

- [13] Die meisten oxidischen Zeolithe haben ein molares Verhältnis T:O = 1:2. Gleichwohl existieren wenige Ausnahmen wie die Zeolithe -CH₁, -CLO, -PAR, -RON und -WEN mit T:O < 1:2. Entsprechend finden sich neben einfach verbrückenden O²⁻ auch terminal gebundene O^{1+/-}, vgl. [7].
- [14] Raumnetzstrukturen verknüpfter SiN₄-Tetraeder lassen sich topologisch mit Hilfe der Kreisklassespektren charakterisieren, die die relative Häufigkeit der pro Elementarzelle auftretenden Si_nN_n-Ringgrößen (für n = 1, 2, 3...) angeben. Kreisklassespektrum von Ba₂Nd₂Si₂N₂: {-, 0, 6, 1, 0, 12, 24, 30...}. Vgl. auch: a) W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67; b) A. Beukemann, W. E. Klee, *ibid.* **1994**, *209*, 709.
- [15] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Comp.* **1996**, *240*, 33.

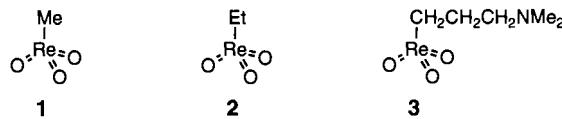
Alkylrheniumoxide aus Perrhenaten: ein neuer, ökonomischer Zugang zu Organometalloxid-Katalysatoren**

Wolfgang A. Herrmann,* Roland M. Kratzer und Richard W. Fischer

Organometalloxide sind Gegenstand intensiver Untersuchungen, weil einige Vertreter dieser wachsenden Stoffklasse variantenreiche katalytische Eigenschaften zeigen.^[1] Nicht zuletzt ist durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Methyltrioxorhenium (MTO) in der Katalyse das Rhenium in den Mittelpunkt vielfachen Interesses gerückt.^[2] Neuerdings werden Erfolge insbesondere in der Oxidationskatalyse aus mehreren Laboratorien bekannt.^[3, 4] 20 Jahre nach der ersten MTO-Darstellung^[5] haben sich für die Stoffklasse der Organorhenium(vii)-oxide zwei Synthesewege etabliert:

1) Die Direktalkylierung von Dirheniumheptoxid (Re₂O₇) mit Tetraalkylzinn- oder Dialkylzink-Reagentien. Hierbei gehen 50% des Rheniums als unreaktives Trialkylstannyl- bzw. Zinkperrhenat verloren.^[6] 2) Die Alkylierung von Re₂O₇ in Anwesenheit von Trifluoressigsäureanhydrid. Die Bildung rheniumhaltiger Nebenprodukte wird so vermieden, doch ist das verwendete Anhydrid teuer und wasserempfindlich.^[7]

Der weitere Nachteil beider Verfahren liegt darin, daß das Ausgangsmaterial Re₂O₇ stark wasserempfindlich ist. Durch eine einfache Eintopfreaktion ist nun erstmals die Verwendung einer breiten Palette leicht zugänglicher Perrhenate als Startmaterialien möglich. So ist MTO **1** ohne Luft- oder Feuchtigkeitsausschluß in sehr guten Ausbeuten zugänglich (Tabelle 1). Die Perrhenate (M[ReO₄]_n, n = 1, 2 mit M =



Ag⁺, K⁺, Na⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺; (CH₃)₃SnReO₄) werden mit Chlortrimethylsilan und Tetramethylzinn umgesetzt. Bei Verwendung schwerlöslicher Perrhenate empfiehlt sich die

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, R. M. Kratzer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/289-13473
E-mail: herrmann@zaphod.anorg.chemie.tu-muenchen.de

Dr. R. W. Fischer
Corporate Research & Technology, Hoechst AG, Frankfurt am Main
[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 169. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bayerischen Forschungsverbund Katalyse gefördert. – 168. Mitteilung: W. Herrmann, H. Ding, R. M. Kratzer, F. E. Kühn, J. J. Haider, R. W. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Tabelle 1. Direktsynthese von Organorhenium(vii)-oxiden aus Perrhenaten (Solvans: Acetonitril).

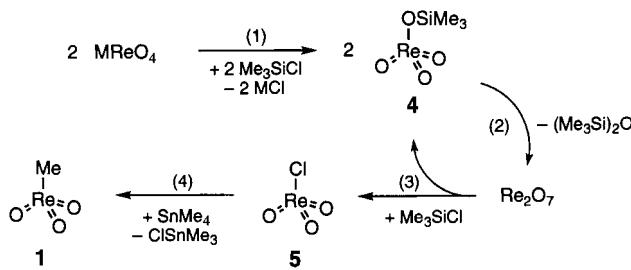
Perrhenat	Alkylierungsmittel	Bed. t [h]	T [°C]	Ausb. RReO ₃ [%] [a]
1 Ag[ReO ₄]	(CH ₃) ₄ Sn	12	25	76
2 Ca[ReO ₄] ₂	(CH ₃) ₄ Sn	4	81	78
3 Na[ReO ₄]	(CH ₃) ₄ Sn	4	81	70
4 K[ReO ₄]	(CH ₃) ₄ Sn	24	25	63
5 NH ₄ [ReO ₄]	(CH ₃) ₄ Sn	24	25	56
6 Zn[ReO ₄] ₂	(CH ₃) ₄ Sn	12	25	86 [b]
7 (CH ₃) ₃ SnReO ₄	(CH ₃) ₄ Sn	24	25	77 [b]
8 Na[ReO ₄]	Bu ₃ SnCH ₃	4	81	46
9 Ag[ReO ₄]	Zn(C ₂ H ₅) ₂	12	0	36
10 Na[ReO ₄]	Zn[(CH ₃) ₂ NC ₂ H ₅] ₂	12	0	25

[a] Isolierte Ausbeute bis auf die gekennzeichneten Beispiele 6 und 7. [b] GC-Ausbeute ($\pm 5\%$).

Zugabe eines Äquivalents H₂SO₄. Die neue Syntheseroute läßt sich mit Alkylzink-Verbindungen auf die Darstellung der Homologen von **1** und auf alkylfunktionalisierte Derivate ausweiten. So erhält man Ethyltrioxorhenium(vii) **2** in 36% Ausbeute.^[8] Auch [3-(Dimethylamino)propyl]trioxorhenium(vii) **3** konnte auf diesem Weg synthetisiert werden.^[9]

Ein wichtiger Vorteil der neuen Route liegt beim Katalysator-Recycling in MTO-katalysierten Oxidationsprozessen: Aus abgearbeiteten Katalysatorlösungen können Perrhenate durch einfaches Fällen der gelösten Perrheniumsäure quantitativ abgetrennt werden. Dadurch erscheint erstmals die wirtschaftliche Verwendung von Re-Katalysatoren realistisch.

Wie am Beispiel von MTO **1** gezeigt, läuft die Synthese über folgende Zwischenstufen ab (Schema 1): Zunächst reagiert das Perrhenat zu Trimethylsilylperrhenat **4** und Chloriden (1).^[10, 11] Im zweiten Schritt erfolgt eine Konden-



Schema 1. Syntheseschritte bei der Bildung von Methyltrioxorhenium aus Perrhenaten.

sation zweier aktivierter Perrhenate **4** (2). Das gebildete Dirheniumheptoxid wird sodann mit (dem zweiten Äquivalent) Chlortrimethylsilan zu Chlortrioxorhenium **5** und **4** gespalten (3), und schließlich wird **5** zu MTO **1** alkyliert (4).

Die hier vorgestellte Synthesestrategie bietet einen kostengünstigen, unproblematischen Zugang zu Organorhenium-oxiden aus einer großen Anzahl wohlfeiler Perrhenate. Eine Erweiterung dieses Konzepts auf Nachbarelemente im Periodensystem liegt nahe. Die Aktivierung einfacher Oxosalze (von Cr, Mo, W, Mn) mit Trimethylchlorsilan^[11] ist für die Synthese metallorganischer Verbindungen Ziel unserer weiterführenden Untersuchungen.

Experimentelles

Die Perrhenate wurden durch Oxidation von Rhenium mit H₂O₂ (30%) und Ausfällen (KCl, AgNO₃) oder Neutralisieren (z. B. NaOH, Ca(OH)₂) dargestellt. Zn[ReO₄]₂ und (CH₃)₃SnReO₄ fielen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Organorheniumoxiden an [6, 8]. Soweit nicht anders vermerkt wurde

Acetonitril (Merck, p.A.) ohne weitere Trocknung oder Reinigung eingesetzt. Chlortrimethylsilan (98%, Aldrich) wurde unmittelbar vor den Reaktionen destilliert.

CH_3ReO_3 **1**: *Achtung! Tetramethylzinn und Trimethylzinnchlorid sind sehr giftig und flüchtig. Alle Arbeiten sollten deshalb im Abzug durchgeführt werden.* In einem verschließbaren 50-mL-Erlenmeyerkolben wird 1.00 g $\text{Ag}[\text{ReO}_4]$ (2.79 mmol) in 20 mL CH_3CN gelöst. Nach Zugabe von 0.78 mL $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (6.14 mol) bildet sich auf der Stelle ein weißer Niederschlag (AgCl). Danach wird die Suspension mit 0.43 mL $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (3.07 mol) versetzt und 12 h bei 25°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und die gelbe Lösung in einem Schlenk-Rohr unter reduziertem Druck (20 mbar) zur Trockne eingeengt. Wegen der flüchtigen Zinnverbindungen ist es zu empfehlen, eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlalalle zwischen Pumpe und Schlenk-Rohr zu schalten. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10^{-2} mbar) sublimiert. Man erhält 696 mg **1** in 76% Ausbeute (Schmp. 108°C).

In einem 50-mL-Rundkolben wird 1.00 g $\text{Na}[\text{ReO}_4]$ (3.66 mmol) in 20 mL CH_3CN suspendiert. Nach Zugabe von 1.02 mL $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (8.05 mol) und 0.56 mL $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (4.03 mol) wird die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von unlöslichem abfiltriert und der gelborange Überstand in einem Schlenk-Rohr unter reduziertem Druck (20 mbar) zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10^{-2} mbar) sublimiert. Man erhält 639 mg **1** in 70% Ausbeute (Schmp. 108°C).

In einem 250 mL-Kolben mit Hahn werden 8.7 g $\text{K}[\text{ReO}_4]$ (0.03 mol) in 150 mL CH_3CN suspendiert, mit 1.6 mL konz. H_2SO_4 (0.03 mol), 8.3 mL $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (0.066 mol) sowie 4.2 mL $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (0.03 mol) versetzt und 24 h bei 25°C gerührt. Danach wird die Lösung ohne Filtration zur Trockne eingeengt (20 mbar) und der schwarze Rückstand mit viermal je 50 mL *n*-Pentan jeweils mehrere Stunden extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf etwa 30 mL eingeengt und für 24 h bei -35°C gelagert. Das ausfallende MTO enthält noch stechend riechendes Me_3SnCl und wird deshalb sublimativ gereinigt (25°C, 10^{-2} mbar). Ausb. 4.71 g (63%). Liegt der Schmelzpunkt der so gewonnenen MTO-Fraktion unter 100°C, wird eine zweite Sublimation nachgeschaltet.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ReO}_3$ **3**: 0.50 g $\text{Na}[\text{ReO}_4]$ (1.83 mmol) werden unter Luftausschluß in 10 mL wasserfreiem CH_3CN suspendiert, bei -40°C mit 0.46 mL $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (3.66 mmol) sowie 0.43 g $\text{Zn}[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]_2$ (1.83 mmol) versetzt und 12 h bei 0°C gerührt. Danach wird die Lösung zur Trockne eingeengt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden eingeengt und gekühlt. Dabei fällt **3** in 25% Ausb. aus. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Re}$ (320.4): ber. C 18.69, H 3.77, N 4.36; gef. C 18.76, H 4.00, N 4.08; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 960 cm⁻¹ (Re=O), 917 (Re=O); ¹H-NMR (200 MHz, CD_3CN , 20°C): δ = 2.20 (s, 6 H, N-CH₃), 2.85 (t, 2 H, N-CH₂), 3.02 (m, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.50 (t, 2 H, Re-CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (200 MHz, CD_3CN , 20°C): δ = 57.3 (N-CH₃), 80.2 (N-CH₂), 47.2 (CH₂-CH₂-CH₂), 28.4 (Re-CH₂).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-ReO}_3$ **2**: Die Darstellung von **2** erfolgt analog zu der von **3** mit $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ in 36% Ausbeute.

Eingegangen am 11. Juli 1997 [Z10677]

Stichwörter: Alkylierungen • Homogene Katalyse • Oxidationen • Rhenium • Synthesemethoden

- [8] W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185–187.
- [9] [3-(Diethylamino)propyl]trioxorhenium vgl. [4b].
- [10] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2667–2670.
- [11] Für einige Metalloxide und -alkoxide (unter anderem von Ti, Cr, Sm) sind Umsetzungen mit Chlortrimethylsilan beschrieben, vgl. a) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666–11667; b) A. Fürstner, A. Hupperts, *ibid.* **1995**, *117*, 4468–4475; c) A. Fürstner, N. Shi, *ibid.* **1996**, *118*, 2533–2534.

Repetitive Synthesen zum Aufbau makrocyclischer Oligophenylen**

Volker Hensel, Karola Lützow, Joel Jacob, Katrin Geßler, Wolfram Saenger und Arnulf-Dieter Schlüter*

Cyclische Oligophenylen^[1] und damit verwandte Verbindungen mit steifen Strukturen^[2] sind für das Studium der Aromatizität, der Wirt/Gast-Chemie und des Aggregationsverhaltens sowie für den Aufbau molekularer Konstruktionen von Interesse. Repetitive Reaktionssequenzen sind in der Synthesechemie immer dann von großer Bedeutung, wenn strukturdefinierte und monodisperse molekulare Objekte im nm-Bereich das Ziel sind.^[3] Kürzlich haben Moore et al.^[4a] und Höger et al.^[4b] dieses Konzept auf hexagonale Makrocyclen mit Phenylacetyleneinheiten angewandt. Angeregt durch diese Untersuchungen und durch die Erfahrungen in unserer Arbeitsgruppe mit Suzuki-Kreuzkupplungen^[5] haben wir uns dazu entschieden, eine repetitive Synthese von löslichen, definierten makrocyclischen Oligophenylenen zu entwickeln.

Die Makrocyclen **1** wurden als erste Zielverbindungen gewählt, weil sie die kleinsten cyclischen hexagonalen Oligophenylen sind, bei denen man die notwendigen löslichkeitvermittelnden Gruppen auch an den Seiten und nicht nur an den Ecken anbringen kann. Dies eröffnet die Möglichkeit, Substituenten zu einem späteren Zeitpunkt an den Ecken einzuführen, z. B. für die Konstruktion größerer molekularer Systeme. Die Synthese von **1** wurde dadurch erreicht, daß man eine Vielzahl von gewinkelten Oligophenyl-Telechelen (Modulen^[6]) einer Suzuki-Kreuzkupplung unterwarf^[7]. Die Module lassen sich entweder als solche vom AB-Typ, bestehend aus sechs (**2**, **4**) und zwölf Phenyleneinheiten (**3**, **5**), oder als solche vom AA- und BB-Typ, bestehend aus drei (**6a**) [**6b**: fünf] bzw. fünf (**7a**) [**7b**: sieben] Phenyleneinheiten, klassifizieren.^[8] Für jedes Modul wurden die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Art des Katalysators und seine relative Menge, Verdünnung, Art der Base, Temperatur, Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit systematisch optimiert, um einen bestmöglichen Einblick in die Faktoren, die die Ringschlußreaktion beeinflussen, zu erhalten.^[9, 10]

Die optimierten Ausbeuten sind in Schema 1 angegeben. Aus ihnen lassen sich einige Rückschlüsse ziehen: a) Jeder der Reaktionswege liefert letztendlich den Makrocyclus **1**,^[11]

- [1] Beispiele: a) L. L. Blosch, K. Abboud, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7066–7068; b) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, *Organometallics* **1982**, *1*, 148–155; c) J. Kress, M. Wesolek, J. P. Le Ny, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1039–1040.
- [2] Übersichten: a) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 169–180; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 149–174.
- [3] a) J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189–6190; b) C. Copéret, H. Adolfsson, K. B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565–1566; c) Z. Zhu, J. H. Espenson, *Organometallics* **1997**, *16*, 3658–3663; d) A. Goti, L. Nannelli, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6025–6028; e) R. W. Murray, K. Iyanar, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 335–338.
- [4] Der Baseneffekt [3a,b] der MTO-katalysierten Olefin-Epoxidation ist seit geraumer Zeit bekannt und erweiterte die Anwendungsbreite dieses Katalysators erheblich: a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 243–266; c) W. A. Herrmann, J. D. G. Correia, M. U. Rauch, G. R. J. Artus, F. E. Kühn, *ibid.* **1997**, *118*, 33–45.
- [5] I. A. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318–2319.
- [6] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420–422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394–396.
- [7] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431–4432.

[*] Prof. Dr. A.-D. Schlüter, Dipl.-Chem. V. Hensel, Dipl.-Chem. K. Lützow
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-3357
E-mail: adschlu@chemie.fu-berlin.de
Dipl.-Krist. J. Jacob, Dr. K. Geßler, Prof. W. Saenger
Institut für Kristalllographie der Freien Universität Berlin

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