

Zusatz von chiralem **1a** zu einer Lösung von achiralem **1b** deutet auf dynamische Prozesse und einem Austausch von Molekülen zwischen verschiedenen Säulen hin. Bei Zusatz von im Mittel einem chiralen Molekül **1a** pro 80 Moleküle **1b** in die Stapel von **1b** diktieren die chirale Komponente (die „Sergeants“) aus sterischen Gründen den Drehsinn im gesamten Stapel (von „Soldiers“). Die Tatsache, daß auch ein chirales Alkan als Lösungsmittel den Drehsinn eines Stapels achiraler Moleküle vorschreibt, kann dahingehend interpretiert werden, daß die erste Lage Lösungsmittelmoleküle sich an den peripheren Alkoxyketten der Moleküle präzise anordnet. Wiederum diktieren sterische Faktoren die Richtung der Verdrillung im Sinne optimaler Wechselwirkungen zwischen aufeinanderfolgenden Molekülen.

Es wurde gezeigt, daß sowohl das „Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip als auch chirale Solvatation in dynamischen säulenförmigen Stapeln der Verbindung **1** in Alkanen als Lösungsmittel wirksam sind.

eingegangen am 10. Juli 1997 [Z 10675]

**Stichwörter:** Chiralität · Circulardichroismus · Helicale Strukturen · Stapelwechselwirkungen · Supramolekulare Chemie

- [1] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, 268, 1860, zit. Lit.
- [2] a) D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *Polym. Prep. Symp.* **1997**, 38, 296; b) Q. S. Hu, D. Vitharana, G.-Y. Liu, V. Jain, M. W. Wagaman, L. Zhang, T. Randall Lee, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, 29, 1082.
- [3] a) T. Nakagiri, H. Kodama, K. K. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 564; b) J. Partyka, K. Hiltrop, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 611.
- [4] a) P. Herwig, L. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 511; b) B. Mohr, G. Wegner, K. Ohta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 995; c) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2655; d) C. Metsendorf, H. Ringsdorf, *Mol. Eng.* **1992**, 2, 189; e) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9957.
- [5] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. M. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 300.
- [6] Details werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [7] Ein Maß für die Chiralität ist über den Anisotropiefaktor  $g$  ( $= \Delta\epsilon/\epsilon$ ) gegeben.
- [8]  $(R)$ -(-)-2,6-Dimethyloctan wurde durch katalytische Hydrierung von  $(S)$ - $(+)$ -Citronellylbromid hergestellt.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39.4, 36.9, 34.5, 29.5, 28.0, 24.9, 22.7, 22.6, 19.2, 11.4$ . GLC-EI-MS:  $m/z$  142 ( $M^+$ ), 127 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 113 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 85, 71, 57, 43, 29;  $[\alpha]_D^{20} = -5.5^\circ$  (in Substanz).
- [9] M. M. Green, N. C. Peterson, C. Khatri, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4941.
- [10] Für gemischte Stapel im Gleichgewicht kann man die folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{g}{g_0} = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} [M_n]n(1-q^n) + \sum_{n=s+1}^{2s} [M_n] \left( n - \sum_{i=1}^{n/2} 2q^{i-s} \right) + \sum_{n=2s+1}^{\infty} [M_n] \left( n - \sum_{i=1}^s 2q^{i+s} - \sum_{i=s+1}^{n-1} q^{2i+1} \right)}{\sum_{n=2}^{\infty} [M_n]n}$$

Hierbei ist  $g$  = Anisotropiefaktor einer Mischung mit dem Molenbruch  $x$  an chiralem **1a** in einer Lösung von **1b**,  $g_0$  = Anisotropiefaktor einer Lösung von reinem **1a** [11],  $a = K[M] = 1 + 1[(1 - \sqrt{1 + 4Kc})/2Kc]$  (M. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, 696, 3043),  $q = 1 - x$ ,  $t = aq$ ,  $r = a\sqrt{q}$  und  $s$  = Zahl der Moleküle, deren Chiralität in einer Richtung kontrolliert wird. Es ergibt sich:

$$\frac{g}{g_0} = 1 - \frac{(2-t) \left( \frac{t}{1-t} \right)^2 - \frac{s(1-t)+1}{(1-t)^2} t^{s-1} + \frac{2(r^{s-1} - t^{2s-1})}{(1-a)(1-q)} + \frac{t^{2s-1}}{(1-a)^2} - \frac{2(qr)^{s-1}(1-r^s)}{(1-q)(1-r)}}{(2-a) \left( \frac{a}{1-a} \right)^2}$$

- [11] Für die Konstante  $g_0$  wurde der  $g$ -Wert einer 10:90-Mischung von **1a**/**1b** zur Anpassung an Packungseffekte verwendet.
- [12]  $(-)$ - und  $(+)$ -3,3'-Di(camphanoylamin)-2,2'-bipyridin zeigen in Methanol und Chloroform schwache Cotton-Effekte der Bipyridinbande, die einer geringen Abweichung der Bipyridineinheiten von der Coplanarität zugeschrieben werden.
- [13] Diese Stapelung von Molekülen in Säulen konnte durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Siehe a) Y. Yasuda, E. Iishu, H. Inada, Y. Shiota, *Chem. Lett.* **1996**, 575; b) Y. Yasuda, Y. Takebe, M. Fukumoto, H. Inada, Y. Shiota, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 740.

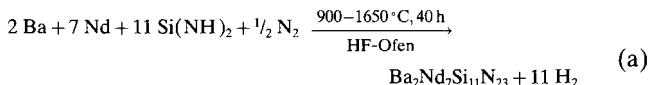
## $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ – ein Nitridosilicat mit zeolithartiger Si-N-Gerüststruktur\*\*

Hubert Huppertz und Wolfgang Schnick\*

In den vergangenen Jahrzehnten haben Zeolithe und Aluminosilicate als mikroporöse Festkörper bedeutende technische Anwendungen gefunden.<sup>[1]</sup> Zur gezielten Modifizierung ihrer katalytischen Eigenschaften wurden die Tetraederzentren Aluminium und Silicium gegen eine große Zahl anderer elektropositiver Elemente substituiert.<sup>[1, 2]</sup> Ein Ersatz der O-Brückenatome in den Gerüststrukturen gegen andere elektronegative Atome oder Baugruppen gelang jedoch erst kürzlich.<sup>[3]</sup> Beispielsweise synthetisierten wir  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$  mit einer Sodalith-analogen Struktur eckenverknüpfter  $\text{PN}_4$ -Tetraeder.<sup>[4]</sup> Für den analogen halogenfreien Nitridosodalith  $\text{Zn}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$  haben wir kürzlich Wirt-Gast-Verhalten durch reversible Einkapselung von molekularem Wasserstoff nachgewiesen.<sup>[5]</sup>

Im Hinblick auf die besonderen Materialeigenschaften und hohe Stabilität der Nitridosilicate<sup>[6]</sup> erschien uns die Synthese zeolithähnlicher, mikroporöser Gerüststrukturen aus eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern als große Herausforderung. Typisch für fast alle oxidische Zeolithe ist ein molares Verhältnis von Tetraederzentren zu verbrückenden Atomen  $\text{T:X} = 1:2$  ( $\text{T} = \text{Al, Si}; \text{X} = \text{O}$ ).<sup>[7]</sup> Dieses Verhältnis sollte auch für zeolithartig aufgebaute Nitridosilicate gelten. Alle bislang durch Hochtemperatursynthesen erhaltenen Nitridosilicate haben Si-N-Teilstrukturen im Bereich  $0.5 \leq \text{T:X} \leq 0.75$ , sie weisen jedoch weder offene Kanäle noch große Hohlräume auf.<sup>[6]</sup>

Mit  $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$  gelang uns nun die Synthese eines Nitridosilicates mit einer zeolithähnlichen Si-N-Gerüststruktur. Das neue Nitridosilicat wurde durch Umsetzung<sup>[8]</sup> stöchiometrischer Mengen von Barium und Neodym mit Siliciumdiimid<sup>[9]</sup> im HF-Ofen<sup>[10]</sup> unter Stickstoff synthetisiert [Gl. (a)].



$\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$  entsteht bei diesem Verfahren grobkristallin als dunkelblauer Feststoff.<sup>[11]</sup> Wie alle bislang von uns synthetisierten Nitridosilicate ist  $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$  bis über 1600°C stabil und unempfindlich gegen Hydrolyse.

Nach der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen<sup>[12]</sup> liegt in  $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$  eine Raumnetzstruktur eckenverknüpfter  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder gemäß  $\mathcal{Q}[(\text{Si}_{11}^{[4]} \text{N}_2^{[1]} \text{N}_{21}^{[2]})^{25-}]$  vor. Mit dem molaren Verhältnis  $\text{Si:N} = 11:23$  ist die Kondensation hier geringer als in den meisten oxidischen Zeolithen (Al/Si: O = 1:2).<sup>[13]</sup> Entsprechend finden sich neben verbrückenden Atomen N<sup>[2]</sup> auch terminal an Si gebundene N<sup>[1]</sup>. (Die nach den Elementsymbolen hochgestellten Ziffern in eckigen Klammern bezeichnen die Anzahl jeweils kovalent an N-Atome gebundener Si-Atome und umgekehrt.) Somit finden

[\*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. H. Huppertz  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. + 921/55-2788  
E-mail: wolfgang.schnick@uni-bayreuth.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Normalverfahren (Projekt Nitridozeolithe SCHN 377/6-1) sowie im Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm.

sich im Si-N-Gerüst  $Q^4$ - und  $Q^2$ -Tetraeder im molaren Verhältnis 10:1.  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  hat somit unter den bislang bekannten Nitridosilicaten mit Si-N-Gerüststrukturen den geringsten Kondensationsgrad.<sup>[6]</sup> Die Gerüststruktur eckenverknüpfter  $SiN_4$ -Tetraeder in  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  lässt sich durch die spezifische Verteilung der auftretenden  $Si_nN_n$ -Ringgrößen charakterisieren.<sup>[14]</sup> Demnach finden sich in  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  mit Ausnahme von  $n=2$  und 5 alle Ringgrößen.

Charakteristisch für die Struktur von  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  (Abb. 1) sind Kanäle entlang [001]. Im Zentrum der großen

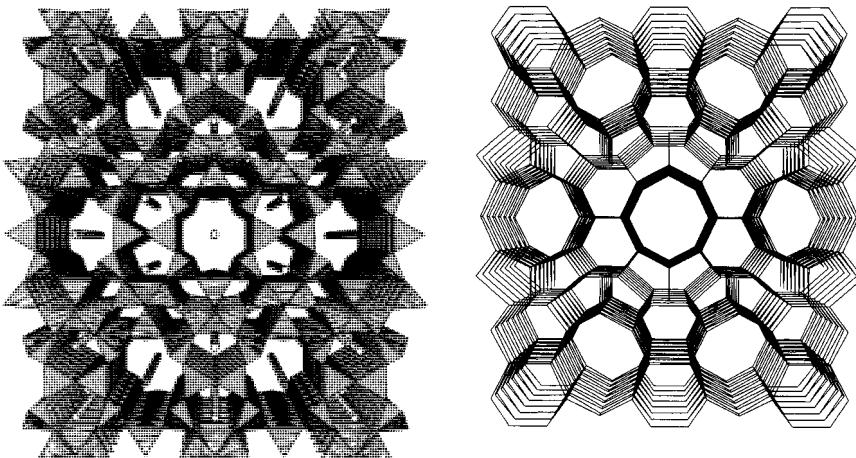


Abb. 1. Kristallstruktur von  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$ . Links: Die  $SiN_4$ -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder,  $Ba^{2+}$  als graue und  $Nd^{3+}$  als weiße Kugeln dargestellt. Rechts: Topologie des Si-N-Gerüstes, die Stickstoffatome sind weggelassen und die Si-Tetraederzentren direkt miteinander verbunden.

Achterring-Kanäle sowie in den senkrecht dazu entlang [100] verlaufenden Sechsring-Kanälen finden sich die  $Ba^{2+}$ -Ionen, die  $Nd^{3+}$ -Ionen liegen in kleineren Hohlräumen. Die Metallionen sind jeweils durch sieben bzw. acht N-Atome des Si-N-Gerüstes koordiniert ( $Ba^{2+}$ -N: 273(1) bis 316(2) pm;  $Nd^{3+}$ -N: 229(2) bis 312(1) pm). Eine deutlich erhöhte Koordinationszahl von 16 und entsprechend große Abstände zu Stickstoff haben die in den weiten Achterring-Kanälen (Abb. 2) lokalisierten  $Ba^{2+}$ -Ionen ( $Ba^{2+}$ -N: 337(1) bis 441(2) pm).

Die Bindungslängen Si-N<sup>[2]</sup> in der Gerüststruktur (167(1)–175.5(5) pm) sind typisch für einfach verbrückende N<sup>[2]</sup>-Atome in Nitridosilicaten.<sup>[6]</sup> Die Abstände Si-N<sup>[1]</sup> (175.4(12) pm) entsprechen den Werten der terminalen N-Atome in  $Ba_2Si_2N_6$  (174–176 pm).<sup>[15]</sup>

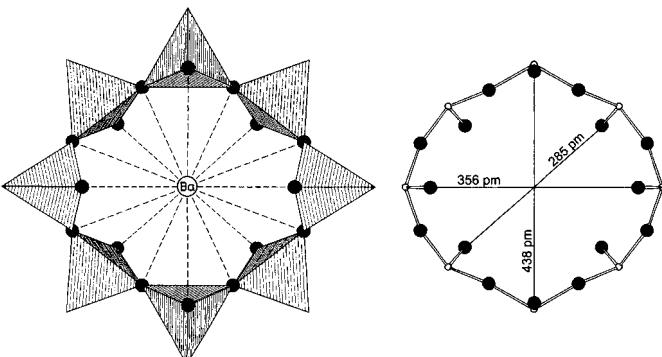


Abb. 2. Querschnitt der großen Achterring-Kanäle ([001]) 8 285 × 438 pm<sup>2</sup>) in  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$ . Links: Koordination der  $Ba^{2+}$ -Ionen, Koordinationszahl = 16; rechts: Der freie Durchmesser der Kanäle berechnet sich aus den Atomkoordinaten unter Berücksichtigung des Ionenradius von  $N^{3-}$  (146 pm), vgl. auch [7].

Eine Maßzahl für den mikroporösen Charakter zeolithartiger Strukturen ist die Framework Density (FD), die die Zahl von Tetraederzentren (T) pro 1000 Å<sup>3</sup> angibt.<sup>[7]</sup> Mit  $FD = 18.05 \text{ T}/(1000 \text{ Å}^3)$  fällt  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  in den Bereich typischer mikroporöser Zeolithe (Framework Density einiger Zeolithe in T/(1000 Å<sup>3</sup>): 17.5 (AlPO<sub>4</sub>-5), 17.9 (ZSM-5), 19.3 (Nonasil)).<sup>[7]</sup>

Die erfolgreiche Synthese von  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  ist ein erster Beweis, daß nicht nur hochkondensierte Si-N-Gerüststrukturen,<sup>[6]</sup> sondern auch offene, zeolithähnliche Netzwerke eckenverknüpfter  $SiN_4$ -Tetraeder realisierbar sind. Im Gegensatz zu konventionellen Zeolithen, die häufig durch Solvothermal-Verfahren unter Verwendung von Templayen synthetisiert werden, sind die Nitridosilicate bislang nur durch Hochtemperaturreaktionen erhältlich. Unser nächstes Ziel wird deshalb der Austausch der sperrigen Metallionen gegen H-Atome sein, die an die Stickstoffatome des Si-N-Gerüstes gebunden sind. Hierfür besonders prädestiniert erscheinen die in den offenen Kanälen von  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  befindlichen  $Ba^{2+}$ -Ionen.

Ein eingegangen am 27. Juni 1997 [Z 10606]

**Stichwörter:** Festkörperchemie • Nitridosilicate • Strukturaufklärung • Zeolithe

- [1] a) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149; b) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1984**.
- [2] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226.
- [3] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13.
- [4] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 213.
- [5] J. Weitkamp, S. Ernst, F. Cubero, F. Wester, W. Schnick, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 247.
- [6] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [7] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths, London, **1987**.
- [8] In einem typischen Ansatz wurden 0.4 mmol Ba, 1.3 mmol Nd und 2 mmol  $Si(NH)_2$  in einer Glove-Box unter Argon innig vermengt und in einem Wolfram-Tiegel in den HF-Reaktorraum überführt. Unter  $N_2$ -Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 7 h auf 900°C und in weiteren 18 h auf 1650°C erhitzt. Es folgte eine Abkühlphase von 15 h auf 1400°C und 15 min auf Raumtemperatur.
- [9] Das durch Ammonolyse von  $SiCl_4$  erhaltene, röntgenamorphe Produkt hat die ungefähre Zusammensetzung  $Si(NH)_2$ . Trotz seines undefinierten Charakters ist „Siliciumdiimid“ eine wichtige Vorstufe zur technischen Gewinnung von  $Si_3N_4$ . Vgl.: H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579.
- [10] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [11] Die Zusammensetzung  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$  wurde in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse durch energiedispersiv Röntgenmikroanalyse (Ba, Nd, Si) bestätigt. Die Abwesenheit von Wasserstoff (NH) wurde IR-spektroskopisch überprüft.
- [12]  $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$ : *Cmmm*,  $a = 1096.20(6)$ ,  $b = 2304.60(14)$ ,  $c = 964.85(5)$  pm,  $Z = 4$ , Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $F(000) = 3388.0$ ,  $\mu(Mo_K\alpha) = 18.39 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\omega$ -Scan, 14287 gemessene Reflexe im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , 2021 symmetrieeinabhängige Reflexe mit  $F_o^2 \geq 0$  ( $F_c^2$ ), empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans),  $R_{\text{int}} = 0.0472$ ; die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL, Vers. 5.03) gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  mit allen Daten anisotrop verfeinert, 127 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0440$ ,  $wR_2 = 0.0884$ ,  $GOF = 0.973$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407202 angefordert werden.

- [13] Die meisten oxidischen Zeolithe haben ein molares Verhältnis T:O = 1:2. Gleichwohl existieren wenige Ausnahmen wie die Zeolithe -CH<sub>1</sub>, -CLO, -PAR, -RON und -WEN mit T:O < 1:2. Entsprechend finden sich neben einfach verbrückenden O<sup>2-</sup> auch terminal gebundene O<sup>1+</sup>, vgl. [7].
- [14] Raumnetzstrukturen verknüpfter Si<sub>n</sub>N<sub>4</sub>-Tetraeder lassen sich topologisch mit Hilfe der Kreisklassespektren charakterisieren, die die relative Häufigkeit der pro Elementarzelle auftretenden Si<sub>n</sub>N<sub>4</sub>-Ringgrößen (für n = 1, 2, 3...) angeben. Kreisklassespektrum von Ba<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: {-, 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.

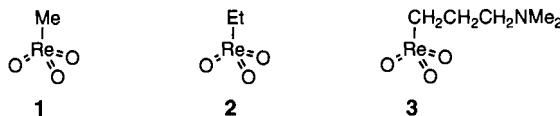
## Alkylrheniumoxide aus Perrhenaten: ein neuer, ökonomischer Zugang zu Organometalloxid-Katalysatoren\*\*

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.<sup>[1]</sup> Nicht zuletzt ist durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Methyltrioxorhenium (MTO) in der Katalyse das Rhenium in den Mittelpunkt vielfachen Interesses gerückt.<sup>[2]</sup> Neuerdings werden Erfolge insbesondere in der Oxidationskatalyse aus mehreren Laboratorien bekannt.<sup>[3,4]</sup> 20 Jahre nach der ersten MTO-Darstellung<sup>[5]</sup> haben sich für die Stoffklasse der Organorhenium(vii)-oxide zwei Synthesewege etabliert:

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

Der weitere Nachteil beider Verfahren liegt darin, daß das Ausgangsmaterial Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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[ReO<sub>4</sub>]<sub>n</sub>, n = 1, 2 mit M =



Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnReO<sub>4</sub>) 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).

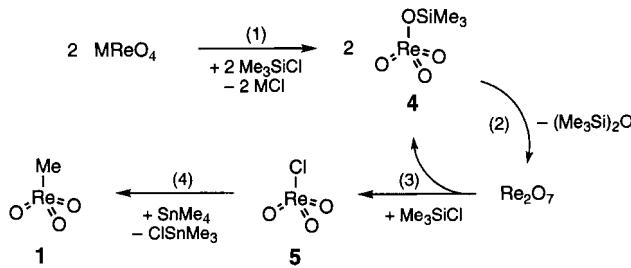
Perrhenat	Alkylierungsmittel	Bed.		Ausb. RReO <sub>3</sub> [%] [a]
		t [h]	T [°C]	
1 Ag[ReO <sub>4</sub> ]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	12	25	76
2 Ca[ReO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	4	81	78
3 Na[ReO <sub>4</sub> ]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	4	81	70
4 K[ReO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

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

Zugabe eines Äquivalents H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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.<sup>[8]</sup> Auch [3-(Dimethylamino)propyl]trioxorhenium(vii) **3** konnte auf diesem Weg synthetisiert werden.<sup>[9]</sup>

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).<sup>[10,11]</sup> 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<sup>[11]</sup> ist für die Synthese metallorganischer Verbindungen Ziel unserer weiterführenden Untersuchungen.

### Experimentelles

Die Perrhenate wurden durch Oxidation von Rhenium mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) und Ausfällen (KCl, AgNO<sub>3</sub>) oder Neutralisieren (z. B. NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) dargestellt. Zn[ReO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnReO<sub>4</sub> fielen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Organorheniumoxiden an [6, 8]. Soweit nicht anders vermerkt wurde