

$F(000) = 2188$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, $\mu = 0.51 \text{ mm}^{-1}$, $T = 150 \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$, 3902 unabhängig beobachtete Reflexe; $R = 0.18$, $R_w = 0.21$, $S = 1.93$ für 612 Parameter. Die Fehlordnung konnte für eine Naphthyl- und zwei Ethergruppen in der asymmetrischen Einheit (die Hälfte der Molekülstruktur) aufgelöst werden, die Naphthylgruppen wurden als ideal starke Gruppen zweier anellierter Sechsringe mit C-C-Abständen von 1.395 \AA , Winkeln von 120° und idealisierten H-Atomen verfeinert. Die Ethergruppen wurden in einer fixierten Geometrie ohne H-Atome verfeinert. Bisher konnten keine zufriedenstellenden Modelle gefunden werden, um die verbleibende sehr starke Fehlordnung, die durch die großen anisotropen Auslenkungsparameter und die großen R -Werte deutlich wird, zu lösen. Trotzdem ist die grundlegende Molekülstruktur von **I** ersichtlich. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [6] a) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1307; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 978.
 [7] a) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford 1984, S. 252; b) R. Juza, K. Opp, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **266** (1951) 325.
 [8] a) M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, *GAMESS (N. R. C. C. Software Catalogue)* Program Nr. QG01, Washington, D.C., USA 1980, Vol. 1; b) M. F. Guest, J. Kendrick, S. A. Pope, *GAMESS Documentation*, Daresbury Laboratory, Daresburg, Großbritannien 1983.
 [9] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.

Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefin-Metathese**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Werner Wagner, Uwe N. Flessner, Ursula Volkhardt und Hartmut Komber

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Methyltrioxorhenium (MTO), CH_3ReO_3 , ist das am leichtesten zugängliche Organometalloxid. Es wird aus Ditrheniumheptaoxid und Tetramethylzinn hergestellt, läßt sich durch Vakuumsublimation bequem reinigen, ist weit über seinen Schmelzpunkt hinaus beständig ($\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$), löst sich unzersetzt in allen organischen Solventien und in Wasser und ist schließlich säure- und luftstabil^[1]. Zu diesen vorteilhaften Stoffeigenschaften kommen außergewöhnliche Katalysatorqualitäten, über die wir in dieser und den nachfolgenden beiden Zuschriften berichten.

Die Olefin-Metathese ist eine metallorganisch katalysierte Reaktion, deren Bedeutung für die Synthese von Basis- und Spezialolefinen sowie Polymeren (Polyalkenen) ständig zunimmt^[2, 3]. Homogen- wie heterogenkatalytische Varianten sind mittlerweile in acht technische Verfahren umgesetzt^[2a, 3], jedoch bereitet die Metathese *funktionalisierter* Olefine Probleme (Notwendigkeit hoher Katalysatorkonzentrationen sowie Katalysator-Desaktivierung). Hier ist man auch bei den aktiveren Systemen (z. B. $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$) auf Cokatalysatoren, vorzugsweise Alkylzinnverbindungen, angewiesen^[2-4].

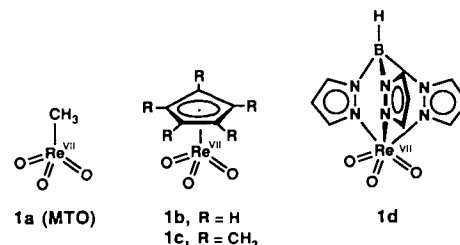
[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. W. Wagner [*], U. N. Flessner, U. Volkhardt, Dr. H. Komber [*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[*] Neue Anschrift: Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH, Zielstattstraße 20, W-8000 München 70

[*] Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (1991). Ständige Anschrift: Institut für Technologie der Polymere, Hohe Straße 6, O-8010 Dresden

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 100. Mitteilung, Teil 1 (Teil 2 und 3: die beiden direkt folgenden Zuschriften). Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 99. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **412** (1991) 407-414.

Wir haben nun gefunden, daß die Titelverbindung MTO **1a** und höhere Homologe RReO_3 ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) auf sauren Metalloxid-Trägern Metathesekatalysatoren bilden, die ohne Zusätze auch bei funktionalisierten Olefinen aktiv sind^[5], während sich die π -Komplexe **1b, c** und der N -Komplex **1d** hierfür nicht eignen. Einfach in der Herstellung und am besten untersucht ist das Standardsystem MTO/ Al_2O_3 - SiO_2 **I**^[6]. Es katalysiert insbesondere die Selbstmetathese



von Allylhalogeniden, -ethern und -silanen, von ungesättigten Carbonsäureestern und Nitrilen, aber auch die Ethenolyse von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung (Tabelle 1). Der Katalysator **I** arbeitet bei Raumtemperatur. Er ist

Tabelle 1. MTO-katalysierte Selbstmetathese und Ethenolyse offenkettiger Olefine [a].

Einsatzolefin	Produktolefine	Umsatz [%]
a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$	$[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}]_2 + [\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}]_2$	100
b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	100 [b]
c) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	63
d) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	63
e) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	80
f) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	75
g) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	56
h) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	90
i) $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	90
k) $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	8
l) $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	20
m) $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	55
n) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	41 [b]
o) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}]_2 + [\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}]_2$	82
p) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$	27 [b, c]

[a] Heterogenkatalysator MTO auf Al_2O_3 - SiO_2 [5, 6]; Raumtemperatur. Der Umsatz im Gleichgewicht beträgt (absolut) 50 % (= 100 % theoretischer Umsatz). Mit Ausnahme von b) und n) wurde im geschlossenen System gearbeitet. [b] Absolutausbeuten bzgl. Einsatzolefin. [c] Ethylen-Druck: 7 bar.

auch für die Metathese einfacher offenkettiger und cyclischer Olefine geeignet (Tabelle 1 und 2). Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen sind sonst häufig nachteilige Nebenreaktionen – z. B. Doppelbindungsisomerisierung und Olefin-Dimerisierung^[2] – bei **I** unbedeutend. Die Gleichgewichtseinstellung der Metathese von 1- und 2-Hexen erfolgt bei 25°C in Minutenfrist. Beim Suspensionsverfahren bewährten sich als Lösungsmittel Dichlormethan und Chlorbenzol. Die Lösungsmittelmenge scheint auf die Gleichgewichtseinstellung der Metathese keinen Einfluß zu haben.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen, daß **I** dem bei funktionalisierten Olefinen überhaupt nur in Verbindung mit Organozinnverbindungen wirksamen Katalysator Re_2O_7 (aus NH_4ReO_4)^[7] überlegen ist. Im Falle des Ölsäuremethyl-esters reicht das herkömmliche, aus NH_4ReO_4 bereitete Katalysatorsystem erst bei der maximalen, wesentlich höheren

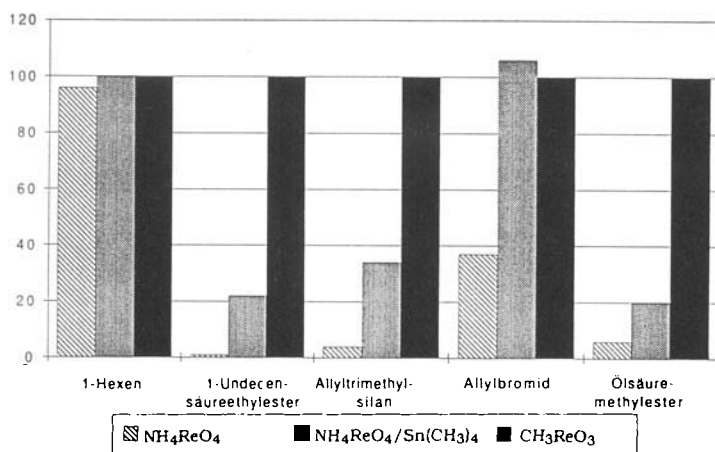


Abb. 1. Relative Produktivität rheniumhaltiger Metathese-Heterogenkatalysatoren, ermittelt unter standardisierten Testbedingungen (25 °C, 60 min, Träger Al₂O₃-SiO₂ 13/87, 3 Gew.-% Rheniumbeladung).

Rheniumbeladung (ca. 10 Gew.-%) an den neuen Katalysator I heran.

Die besondere Katalysatorwirkung von MTO geht bei Verlust der Methylgruppe verloren. Zur Vermeidung dieser Abbau-/Desaktivierungsreaktion (Methan-Bildung!) müssen thermisch vorbehandelte Träger verwendet werden^[6]. Neben Al₂O₃-haltigen Systemen eignet sich auch Nb₂O₅^[8]. Üblicherweise arbeitet man bei 1–3 Gew.-% Trägerbeladung (ca. 13 g MTO pro/kg).

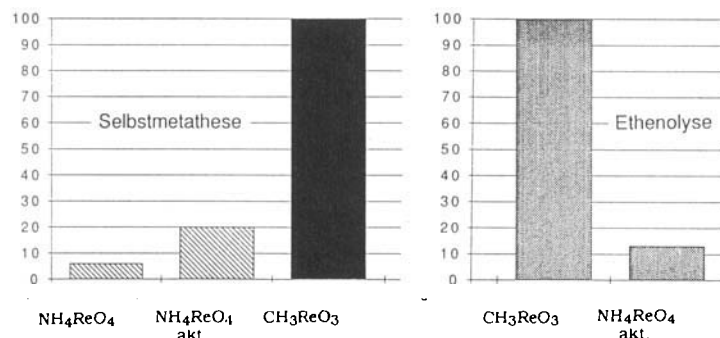
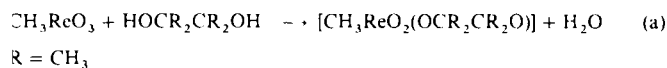


Abb. 2. Relative Produktivität von Heterogenkatalysatoren bei der Metathese und Ethenolyse von Ölsäuremethylester unter standardisierten Testbedingungen (25 °C, 60 min, Träger Al₂O₃-SiO₂ 13/87, 3 Gew.-% Rheniumbeladung). Zur Aktivierung („akt.“) wurde Tetramethylzinn verwendet.

Zu Natur und Wirkungsweise des Systems MTO/Al₂O₃-SiO₂ ergaben physikalische Untersuchungen und ca. 900 Metatheseversuche folgendes Bild:

- 1) Nach ESCA-Studien bleibt die Metall-Oxidationsstufe (Re^{VII}) beim Imprägniervorgang auf dem Träger weitgehend erhalten. Dennoch könnte ein sehr kleiner, ESCA-spektroskopisch nicht quantifizierbarer Anteil reduzierter Spezies (Re^{VI}, Re^V) katalyserelevant sein.
- 2) MTO verliert bei der Bereitung des Katalysators I nur zu maximal 5 % die organische Gruppe, und zwar als Methan und Ethylen. Durch Verwendung von CD₃ReO₃ (>99 %D) konnte die Beteiligung der metallständigen CD₃-Gruppe an der Olefin-Metathese nachgewiesen werden (Bildung von CD₂=CHC₂H₅ und CD₂=CH₂ aus 1-Buten).
- 3) Freies MTO ist vom Träger selbst im Hochvakuum bis 150 °C nicht abspaltbar. Bei noch höheren Temperaturen

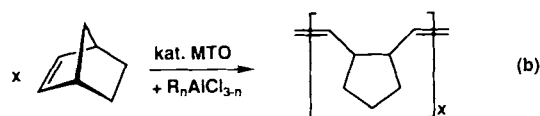
erfolgt Zersetzung, hauptsächlich unter Methan- und Ethylen-Bildung. Auch mit Lösungsmitteln ist MTO vom Träger nicht entfernbar. Wir nehmen an, daß MTO über Kondensationsreaktionen fixiert wird, wie sie modellhaft durch Gleichung (a) wiedergegeben sind^[9].



Durch diese Kondensationsreaktionen erhöht sich die Lewis-Acidität des Rheniums, wie durch Festkörper-IR-Spektroskopie (diffuse Reflexion) gezeigt wurde^[10]. Die asymmetrische ReO-Streckschwingung ist im Katalysator I im Vergleich zum freien MTO um bis zu 25 cm⁻¹ kurzzeitig verschoben. Diese elektronische Veränderung am Zentralatom spiegelt sich auch in der erhöhten Empfindlichkeit des Katalysators I gegenüber Wasser wider. Während freies MTO in Wasser und Säuren weitgehend beständig ist, zersetzt sich das System MTO/Al₂O₃-SiO₂ an hydroxylierten Oberflächen rasch zu Methan, Ethylen und Perrhenat (GC bzw. IR). Oberflächenfixiertes Perrhenat ist für das System Re₂O₇/Al₂O₃ nachgewiesen^[11].

MTO ist auch für homogenkatalytische Varianten geeignet, wenn die Olefine keine funktionellen Gruppen tragen. So ist das System MTO/R_nAlCl_{3-n} II (R = CH₃, C₂H₅; n = 1, 2) sehr effizient für die Metathese von 2-Penten bei Raumtemperatur, wobei das Gleichgewicht in weniger als 5 min erreicht wird (Re:Olefin = 1:100).

Auch für die Ringöffnungspolymerisation eignet sich der Homogenkatalysator II, wie am Beispiel von Norbornen und einigen Derivaten gezeigt wurde. Schon bei Raumtemperatur entsteht in Minutenfrist Polynorbornen mit hohen mittleren Molmassen [Gl. (b) und Tabelle 2].



Die Produkte sind gut löslich und haben hohe Anteile *cis*-Konfiguration (bis 84 %, Tabelle 2). Die *cis*-Stereoselektivität kann über das Rhenium/Cokatalysator-Verhältnis gesteuert werden: Erhöhung des Anteils an aluminiumorganischer Komponente ergibt höhere Anteile an *trans*-Konfiguration. Bei einem achtfachen Überschuß an Cokatalysator setzt allerdings die Bildung niedermolekularer Produkte und unlöslicher Polymere ein^[12].

Da praktisch alle Metathese-Katalysatoren auf Oxiden oder Halogeniden von Molybdän, Wolfram und Rhenium basieren, betritt – nach 30 Jahren Forschung auf diesem Gebiet^[2] – mit MTO eine neue Generation strukturell definierter Katalysatoren die Szene. Auch wenn der Mechanismus (Metallcarben-Bildung aus MTO) noch nicht endgültig geklärt ist, so überzeugt bereits jetzt die Anwendungsbreite des Katalysators. Wichtiger noch erscheint die Möglichkeit einer gezielten Katalysatoroptimierung durch Veränderungen an der metallständigen Alkylgruppe. Auf diesem Wege könnten auch die „klassischen“ Katalysatormetalle Molybdän und Wolfram hinsichtlich Aktivität und Stabilität optimiert werden. Außerdem lassen organische Oxide des Nachbarlements Osmium – einfache Verbindungen wie O=Os(CH₃)₄ sind bekannt^[13] – Katalysatorqualitäten für die Olefin-Metathese erwarten.

Tabelle 2. MTO-katalysierte Ringöffnungspolymerisation von Norbornen (25 °C, Chlorbenzol, [Re]:[Norbornen] = 1:500).

Cokatalysator	[Re]	[Al]	Polymerausb. [%]	cis-Bindungsanteil [a] [%]	\bar{M}_n [b] [g mol ⁻¹]	\bar{M}_w [b] [g mol ⁻¹]	\bar{M}_w/\bar{M}_n
CH ₃ AlCl ₂	1	2	75	84			
	1	4	94	84	490 000	800 000	1.6
(CH ₃) ₂ AlCl	1	2	89	75	237 000	800 000	3.4
	1	4	94	47			
CH ₃ CH ₂ AlCl ₂	1	2	99	81	710 000	1 020 000	1.4
	1	4	79	62	142 000	510 000	3.6
(CH ₃ CH ₂) ₂ AlCl	1	1	97	83			
	1	2	90	79	160 000	370 000	2.3
	1	4	92	66	348 000	800 000	2.3
	1	8	92	58			

[a] ¹³C-NMR-Bestimmung. [b] Gegen Polystyrol-Standard.

Arbeitsvorschriften

MTO-Heterogenkatalysator: 1.25 g (5.0 mmol) MTO **1a** werden in 50 mL CH₂Cl₂ gelöst und unter kräftigem Rühren zu einer Aufschlämmung von 130 g Träger [6] in 500 mL CH₂Cl₂ gegeben.

Metathese von 1-Hexen: Zu 1 % dieser Kontaktaufschlämmung (3 Gew.-% Re) werden in einem 100 mL-Rundkolben mit Stickstoffansatz und Rückflußkühler 24.5 mL CH₂Cl₂ gegeben und mit 5 mL (40 mmol) 1-Hexen versetzt (Re: Olefin = 1:800). Das System wird mit einem Quecksilberventil (Druckausgleich) unter trockenem N₂-Gas gehalten. (Führt man die Reaktion unter Rückfluß durch, um das entstehende Ethylen auszutreiben, so ist nach 30 min 93 % des eingesetzten Olefins umgesetzt.) Nach fraktionierender Mikrodestillation der Reaktionslösung kann 5-Decen als cis/trans-Gemisch isoliert werden. Ausb. 2.0 g (77 %).

Cometathese von Ölsäuremethylester und Ethylen: Zu 1 % der Kontaktaufschlämmung werden in einem 1000 mL-Laborglasautoklaven 35 mL CH₂Cl₂ und 1.7 mL (5 mmol) Ölsäuremethylester (Re: Olefin = 1:100) unter 7 bar Ethylen gesetzt. Nach 2 h sind bei Raumtemperatur 27 % des Eduktes umgesetzt (siehe Tabelle 1).

Norbornen-Polymerisation: Zu einer Lösung aus 6.3 mg (2.5×10^{-2} mmol) MTO, 3 mL Chlorbenzol und 100 µL CH₃AlCl₂ (1 M in n-Hexan) werden 1.2 g (12.5 mmol) Norbornen in 10 mL Chlorbenzol gegeben (Re:Al: Olefin = 1:4:500). Nach 30 min ist kein Edukt mehr nachweisbar. Die Reaktion wird mit 20 mL Methanol gestoppt. Es fällt ein weißes Polymer aus, das durch Lösen in CHCl₃ und erneute Fällung mit CH₃OH gereinigt wurde. Ausb. 1.1 g (94 %).

Eingegangen am 19. Juli 1991 [Z 4805]

CAS-Registry-Nummern:

Einsatzolefine von Tabelle 1: a, 109-68-2; b, 592-41-6; c, 1119-51-3; d, 2695-41-8; e, 762-72-1; f, 18146-00-4; g, 557-31-3; h, 6140-80-3; i, 106-95-6; k, 25291-17-2; l, 80793-18-6; m, 21854-28-0; n, 68480-06-8; o, 2462-84-2; **1a**, 70197-13-6; Al₂O₃, 1344-28-1; SiO₂, 7631-86-9; CH₂=CH₂, 74-85-1; MeAlCl₂, 917-65-7; Me₂AlCl, 1184-58-3; EtAlCl₂, 563-43-9; Et₂AlCl, 96-10-6; NH₄ReO₄, 13598-65-7; SnMe₄, 594-21-4; (Z)-(BuCH₂)₂, 7433-78-5; (E)-(BuCH₂)₂, 7433-56-9; (MeCH₂)₂, 107-01-7; (EtCH₂)₂, 592-47-2; [Br(CH₂)₃CH₂], 100960-98-3; [Br(CH₂)₂CH₂], 137040-97-2; (TMSCH₂CH₂), 3528-12-9; (TMSOCH₂CH₂), 61549-43-7; (EtOCH₂CH₂), 7250-85-3; (iPrOCH₂CH₂), 88482-36-4; (BrCH₂CH₂), 6974-12-5; (C₆F₁₃CH₂), 56523-43-4; (C₆F₁₃CH₂CH₂), 137091-62-4; [C₆F₁₃(CH₂)₂CH₂], 137040-98-3; [EtCOO(CH₂)₄CH₂], 137040-99-4; [Me(CH₂)₃CH₂], 5557-31-3; [MeO₂C(CH₂)₃CH₂], 13481-97-5; Norbornen, 498-66-8; Norbornen-Polymer, 25038-76-0; Cyclopentatrien, 287-92-3.

- [1] a) Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1269; b) Synthese: W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351.
- [2] a) J. C. Mol, J. A. Moulijn (*Catalytic Metathesis of Alkenes*) in M. Boudart (Hrsg.): *Catalysis—Science and Technology*, Bd. 8, Springer, Berlin 1987, S. 69 ff. b) K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, New York 1983.
- [3] Industrielle Anwendungen: a) R. Streck, *Chem.-Ztg.* 99 (1975) 397; b) S. Warwel, *Erdöl Erdgas Kohle* 103 (1987) 238; c) R. F. Ohm, *CHEM-TECH* 10 (1980) 183; d) J. C. Mol, *ibid.* 13 (1983) 250; e) W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)* 1991, Nr. 3, S. 29–52.
- [4] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 394.
- [5] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. Volkhardt, DOS-DE 3940196 (5. Dezember 1989/13. Juni 1990), Hoechst AG; DOS-DE 3902357 (27. Januar 1989/2. August 1990), Hoechst AG; DOS-DE 4009910 (2. Oktober 1991), Hoechst AG.
- [6] Al₂O₃-SiO₂ mit 13 Gew.-% Al₂O₃ (Korngröße < 15 µm) der Fa. Strem Chemicals Inc., Newburyport, MA, USA, wird vor Dotierung mit

CH₃ReO₃ 1 h bei 550 °C im N₂-Strom ausgeheizt. Der Katalysator muß unter Feuchtigkeitsschluß gehandhabt werden.

- [7] S. Warwel, H. Ridder, G. Hachen, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 115.
- [8] R. Buffon, A. Choplin, M. Leconte, J.-M. Basset, W. Wagner, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [9] a) J. Takacs, P. Kiprof, J. Riede, W. A. Herrmann, *Organometallics* 9 (1990) 783; b) W. A. Herrmann, P. Watzlowik, P. Kiprof, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1101.
- [10] Vgl. W. A. Herrmann, P. Kiprof, J. Behm, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, R. Alberto, R. W. Albach, J. Mink, B. Solouki, H. Bock, D. Lichtenberger, N. E. Gruhn, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6527.
- [11] a) K. P. J. Williams, K. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1603; b) E. D. Hardcastle, J. E. Wachs, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 15.
- [12] K. I. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 603.
- [13] W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1445.

Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefin-Oxidation**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Richard W. Fischer und Dieter W. Marz

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Nachbarlemente des Rheniums sind in oxidischen Verbindungen aktive Katalysatoren für die Olefin-Oxidation^[1]. Ihre Wirkung beruht allerdings auf unterschiedlichen Mechanismen: Molybdän- und Wolframoxide bilden mit Wasserstoffperoxid „anorganische Persäuren“ vom Typ L_nM–OOH, die sich als effiziente Epoxidationsmittel bewährt haben. Osmiumtetroxid ergibt – stöchiometrisch und katalytisch – mit Olefinen cis-stereoselektiv vicinale Dirole, die über strukturell definierte Osmatester gebildet werden^[1,2]. Hingegen ist kein einziger rheniumorganischer Oxidationskatalysator bekannt, der unter praktikablen Bedingungen hinreichend aktiv und selektiv ist. Selbst in der aktuellen Literatur spricht man Rhenium und seinen Verbindungen Katalysatorqualitäten für Olefin-Oxidationen ab^[1d,3].

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, R. W. Fischer, Dr. D. W. Marz [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[*] Neue Anschrift: PCI Polychemie GmbH
Piccardstraße 10, W-8900 Augsburg 1

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 100. Mitteilung, Teil 2 (Teil 1 und 3: vorstehende bzw. folgende Zuschrift). Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 99. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 412 (1991) 407–414.