

- [13] Die meisten oxidischen Zeolithe haben ein molares Verhältnis T:O = 1:2. Gleichwohl existieren wenige Ausnahmen wie die Zeolithe -CHI, -CLO, -PAR, -RON und -WEN mit T:O < 1:2. Entsprechend finden sich neben einfach verbrückenden O²⁻ auch terminal gebundene O¹⁻, vgl. [7].
- [14] Raumnetzstrukturen verknüpfter Si_nN₄-Tetraeder lassen sich topologisch mit Hilfe der Kreisklassenspektren charakterisieren, die die relative Häufigkeit der pro Elementarzelle auftretenden Si_nN₄-Ringgrößen (für n = 1, 2, 3...) angeben. Kreisklassenspektrum von Ba₂Nd₂Si₁₁N₂₃: {-, 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 Dialkylzinn-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 Feuchtigkeitsschluß in sehr guten Ausbeuten zugänglich (Tabelle 1). Die Perrhenate (M[ReO₄]_n, n = 1, 2 mit M =

Tabelle 1. Direktsynthese von Organorhenium(vII)-oxiden aus Perrhenaten (Solvens: Acetonitril).

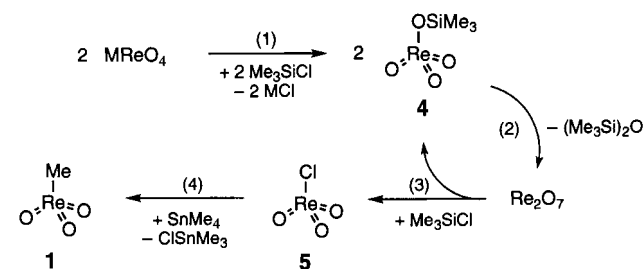
| Perrhenat | Alkylierungsmittel | Bed. t [h] | T [°C] | Ausb. RReO ₃ [%] [a] |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------|------------------------------------|
| 1 Ag[ReO ₄] | (CH 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 ₃ H ₆] ₂ | 12 | 0 | 25 |

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

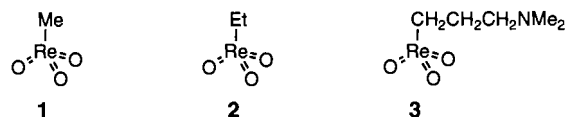
Zugabe eines Äquivalents H₂SO₄. Die neue Syntheseroute läßt sich mit Alkylzinn-Verbindungen auf die Darstellung der Homologen von **1** und auf alkylfunktionalisierte Derivate ausweiten. So erhält man Ethyltrioxorhenium(vII) **2** in 36% Ausbeute.^[8] Auch [3-(Dimethylamino)propyl]trioxorhenium(vII)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



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 Forschungsvorhaben 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.

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 Organorheniumoxiden aus einer großen Anzahl wohlfeiler Perrhenate. Eine Erweiterung dieses Konzepts auf Nachbarerlemente 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.

CH₃ReO₃ 1: Achtung! Tetramethylzinn und Trimethylzinchlorid sind sehr giftig und flüchtig. Alle Arbeiten sollten deshalb im Abzug durchgeführt werden. In einem verschließbaren 50-mL-Erlenmeyerkolben wird 1.00 g Ag[ReO₄] (2.79 mmol) in 20 mL CH₃CN gelöst. Nach Zugabe von 0.78 mL ClSi(CH₃)₃ (6.14 mol) bildet sich auf der Stelle ein weißer Niederschlag (AgCl). Danach wird die Suspension mit 0.43 mL Sn(CH₃)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 eingengt. Wegen der flüchtigen Zinnverbindungen ist es zu empfehlen, eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle 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 Na[ReO₄] (3.66 mmol) in 20 mL CH₃CN suspendiert. Nach Zugabe von 1.02 mL ClSi(CH₃)₃ (8.05 mol) und 0.56 mL Sn(CH₃)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 eingengt. 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 K[ReO₄] (0.03 mol) in 150 mL CH₃CN suspendiert, mit 1.6 mL konz. H₂SO₄ (0.03 mol), 8.3 mL ClSi(CH₃)₃ (0.066 mol) sowie 4.2 mL Sn(CH₃)₄ (0.03 mol) versetzt und 24 h bei 25°C gerührt. Danach wird die Lösung ohne Filtration zur Trockne eingengt (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 eingengt und für 24 h bei -35°C gelagert. Das ausfallende MTO enthält noch stechend riechendes Me₃SnCl 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.

(CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂-ReO₃ 3: 0.50 g Na[ReO₄] (1.83 mmol) werden unter Luftausschluß in 10 mL wasserfreiem CH₃CN suspendiert, bei -40°C mit 0.46 mL ClSi(CH₃)₃ (3.66 mmol) sowie 0.43 g Zn[(CH₃)₂NC₃H₄]₂ (1.83 mmol) versetzt und 12 h bei 0°C gerührt. Danach wird die Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden eingengt und gekühlt. Dabei fällt 3 in 25% Ausb. aus. C₁₂H₁₂NO₃Re (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, CD₃CN, 20°C): δ = 2.20 (s, 6H, N-CH₃), 2.85 (t, 2H, N-CH₂), 3.02 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.50 (t, 2H, Re-CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (200 MHz, CD₃CN, 20°C): δ = 57.3 (N-CH₃), 80.2 (N-CH₂), 47.2 (CH₂-CH₂-CH₂), 28.4 (Re-CH₂).

CH₃CH₂-ReO₃ 2: Die Darstellung von 2 erfolgt analog zu der von 3 mit Zn(CH₃CH₂)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. Schmidbauer, 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 Oligophenylene**

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

Cyclische Oligophenylene^[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 Oligophenylene zu entwickeln.

Die Makrocyclen **1** wurden als erste Zielverbindungen gewählt, weil sie die kleinsten cyclischen hexagonalen Oligophenylene sind, bei denen man die notwendigen löslichkeitsvermittelnden 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 Oligophenylene-Telechelelen (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 Makrocyclen **1**.^[11]

[*] 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: adschlue@chemie.fu-berlin.de
Dipl.-Krist. J. Jacob, Dr. K. Geßler, Prof. W. Saenger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

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

- [1] Beispiele: a) L. L. Bloch, 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 erweitert 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.