

β -CYD

sungsmittelabhängigkeit von *endo/exo*-Verhältnissen^[1c] läßt sich mit einer Korrelation beschreiben ($r=0.940$, $\psi=16\%$), wenn Sp -Werte – soweit verfügbar – statt $E_T(30)$ -Werten zugrundegelegt werden. Nur das Resultat im extrem unpolaren Solvens Hexan liegt signifikant oberhalb der Korrelationsgeraden (siehe Abb. 1a; Korrelation daher ohne den Wert in Hexan), was auf die Bildung von Assoziaten durch Wasserstoffbrücken hinweist; die in Hexan beobachteten Stereoselektivitäten korrelieren im übrigen mit $E_T(30)$ -Werten noch schlechter (siehe Abb. 1b).

Tabelle 2. Einfluß von β -Cyclodextrin (β -CYD) auf Diastereo- und Enantioselektivität bei Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadien [a].

Dieno- phil	H ₂ O	0.015 M β -CYD Diastereoselektivität [b] (<i>endo/exo</i> -Produkt)	0.015 M β -CYD Enantioselektivität <i>ee</i> [%]
			<i>exo</i> -COOEt <i>endo</i> -COOEt
1	1.10 \pm 0.05	2.2 \pm 0.08	8.4 \pm 0.5 < 2.0
2	46 \pm 4	69 \pm 4	— —
3	48.5 \pm 4	112 \pm 5	— —
5	—	—	21.0 \pm 0.5 [c]
6	—	—	< 1

[a] In homogener Lösung in Wasser bei 20°C. [b] Für 1 *endo*-COOEt/*exo*-COOEt. [c] Mit [Edukt]=0.001 M; mit 0.003 M: 19.5 \pm 1% *ee*; damit berechnet wurde die spez. Drehung des mit 5 erhaltenen Diesters: $[\alpha]_D^{20} = +87 \pm 2^\circ$ (1.4% in CHCl₃).

Eine Beeinflussung von Diastereo- oder auch Enantioselektivitäten bei Diels-Alder-Reaktionen durch Cyclodextrine wurde bisher noch nicht nachgewiesen. Versuche zur Addition von Malein- und Fumarsäurederivaten an Cyclopentadien (Tabelle 2) bei der höchstmöglichen Konzentration an β -Cyclodextrin (0.015 M in Wasser) zeigen eine starke Zunahme an *endo*-Produkt, was als Resultat des im Hohlraum realisierten kompakteren Übergangszustands aufzufassen ist. Bemerkenswert ist die Selektivitätserhöhung bei der Reaktion des Fumarsäurehalbesters 1, welche sich durch Verwendung von Wasser allein nicht erzielen läßt (vgl. Tabelle 1).

Die asymmetrische Induktion durch den chiralen Cyclodextrin-Hohlraum wurde bei der Addition von Fumarsäurederivaten (1, 5, 6) an Cyclopentadien untersucht, wobei im Fall des Halbesters 1 nur das Produkt *exo*-A1 mit *exo*-Estergruppe voll zu analysieren war. *exo*-A1 zeigte in 0.2 M Lösung in Gegenwart von 0.6 M optisch aktivem 1-Phenylethylamin im ¹H-NMR-Spektrum um 0.04 bzw. 0.05 ppm getrennte Signalaare der olefinischen Protonen, aus

deren Flächenverhältnissen die Enantiomerenüberschüsse zu ermitteln waren^[9] (Tabelle 2). Da das mit 1 erhaltene Produkt *endo*-A1 keine Aufspaltung zeigte (auch nicht mit optisch aktivem 1-Naphthylethylamin^[9]), wurde das Gemisch zum Diol reduziert, welches ebenso wie das aus den Addukten mit 5 und 6 erhaltene Diol in Gegenwart des chiralen Campherato-Lanthanoid-Verschiebungsreagens Eu(tfc)₃^[9] [0.023 M] 0.11 ppm Aufspaltung der olefinischen Protonen zeigte (Diol-Konzentration 0.09 M; Solvens jeweils CDCl₃/CCl₄ = 15/85). Die Kombination der so erhaltenen 4.2% *ee* der Diole aus 1 mit den bekannten Selektivitäten bezüglich der *exo*-COOEt-Verbindung *exo*-A1 indiziert für das Isomer *endo*-A1 < 2% *ee* (Tabelle 2). Die Enantiomerenüberschüsse für die Reaktion mit 5 und 6 ließen sich aus den Flächenverhältnissen der Diolsignale in Gegenwart von Eu(tfc)₃ ermitteln.

Während die erzielten Enantiomerenüberschüsse bei der Umsetzung mit 1 und 6 durch eine unvollständige Komplexierung begrenzt sind, muß bei 5 aufgrund der entsprechenden kinetischen Analyse^[3] ein Komplexierungsgrad von > 90% vorliegen; zudem verläuft die Reaktion im Komplex etwa 70mal schneller. Eine Steigerung der Enantioselektivität ist daher nur durch chemische Modifikation des Cyclodextrins möglich.

Eingegangen am 6. Mai 1987 [Z 2230]

- [1] Neuere Literatur bei: a) H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 1169; b) A. Lubineau, Y. Quenau, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1001; neuere Arbeit: c) R. Braun, F. Schuster, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1285.
- [2] a) D. C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7816; b) R. Breslow, U. Maitra, D. Rideout, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1901; c) R. Breslow, U. Maitra, *ibid.* 25 (1984) 1239.
- [3] H.-J. Schneider, N. K. Sangwan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1787.
- [4] Vgl. a) M. H. Abraham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2085; b) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 80* (1984) 153; c) H.-J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 908.
- [5] P. A. Grieco, P. Garner, Zhen-min He, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1897; P. A. Grieco, K. Yoshida, P. Garner, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3137.
- [6] J. A. Berson, Z. Hamlet, W. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 297.
- [7] A. A.-Z. Samii, A. de Savignac, I. Rico, A. Lattes, *Tetrahedron* 41 (1985) 3683.
- [8] C. Reichardt: *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [9] Methoden siehe P. L. Rinaldi, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 15 (1982) 291.

[Co(Cp)₂][CuI₂]_n (n = 3,4), Cobaltocenium-Iodocuprat(1) mit ungewöhnlichen Anionen-Strukturen**

Von Hans Hartl*

Mit Cobaltocenium [Co(Cp)₂]⁺ (Cp = η^5 -C₅H₅) als Kation konnte die Reihe der Verbindungen mit ungewöhnlichen Iodocuprat(1)-Anionen^[1] um zwei Beispiele erweitert werden. Die Umsetzung von CuI mit [Co(Cp)₂]⁺ in Aceton führt zu den beiden homologen Komplexen [Co(Cp)₂][CuI₂]_n mit n = 3 (1) und 4 (2).

Das vierkernige, zentrosymmetrische Anion [Cu₄I₈]⁴⁻ besteht aus zwei kantenverknüpften CuI₂-Tetraedern; jedes Tetraeder hat darüber hinaus eine gemeinsame Kante

[*] Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

[**] Synthese und Strukturuntersuchung von Iodocupraten(1), 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: [1].

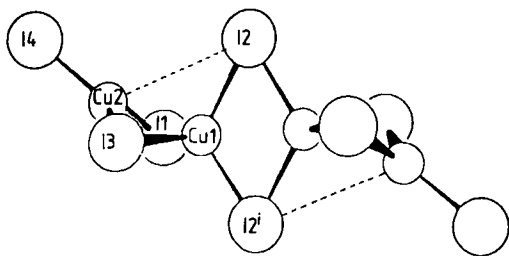


Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4-}$ im Kristall [5, 7]. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$: Cu1-I1 270.3(3), Cu1-I2 265.3(2), Cu1-I3 276.1(2), Cu1-I2' 269.0(3), Cu2-I1 258.0(2), Cu2-I3 255.1, Cu2-I4 248.6(2), Cu2...I2 408.7(3), Cu...Cu 269.0(3) und 271.0(3); I-Cu1-I 106.88(8)–118.51(9), I-Cu2-I 117.25(9), 117.62(9), 124.66(9).

mit einer nahezu planaren CuI_3 -Gruppe (Abb. 1). Die Fläche der CuI_3 -Einheiten ist dabei jeweils so in Richtung einer Tetraederfläche geneigt, daß für das Kupferatom (z. B. Cu2) eine stark verzerrte tetraedische Koordination resultiert. Diese Anordnung der Iodatome läßt folgende alternative Beschreibung der Anionen-Struktur zu: Die acht Iodid-Ionen bilden zwei kantenverknüpfte, trigonale Bipyramiden. Von den vier Cu^+ -Ionen befinden sich zwei in den Zentren der beiden inneren Iod-Tetraeder, während die beiden anderen aus Platzgründen jeweils in Richtung einer Fläche der beiden äußeren Tetraeder verschoben sind. Da die I-I-Abstände innerhalb der CuI_3 -Einheiten und der CuI_4 -Tetraeder praktisch gleich sind, sind die Cu-I-Bindungen in den CuI_4 -Tetraedern (Mittelwert 269 pm) deutlich länger als in den CuI_3 -Einheiten (254 pm). Das Nebeneinander von Cu^+ mit den Koordinationszahlen drei und vier in einem Anion ist ein Hinweis darauf, daß der Übergang von Cu^+ aus einer Tetraederlücke in die planare Anordnung CuI_3 sterisch leicht möglich ist; dies bedeutet aber auch, daß Cu^+ -Ionen durch von Iodid-Ionen gebildete Dreiecksflächen ohne größere Deformationen des Iodgerüsts wandern können, wie dies für feste Ionenleiter auf Iodocuprat(1)-Basis gefordert wird.

Das dreikernige Anion $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ enthält drei flächenverknüpfte CuI_4 -Tetraeder (Abb. 2). Diese Baugruppe war zwar schon als Bestandteil einer Iodocuprat(1)-Kette $\dots[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ und im Anion $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ gefunden worden^[2], aber noch nicht als isoliertes Iodocuprat(1)-Ion bekannt. Auch bei $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ bietet sich eine alternative Beschreibung der Struktur an: Zwei trigonale Bipyramiden aus Iodid-Ionen sind so verknüpft, daß sie ein Iod-Tetraeder gemeinsam haben. Obwohl das mittlere Kupferatom (Cu3) in Richtung einer Tetraederfläche herausgedrängt ist, resultieren wegen der Flächenverknüpfung sehr kurze Cu-Cu-Abstände von ca. 250 pm, wie sie auch in vergleichbaren Verbindungen mit dieser ungewöhnlichen Flächenverknüpfung von CuI_4 -Tetraedern wiederholt gefunden worden sind (Cu-Cu-Abstand im Metall: 256 pm). Die kurzen

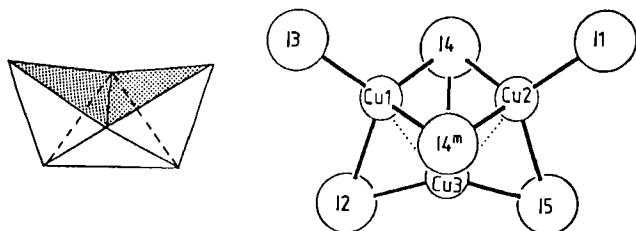


Abb. 2. Struktur des Anions $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ im Kristall [6, 7]. (Links: PolyedermodeLL, Rechts: Kugelmodell.) Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$: Cu1-I2 292.2(5), Cu1-I3 251.9(6), Cu1-I4 271.7(4), Cu2-I1 250.5(5), Cu2-I4 272.3(4), Cu2-I5 291.1(6), Cu3-I2 252.9(6), Cu3-I5 253.5(6), Cu3-I4 275.7(8), Cu3-I6 320.5(8), Cu3...Cu1 251.9(6), Cu3...Cu2 251.8(6), Cu1...Cu2 317.8(6); I-Cu1-I 100.1(1)–116.7(2), I-Cu2-I 100.2(1)–116.6(2), I-Cu3-I 95.3(3)–136.7(3).

Cu-Cu-Abstände werfen die Frage auf, ob Cu-Cu-Bindungen in diesem Anion eine Rolle spielen oder ob der kurze Abstand durch die dreifache Verbrückung mit Iod sterisch erzwungen wird. R. Hoffmann et al. haben durch MO-Rechnungen für Organokupferverbindungen gezeigt, daß Bindungen zwischen Cu^+ durch direkte Überlappung von Molekülorbitalen möglich sind^[3]. Ebenfalls erklären ließen sich jedoch die kurzen Cu-Cu-Abstände in Iodocupraten(1) mit indirekten Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen, wie sie beispielsweise C. Haas^[4] für Systeme annimmt, in denen Metall-Ionen von einem leicht polarisierbaren Medium – hier den Iodid-Ionen – umgeben sind. Die Strukturen der Iodocuprate(1) werden vor allem vom Bestreben der Iodatome, sich in energetisch günstigen Kugelpackungen anzuordnen, bestimmt. Diese Packungen bilden dann eine leicht polarisierbare Matrix, in der die Kupferatome geeignete Lücken besetzen. Die Art der Packung und die Besetzung der Tetraeder- und Dreieckslücken mit Cu^+ werden dabei durch die beteiligten Kationen, d. h. durch deren Größe, Form und Ladungsverteilung geprägt. Große Kationen begünstigen einerseits die Bildung isolierter Iodocuprat(1)-Ionen, da sie durch eine Art Verdünnungseffekt die Kondensation zu höhermolekularen Einheiten verhindern, andererseits aber stabilisieren große Kationen mit niedriger Ladung Iodocuprat(1)-Ionen mit ebenfalls geringer Ladungsdichte, d. h. einem großen CuI/I^- -Verhältnis und damit einem hohen Kondensationsgrad. Welcher der beiden Einflüsse überwiegt, hängt von den Konzentrationsverhältnissen und den Lösungs- und Fällungsmitteln bei der Synthese ab. Hohe Konzentrationen und ein großes CuI/I^- -Verhältnis ermöglichen die Kristallisation höher kondensierter und polymerer Anionen, während starke Verdünnung und große Kationen bevorzugt niedermolekulare Ionen entstehen lassen. Mit kleinen Kationen werden die Iodocuprate(1) zunehmend instabiler und zerfallen in die Ausgangskomponenten CuI und Iodid. Ein Beispiel dafür sind die Alkalimetall-Iodocuprate(1), deren Stabilität in der Reihe $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ stark abnimmt. Das Kation $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ ist aufgrund seiner Polarisierbarkeit geeignet, die relativ hohe negative Ladung der Anionen $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4-}$ und $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ zu stabilisieren. Eine gewisse Rolle könnten dabei Elektronendelokalisierungseffekte oder Ladungsübertragungen des Typs $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{I}^- \rightarrow \text{Kation}$ spielen. Remissionsspektren und ESR-Messungen von Iodocuprat(1)-Salzen mit anderen Kationen, die Elektronenacceptoren sind, z. B. N-Methylpyridinium oder Dipyridiniomethan, zeigen, daß derartige Ladungsübertragungen möglich sind^[1b].

Die Packung der Anionen und Kationen in der Kristallstruktur bestätigt bei beiden Verbindungen, was bei allen bisher untersuchten Iodocupraten(1) gefunden wurde: Die Iodid-Teilstruktur und die Struktur des Kations sind so aufeinander abgestimmt, daß eine möglichst gute Raumerfüllung erreicht wird. Dieses einfache Bauprinzip erklärt die Strukturvielfalt der Iodocuprat(1)-Ionen und läßt bei geeigneter Variation der Kationen noch weitere ungewöhnliche Strukturtypen erwarten.

Die Cyclopentadienylringe der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ -Ionen sind in beiden Verbindungen ekliptisch und parallel zueinander angeordnet (größter Neigungswinkel 3.1°); der Abstand der Cobaltatome von den Ringebenen weicht in den unterschiedlichen $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ -Ionen der beiden Verbindungen maximal 2 pm vom berechneten Mittelwert (163 pm) ab; die Co-C-Abstände betragen 202 ± 2 pm. Kurze intermolekulare Abstände konnten nicht festgestellt werden; eines der drei kristallographisch unabhängigen $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ -Ionen in 1 ist fehlgeordnet.

Arbeitsvorschrift

1.6 g (5 mmol) $[\text{Co}(\text{Cp})_2]$ und 1.1 g (6 mmol) CuI werden in 150 mL wasserfreiem Aceton mehrere Stunden gerührt. Aus der filtrierten Lösung fallen beim Abkühlen im Kühlschrank (4°C) rotbraune, säulenförmige Kristalle von **2** aus. Weiteres **2** kristallisiert bei Zugabe von CHCl_3 aus. Durch langsames Zutropfen von Toluol fällt neben **2** bei zunehmender Verdünnung **1** in Form dünner, ebenfalls rotbrauner, nadelförmiger Kristalle aus. Am Ende dieser Fällungsreaktion entsteht schließlich noch ein geringer Anteil an rotbraunen, blättchenförmigen Kristallen von $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{CuI}_2]$ mit dem einkernigen, trigonal-planaren Anion $[\text{CuI}_2]^{2-}$. Relativ reines **1** kann aus stärker verdünnten Ansätzen bei Zugabe von Toluol in Gegenwart von 1-Impfkristallen erhalten werden.

Eingegangen am 20. März,
ergänzte Fassung am 18. Mai 1987 [Z 2150]

- [1] a) H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem.* 98 (1986) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 569; b) H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1032.
[2] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 149; *Angew. Chem.* 96 (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 378.
[3] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
[4] C. Haas, *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 116.
[5] **2**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 1200.2(3)$, $b = 1343.1(3)$, $c = 1809.6(4)$ pm, $\beta = 116.98(8)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 2.59 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.057$; $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, 3175 kristallographisch unabhängige Reflexe, davon 2762 mit $I > 2\sigma(I)$, Extinktions- und Absorptionskorrektur ($\mu = 78.0 \text{ cm}^{-1}$), anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 254 verfeinerte Parameter [7].
[6] **1**: monoklin, $P2_1/m$, $a = 1864.0(5)$, $b = 915.4(5)$, $c = 1144.6(5)$ pm, $\beta = 100.20(8)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 2.62 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.08$; $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, 3740 kristallographisch unabhängige Reflexe, davon 3421 mit $I > 2\sigma(I)$, isotrope Extinktionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, Cu3 als Splitatom oberhalb und unterhalb der Spiegelebene verfeinert, 218 verfeinerte Parameter [7].
[7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52484, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Mechanismus von Substitutionsreaktionen an $[\text{LRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^+$ in saurer Lösung und die Struktur von $[\text{LRe}(\text{NO})(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)]_2$ ($\text{L} = 1,4,7\text{-Triazacyclononan}$)**

Von Christa Pomp, Helmut Duddeck, Karl Wieghardt*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Graham et al.^[1], Gladysz et al.^[2] und Casey et al.^[3] haben gezeigt, daß die schrittweise Reduktion eines koordinierten Carbonylliganden im pseudotetraedrischen Kation $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})_2]^+$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit NaBH_4 in THF/ H_2O möglich ist. Die Formyl- und Hydroxymethylintermediate sowie der Methylkomplex konnten synthetisiert und charakterisiert werden. Im verwandten Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ wird die Re-CH_3 -Bindung durch H-X und X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gespalten; dabei entstehen unter Retention der Konfiguration am Re-Zentrum $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ und CH_4 bzw. CH_3X ^[2]. Als Mechanismus dieser elektrophilen M-C-Bindungsspaltung wird Protonierung des Re-Zentrums, reduktive Eliminierung von CH_4 und schnelle Reaktion des reaktiven $16e^-$ -Fragments mit X^- zu $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ vorgeschlagen. Kinetische Messungen wurden jedoch nicht berichtet.

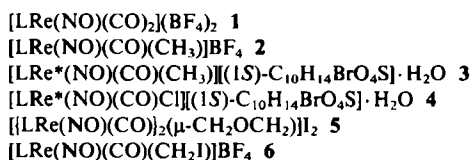
[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, C. Pomp
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Prof. Dr. H. Duddeck
Lehrstuhl für Strukturchemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wir haben kürzlich den oktaedrischen Komplex **1** ($\text{L} = 1,4,7\text{-Triazacyclononan}$) dargestellt^[4] und nun gefunden, daß **1** in wäßriger Lösung mit NaBH_4 rotes, racemisches **2** ergibt. Durch Umkristallisation von **2** aus H_2O nach Zugabe von $(1S)\text{-(+)-3-Brom-8-camphersulfonsäure-Monohydrat}$ erhielten wir in 45% Ausbeute enantiomerenreines **3**.



Aus der Kristallstrukturanalyse von **3**^[5] geht hervor, daß der Komplex $[\text{LRe}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^+$ S-Konfiguration hat^[6] und die drei fünfgliedrigen Ringe aus Re und dem koordinierten Aminliganden ($\delta\delta\delta$)-Konformation haben (Abb. 1). Die Umsetzung von **3** mit 1 M HCl führt in glatter Reaktion zu **4** und Methan (> 80%) [Gl. (a)]^[7].

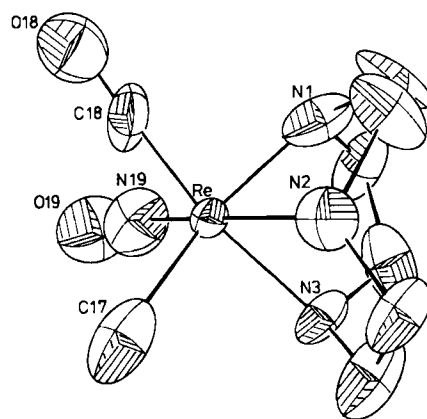
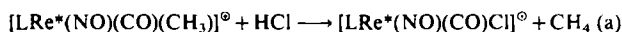
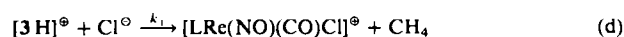


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Re-N1 2.14(1), Re-N2 2.18(1), Re-N3 2.19(1), Re-C17 2.12(2), Re-C18 1.82(2), Re-N19 1.845(14), N19-O19 1.17(2), C18-O18 1.17(2); O19-N19-Re 173(1); O18-C18-Re 176(1).

Das Kation von **4** ist R-konfiguriert^[6], die fünfgliedrigen Ringe haben ($\delta\delta\delta$)-Konformation, wie aus einer Röntgenstrukturanalyse hervorgeht. Die Reaktion (a) läuft also unter Retention der Konfiguration am Re-Zentrum ab.

Aus kinetischen Messungen der Reaktion (a)^[8] wurde das Zeitgesetz (b) ermittelt; dies ist in Einklang mit einem Mechanismus, bei dem eine protonierte Spezies des Kations von **3** mit dem Nucleophil Cl^- im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu CH_4 und $[\text{LRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}]^+$ reagiert [Gl. (c)–(e)]. Wenn die Protonierungskonstante K_p klein ist ($\approx 10^{-2} \text{ M}^{-1}$), ist $K_p[\text{H}^+]$ unter den gewählten Bedingungen $\ll 1$, und Gleichung (e) vereinfacht sich zu Gleichung (b) mit $k = k_1 \cdot K_p \text{ (M}^{-2} \text{ s}^{-1})$ ^[8].

$$-\text{d}[\text{3}]/\text{d}t = k[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{3}] \quad (\text{b})$$



$$-\text{d}[\text{3}]/\text{d}t = \{k_1 K_p [\text{H}^+]/(1 + K_p [\text{H}^+])\} [\text{Cl}^-][\text{3}] \quad (\text{e})$$

Interessanterweise reagiert **3** nicht mit 1 M HClO_4 bei 25°C, wenn kein anderes effektives Nucleophil vorhanden ist; ebenso findet bei pH=7 und 1 M $[\text{Cl}^-]$ keine Reaktion