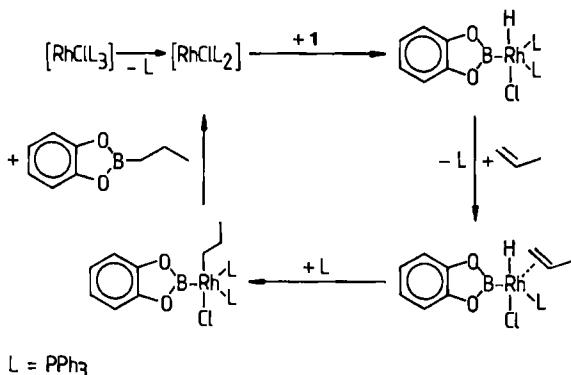


[$\text{HRuCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$] aus; weitere Komplexe von Platin, Palladium, Iridium und Cobalt zeigten keine oder nur minimale katalytische Effekte.

Die untersuchten Olefine (Tabelle 1) zeigen die gegenüber $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ bekannte Abstufung der Reaktivität. Bei Ketonen mit CC-Doppelbindungen reduziert 1 in Abwesenheit von $[\text{ClRh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ 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^[6], 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^[7], und dieses vorher nicht näher charakterisierte Addukt $[\text{L}_2\text{Rh}(\text{H})\text{ClBO}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ reagiert stöchiometrisch mit Olefin unter Hydroborierung und Bildung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhCl}_2$ ^[8].



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 gefördert wird^[8].

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

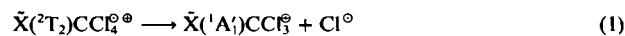
- [1] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 407; C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *ibid.* 11 (1973) 297.
- [2] E. S. Brown, *Aspects Homogeneous Catal.* 2 (1974) 57.
- [3] H. C. Brown: *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [4] Katalytische Hydroborierungen 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 $[\text{L}_2\text{Rh}(\text{H})\text{ClBO}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus 1 und $[\text{ClRh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ in Benzol hergestellt und in 57% Ausbeute isoliert: IR: $\nu(\text{RhH}) = 2130 \text{ cm}^{-1}$; $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 37.7$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.8\text{--}6.6$ (m, 34 H), -14.65 (dt, 1 H, $J(\text{RhH}) = 27$, $^2\text{J}(\text{PH}) = 14$ Hz); $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$ (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.

Cl₂C—Cl—Cl⁰⁺, Cl₂C—Cl—Br⁰⁺ und Br₂C—Br—Cl⁰⁺ durch Gasphasendecarbonylierung von CX₃COY⁰⁺**

Von Thomas Drewello, Thomas Weiske und Helmut Schwarz*

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Während Tetrachlorkohlenstoff und sein Dikation CCl_4^{2+} (C_{2v})^[1] wohlbekannt sind, war bisher kein stabiles Radikalkation CCl_4^{0+} erzeugt und strukturell charakterisiert worden. Elektronenstoßionisation^[2a,b], Ladungsaustausch-Massenspektrometrie^[2c] oder Radiolyse^[2d] von CCl_4 liefern kein detektierbares Molekül-Ion, sondern ausschließlich Fragmente wie CCl_n^{\pm} ($n = 1\text{--}3$), Cl^{\pm} oder doppelt geladene Ionen des Typs $\text{CCl}_m^{2\pm}$ ($m = 1, 2$). Obwohl nach semi-empirischen Molekülorbital-Rechnungen^[3] (MINDO/3) mindestens sieben Minima auf der Energiehyperfläche von CCl_4^{0+} existieren sollten (das globale Minimum entspricht CCl_4^{0+} mit C_{2v} -Symmetrie, gefolgt von Isomeren der folgenden Punktgruppen: C_{3v} , D_2 , T_d , D_{2d} , D_{2h} und D_{4h}), ist es nicht überraschend, daß vertikale Ionisation von CCl_4 unter Erzeugung von $\tilde{\text{X}}(\text{C}_{2v})\text{CCl}_4^{0+}$ 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 $\tilde{\text{X}}(\text{C}_{2v})\text{CCl}_4^{0+}$) berechnet^[3]. Dem durch direkte Ionisation von CCl_4 erzeugten CCl_4^{0+} wird bei Matrixisolation eine Lebensdauer t von $\leq 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ zugeschrieben^[2d]. Die Lebensdauer für metastabiles CCl_4^{0+} in der Gasphase wurde zu $t \leq 10^{-5} \text{ s}$ abgeschätzt^[2e].



Wir berichten hier über ein simples Experiment^[4] zur Erzeugung von CCl_4^{0+} mit einer Lebensdauer $t \geq 10^{-5} \text{ s}$. Elektronenstoßionisation (70 eV) von CCl_3COCl liefert neben $\text{CCl}_3\text{CO}^{\pm}$ und CCl_3^{\pm} (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 $\text{CCl}_3\text{COCl}^{0+}$; es ist also stabiles CCl_4^{0+} erzeugt worden. Unter Stoßanregung^[5] zerfällt CCl_4^{0+} zu CCl_3^{\pm} (95.8% Totalionenstrom), CCl_2^{0+} (3.1), CCl^{\pm} (0.5) und Cl^{\pm} (0.6). Welche Konstitution hat CCl_4^{0+} ? Massenspektrometrisch wurde gefunden, daß ein Chlorradikal relativ leicht abspaltbar ist (Erzeugung von CCl_3^{\pm}), während die Eliminierung von Cl_2 (Erzeugung von CCl_2^{0+}) mehr Energie erfordern sollte. Diese Ergebnisse sind am besten mit Struktur 1 in Einklang. Für 1 haben wir unter Benutzung von RHF-MNDO^[6] die wichtigsten Reaktionswege auf der Hyperfläche von CCl_4^{0+} berechnet (Abb. 1): Die Reaktion $1 \rightarrow \text{CCl}_3^{\pm} + \text{Cl}^{\pm}$ erfordert ca. 6 kcal/mol, der Prozeß $1 \rightarrow \text{CCl}_2^{0+} + \text{Cl}_2$ ca. 15 kcal/mol. Die Isomerisierung von 1 zum Radikalkation 2 von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4^{0+} , C_{2v}), das dem globalen Minimum auf der MINDO/3^[3] und der MNDO-Hyperfläche entspricht, benötigt ca. 10 kcal/mol. Der direkte Zerfallsweg $2 \rightarrow \text{CCl}_3^{\pm} + \text{Cl}^{\pm}$, unter Umgehung von 1, ist sowohl nach MINDO/3^[3] als auch MNDO energetisch anspruchsvoller als die Reaktionssequenz $2 \rightarrow 1 \rightarrow \text{CCl}_3^{\pm} + \text{Cl}^{\pm}$.

[*] 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.

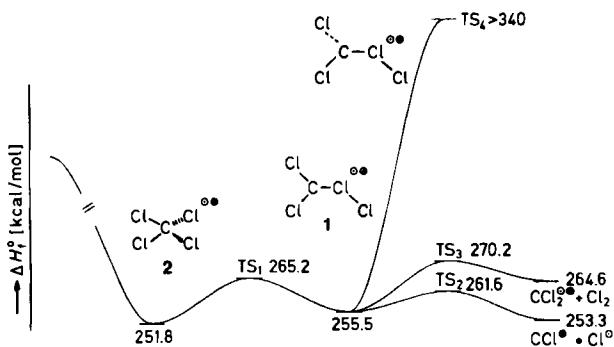
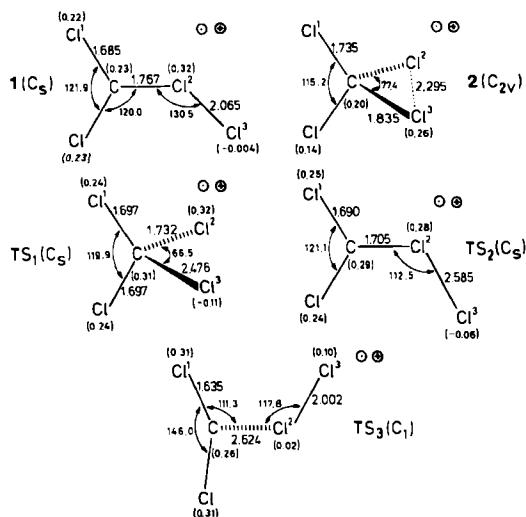


Abb. 1. MNDO-Reaktionswege für CCl_4^{\bullet} .



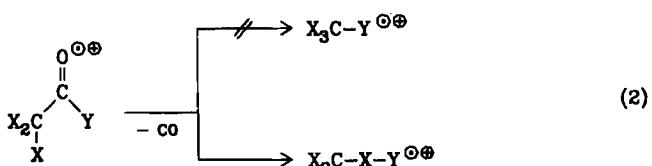
Schema 1. Geometric (Winkel [$^{\circ}$], Bindungslängen [\AA]) und Ladungsverteilung (in Klammern) von 1, 2 und den Übergangszuständen TS_{1-3} (TS_4 , der für die Diskussion unerheblich ist, konnte nicht charakterisiert werden).

1, das man wohl als Ion/Dipolkomplex von Cl_2 mit CCl_3^{\bullet} ansehen könnte^[7], wird besser als ein CCl_3^{\bullet} beschrieben, das mit einem Chloratom in bindende Wechselwirkung getreten ist. Die hieraus resultierende Cl-Cl-Bindung ist die schwächste im gesamten Radikalkation (Bindungsordnung (BO)^[8] 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 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 $\text{CCl}_3\text{COCl}^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{CCl}_4^{\bullet\bullet} + \text{CO}$ 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 Geometrieeoptimierung tritt Zerfall zu CCl_3^{\bullet} ein, der auch im Massenspektrometer dominiert. Da bis auf eine (erklärbare) Ausnahme^[9] die dissoziative Ionisierung von Carbonsäurederivaten (Abspaltung von CO oder 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 $\text{CCl}_3\text{COCl}^{\bullet\bullet}$ 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 $\text{CCl}_4^{\bullet\bullet}$ nachzuweisen, wenn CCl_4 mit 70 eV ionisiert wird. Die bei der Cl^{\bullet} -Abspaltung aus dem massenselektierten $\text{CCl}_4^{\bullet\bullet}$ -Ion freigesetzte kinetische Energie T_k ist mit 160 meV signifikant größer als der T_k -Wert für die analoge Reaktion jener $\text{CCl}_4^{\bullet\bullet}$ -Ionen, die aus $\text{CCl}_3\text{COCl}^{\bullet\bullet}$ 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^[10] im zweiten), ergeben, daß die *beiden* $\text{CCl}_4^{\bullet\bullet}$ -Ionen *verschiedene* Strukturen haben. Ferner stützen die unterschiedlichen T_k -Werte das mit MINDO/3^[3] und MNDO beschriebene Reaktionsprofil: Direkter Zerfall von 2 zu CCl_3^{\bullet} und Cl^{\bullet} ist nicht möglich; stattdessen findet im energiebestimmenden Schritt Isomerisierung zu angeregtem 1 statt, das letztlich durch Freisetzung einer größeren Translationsenergie zu CCl_3^{\bullet} und Cl^{\bullet} zerfällt als dies der Fall ist, wenn 1 direkt durch Decarbonylierung erzeugt wird^[11].

CO-Verlust wird auch bei $\text{CCl}_3\text{COBr}^{\bullet\bullet}$ beobachtet^[4], während bei $\text{CCl}_3\text{COF}^{\bullet\bullet}$ keine Decarbonylierung stattfindet. Für $\text{CCl}_3\text{Br}^{\bullet\bullet}$ ist bemerkenswert, daß der dominierende Zerfall der Eliminierung von Br^{\bullet} entspricht. Dies könnte darauf hinweisen, daß hier, analog zu $\text{CCl}_4^{\bullet\bullet}$, wiederum ein hypervalentes Radikal-Ion ($\text{Cl}_2\text{C}-\text{Cl}-\text{Br}^{\bullet\bullet}$) erzeugt worden ist, aus dem leicht Br^{\bullet} abgespalten werden kann. Da aber auch beim Radikalkation von CCl_3Br bevorzugt Bruch der C-Br-Bindung zu erwarten ist, haben wir $\text{CBr}_3\text{COCl}^{\bullet\bullet}$ studiert, in dessen Spektrum ein Signal für $[\text{M}-\text{CO}]^{\bullet\bullet}$ mit dem korrekten Isotopenmuster auftritt. Entspricht dieses Decarbonylierungsprodukt einem $\text{CBr}_3\text{Cl}^{\bullet\bullet}$ -Ion, dann sollte auch hier bevorzugt Verlust von Br^{\bullet} beobachtet werden, während aus dem hypervalenten $\text{Br}_2\text{C}-\text{Br}-\text{Cl}^{\bullet\bullet}$ in Analogie zu $\text{Cl}_2\text{C}-\text{Cl}-\text{Cl}^{\bullet\bullet}$ unter Spaltung der Br-Cl-Bindung Cl^{\bullet} eliminiert werden sollte. Experimentell wird beobachtet, daß das massenselektierte Decarbonylierungsprodukt mit m/z 288 (das einer Isotopenmischung von 25% $^{12}\text{C}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^{37}\text{Cl}$ und 75% $^{12}\text{C}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^{23}\text{Cl}$ entspricht) unter Stoßanregung ausschließlich unter Verlust von ^{37}Cl und ^{35}Cl im Verhältnis 1:3 zerfällt. Hieraus folgt, daß CO-Verlust aus $\text{CBr}_3\text{COCl}^{\bullet\bullet}$ spezifisch zu $\text{Br}_2\text{C}-\text{Br}-\text{Cl}^{\bullet\bullet}$ führt, und wohl auch bei den übrigen Decarbonylierungsprozessen nur die hypervalenten Radikalkationen 1, 3 und 4 erzeugt werden [Gl. (2)]^[12].



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.
 Prof. F. W. McLafferty, Cornell University, danken wir für Hinweise auf [2e] und Diskussionen.
 [3] J. R. Bews, C. Glidewell, *J. Mol. Struct.* 71 (1981) 287.
 [4] T. Drewello, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin 1984.

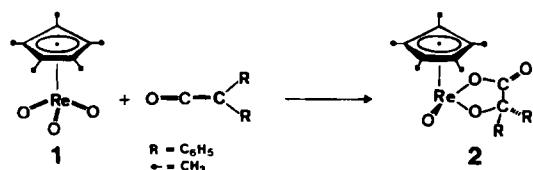
- [5] Übersicht: K. Levesen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
 [6] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
 [7] Übersichten: H. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 451; *Mass Spectrosc. (Tokyo)* 32 (1984) 3.
 [8] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. P. 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 $\text{CCl}_3^{\oplus}/\text{Cl}^{\ominus}$ mit 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 Küsthadt,
 Manfred L. Ziegler und Thomas Zahn

Der Re^{VII} -Komplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium 1 hat sich als wertvolles Edukt für höhervalente Organorhenium-Verbindungen erwiesen^[1-3]. Waren alle bisher beschriebenen Funktionalisierungen unter partieller Desoxygenierung des 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^[4].



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 ReO_2 -Gruppe, sondern über die CC-Doppelbindung an eine ReO_2 -Gruppe gebunden ist. Daraus resultiert ein nahezu ebener fünfgliedriger ReO_2C_2 -Metallacyclus (Winkelsumme 539.4°). 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 $\text{Re}-\text{O}3$ -Abstand (202 pm) entspricht einer Einfachbindung, der $\text{Re}-\text{O}2$ -Abstand liegt

mit 184 pm zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die exocyclische $\text{Re}-\text{O}1$ -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 π -koordinierten Keten (127–135 pm)^[5] stark aufgeweitet (151 pm) und damit am besten als Einfachbindung zu interpretieren; hiermit in Einklang setzt die Verbindung 2 bei der Feststoff-Thermolyse (180°C) Kohlendioxid frei. Die bisher bekannten MO_2C_2 -Metallacyclen weisen andersartige Verknüpfungssequenzen auf^[6].

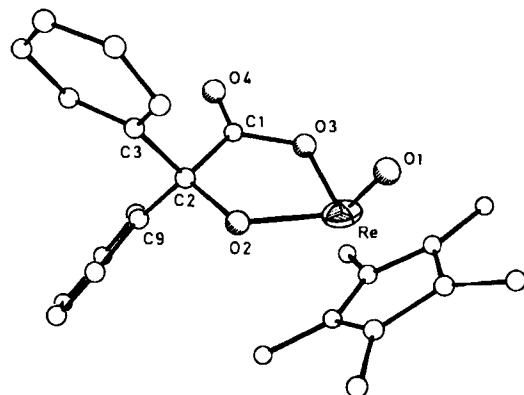
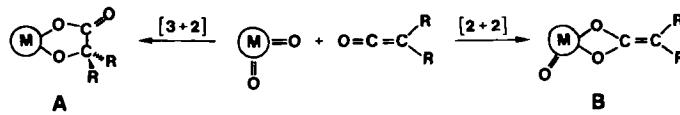


Abb. 1. Struktur des Metallacyclus 2 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Re-O1 168(1), Re-O2 184(1), Re-O3 202(1), C2...Re 289.4, O2-C2 147(2), C1...Re 289.9, O3-C1 133(2), O4-C1 120(2), C2-C3 155(2), C2-C9 151(2), C1-C2 151(2); O2-Re-O3 79.7(4), O2-C2-C1 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_{21}/a ; $a = 878.2(3)$, $b = 1383.1(6)$, $c = 1824.7(9)$ pm; $\beta = 101.12(4)$ °; $V = 2175 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $R_{\text{w}} = 0.098$, $R_{\text{e}} = 0.068$, $R_{\text{w}} = 0.059$. 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^[2]) 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 Re^{V} -Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]_2$ der Fall^[2a], 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 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 ReO_3 -Baugruppen auf, die unter Berücksichtigung des π -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. Küsthadt
 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.