s, C-3), CO nicht lokalisierbar. – <sup>31</sup>P-NMR (36.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer  $\delta = 169.35$ ; Neben-Diastereomer  $\delta = 169.11$ . – C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>FeNO<sub>5</sub>P (499.3): ber. C 57.73, H 6.05, N 2.81; gef. C 57.71, H 6.10, N 2.72.

6. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(4,5-dihydro-3-mesityl-isoxazol-5-yl)methyl](triphenylphosphan)eisen(II) (**3f**): Analog **3d** aus 135 mg (0.30 mmol) **1c** und 65 mg (0.40 mmol) Mesitonitriloxid (**2b**). Es wird 7 h gerührt und der Rückstand 14 h mit 10 ml Petrolether (40–60) behandelt. Ausb. 111 mg (61%), ockerbraunes Kristallpulver, Schmp. 56°C (Zers.). – Diastereomerenverhältnis 93:7 (ermittelt durch Integration des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signals). – IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu} = 1902$  cm<sup>-1</sup> (s, CO). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer:  $\delta = 0.92$  („dt“, A von ABX,  $J_{AB} = J_{AX} = 10.2$ ,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 12.5$  Hz, 1"-H<sub>A</sub>), 2.13 (s, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 2',6'-CH<sub>3</sub>), 2.47 („ddd“, B von ABX,  $J_{AB} = 10.2$ ,  $J_{BX} = 2.5$ ,  $^3J_{\text{PFeCH}} = 3.5$  Hz, 1"-H<sub>B</sub>), 2.83 („dd“, C von CDX,  $J_{CD} = 16.8$ ,  $J_{CX} = 9.9$  Hz, 4-H<sub>C</sub>), 3.42 („dd“, D von CDX,  $J_{CD} = 16.8$ ,  $J_{DX} = 9.7$  Hz,

4-H<sub>D</sub>), 4.09 (d,  $^3J_{\text{PFcCH}} = 0.9$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.05 („dq“, X von AB-CDX,  $J_{\text{AX}} = 10.2$ ,  $J_{\text{BX}} = 2.5$ ,  $J_{\text{CX}} = 9.9$ ,  $J_{\text{DX}} = 9.7$  Hz, 5-H<sub>X</sub>), 6.98–7.71 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P). – Neben-Diastereomer:  $\delta = 4.29$  (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): Haupt-Diastereomer:  $\delta = 8.71$  (dt,  $^2J_{\text{PFcC}} = 18.0$  Hz, C-1'), 20.09 (q, 2',6'-CH<sub>3</sub>), 21.07 (q, 4'-CH<sub>3</sub>), 46.70 (t, C-4), 84.94 (d,  $^2J_{\text{PFcC}} = 1.1$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 91.27 (d,  $^3J_{\text{PFcCC}} = 1.1$  Hz, C-5), 126.70–137.65 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P), 156.28 (s, C-3), 223.71 (d,  $^2J_{\text{PFcC}} = 31.1$  Hz, CO). – Neben-Diastereomer:  $\delta = 84.45$  (d, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.3 MHz, [D]Chloroform): Haupt-Diastereomer  $\delta = 82.76$ . – C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>FeNO<sub>2</sub>P (626.5): ber. C 72.85, H 5.95, N 2.24; gef. C 72.60, H 6.05, N 2.35.

7. Kristallstrukturanalyse von **3d**<sup>[13]</sup> (C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>FeNO<sub>3</sub>):  $M_r = 379.24$ ; gelbe Kristalle (0.28 × 0.25 × 0.22 mm); orthorhombisch; Raumgruppe  $P_{bca}$  (Nr. 61);  $a = 14.585(2)$ ,  $b = 12.841(3)$ ,  $c = 19.687(4)$  Å;  $\alpha = 90.000(0)$ ,  $\beta = 90.000(0)$ ,  $\gamma = 90.000(0)^\circ$ ;  $V = 3687.4$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.366$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 71.073$  cm<sup>-1</sup>; Syntex-P1<sub>bar</sub>-Diffraktometer, 3300 unabhängige Reflexe ( $2.5^\circ < \theta < 48^\circ$ ), davon 1825 mit  $I > 3\sigma(I)$  zur Strukturlösung (Patterson-Schweratommethode) und -verfeinerung (226 Parameter) verwendet; alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden an berechneten Positionen bei der Ermittlung des Strukturfaktors berücksichtigt;  $R = 0.040$  [ $R_w = 0.042$ ,  $w^{-1} = S^2(F) + 0.0003 F^2$ ].

☆ Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] Zugleich 21. Mitteilung über „Synthesen mit Isoxazolinen“ des einen Kooperationspartners<sup>b</sup>. – 20. Mitteilung: V. Jäger, D. Schröter, *Synthesis* **1990**, 556.

[2] M. E. Welker, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 97.

[3] M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 330, 191.

[4] C. Grundmann, P. Grünanger, *The Nitrile Oxides*, Springer-Verlag, Berlin, **1971**; V. Jäger, H. Grund, V. Buß, W. Schwab, I. Müller, R. Schohe, R. Franz, R. Ehrler, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, 92, 1039; V. Jäger, I. Müller, R. Schohe, M. Frey, R. Ehrler, B. Häfele, D. Schröter, *Lect. Heterocycl. Chem.* **1985**, 8, 79; A. P. Kozikowski, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 410; D. P. Curran

in *Advances in Cycloaddition*, Bd. I, JAI Press Inc., Greenwich, **1988**, S. 129.

[5] M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lipard, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4371; M. R. Churchill, S. W.-Y. Ni Chang, *ibid.* **1973**, 95, 5931.

[6] Diese elektronisch dirigierende Wirkung ist in Übereinstimmung mit den niedrigen LUMO-Energien der 1.3-Dipole **2a, b**. – R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717; *Pure Appl. Chem.* **1974**, 40, 569; K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7287; K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskius, *ibid.* **1973**, 95, 7301; K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 361; R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 403; K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3258; M. Christl, R. Huisgen, R. Sustmann, *ibid.* **1973**, 106, 3275.

[7] Für die Dipolarophile **1a–c** ist durch den +I-Effekt des Metallfragments eine signifikante Erhöhung der HOMO-Energie anzunehmen: J. Zöllner, W. Malisch, M. Schwarz, V. Jäger, Publikation in Vorbereitung. Vgl. Effekte von Allyl-O-Systemen: V. Jäger, R. Schohe, E. F. Paulus, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5501; V. Jäger, R. Schohe, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 2199; K. N. Houk, S. R. Moses, Y.-D. Wu, N. G. Rondan, V. Jäger, R. Schohe, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3880.

[8] M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.* **1963**, 189.

[9] M. Rosenblum, P. S. Waterman, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 267.

[10] K. R. Aris, J. M. Brown, K. A. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2222.

[11] *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4. Aufl. (Hrsg.: E. Müller), Bd. X/3, *Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Nitriloxiden*, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, **1965**, S. 841; R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 656; R. Huisgen, W. Mack, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 583.

[12] C. Grundmann, J. Dean, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 682; C. Grundmann, J. M. Dean, *J. Org. Chem.* **1965**, 39, 2809; I. Müller, Dissertation, Universität Würzburg, **1984**.

[13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58308, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[377/93]