

Abb. 3. Einfluß der Zahl der Hydroxygruppen auf das thermotrope Mesophaserhalten der 4-Cyanbiphenyl-Mesogene 5–7 [8], 8 [10] und 9 [11]. Die unteren Balken bei den Verbindungen 5b und 8 geben das lytropische Mesophaserhalten der wassergesättigten Proben wieder. Erklärung der Abkürzungen: siehe Tabelle 1 [a].

Induktion einer smektischen Schichtstruktur führt^[9]. Wir interpretieren dies dahingehend, daß die Wassermoleküle in die Wasserstoffbrückennetzwerke der Diolkopfgruppen eingebaut werden können und die Wechselwirkung zwischen diesen verstärken, wodurch wiederum die Parallelverschiebung der Einzelmoleküle erschwert wird.

Eine Erhöhung der Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen sollte aber nicht nur durch Einbau von Wassermolekülen, sondern generell durch Erhöhung der Zahl der im Bereich der Kopfgruppen zur Verfügung stehenden Hydroxygruppen möglich sein. Der Vergleich von 5b mit den Verbindungen 8^[10] und 9^[11] in Abbildung 3 zeigt eindrucksvoll, daß auch kovalent fixierte Hydroxygruppen die Induktion smektischer Mesophasen bewirken können. Man ist also durch die Beeinflussung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage, die molekulare Ordnung amphiphiler Moleküle gezielt zu steuern.

Eingegangen am 23. Februar 1993 [Z 5887]

- [1] G. A. Jeffrey, L. M. Wingert, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 179–202, zit. Lit.; K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1084, zit. Lit.; G. Lattermann, G. Staufer, G. Brezesinski, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 169.
- [2] C. Tschiesske, G. Brezesinski, F. Kuschel, H. Zaschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **1989**, *6*, 139.
- [3] C. Tschiesske, F. Henrich, D. Joachimi, O. Agert, H. Zaschke, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 571–582.
- [4] C. Tschiesske, A. Lunow, D. Joachimi, F. Henrich, D. Girdzinaite, H. Zaschke, A. Mädicke, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 821–829.
- [5] D. Demus, H. Demus, H. Zaschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1974**, S. 64; D. Demus, H. Zaschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1984**, S. 278.
- [6] Die Verbindungen 5a–f wurden durch Veretherung von 4'-Cyanbiphenyl mit entsprechenden 1,2-O-Isopropyliden-1,2-dihydroxyalkan-*o*-olen nach O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1, und anschließende sauer katalysierte Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppe erhalten. Zur Synthese von 5a wurde (*S*)-1,2-O-Isopropylidenglycerol eingesetzt. Alle anderen Verbindungen 5 sind racemische Gemische.
- [7] A. Allerhand, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 866.
- [8] A. C. Griffin, S. R. Vaidya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *173*, 85–88.
- [9] Die Wasseraufnahme dieser Verbindungen ist begrenzt. Zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit der Diole wurden Gemische von 5c mit

steigenden Mengen Wasser mit DSC (Different Scanning Calorimetry) untersucht. Bereits bei einem molaren Verhältnis von Diol zu Wasser von 1:3 konnte das Auftreten eines Eispeaks beobachtet werden, der auf die Kristallisation „nichtgebundenen“ Wassers zurückzuführen ist. Bei höheren Temperaturen sollte die Wasseraufnahme jedoch erheblich höher liegen.

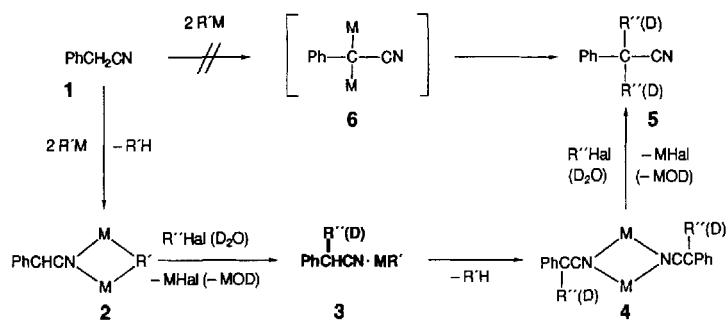
- [10] Verbindung 8 wurde durch Mitsunobu-Veretherung von 4'-Hydroxy-4-cyanbiphenyl mit 1,2-O-Isopropyliden-3-(*O*-tetrahydropyran-2-yl)-L-threitol (L. De Gaudenzi, S. Apparao, R. R. Schmidt, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 277–290) und anschließende Schutzgruppenabspaltung erhalten.
- [11] Die Synthese der Verbindung 9 erfolgte durch Umsetzung von Acetobromglucose mit dem Natriumsalz des 4'-Hydroxy-4-cyanbiphenyls nach J. Conchie, G. A. Levy in *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: R. L. Whistler, M. L. Wolfrom), Academic Press, New York, 1963, S. 335–337.

[tert-Butylcyanid-Lithiumbis(trimethylsilyl)amid]₂, ein Modell des intermediären RCN · MR'-Komplexes bei Reaktionen von Cyaniden RCN mit metallorganischen Verbindungen R'M**

Von Gernot Boche*, Ira Langlotz, Michael Marsch,
Klaus Harms und Gernot Frenking

Professor H. M. Walborsky zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyanide RCN (R = Alkyl, Aryl, Heteroaryl ...) können mit metallorganischen Verbindungen R'M (R' = Alkyl, Aryl, NR₂; ...; M = Li, Na, K ...) unter Deprotonierung oder Addition^[1] reagieren. Wie auch bei Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit metallorganischen Verbindungen^[2] ist dabei die primäre Bildung eines RCN · MR'-Komplexes möglich. Für Wakefield et al.^[3] ist der RCN · MR'-Komplex 3 eine notwendige Zwischenstufe bei Umsetzungen von Benzylcyanid 1 mit zwei Moläquivalenten Base R'M (Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, Lithiumdiisopropylamid oder *n*-Butyllithium) und anschließender Dialkylierung (≥ zwei Moläquivalente R'Hal) oder Dideuterierung (≥ 2 Moläquivalente D₂O) zu 5 (Schema 1)^[4].



Schema 1. Sequentieller Reaktionsverlauf mit dem RCN · MR'-Komplex 3 als Zwischenstufe bei der Dialkylierung (Dideuterierung) von 1 zu 5.

Der NMR-spektroskopische Hinweis auf den Quasi-Dianion-Komplex (QUADAC) 2 ließ eine *sequentielle* Deprotonierung/Alkylierung (Deuterierung) statt der Reaktion über das „Dianion“ 6 vermuten: QUADAC 2 wird selektiv zum RCN · MR'-Komplex 3 alkaliert (deuteriert); durch

[*] Prof. Dr. G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, Dr. K. Harms, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5547

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

eine intramolekulare Umprotonierung ($R^+Hal(D_2O)$) konkurriert mit dem komplexierten Cyanid RCN um die Base $R'M'$; wird **3** in das dimere Mono-, „anion“ **4** umgewandelt, dessen erneute Alkylierung (Deuterierung) **5** ergibt. Anhand von Kristallstrukturanalysen haben wir die Existenz von QUADAC **2**^[5] und dimerem „Anion“ **4**^[6] aufgezeigt. Jetzt legen wir den Beweis für das „missing link“, einen $RCN \cdot MR'$ -Komplex des Typs **3**, vor: Abbildung 1 zeigt die Struktur von [tert-Butylcyanid-Lithiumbis(trimethylsilyl)-amid]₂ **7** im Kristall^[7–10].

[*t*BuCN · Li(NSiMe₃)₂]₂ 7

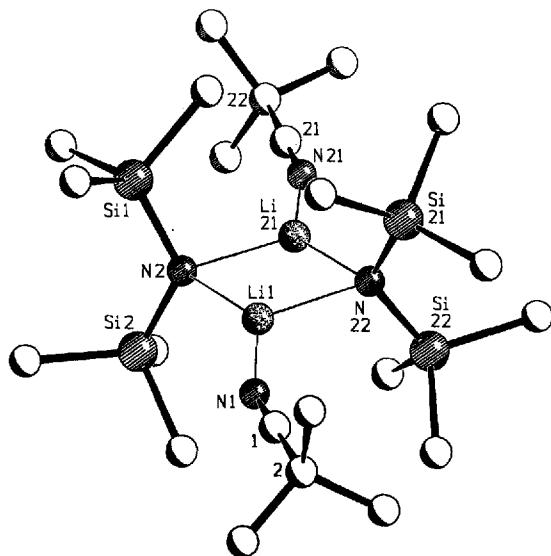
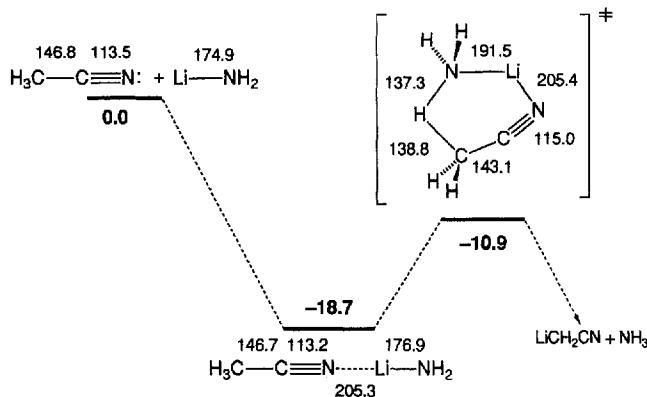


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Einige wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: C1-N1 113.6(5), C21-N21 114.2(6), C1-C2 147.1(6), C21-C22 145.1(7), Li1-N2 203.0(7), Li1-N22 203.7(7), Li21-N2 203.4(7), Li21-N22 201.7(7), Li1-N1 204.6(7), Li21-N21 205.1(8); N1-C1-C2 179.5(4), N21-C21-C22 179.7(5), C1-N1-Li1 159.8(4), C21-N21-Li21 163.1(4). Die C-Atome sind lediglich mit einer Nummer gekennzeichnet.

7 liegt, was bei Lithiumamiden häufig der Fall ist^[14], als Li-verbrücktes Dimer vor. Die dritte Koordinationsstelle an Li1 und Li2 wird von *t*BuCN eingenommen. **7** weist damit eine ähnliche Struktur auf wie die jüngst von Williard, Lin und Lochmann charakterisierten Komplexe von Lithiumbis(trimethylsilylamid) mit den Estern *tert*-Butylisobutyryat



Schema 2. Ergebnisse der MP2/6-31 + G*/HF/6-31G*-Berechnungen von H_3CCN (C_{3v}), $LiNH_2$ (C_{2v}), dem Komplex $H_3CCN \cdot LiNH_2$ (C_2) und dem Übergangszustand der Deprotonierung von H_3CCN im $H_3CCN \cdot LiNH_2$ -Komplex (C_2). E_{rel} [kcal mol⁻¹] und Bindungslängen [pm] sind angegeben. Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$] im Übergangszustand: C-C-N 165.9, C-N-Li 92.6, N-Li-N 114.2, Li-N-H 92.5, N-H-C 161.2, H-C-C 93.8; H-N-Li-N \pm 113.4, H-C-N \pm 117.0.

oder *tert*-Butylpivalat^[2e]; die analogen Dietherate mit Et_2O und THF sind bereits länger bekannt^[15].

Ab-initio-Rechnungen^[16] auf MP2/6-31 + G*/HF/6-31G*-Niveau bestätigen sowohl die Stabilität von $RCN \cdot MR'$ -Komplexen wie **3** und **7** als auch die energetisch günstige intramolekulare Umprotonierung, wie sie bei **3** stattfinden muß (Schema 2)^[18].

So ist der $H_3CCN \cdot LiNH_2$ -Komplex 18.7 kcal mol⁻¹ stabiler als die Einzelkomponenten H_3CCN und $LiNH_2$. Um den Übergangszustand der Umprotonierung im Komplex $H_3CCN \cdot LiNH_2$ zu erreichen, sind lediglich 7.8 kcal mol⁻¹ aufzubringen. Die primäre Komplexierung von RCN und MR' zu $RCN \cdot MR'$ begünstigt also deren Weiterreaktion. Damit sollte $RCN \cdot MR'$ -Komplexe allgemeine Bedeutung bei Reaktionen von Cyaniden RCN mit metallorganischen Verbindungen $R'M'$ zukommen.

Arbeitsvorschrift

Herstellung der Einkristalle von **7**: 0.63 mL (1.6 M in Hexan, 1.00 mmol) *n*-Butyllithium wurden zu einer Lösung von 161 mg (1.00 mmol) Hexamethyldisilazan in 0.5 mL Diethylether bei 0 °C gegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittelgemisch im Ölumpenvakuum entfernt und das verbleibende Lithiumbis(trimethylsilyl)amid in 0.6 mL Diethylether aufgenommen. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und mit 83 mg (1.00 mmol) *tert*-Butylcyanid versetzt. Nach 3 d bei –26 °C erhielt man farblose Einkristalle von **7**. Ausbeute: 53 mg (21%).

Eingegangen am 25. Februar 1993 [Z 5891]

- [1] a) D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965; b) B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1974; c) E. Bunzel, *Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects*, Elsevier, Amsterdam, 1975; d) J. C. Stowell, *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1979.
- [2] Übersichtsartikel: a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; Kristallstrukturen: b) P. G. Williard, J. M. Salvino, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3931–3934; c) R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 434–443; d) P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 462–468; e) P. G. Williard, Q.-Y. Liu, L. Lochmann, *ibid.* **1992**, *114*, 348–350; Berechnungen: f) E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, Y.-D. Wu, *ibid.* **1985**, *107*, 5560–5562; g) M. L. McKee, *ibid.* **1987**, *109*, 559–565; h) S. M. Bachrach, A. Streitwieser, Jr., *ibid.* **1986**, *108*, 3946–3951.
- [3] P. J. Crowley, M. R. Leach, O. Meth-Cohn, B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *25*, 2909–2912.
- [4] Der Aggregationsgrad eines $RCN \cdot MR'$ -Komplexes war für uns zunächst nicht von erstrangiger Bedeutung, sondern vielmehr seine Existenz. Daselbe gilt für die Verbindungen **2**, **3** und **4**, wie sie Wakefield formulierte (Schema 1). Es ist auch klar, daß die Berechnung von Stabilität und intramolekulare Umprotonierung mit $H_3CCN \cdot LiNH_2$ als Beispiel (Schema 2) nur Modellcharakter haben kann.
- [5] α -Lithiophenylacetonitril · Lithiumdiisopropylamid · 2 Tetramethylethylenediamin: W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1424–1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *28*, 1392.
- [6] [(α -Cyanbenzyllithium · Tetramethylethylenediamin) · Benzol]: G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 373–374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 373.
- [7] Intramolekulare Säure-Base-Reaktionen findet man auch bei Komplexen aus Enolaten und Aminen; zur Kristallstruktur des als Dimer vorliegenden Lithium-(Z)-Enolats von *N,N*-Dimethylpropionsäureamid, das mit zwei Molekülen *N,N,N'*-Trimethylethylenediamin pro Dimer kristallisiert, siehe T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373–1393; siehe auch Lit. [2a].
- [8] Andere Li-organische „Säure-Base-Komplexe“: a) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Duyne, J. Clardy, R. T. DePue, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3415–3422; b) S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 57–58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 72–73; siehe auch S. Buchholz, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *ibid.* **1989**, *101*, 58–59 bzw. *28*, 73–75.
- [9] RCN -Komplexe mit Lewis-Säuren siehe a) B. Swanson, D. F. Shriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2182–2189; b) T. N. Majid, M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5069–5072.
- [10] Kristallstrukturdaten von **7**: $C_{22}H_{34}Li_2N_4Si_4$, triklin, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.229(3)$, $b = 13.091(2)$, $c = 14.967(4)$ Å, $\alpha = 94.37(2)$, $\beta = 100.10(2)$, $\gamma = 100.94(2)$. 4653 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer, ($Cu_K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $T = 193$ K) gemessen, von denen 4321 unabhängig waren und 4037 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS), Verfeinerung (SHELXTL PLUS) zu $R = 0.0629$,

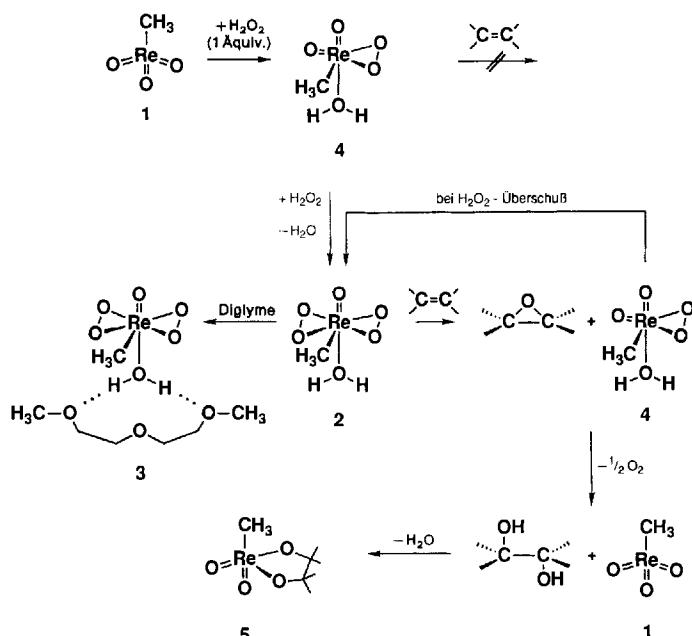
$R_w = 0.0763$. Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf berechneten Lagen und in Gruppen mit gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert; 292 Parameter. Alle Berechnungen wurden auf einer Microvax II und einer VAX 6000-420 durchgeführt [11–13]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400062, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] SHELXTL-PLUS (VMS), Release 4.2, Siemens Analytical Instruments, Madison, 1991.
- [12] A. L. Spek, *PLATON 88*, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, 1988.
- [13] E. Keller, *SCHAKAL-88B*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, 1988.
- [14] Übersichtsartikel zu Li-Amid-Strukturen: a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 67–209; b) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142.
- [15] a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Snigh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 302–304; b) L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1671–1673; c) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1337–1345.
- [16] Die Rechnungen wurden mit vollständiger Geometrieeoptimierung und anschließender Berechnung der Schwingungsfrequenzen auf HF/6-31G*-Niveau durchgeführt. Der Übergangszustand ist durch eine imaginäre Frequenz gekennzeichnet, während die Minima nur reelle Frequenzen aufweisen. Die Reaktionsenergien wurden unter Berücksichtigung der Korrelationsenergie mit Hilfe von Moller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung [17] auf MP2/6-31 + G*-Niveau ermittelt. Die Nullpunktsschwingungenergie wurde mit dem Faktor 0.9 skaliert und ist in den berechneten Energien enthalten. Es wurde das Programm paket Gaussian 90 benutzt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foreman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1990.
- [17] a) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, 9, 229.
- [18] Die intramolekulare Umprotonierung im Komplex 3, d. h. die Deprotonierung des Cyanids $\text{PhCH}(\text{R}'\text{D})\text{CN}$ ($pK_a \approx 22$) durch die starke Base MR' ($\text{MR}' = \text{Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, Lithiumdiisopropylamid oder } n\text{BuLi}$) in Gegenwart des um Größenordnungen acideren D_2O ist ein weiteres markantes Beispiel für die herausragende Bedeutung der „Nähe der Reaktanten“ („proximity effect“) bei intramolekularen (organischen) und enzymatischen Reaktionen, siehe beispielsweise T. C. Bruice, S. J. Benkovic, *Bioorganic Mechanism*, Vol. 1, Benjamin, New York, 1966, S. 119–211; D. E. Koshland, Jr., *J. Theor. Biol.* **1962**, 2, 75–86; S. Scheiner, W. N. Lipscomb, D. A. Kleier, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4770–4777; D. Detar, N. P. Luthra, *ibid.* **1980**, 102, 4505–4512; I. M. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, 68, 1678–1683; K. N. Houk, J. A. Tucker, A. E. Dorigo, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 107–113; F. M. Menger, *ibid.* **1993**, 26, 206–212, sowie die in diesen Arbeiten zit. Lit.

tionskatalysator zu finden. Diese Möglichkeit ist nunmehr in der Verbindungsklasse $[\text{RReO}_3]$ vorgezeichnet: Die Stammverbindung ($\text{R} = \text{CH}_3$) sowie Derivate (beispielsweise $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Cyclopropyl (*c*- C_3H_5)) katalysieren unter milden Bedingungen die Epoxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid und steuern die Folgechemie der Epoxide^[21].

Wir haben jetzt die aktive Spezies im Katalysesystem $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]/\text{H}_2\text{O}_2$ aufgeklärt und beschreiben hier den ersten Peroxo-Metallkomplex mit hydrolyse- und peroxidstabilen Metall-Alkyl-Gruppe.

Behandelt man Methyltrioxorhenium (MTO) **1** in Wasser (oder organischen Solventien) mit Wasserstoffperoxid im Überschuß, so erhält man gemäß Schema 1 eine gelbe Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 610 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{THF}} = 700 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), die bei 0°C wochenlang, bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar ist. Hieraus läßt sich



Schema 1.

die Verbindung **2** der Formel $[\text{CH}_3\text{O}_6\text{Re}]$ mit Diethylether extrahieren und in Substanz isolieren (Schmp. 55°C , Zers. 65°C)^[31]. **2** läßt sich bei 25°C im Hochvakuum unzersetzt sublimieren, dennoch sollte Temperaturbelastung vermieden werden (*Explosionsgefahr!*). In Wasser ist **2** eine mittelstarke Brønsted-Säure ($pK_s = 3.8$; vgl. $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]/\text{H}_2\text{O}$: $pK_s = 7.5$). Die Acidität des koordinierten Wassermoleküls ist allerdings nicht auf wäßrige Medien beschränkt; auch in Dichlormethan und THF ist (Auto-)Protolyse spektroskopisch nachgewiesen^[32].

2 ist der erste authentische Peroxokomplex des Rheniums, wobei besonders überrascht, daß eine metallständige CH_3 -Gruppe ($\delta^{1\text{H}} = 2.60$, $\delta^{13\text{C}} = 31$ in D_2O , 25°C) neben einem Peroxoliganden und koordiniertem Wasser existenzfähig ist. Gelöst in Tetrahydrofuran tauscht **2** mit H_2^{17}O rasch seine Oxogruppe (ReO), nicht aber seine Peroxo-Sauerstoffatome aus^[44]. Auf Zusatz von wenig Diglyme (Diethyleneglycoldimethylether) ergibt **2** aus *n*-Pantan/Diethylether-Lösungen thermisch stabile, orangefarbene Einkristalle des 1:1-Diglyme-Adduks **3** (Ausb. > 95%). Dieses ist wie **2** in Dichlormethan oder etherhaltigen Lösungen sowie in Wasser gut löslich und schmilzt bei 40°C unzersetzt. In Einklang mit Elementaranalysen und IR- sowie NMR-Spektren^[33, 51] hat **3**, belegt durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Methyltrioxorhenium(VII) als Epoxidationskatalysator: Struktur der aktiven Spezies und Katalysemechanismus**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Richard W. Fischer,
Wolfgang Scherer und Monika U. Rauch

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Oxide von Übergangsmetallen in hohen Wertigkeitsstufen sind gängige Reagentien und Katalysatoren der Olefin-Oxidation^[11]. Trotz vieler Bemühungen ist es aber nicht gelungen, einen mit Substituenten „durchstimmmbaren“ Oxida-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telex: Int. + 89/3209-3473

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 122. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 121. Mitteilung: W. A. Herrmann, P. Kiprof, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rydal, H. V. Volden, S. Gundersen, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 655–662.