

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; Cyclopentadien, 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 Feuchtigkeitsausschluß 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.

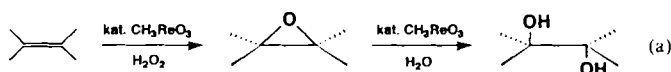
Während die einfachen Rheniumoxide wie Re_2O_7 , ReO_3 und ReO_2 sowie Perrheniumsäure, ihre anorganischen Ester (z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{SnOReO}_3$) sowie die π -Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReO}_3$ und $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{ReO}_3$ ^[4] weder elementaren Sauerstoff noch Peroxide aktivieren, so erweisen sich Alkylrheniumoxide R_nReO_3 im allgemeinen^[5], speziell aber das sehr beständige, leicht zugängliche Methyltrioxorhenium (MTO) **1**, als hochaktive und -selektive Katalysatoren zur Oxidation von CC-ungesättigten Verbindungen. Insbesondere katalysiert **1** die Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid. Dabei können sowohl die Alkene als auch die Reaktionstemperatur innerhalb weiter Grenzen variiert werden (Tabelle 1). Das Standardsystem $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2/t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ arbeitet üblicherweise mit 0.1 bis 1 Mol-% MTO bezüglich Olefin bei Raumtemperatur. Die gelbe Lösung ist bei ca. 0 °C wochenlang haltbar, muß also nicht immer frisch bereitete werden.

Tabelle 1. MTO-katalysierte Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid gemäß Gleichung (a).

Olefin	T [°C]	t [h]	Produkt	Ausb. [%] [a]
a) Propen	-10	12	Propenoxid	50* [b]
			1,2-Propandiol	50* [b]
b) 2-Buten	-10	6	2,3-Butandiol	100* [b]
c) <i>cis</i> -2-Penten	25	3	2,3-Pentandiol	10*
			<i>cis</i> -2,3-Epoxy-pentan	90*
d) 2,3-Dimethyl-2-buten	25	1	2,3-Dimethyl-2,3-butandiol	75
e) <i>trans</i> -4-Octen	25	2	<i>trans</i> -4,5-Epoxyoctan	95
f) Cyclohexen	82	0.1	<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	97
	10	5	1,2-Epoxy-cyclohexan	90
g) 4-Vinylcyclohexen	15	2	1,2-Epoxy-4-vinyl-cyclohexan	50
			1,2-Dihydroxy-4-vinylcyclohexan	40
h) 1-Methylcyclohexen	25	2	1-Methyl-1,2-cyclohexandiol	70
i) 1,4-Cyclohexadien	70	3	1,2,4,5-Tetrahydroxycyclohexan	92
k) <i>cis,cis</i> -1,5-Cyclo-octadien	0	1.5	5,6-Epoxy-cyclo-octen	80
l) Cyclododecen	25	1	1,2-Epoxy-cyclododecan	100*
m) β -Pinen	5	0.1	β -Pinenoxid	40*
			β -Pinen-1,2-diol	50*
n) Ölsäuremethyl-ester	25	24	9,10-Dihydroxyoctadecansäure-methylester	92
o) Allylalkohol	25	10	2,3-Epoxy-1-propanol	90
p) Crotylaldehyd	25	24	2,3-Epoxybutanal	60
q) 1,4-Naphthochinon	70	18	2,3-Epoxy-1,4-naphthochinon	64*
r) Pentafluorphenyl-ethen	25	24	1,2-Epoxy(pentafluorphenyl)-ethan	38

[a] Die mit einem Stern markierten Ausbeuten wurden durch GC/MS-Analyse bestimmt, alle anderen beziehen sich auf isolierte Produkte. [b] Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Olefin (Umsetzungen bei Normaldruck).

Abhängig von der Konstitution des Epoxids kann gemäß Gleichung (a) eine – ebenfalls durch MTO katalysierte – Ringöffnung zum *trans*-konfigurierten 1,2-Diol erfolgen. Trotz der niedrigen pH-Werte der Katalysatorlösungen (pH \approx 1–2) beruht die Wirkung des Katalysators in dieser Folgereaktion nicht nur auf seiner Brønsted-Acidität, sondern auch auf einem Metalleffekt.



Durch Zusatz von Aminen, z. B. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, Chinin oder Cinchonin, im Überschuß läßt sich die Epoxid-Ringöffnung selbst bei 1,2-Epoxy-cyclohexan unterdrücken, wie eine Gegenüberstellung von Abbildung 1 und 2 zeigt. Solche Amine erniedrigen die Protonenaktivität

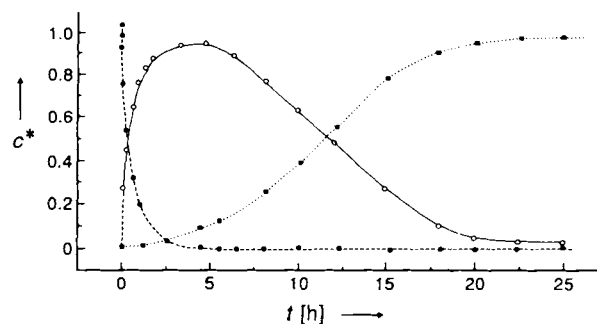
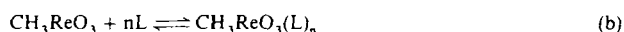


Abb. 1. Kinetik der MTO-katalysierten Cyclohexen-Oxidation. Abszisse: Reaktionszeit t ; Ordinate: normierte Konzentration c^* . \bullet : c^* (Cyclohexen), \circ : c^* (1,2-Epoxy-cyclohexan), \blacksquare : c^* (*trans*-1,2-Cyclohexandiol).

(pH \approx 4) und bilden mit dem Katalysator MTO Dissoziationsgleichgewichte^[4, 6] gemäß Gleichung (b).



Neben *tert*-Butylalkohol kommen als Lösungsmittel z. B. auch Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Toluol und Wasser in Betracht. Wegen der hohen Katalysatoraktivität muß bei reaktiven Olefinen unter Temperaturkontrolle gearbeitet werden.

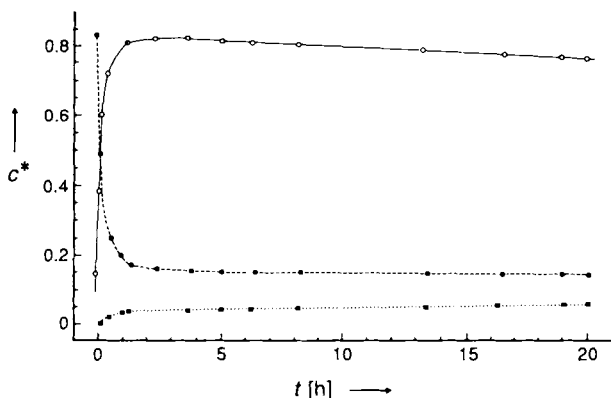


Abb. 2. Kinetik der MTO-Coligand-katalysierten Cyclohexen-Epoxidierung. Abszisse und Ordinate sowie Kurvenbezeichnungen wie bei Abbildung 1.

Eine besonders stabile Lagerform von MTO läßt sich auf einfache Weise dadurch erzielen, daß man eine Lösung von MTO in destilliertem Wasser auf 70 °C erwärmt, den ausgefallenen, goldfarbenen Niederschlag abfiltriert, mit Wasser wäscht, trockensaugt und dann zu 30–100 mg-Tabletten preßt. Es handelt sich dabei um das erste polymere Organometalloxid^[7]. Es hat die angenäherte Formel $\{\text{CH}_3\text{ReO}_3\}_\infty$, ist im Gegensatz zum sublimierbaren MTO nicht mehr flüchtig, vollkommen luft- und wasserbeständig, unlöslich in allen nichtkoordinierenden organischen Solventien, aber löslich in Wasserstoffperoxid. In Tablettenform ist Polymer-MTO sehr einfach dosierbar.

Eine Immobilisierung von MTO erzielt man auch durch Zusatz von polymeren Materialien, die zur Rheniumfixierung erforderliche basische Zentren enthalten, insbesondere Amin- und Amid-Stickstoffatome. Typisch hierfür sind handelsübliche Polyvinylpyridine, die man auf 1–10 Gew.-% MTO einstellt. Hierdurch wird die Flüchtigkeit von MTO ebenfalls stark erniedrigt: Bis 150 °C läßt sich monomeres MTO selbst im Hochvakuum nicht mehr vom Träger entfernen. Der Vorteil dieser Applikationsform besteht in der

Rückgewinnbarkeit des Katalysators durch einfaches Abfiltrieren von der Katalysatorlösung.

Obwohl CH_3ReO_3 (MTO) und OsO_4 isovalenzelektronische Moleküle mit gleichartiger Struktur- und Koordinationschemie sind – z. B. bilden beide stabile Addukte mit Aminen wie Chinuclidin –, so haben sie doch im System Olefin/Wasserstoffperoxid unterschiedliche Funktionen: OsO_4 bildet im ersten Schritt Osmatester, die einer stereoselektiven Säurespaltung zu vicinalen *cis*-Diolen unterliegen; CH_3ReO_3 hingegen reagiert (anders als CH_3TeO_3 ^[8]) nicht mit Olefinen, sondern wird mit H_2O_2 mehrstufig in einen Hydroperoxo-Komplex der vermutlichen Konstitution C überführt (Schema 1), der außergewöhnlich gut epoxidiert.

Es ist anzunehmen, daß die im Vergleich zu OsO_4 (16e-Verbindung) stärker ausgeprägte Lewis-Acidität von CH_3ReO_3 (14e-Verbindung) für die unterschiedlichen Katalysamechanismen verantwortlich ist. Obwohl die aktive Katalysatorspezies bisher strukturell nicht eindeutig charakterisiert werden konnte, so ist doch klar, daß die Alkylgruppe von MTO und seinen Derivaten unverzichtbar ist: Einerseits zeigt die NMR-Verfolgung der Olefin-Oxidation, daß die Methylgruppe des Katalysators MTO erhalten bleibt, andererseits bricht die Aktivität auf Zusatz methylabspaltender Reagentien sofort zusammen. So entsteht gemäß Gleichung (c) inaktives Perrhenat^[4, 9], wenn man Lauge zugibt.

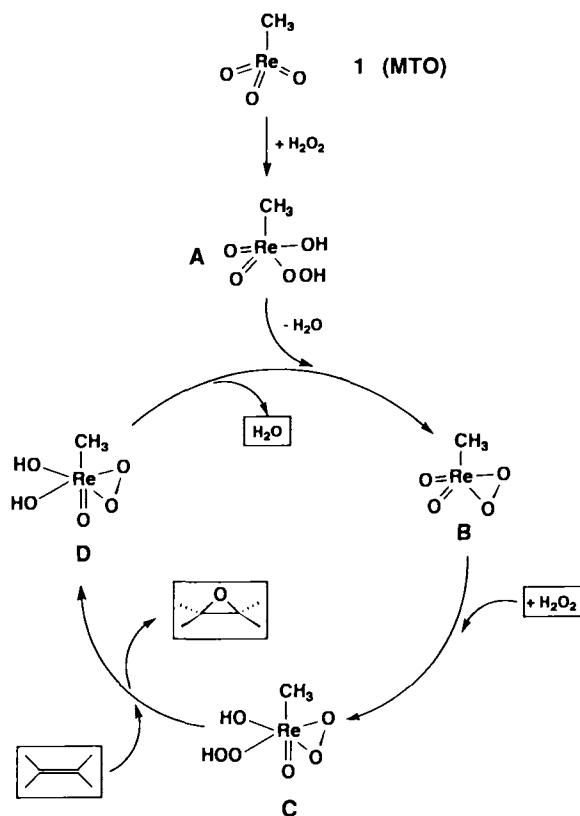


NMR- und Markierungsexperimente sprechen für die in Schema 1 formulierte Schrittfolge. Es sind zwei Mol H_2O_2 pro Mol MTO zur Bildung der aktiven Spezies C ($\delta_{\text{CH}_3} = 2.6$) erforderlich; letztere kann gegen Olefin sauber titriert werden. C ist mit Diethylether aus MTO/Perhydrol (30 proz. wäßrige H_2O_2 -Lösung) als gelber Komplex extrahierbar und weist eine für η^2 -Peroxo-Komplexe typische IR-Bande bei 872 cm^{-1} auf, ließ sich aber nicht in Substanz isolieren. Nach längeren Reaktionszeiten stellt man als Desaktivierungsprodukt Methanol (aus MTO) fest.

tert-Butylhydroperoxid wird in der hier beschriebenen Oxidationslösung weder gebildet noch ist es durch MTO für Olefinoxidationen aktivierbar. Auch nach Vorbehandlung von MTO mit H_2O_2 wirkt *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ nicht als Primäroxidationsmittel.

Mit dem System $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2/t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ lassen sich auch Alkine oxidieren: So liefert 3-Hexin als Hauptprodukt 4-Hexen-3-on (*cis/trans*) in 55 % Ausbeute, Tolan ergibt 71 % Benzil. Eine katalytisch beschleunigte Baeyer-Villiger-Oxidation gelingt beispielsweise mit Cyclobutanon.

Die neue Klasse von Oxidationskatalysatoren zeichnet sich durch eine Reihe praktischer Vorteile aus: 1) Hohe Epoxid-Selektivität mit der Möglichkeit zur Steuerung der Epoxid-Ringöffnungskinetik über Coliganden, pH-Wert und Temperatur; 2) hohe Aktivität in einem großen Temperaturbereich (– 10 bis + 100 °C); 3) gute Beständigkeit des oxidationsaktiven Systems $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2/t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ bei tiefen Temperaturen (monatelang haltbar bei – 30 °C); 4) aktiv auch gegenüber elektronenärmeren Olefinen (z. B. 2-Brom-2-buten) und einfachen gasförmigen Olefinen (z. B. Propen, 2-Buten); 5) Einsetzbarkeit in homogen- und heterogenkatalytischen Varianten. Außerdem zeichnet sich wie bei keinem anderen bekannten Epoxidierungskatalysator die Steuerbarkeit von Aktivität und Selektivität über den Ersatz der Methyl- durch andere, auch chirale Alkylgruppen ab. Wichtige Derivate der Stoffklasse sind beschrieben^[10]. Insbesondere elektronenziehende Substituenten versprechen infolge der dann nochmals verstärkten Lewis-Acidität des Metallzentrums weitere Anwendungen in katalytischen Oxidationen. Die Derivatisierung von MTO an den Oxo-gruppen ist ebenfalls bekannt^[11].



Schema 1. Vorschlag zum Mechanismus der MTO-katalysierten Epoxidierung.

Dies unterscheidet auch das neue System von den klassischen „Milas-Reagentien“, die aus sauren Metalloxiden, z. B. MoO_3 , V_2O_5 , TiO_2 und Wasserstoffperoxid bestehen^[1, 12a] und keinen konstitutionell einstellbaren Parameter aufweisen.

Zur Olefin-Spaltung – typisch für oxidische Ruthenium-Katalysatoren^[1b] – reicht die Oxidationskraft von $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2$ im Regelfall nicht aus; lediglich Stilben und einige Styrol-Derivate werden oxidativ gespalten. Re_2O_7 soll die spaltende Oxidation von Cycloolefinen mit H_2O_2 zu ω,ω' -Dicarbonsäuren katalysieren, allerdings erst in siedendem Eisessig^[12b].

Arbeitsvorschriften

Oxidationslösung: 1 L *t*-Butylalkohol wird auf 30 °C temperiert und mit 0.3 L Perhydrol vermischt. Die Lösung wird mit 200 g wasserfreiem MgSO_4 3 h gerührt und dann filtriert.

Katalytische Olefin-Oxidation: In 3–30 mL Oxidationslösung (6–60 mmol an H_2O_2) werden 10–50 mg 1 (0.04–0.2 mmol) gelöst. Zu dieser gelben Katalysatorlösung werden 5–25 mmol des zu oxidierenden Olefins gegeben. Dies geschieht entweder unter Eiskühlung oder bei Thermostatierung auf 10–20 °C oder bei Raumtemperatur, wobei dann der Reaktionsansatz oft zur Siedehitze kommt (ca. 80 °C). Nach Beendigung der Reaktion, was sich gelegentlich durch Entfärbung der Reaktionslösung zeigt, wird eventuell noch vorhandenes H_2O_2 mit einer katalytischen Menge MnO_2 zerstört. Dann wird die Suspension über eine mit Celite beschickte Glasfritte abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff oder die isolierte viskose Masse wird mit gängigen Lösungsmitteln (z. B. Aceton, Ethanol) gewaschen oder aus ihnen umkristallisiert. Flüssige Produkte werden destilliert.

Oxidation von *cis*-1,4-Dichlor-2-buten: In 100 mL Oxidationslösung (ca. 1.8 M an H_2O_2) werden 0.3 g (1.2 mmol) MTO gelöst. Zu dieser gelben Katalysatorlösung werden 15 mL (0.14 mol) *cis*-1,4-Dichlor-2-buten getropft (Molverhältnis H_2O_2 :Olefin:MTO = 150:120:1). Anschließend läßt man bei 25 °C 48 h rühren. Nach Zugabe von 0.5 g Braunstein wird die graue Suspension über eine mit Celite beschickte Glasfritte abfiltriert. Die farblose Lösung wird im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt (ca. 80 % 1,4-Dichlor-2,3-epoxybutan neben Edukt) wird durch Vigreux-Destillation gereinigt. Ausb. 14.52 g (74 %).

Eingegangen am 19. Juli 1991 [Z 4806]

CAS-Registry-Nummern:

MTO, 70197-13-6; Propen, 115-07-1; 2-Buten, 107-01-7; *cis*-2-Penten, 627-20-3; 2,3-Dimethyl-2-buten, 563-79-1; *trans*-4-Octen, 14850-23-8; Cyclohexen, 110-83-8; 4-Vinylcyclohexen, 100-40-3; 1-Methylcyclohexen, 591-49-1; 1,4-Cyclohexadien, 628-41-1; *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien, 1552-12-1; Cyclododecen, 1501-82-2; β -Pinen, 1330-16-1; Ölsäuremethylester, 112-62-9; Allylalkohol, 107-18-6; Crotylaldehyd, 4170-30-3; 1,4-Naphthochinon, 130-15-4; Pentafluorphenylethen, 653-34-9; Propenoxid, 75-56-9; 1,2-Propandiol, 57-55-6; 2,3-Butandiol, 513-85-9; 2,3-Pentandiol, 42027-23-6; *cis*-2,3-Epoxy-pentan, 3203-99-4; 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 76-09-5; *trans*-4,5-Epoxyoctan, 1689-70-9; *trans*-1,2-Cyclohexandiol, 1460-57-7; 1,2-Epoxy-cyclohexan, 286-20-4; 1,2-Epoxy-4-vinylcyclohexan, 106-86-5; 1,2-Dihydroxy-4-vinylcyclohexan, 31646-64-7; 1-Methyl-1,2-cyclohexandiol, 6296-84-0; 1,2,4,5-Tetrahydroxycyclohexan, 35652-37-0; 4-Cyclohexen-1,2-diol, 117919-55-8; 5,6-Epoxy-cycloocten, 637-90-1; 1,2-Epoxy-cyclododecan, 286-99-7; β -Pinenoxid, 6931-54-0; β -Pinen-2,10-diol, 2005-76-7; 9,10-Dihydroxyoctadecansäuremethylester, 1115-01-1; 2,3-Epoxy-1-propanol, 556-52-5; 2,3-Epoxybutanol, 52788-68-8; 2,3-Epoxy-1,4-naphthochinon, 15448-58-5; 1,2-Epoxy(pentafluorphenyl)ethan, 13561-85-8; *cis*-1,4-Dichlor-2-buten, 1476-11-5; 1,4-Dichlor-2,3-epoxybutan, 3583-47-9.

- [1] Zusammenfassungen: a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, New York 1981; b) W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge (Hrsg.): *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, Plenum Press, New York 1986; c) R. A. Sheldon in R. Ugo (Hrsg.): *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Bd. 4, Reidel, Dordrecht 1981, S. 3ff; d) H. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431.
- [2] a) R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.* 550 (1942) 99; b) Zusammenfassung: M. Schröder, *Chem. Rev.* 80 (1980) 187.
- [3] Kürzlich beschriebene Re^{V} -Porphyrinkomplexe sind oxidationsaktiv, vgl. J. W. Buchler, S. Kruppa, N. Schmidt, G. Prescher, DOS-DE 3 731 689 (30. März 1989) und DE 3 731 690 (19. Januar 1989), DEGUSSA AG.
- [4] Aktuelle Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 1.
- [5] W. A. Herrmann et al., DOS-DE 3 902 357 (27. Januar 1989/2. August 1990) Hoechst AG.
- [6] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351.
- [7] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, unveröffentlichte Ergebnisse 1991.
- [8] W. A. Herrmann, R. Alberto, P. Kiprof, F. Baumgärtner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 189.
- [9] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 371.
- [10] Stoffklasse $\text{R}-\text{ReO}_3$: a) W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, C. de Méric de Bellefon, P. Kiprof, *Angew. Chem.* 103 (1991) 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1991) 185. b) Auch Arylderivate $\text{Aryl}-\text{ReO}_3$ sind bekannt: W. A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 371 (1989) C13; C. de Méric de Bellefon, W. A. Herrmann, P. Kiprof, C. Whitaker, *Organometallics*, im Druck. c) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2-\text{ReO}_3$: W. A. Herrmann, Wang Mei, unveröffentlicht.
- [11] Stoffklasse $\text{CH}_3\text{ReO}_2(\text{OR})_2$: a) J. Takacs, P. Kiprof, J. Riede, W. A. Herrmann, *Organometallics* 9 (1990) 783; b) J. Takacs, P. Kiprof, J. G. Kuchler, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) C1.
- [12] a) N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1302; *ibid.* 59 (1937) 2345; b) G. W. Parshall, US-Pat. 3 646 130 (29. Februar 1972), Dupont.

Methyltrioxorhenium als Katalysator einer neuen Aldehyd-Olefinierung**

Von Wolfgang A. Herrmann* und Mei Wang

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine der wichtigsten Olefinsynthesen ist die Wittig-Reaktion^[1]. Auf die Herstellung endständiger Olefine beschränkt,

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. Mei Wang[**]

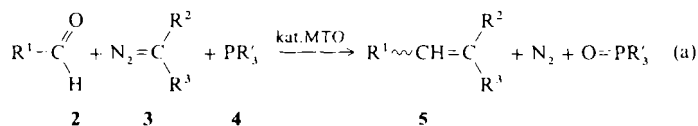
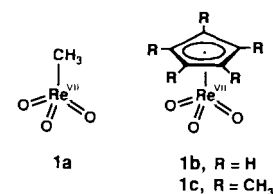
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Gastwissenschaftlerin (1990/1991) vom Dalian Institute of Chemical Physics der Academia Sinica (China).

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 100. Mitteilung, Teil 3 (Teil 1 und 2: vorstehende Zuschriften). Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für M. W.) gefördert. Dr. K. J. Felixberger danken wir für experimentelle Mitarbeit. – 99. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 412 (1991) 407–414.

aber besonders effizient für offenkettige und cyclische Enol-ether, eignet sich eine metallorganische Variante, die sich der titanorganischen Tebbe-Grubbs-Reagentien bedient^[2]. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die große Stabilität der resultierenden TiO-Bindung, woraus sich unter anderem die Notwendigkeit einer stöchiometrischen Reaktionsführung ableitet. Wir beschreiben hier die erste durch eine strukturell definierte Organometallverbindung katalysierte Aldehyd-Olefinierung.

Setzt man einen Aldehyd **2** mit einem Diazoalkan **3** in Gegenwart äquimolarer Mengen eines tertiären Phosphors, vorzugsweise Triphenyl- oder Tri-*n*-butylphosphan **4a** bzw. **4c** um, so erhält man gemäß Gleichung (a) die olefinischen Kupplungsprodukte **5**, wenn man die Reaktion mit Methyltrioxorhenium (MTO) **1a**^[3a] katalysiert. Obwohl die Anwendungsbreite dieser Olefinsynthese noch nicht erschlossen ist, so zeichnen sich Vorteile in leicht zugänglichen Startverbindungen, einfacher Durchführbarkeit, milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) und guten Ausbeuten ab. Insbesondere Diazoacetate und -malonate lassen sich mit gesättigten und ungesättigten aliphatischen sowie mit aromatischen Aldehyden in Olefine **5** überführen, die terminale Carboxygruppen enthalten. Weder durch Wittig-Reaktion noch mit Tebbe-Grubbs-Reagentien ist diese Stoffklasse herstellbar. Im Gegensatz zu MTO **1a** sind die π -Komplexe **1b, c**^[3b] katalytisch inaktiv.



2a, $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$

2b, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ (*trans*)

2c, $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$

2d, $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

2e, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$

2f, $\text{R}^1 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$

2g, $\text{R}^1 = 4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

3a, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

3b, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

4a, $\text{R}' = (\text{C}_6\text{H}_5)_3$

4b, $\text{R}' = (m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$

4c, $\text{R}' = (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$

Die Reaktion wird in der Regel so durchgeführt, daß man zu der aus stöchiometrischen Mengen Aldehyd und Triphenylphosphan sowie einer katalytischen Menge MTO (1–10 Mol-%) in Benzol oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur das Diazoalkan im selben Lösungsmittel hinzutropft^[4]. Die Reaktionstemperatur (–20 bis +80 °C) wirkt sich nicht sonderlich stark auf die Produktverteilung aus. Nebenprodukte resultieren aus metallkatalysierten Diazoalkan-Reaktionen (Bildung von Ketazinen und Olefinen). Tabelle 1 gibt einen ersten Überblick über Anwendungen der neuen Reaktion. Vorhandene oder entstehende CC-Doppelbindungen bleiben intakt, da MTO kein Katalysator für die Cyclopropanierung ist^[5].

Verwendet man an Stelle von MTO den Molybdänkomplex $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, so lassen sich von Diazomalo-