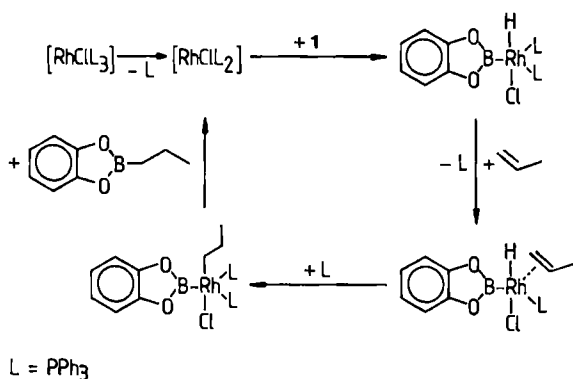


[HRuCl(CO){P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>] aus; weitere Komplexe von Platin, Palladium, Iridium und Cobalt zeigten keine oder nur minimale katalytische Effekte.

Die untersuchten Olefine (Tabelle 1) zeigen die gegenüber BH<sub>3</sub>·THF bekannte Abstufung der Reaktivität. Bei Ketonen mit CC-Doppelbindungen reduziert **1** in Abwesenheit von [ClRh{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}] lediglich die Keto-Gruppe. In Gegenwart des Katalysators wird aber bevorzugt die CC-Doppelbindung hydroboriert. Durch Destillation können die beiden Hydroborierungsprodukte getrennt werden. Im Gegensatz zur Keto- ist die Aldehyd-Gruppe so reaktiv<sup>[6]</sup>, daß selbst in Gegenwart des Katalysators die CC-Doppelbindung nicht hinreichend aktiviert werden kann, um mit der CHO-Gruppe zu konkurrieren.

Außer **1** konnten wir auch 2,2,4-Trimethyldioxaborinan katalytisch, wenngleich weniger effektiv als **1**, aktivieren, jedoch nicht 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin oder Di-alkylborane. Dies werten wir als Hinweis darauf, daß die Boran-Komponente nur bei hinreichender Acidität katalytisch aktiviert wird. **1** addiert oxidativ an den Wilkinson-Komplex<sup>[7]</sup>, und dieses vorher nicht näher charakterisierte Addukt [L<sub>2</sub>Rh(H)ClBO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] reagiert stöchiometrisch mit Olefin unter Hydroborierung und Bildung von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub><sup>[8]</sup>.



Die katalytische Hydroborierung von Olefinen ist der herkömmlichen mit reaktiveren Hydroborierungsagentien als **1** mindestens ebenbürtig und bei thermisch labilen Olefinen überlegen; vor allem aber dadurch, daß die CC-Doppelbindung auch in Gegenwart von reaktiven funktionellen Gruppen bevorzugt hydroboriert und damit die selektive Reduktion gefordert wird<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 19. November 1984 [Z. 1080]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

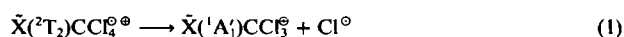
- [1] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 407; C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *ibid.* 11 (1973) 297.
- [2] E. S. Brown, *Aspects Homogeneous Catal.* 2 (1974) 57.
- [3] H. C. Brown: *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [4] Katalytische Hydroborierungen mit Polyboranen oder Rh-Carbaboranen: T. Davan, E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Organometallics* 2 (1982) 1963; R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3955; J. D. Hewes, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5757.
- [5] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1816.
- [6] Zur relativen Reaktivität ungesättigter funktioneller Gruppen gegenüber Boranen siehe [3]. Die Aldehyd- ist sehr viel reaktiver als die Ketogruppe.
- [7] H. Kono, K. Ito, *Chem. Lett.* 1975, 1095. Wir haben [L<sub>2</sub>Rh(H)ClBO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] aus **1** und [ClRh{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}] in Benzol hergestellt und in 57% Ausbeute isoliert: IR: ν(RhH)=2130 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=37.7; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=7.8–6.6 (m, 34 H), –14.65 (dt, 1 H, J(RhH)=27, J(PH)=14 Hz); Fp=78°C (Zers.).
- [8] Über weitere Belege zu dem vorgeschlagenen Mechanismus sowie über die Reduktion der olefinischen Doppelbindung in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen (z. B. Epoxid) werden wir ausführlich an anderer Stelle berichten.

## Cl<sub>2</sub>C–Cl–Cl<sup>⊖⊖</sup>, Cl<sub>2</sub>C–Cl–Br<sup>⊖⊖</sup> und Br<sub>2</sub>C–Br–Cl<sup>⊖⊖</sup> durch Gasphasendecarbonylierung von CX<sub>3</sub>COY<sup>⊖⊖\*</sup>

Von Thomas Drewello, Thomas Weiske und Helmut Schwarz\*

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Während Tetrachlorkohlenstoff und sein Dikation CCl<sub>4</sub><sup>2+</sup> (C<sub>2v</sub>)<sup>[1]</sup> wohl bekannt sind, war bisher kein stabiles Radikalkation CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> erzeugt und strukturell charakterisiert worden. Elektronenstoßionisation<sup>[2a,b]</sup>, Ladungsaustausch-Massenspektrometrie<sup>[2c]</sup> oder Radiolyse<sup>[2d]</sup> von CCl<sub>4</sub> liefern kein detektierbares Molekül-Ion, sondern ausschließlich Fragmente wie CCl<sub>n</sub><sup>⊖</sup> (n=1–3), Cl<sup>⊖</sup> oder doppelt geladene Ionen des Typs CCl<sub>m</sub><sup>2+</sup> (m=1, 2). Obwohl nach semi-empirischen Molekülorbital-Rechnungen<sup>[3]</sup> (MINDO/3) mindestens sieben Minima auf der Energiehyperfläche von CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> existieren sollten (das globale Minimum entspricht CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie, gefolgt von Isomeren der folgenden Punktgruppen: C<sub>3v</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>d</sub>, D<sub>2d</sub>, D<sub>2h</sub> und D<sub>4h</sub>), ist es nicht überraschend, daß vertikale Ionisation von CCl<sub>4</sub> unter Erzeugung von  $\tilde{X}(^2T_2)CCl_4^{\ominus}$  nicht zu einem stabilen Radikalkation führt; Reaktion (1) ist exotherm (5–6 kcal/mol), und für den Zerfall wird eine Aktivierungsenergie von 1.4 kcal/mol (bezogen auf  $\tilde{X}(^2T_2)CCl_4^{\ominus}$  berechnet<sup>[3]</sup>). Dem durch direkte Ionisation von CCl<sub>4</sub> erzeugten CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> wird bei Matrixisolation eine Lebensdauer *t* von ≤2·10<sup>-10</sup> s zugeschrieben<sup>[2d]</sup>. Die Lebensdauer für metastabiles CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> in der Gasphase wurde zu *t* ≤10<sup>-5</sup> s abgeschätzt<sup>[2e]</sup>.



Wir berichten hier über ein simples Experiment<sup>[4]</sup> zur Erzeugung von CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> mit einer Lebensdauer *t* ≥10<sup>-5</sup> s. Elektronenstoßionisation (70 eV) von CCl<sub>3</sub>COCl liefert neben CCl<sub>3</sub>CO<sup>⊖</sup> und CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup> (100%) ein intensitätsschwaches (0.5%), aber klar detektierbares Signal im Bereich *m/z* 152–158. Nach dem Isotopenmuster (0.330:0.407:0.200:0.009) handelt es sich bei dem Signal um das des Decarbonylierungsprodukts von CCl<sub>3</sub>COCl<sup>⊖</sup>; es ist also stabiles CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> erzeugt worden. Unter Stoßanregung<sup>[5]</sup> zerfällt CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> zu CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup> (95.8% Totalionenstrom), CCl<sub>2</sub><sup>⊖</sup> (3.1), CCl<sup>⊖</sup> (0.5) und Cl<sup>⊖</sup> (0.6). Welche Konstitution hat CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup>? Massenspektrometrisch wurde gefunden, daß ein Chlorradikal relativ leicht abspaltbar ist (Erzeugung von CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup>), während die Eliminierung von Cl<sub>2</sub> (Erzeugung von CCl<sub>2</sub><sup>⊖</sup>) mehr Energie erfordern sollte. Diese Ergebnisse sind am besten mit Struktur **1** in Einklang. Für **1** haben wir unter Benutzung von RHF-MNDO<sup>[6]</sup> die wichtigsten Reaktionswege auf der Hyperfläche von CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> berechnet (Abb. 1): Die Reaktion **1**→CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup>+Cl<sup>⊖</sup> erfordert ca. 6 kcal/mol, der Prozeß **1**→CCl<sub>2</sub><sup>⊖</sup>+Cl<sub>2</sub> ca. 15 kcal/mol. Die Isomerisierung von **1** zum Radikalkation **2** von Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, C<sub>2v</sub>), das dem globalen Minimum auf der MINDO/3<sup>[3]</sup> und der MNDO-Hyperfläche entspricht, benötigt ca. 10 kcal/mol. Der direkte Zerfallsweg **2**→CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup>+Cl<sup>⊖</sup>, unter Umgehung von **1**, ist sowohl nach MINDO/3<sup>[3]</sup> als auch MNDO energetisch anspruchsvoller als die Reaktionssequenz **2**→**1**→CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup>+Cl<sup>⊖</sup>.

\* Prof. Dr. H. Schwarz, T. Drewello, Dr. T. Weiske  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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

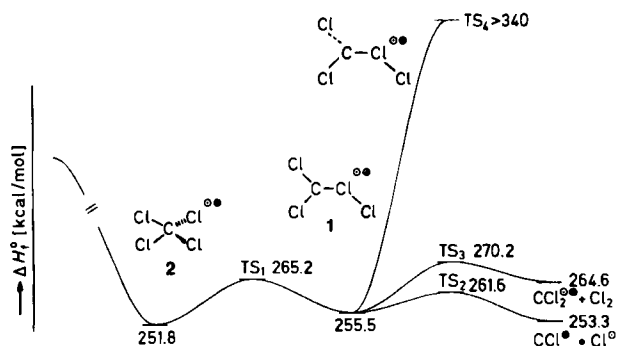
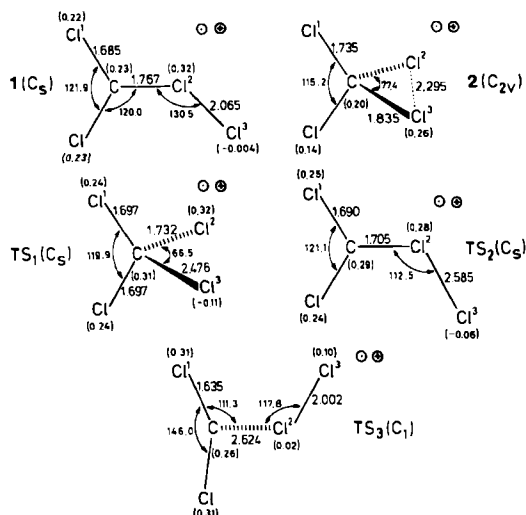


Abb. 1. MNDO-Reaktionswege für  $\text{CCl}_4^+$ .



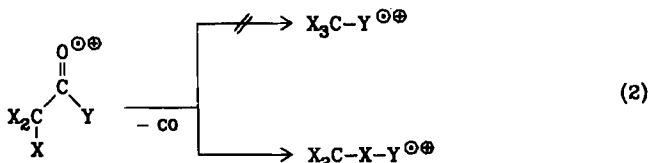
Schema 1. Geometrie (Winkel [°], Bindungslängen [Å]) und Ladungsverteilung (in Klammern) von 1, 2 und den Übergangszuständen  $\text{TS}_{1-3}$  ( $\text{TS}_4$ , der für die Diskussion unerheblich ist, konnte nicht charakterisiert werden).

1, das man wohl als Ion/Dipolkomplex von  $\text{Cl}_2$  mit  $\text{CCl}_2^+$  ansehen könnte<sup>[7]</sup>, wird besser als ein  $\text{CCl}_3^+$  beschrieben, das mit einem Chloratom in bindende Wechselwirkung getreten ist. Die hieraus resultierende Cl-Cl-Bindung ist die schwächste im gesamten Radikalkation (Bindungsordnung ( $BO$ )<sup>[8]</sup> 0.56); mit  $BO=0.76$  ist die Bindung zwischen Kohlenstoff und dem hypervalenten Chlor zwar deutlich stärker, aber immer noch wesentlich schwächer als die beiden übrigen C-Cl-Bindungen ( $BO=1.24$  und  $1.22$ ). Die positive Ladung wird fast quantitativ von der  $\text{CCl}_3$ -Einheit getragen (siehe Schema 1); das vierte Chloratom, das aus der Säurechlorideinheit im Zuge der CO-Abspaltung intramolekular transferiert wurde, ist praktisch neutral.

Alle Versuche, den Reaktionsweg  $\text{CCl}_3\text{COCl}^+ \rightarrow \text{CCl}_4^+ + \text{CO}$  rechnerisch zu erfassen und so entscheiden zu können, ob 1 und 2 unabhängig voneinander erzeugt werden, scheiterten daran, daß wir das Molekül-Ion nicht sauber lokalisieren konnten. Im Zuge der Geometrieoptimierung tritt Zerfall zu  $\text{CCl}_3^+$  ein, der auch im Massenspektrometer dominiert. Da bis auf eine (erklärbare) Ausnahme<sup>[9]</sup> die dissoziative Ionisierung von Carbonsäurederivaten (Abspaltung von CO oder  $\text{CO}_2$ ) immer zu Ion/Dipol-artigen Ionen wie 1 führt, und die isomeren Ionen mit normaler Valenz nicht erzeugt werden, denken wir, daß auch die Decarbonylierung von  $\text{CCl}_3\text{COCl}^+$  bevorzugt 1 ergibt. Für eine solche Interpretation sprechen auch folgende Beobachtungen: Bei Verwendung eines extrem empfindlichen Tandem-Massenspektrometers (Typ Vacuum

Generator ZAB-3F) gelang es uns zum ersten Mal, ein zwar intensitätsschwaches ( $<0.01\%$ ), aber trotzdem eindeutig erkennbares Signal für  $\text{CCl}_4^+$  nachzuweisen, wenn  $\text{CCl}_4$  mit 70 eV ionisiert wird. Die bei der  $\text{Cl}^\bullet$ -Abspaltung aus dem massenselektierten  $\text{CCl}_4^+$ -Ion freigesetzte kinetische Energie  $T_k$  ist mit 160 meV signifikant größer als der  $T_k$ -Wert für die analoge Reaktion jener  $\text{CCl}_4^+$ -Ionen, die aus  $\text{CCl}_3\text{COCl}^+$  erzeugt worden sind ( $T_k=7.8$  meV). Dieser Befund, und die Tatsache, daß die Linienformen der entsprechenden Übergangssignale charakteristisch verschieden sind ("dished" im ersten Fall und reine Gauß-Form<sup>[10]</sup> im zweiten), ergeben, daß die beiden  $\text{CCl}_4^+$ -Ionen verschiedene Strukturen haben. Ferner stützen die unterschiedlichen  $T_k$ -Werte das mit MINDO/3<sup>[3]</sup> und MNDO beschriebene Reaktionsprofil: Direkter Zerfall von 2 zu  $\text{CCl}_3^+$  und  $\text{Cl}^\bullet$  ist nicht möglich; stattdessen findet im energiebestimmenden Schritt Isomerisierung zu angeregtem 1 statt, das letztlich unter Freisetzung einer größeren Translationsenergie zu  $\text{CCl}_3^+$  und  $\text{Cl}^\bullet$  zerfällt als dies der Fall ist, wenn 1 direkt durch Decarbonylierung erzeugt wird<sup>[11]</sup>.

CO-Verlust wird auch bei  $\text{CCl}_3\text{COBr}^+$  beobachtet<sup>[4]</sup>, während bei  $\text{CCl}_3\text{COF}^+$  keine Decarbonylierung stattfindet. Für  $\text{CCl}_3\text{Br}^+$  ist bemerkenswert, daß der dominierende Zerfall der Eliminierung von  $\text{Br}^\bullet$  entspricht. Dies könnte darauf hinweisen, daß hier, analog zu  $\text{CCl}_4^+$ , wiederum ein hypervalentes Radikal-Ion ( $\text{Cl}_2\text{C}-\text{Cl}-\text{Br}^{\bullet+}$ ) erzeugt worden ist, aus dem leicht  $\text{Br}^\bullet$  abgespalten werden kann. Da aber auch beim Radikalkation von  $\text{CCl}_3\text{Br}$  bevorzugt Bruch der C-Br-Bindung zu erwarten ist, haben wir  $\text{CBr}_3\text{COCl}^+$  studiert, in dessen Spektrum ein Signal für  $[\text{M}-\text{CO}]^+$  mit dem korrekten Isotopenmuster auftritt. Entspricht dieses Decarbonylierungsprodukt einem  $\text{CBr}_3\text{Cl}^+$ -Ion, dann sollte auch hier bevorzugt Verlust von  $\text{Br}^\bullet$  beobachtet werden, während aus dem hypervalenten  $\text{Br}_2\text{C}-\text{Br}-\text{Cl}^{\bullet+}$  in Analogie zu  $\text{Cl}_2\text{C}-\text{Cl}-\text{Cl}^{\bullet+}$  unter Spaltung der Br-Cl-Bindung  $\text{Cl}^\bullet$  eliminiert werden sollte. Experimentell wird beobachtet, daß das massenselektierte Decarbonylierungsprodukt mit  $m/z$  288 (das einer Isotopenmischung von 25%  $^{12}\text{C}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}^{37}\text{Cl}$  und 75%  $^{12}\text{C}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2^{35}\text{Cl}$  entspricht) unter Stoßanregung *ausschließlich* unter Verlust von  $^{37}\text{Cl}$  und  $^{35}\text{Cl}$  im Verhältnis 1:3 zerfällt. Hieraus folgt, daß CO-Verlust aus  $\text{CBr}_3\text{COCl}^+$  spezifisch zu  $\text{Br}_2\text{C}-\text{Br}-\text{Cl}^{\bullet+}$  führt, und wohl auch bei den übrigen Decarbonylierungsprozessen nur die hypervalenten Radikalkationen 1, 3 und 4 erzeugt werden [Gl. (2)]<sup>[12]</sup>.



1:  $\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$ ; 3:  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Y}=\text{Br}$ ; 4:  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{Y}=\text{Cl}$

Eingegangen am 7. Mai,  
in veränderter Fassung am 17. Juli 1985 [Z 1295]

- [1] C. Guenat, F. Maquin, D. Stahl, W. Koch, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 63 (1985) 265.
- [2] a) R. B. Bernstein, G. P. Semeluk, C. B. Arends, *Anal. Chem.* 25 (1959) 139; b) K. Leiter, K. Stephan, H. Deutsch, T. D. Märk, *Symp. Atom. Surf. Phys.*, Maria Alm/Salzburg 1984; c) J. M. Tedder, P. H. Vidand, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 75 (1979) 1648; d) R. E. Bühler, *Radiat. Phys. Chem.* 21 (1983) 139; e) L. A. Shadoff, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1902.
- [3] Prof. F. W. McLafferty, Cornell University, danken wir für Hinweise auf [2c] und Diskussionen.
- [4] J. R. Bews, C. Glidewell, *J. Mol. Struct.* 71 (1981) 287.
- [5] T. Drewello, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin 1984.

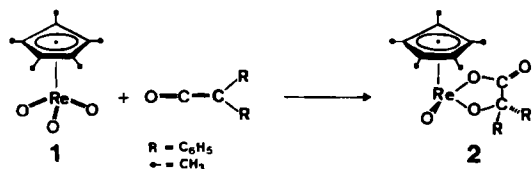
- [5] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.  
 [6] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.  
 [7] Übersichten: H. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 451; *Mass Spectrosc. (Tokyo)* 32 (1984) 3.  
 [8] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 838.  
 [9] B. Ciommer, G. Frenking, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 57 (1984) 135.  
 [10] J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 15 (1980) 383.  
 [11] Für eine detaillierte Diskussion dieser Aspekte siehe: a) D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 280; b) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 451.  
 [12] Für eine theoretische Studie zur Existenz von Kontaktionenpaaren  $\text{CCl}_3^+/\text{Cl}^-$  mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie und neutralen  $\text{Cl}_2\text{C} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$ -Spezies siehe: A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2688.

## Neuartige C-O-Verknüpfung durch [3+2]-Cycloaddition von Diphenylketen an eine Dioxometall-Einheit\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Ulrich Küsthardt, Manfred L. Ziegler und Thomas Zahn

Der  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplex Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium **1** hat sich als wertvolles Edukt für höher-valente Organorhenium-Verbindungen erwiesen<sup>[1-3]</sup>. Waren alle bisher beschriebenen Funktionalisierungen unter partieller Desoxygenierung des  $\text{ReO}_3$ -Bausteins verlaufen, so ist uns jetzt eine neuartige Cycloaddition gelungen, bei der die Konstitution dieser Gruppierung erhalten bleibt.

Setzt man die Verbindung **1** in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur mit Diphenylketen im Überschuß um, so bildet sich rasch und nahezu quantitativ das violette Cycloaddukt **2**<sup>[4]</sup>.



Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse erbrachte das zunächst überraschende Ergebnis, daß das Heteroallen nicht wie im bekannten Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^{[2b]}$  über den CO-Baustein an eine  $\text{ReO}_2$ -Gruppe, sondern über die CC-Doppelbindung an eine  $\text{ReO}_2$ -Gruppe gebunden ist. Daraus resultiert ein nahezu ebener fünfgliedriger  $\text{ReO}_2\text{C}_2$ -Metallacyclus (Winkelsumme  $539.4^\circ$ ). Als Konsequenz der Knüpfung von zwei Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen [C1-O3, 133; C2-O2, 147 pm] kommt es zu einer Aufweitung der beiden beteiligten Sauerstoff-Rhenium-Bindungen, und zwar in sehr unterschiedlichem Ausmaße: Der Re-O3-Abstand (202 pm) entspricht einer Einfachbindung, der Re-O2-Abstand liegt

mit 184 pm zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die exocyclische Re-O1-Bindung hat die Länge einer typischen Doppelbindung (168 pm). Der C1-C2-Abstand ist als Folge der Cyclisierung im Vergleich zu dem in freien und  $\pi$ -koordinierten Ketenen (127–135 pm)<sup>[5]</sup> stark aufgeweitet (151 pm) und damit am besten als Einfachbindung zu interpretieren; hiermit in Einklang setzt die Verbindung **2** bei der Feststoff-Thermolyse ( $180^\circ\text{C}$ ) Kohlendioxid frei. Die bisher bekannten  $\text{MO}_2\text{C}_2$ -Metallacyclen weisen andersartige Verknüpfungssequenzen auf<sup>[6]</sup>.

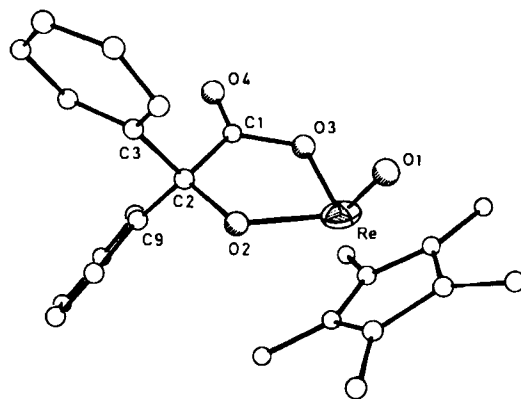
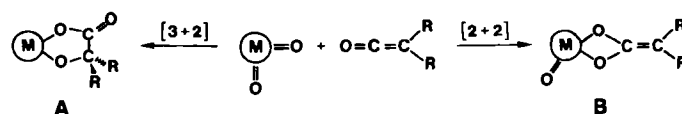


Abb. 1. Struktur des Metallacyclus **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $^\circ$ : Re-O1 168(1), Re-O2 184(1), Re-O3 202(1), C2...Re 289.4, O2-C2 147(2), C1...Re 289.9, O3-C1 133(2), O4-C1 120(2), C2-C3 155(2), C2-C9 151(2), C1-C2 151(2); O2-Re-O3 79.7(4), O2-C2-C1 107(1), C3-C2-C9 110(1), C1-C2-C3 107(1), C2-C1-O3 113(1), C2-O2-Re 122(1), C1-O3-Re 118(1). –  $P_2/a$ :  $a = 878.2(3)$ ,  $b = 1383.1(6)$ ,  $c = 1824.7(9)$  pm;  $\beta = 101.12(4)^\circ$ ;  $V = 2175 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $R_{\text{int}} = 0.098$ ,  $R_{\text{w}} = 0.068$ ,  $R_w = 0.059$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51476, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die hier beschriebene Reaktion ist das erste Beispiel einer [3+2]-Cycloaddition eines Ketens an eine metallorganische Dioxometall-Einheit und weist erneut auf die hohe Beständigkeit der Rhenium-Sauerstoff-Bindungen im Komplex **1** in Abwesenheit sauerstoffabstrahierender Reduktionsmittel (z. B. Phosphane<sup>[2]</sup>) hin.

Die ausgeprägte Oxophilie von Rhenium in höheren Oxidationsstufen ermöglicht zwei Reaktionswege. Die [2+2]-Cycloaddition zum Vierring **B** wird offenbar nur dann realisiert, wenn das Metallzentrum noch eine höhere Koordinationszahl erreichen kann. Dies ist bei allen Umsetzungen der  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]_2$  der Fall<sup>[2a]</sup>, da diese in ihren Folgeprodukten stets als Einkernfragment  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$  vorliegt. Demgegenüber hat **1** bereits die stabile, pyramidale  $\text{ReO}_3$ -Baugruppe, deren Metallzentrum nicht ohne weiteres zugänglich ist und deshalb in der hier beschriebenen Reaktion den Typ A ergibt.



Trotz der sehr verschiedenen Geometrien in **A** und **B** weisen die Produkte stets  $\text{ReO}_3$ -Baugruppen auf, die unter Berücksichtigung des  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden (verzerrte) trigonale Pyramiden bilden. Dabei bleiben die an Cycloadditionen unbeteiligten Oxo-Liganden in ihren Bindungsverhältnissen zum Übergangsmetall weitgehend unberührt (Doppelbindungen), während die in den

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, U. Küsthardt  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Prof. Dr. M. L. Ziegler, T. Zahn  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hermann-Schlosser-Stiftung der Degussa AG (U. K.) sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt. – 19. Mitteilung: M. Herberhold, B. Schmidkonz, U. Thewalt, A. Razavi, W. A. Herrmann, C. Hecht, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.