

Kostengünstige, effiziente und umweltfreundliche Synthese des vielseitigen Katalysators Methyltrioxorhenium (MTO)**

Wolfgang A. Herrmann,* Alexandra M. J. Rost, Josef K. M. Mitterleininger, Normen Szesni, Stefanie Sturm, Richard W. Fischer und Fritz E. Kühn*

In memoriam Ernst Otto Fischer

Der Süd-Chemie zum 150-jährigen Firmenjubiläum gewidmet

Organometalloxide in hohen Oxidationsstufen spielen eine wichtige Rolle als Katalysatoren in Sauerstofftransferreaktionen.^[1] Eine herausragende Position nimmt dabei Methyltrioxorhenium (MTO) ein, das ein breites Spektrum an Reaktionen katalysiert.^[2] MTO wurde erstmals in einem zeitaufwändigen Prozess hergestellt, der nur geringe Ausbeuten im Milligramm-Bereich lieferte.^[3] Ausführliche Studien in Industrie und Hochschule belegten, dass MTO der aktivste bekannte Katalysator für die Olefin-Epoxidierung ist. MTO hat nicht nur zahlreiche Anwendungen in der Oxidationskatalyse gefunden, es katalysiert auch andere Reaktionen wie die Olefin-Metathese und die Aldehyd-Olefinierung. Die Synthese von Methyltrioxorhenium ist jedoch mit erheblichen Nachteilen behaftet, besonders bei Ansätzen in großem Maßstab:^[4]

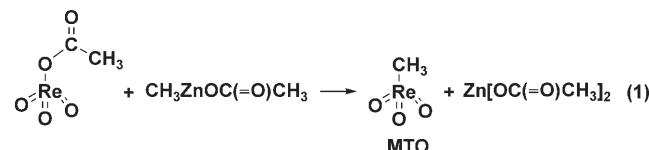
- Die Direktalkylierung von Dirheniumheptoxid (Re_2O_7) mit dem nicht reduzierenden Alkyltransferreagens Trimethylzinn^[5] führt zum Verlust der Hälfte des eingesetzten Rheniums in Form des katalytisch inaktiven Trimethylstannylperrhenats ($(\text{CH}_3)_3\text{SnOReO}_3$).
- Die Alkylierung von Re_2O_7 in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid^[6] („Anhydridroute“) führt in nahezu quantitativen Ausbeuten zu MTO – allerdings wird auch hier ein toxisches Methylzinnreagens eingesetzt.

- c) Die Synthese aus anorganischen Perrhenaten über das kovalente Trimethylsilylperrhenat^[7] nutzt ebenfalls Trimethylzinn als Methylierungsmittel.

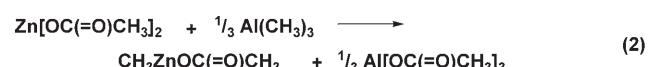
Re_2O_7 ist prinzipiell die einfachste Ausgangsverbindung für die Synthese von MTO, da sowohl das reine Metall als auch anorganische Perrhenate aus Re_2O_7 hergestellt werden. Der entscheidende Nachteil der oben beschriebenen Methoden ist, dass gute Ausbeuten an MTO nur mithilfe des flüchtigen, hoch toxischen und cancerogenen Tetramethylzinns oder mit verwandten, ebenfalls giftigen Zinn-Derivaten erhalten werden. Deshalb sind die Synthese und die Reinigung von MTO teuer, da sie komplexe Sicherheitsmaßnahmen und aufwändige Reinigungsverfahren erfordern. Diese Problematik verhinderte bisher eine industrielle Anwendung von MTO und seinen Derivaten in nennenswertem Maßstab.

Es ist bekannt, dass Alkylrhenium(VII)-oxide auch mithilfe von Dialkylzink-Verbindungen hergestellt werden können.^[8] Allerdings führt der Einsatz von Dimethylzink zu einem nicht unerheblichen Anteil an Reduktionsprodukten bei der Reaktion mit Re_2O_7 oder ähnlichen Rhenium(VII)-Vorstufen.^[5,9]

Erstaunlicherweise gelingt eine saubere Methylierung ohne Reduktion, wenn Methylzinkacetat^[10] mit Perrhenylacetat umgesetzt wird [Gl. (1)]. Die Ausbeuten an isoliertem



Methyltrioxorhenium liegen bei ca. 90%. Unter nicht optimierten Bedingungen liefert ein 50-g-Ansatz etwa 75% analysenreines MTO. Die neue Synthese ist effizient und kostengünstig. Methylzinkacetat kann aus preiswerten und gängigen Chemikalien nach Gleichung (2) hergestellt werden.



Da die Handhabung von Trimethylaluminium kein Hindernis darstellt, ist die Synthese von Methylzinkacetat gemäß Gleichung (2) der bisher üblichen Synthesemethode [Gl. (3)] deutlich überlegen.



[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, A. M. J. Rost, J. K. M. Mitterleininger
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Department für Chemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13473
E-Mail: wolfgang.herrmann@ch.tum.de
Homepage: <http://aci.anorg.chemie.tu-muenchen.de>

Prof. Dr. F. E. Kühn
Molekulare Katalyse
Department für Chemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13473
E-Mail: fritz.kuehn@ch.tum.de

Dr. N. Szesni, S. Sturm, Dr. R. W. Fischer
Süd-Chemie AG
R&D Catalytic Technologies
Waldheimer Straße 13, 83052 Bruckmühl (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Margarethe-Ammon-Stiftung (Promotionsstipendium für A.M.J.R.) und der Bayerischen Forschungsstiftung (Promotionsstipendium für J.K.M.M.) gefördert.

Die Reaktionsführung ist wie folgt: Zunächst wird Dirheniumheptoxid in Acetonitril gelöst und mit Essigsäure-anhydrid quantitativ zum Perrhenylacetat umgesetzt. Das Methylierungsreagens $\text{CH}_3\text{ZnOC(=O)CH}_3$ wird langsam bei -10°C zugegeben [Gl. (1)]. Zur Reinigung wird die resultierende Lösung vom ausgefallenen Zinkacetat abgetrennt. Nach mehreren Waschschritten werden ca. 90 % Ausbeute an hochreinem MTO erhalten. Tabelle 1 fasst die Befunde von

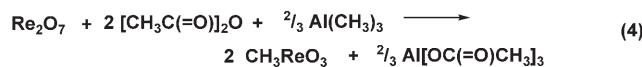
Tabelle 1: Synthese von Alkylrhenium(VII)-oxiden.

reaktive Re^{VII} -Vorstufe	Alkylierungsreagens	Ausb. [%] ^[a]
$\text{CH}_3\text{C(=O)OReO}_3$	$\text{CH}_3\text{Zn(OC(=O)CH}_3$	90 ^[b] ($\text{R} = \text{CH}_3$)
$\text{CF}_3\text{C(=O)OReO}_3$	$\text{CH}_3\text{Zn(OC(=O)CH}_3$	95 ^[b] ($\text{R} = \text{CH}_3$)
$\text{CH}_3\text{C(=O)OReO}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn(OC(=O)CH}_3$	60 ^[c] ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)

[a] Ausbeute an RReO_3 . [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Ausbeute.

Experimenten zusammen, bei denen unterschiedliche Carbonsäureanhydride für die Aktivierung von Re_2O_7 sowie unterschiedliche Alkylzinkacetate zur Synthese von MTO und seinem Derivat Ethyltrioxorhenium(VII) (ETO) verwendet wurden.

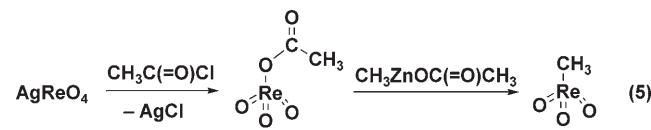
Bei der Synthese von MTO nach der Nettogleichung (4) wirkt Zink lediglich als Alkylüberträger. Diese neue Syn-



thesemethode vermeidet den Einsatz toxischer Organozinnreagentien und ist deutlich kostengünstiger und einfacher als alle bisher bekannten Synthesewege. Die Reaktion nach Gleichung (4) ermöglicht eine breite industrielle Anwendung des Katalysators MTO.

Ein Nachteil der Synthese von MTO in großem Maßstab und somit auch für die Anwendung von MTO in industriellen Prozessen ist allerdings die Empfindlichkeit von Re_2O_7 gegenüber Spuren von Wasser; die Synthese muss aus diesem Grund unter strengem Ausschluss von Feuchtigkeit erfolgen. Anorganische Perrhenate hingegen sind unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit und können problemlos an Luft gehandhabt und für lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Außerdem sind sie auch einfach in größeren Mengen direkt aus Rheniummetall zugänglich. Aus diesen Gründen ist es durchaus vorteilhaft, Rheniumheptoxid als Startverbindung durch die stabilen und kosteneffizienteren Perrhenate zu ersetzen. Unsere Untersuchungen zeigten, dass Silberperrhenat durch Reaktion mit einem Äquivalent Acetylchlorid reines Acetylperrhennat in einer Ausbeute von 98 % liefert. Nach Alkylierung durch Methylzinkacetat erhält man MTO in Ausbeuten von über 90 % [Gl. (5)].

Die Reaktion von Silberperrhenat mit Acetylchlorid ist schnell und führt zu einer quantitativen Ausfällung von Silberchlorid. Nach dem Abfiltrieren vom ausgefallenen Beiprodukt kann die Reaktionslösung direkt mit Methylzinkacetat umgesetzt werden, ohne dass weitere Reinigungsschritte erforderlich sind. Somit kann Silberchlorid quantita-



tiv gewonnen werden. Es können auch andere Perrhenate verwendet werden, allerdings liefert Silberperrhenat die besten Ergebnisse in Bezug auf die Ausbeute an MTO. Es sind noch weitere Arbeiten notwendig, um diesen Syntheseweg weiter zu optimieren. Die Kombination des effizienten Alkylierungsreagens Methylzinkacetat mit der Rhenium-Vorstufe Silberperrhenat beseitigt die bisherigen Hürden bei der MTO-Herstellung, namentlich die Erfordernis des feuchtigkeitsempfindlichen und daher schwer handhabbaren Dirheniumheptoxids sowie des teuren und hochtoxischen Zinnalkyls. Diese gravierenden Nachteile hatten bisher alle Bestrebungen behindert, MTO jenseits des Labormaßstabes kommerziell zu nutzen. Wir sind nun in der Lage, eine Versuchsanlage für die Synthese von MTO im Technikums-Maßstab aufzubauen. Die derzeit durchgeführte Optimierung des Methyltransferreagens ermöglicht demnächst die kommerzielle Synthese von MTO in mehreren Kilogramm.

Unsere neue Syntheseroute ermöglicht nicht nur die Herstellung des Katalysators MTO, sondern verspricht auch einen generellen, kostengünstigen und einfachen Zugang zu Alkylrhenium(VII)-oxiden in guten Ausbeuten mithilfe von nicht toxischen, nicht reduzierenden und robusten Alkylierungsreagentien.

Experimentelles

Alle Experimente wurden in einer sauerstoff- und wasserfreien Argonatmosphäre mithilfe von Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS (MBraun) bezogen.

Methylzinkacetat, $\text{CH}_3\text{ZnOC(=O)CH}_3$: Fein pulverisiertes $\text{Zn}(\text{OC(=O)CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11.1 g, 60.6 mmol) wurde 3 h bei 70°C getrocknet. Der Kristallwasserverlust wurde gravimetrisch bestimmt. Entwässertes Zinkacetat wurde in 50 mL Toluol suspendiert. Bei -10°C wurde tropfenweise mit 20 mmol $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ in Toluol versetzt und die Reaktionsmischung weitere 5 h bei -10°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum wurde Methylzinkacetat als weißer Feststoff isoliert. Ausbeute: 80 % (6.7 g); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.14$ (s, 3 H, $\text{C}-\text{CH}_3$), -0.68 ppm (s, 3 H, $\text{Zn}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 180.4$ (s, C=O), -15.2 ppm (s, $\text{Zn}-\text{CH}_3$).

Methyltrioxorhenium(VII), CH_3ReO_3 : 10 g (22.0 mmol) Dirheniumheptoxid wurden in 50 mL Acetonitril suspendiert und mit einem Äquivalent Essigsäureanhydrid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt. Zwei Äquivalente Methylzinkacetat gelöst in Acetonitril wurden langsam bei -10°C tropfenweise zu der klaren Lösung gegeben. Nach 30 min Reaktionszeit wurde die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Um reines MTO zu erhalten, wurde der resultierende Feststoff mehrmals mit wenig kaltem (-20°C) *n*-Pentan gewaschen. Die analytischen Daten sind identisch mit den in der Literatur veröffentlichten und bestätigen die Reinheit der Verbindung.^[5] Ausbeute: 90 % (10.9 g).

Ethylzinkacetat, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ZnOC(=O)CH}_3$: 20 mmol Diethylzink in *n*-Hexan wurden bei -78°C tropfenweise zu einer Suspension von Essigsäure (1.2 g, 20 mmol) in 100 mL *n*-Hexan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit wenig

kaltem Acetonitril wurde ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 93 % (2.85 g).

Ethyltrioxorhenium(VII), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ReO}_3$: 4.88 g (10 mmol) Re_2O_7 wurden in 100 mL Acetonitril suspendiert. 1.03 g (10 mmol) Essigsäureanhydrid wurden langsam zugegeben. Nach 20 min Reaktionszeit wurden tropfenweise 20 mmol Ethylzinkacetat (2.09 g) in Acetonitril bei -10°C zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde Ethyltrioxorhenium(VII) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[8]

Eingegangen am 6. Juli 2007

Online veröffentlicht am 21. August 2007

Stichwörter: Alkylierungen · Methyltrioxorhenium · Rhenium · Synthesemethoden · Zink

-
- [1] A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9243; J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189; F. E. Kühn, A. M. Santos, M. Abrantes, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2455; C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197; A. M. Santos, F. E. Kühn in *Homogeneous Multiphase Catalysis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking,
 - [2] F. E. Kühn, A. Scherbaum, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4149; F. E. Kühn, A. M. Santos, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2005**, 2483; W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 169.
 - [3] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318.
 - [4] A. M. J. Rost, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1775; F. E. Kühn, K. R. Jain, M. Zhou, *Rare Met.* **2006**, *25*, 411.
 - [5] W. A. Herrmann, J. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394.
 - [6] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431.
 - [7] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, R. W. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2652.
 - [8] W. A. Herrmann, C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. De Meric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185; W. A. Herrmann, F. E. Kühn, C. C. Romão, H. Tran Huy, M. Wang, R. W. Fischer, W. Scherer, P. Kiprof, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 45.
 - [9] A. M. J. Rost, A. Scherbaum, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1599.
 - [10] G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1870.