

MAX SCHMIDT und HUBERT SCHMIDBAUR

Trimethylsilylperrhenat

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. Juli 1959)

Als erster Ester der Perrheniumsäure mit Silanolen wurde Trimethylsilylperrhenat nach zwei Verfahren in sehr guten Ausbeuten erhalten: 1. bei der Reaktion von Rheniumheptoxyd mit Hexamethyldisiloxan und 2. bei der Umsetzung von Silberperrhenat mit Trimethylchlorsilan.

Die Sauerstoffsäuren der Elemente in der 5., 6. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems in ihrer höchsten Oxydationsstufe bilden mit Alkylsilanolen häufig definierte Ester, durchwegs stabile, destillierbare Verbindungen¹⁻⁸). Die bemerkenswerten chemischen Eigenschaften solcher Stoffe ergeben sich aus ihrer Mittelstellung zwischen den Salzen dieser Säuren einerseits und ihren Alkylestern andererseits.

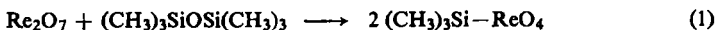
Von den entsprechenden Nebengruppenelementen konnten wir vor kurzem Silanolester der Vanadinsäure⁹) und der Chromsäure¹⁰) darstellen, während solche Verbindungen von Elementen der 7. Nebengruppe bisher noch nicht bekannt waren.

Versuche zur Umsetzung von Manganheptoxyd mit Hexamethyldisiloxan und von Silberpermanganat mit Trimethylchlorsilan verliefen insofern erfolglos, als dabei nicht das gesuchte Trimethylsilylpermanganat erhalten wurde. Die Oxydationskraft des 7-wertigen Mangans ist nach diesen Versuchen, die zu einer Reduktion des Mangans geführt haben, zu groß. Dieser Befund steht in Einklang damit, daß unseres Wissens bis jetzt keine stabilen Alkylpermanganate bekannt geworden sind.

Dagegen ist es jetzt gelungen, einen auffallend beständigen Trimethylsilanolester der Perrheniumsäure darzustellen und zu untersuchen. Versuche zur Darstellung analoger Kohlenstoffverbindungen führten unter den gleichen Bedingungen nur zu Zersetzungsprodukten.

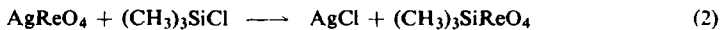
DARSTELLUNG

Trimethylsilylperrhenat läßt sich nach zwei verschiedenen Verfahren mit sehr guten Ausbeuten gewinnen. Die erste Methode geht von Rheniumheptoxyd und Hexamethyldisiloxan aus, die nach folgender Gleichung miteinander reagieren:



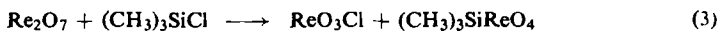
- 1) W. J. PATNODE und D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2227 [1945].
- 2) L. H. SOMMER und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **68**, 156 [1946]; **70**, 445 [1948].
- 3) R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1707 [1946].
- 4) E. WIBERG und U. KRÜERKE, Angew. Chem. **66**, 339 [1954].
- 5) F. FEHÉR und Mitarbb., Ber. **90**, 134 [1957].
- 6) U. WANNAGAT und Mitarbb., Angew. Chem. **69**, 783 [1957].
- 7) M. BECKE-GOEHRING und G. WUNSCH, Liebigs Ann. Chem. **618**, 43 [1958].
- 8) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 469 [1958]; **70**, 470 [1958]; **70**, 657 [1958].
- 9) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 704 [1958].
- 10) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **71**, 220 [1959].

Reines metallisches Rhenium verbrennt im Sauerstoffstrom praktisch quantitativ¹¹⁾ zu Re_2O_7 , das dabei in gut ausgebildeten, sublimierbaren gelben Kristallen anfällt. Diese Kristalle lösen sich nicht nur gut in Wasser und Alkoholen, sondern überraschend schnell und vollständig auch in einem Überschuß von trockenem Hexamethyldisiloxan. Solche Lösungen sind völlig farblos, was auf eine chemische Reaktion schließen läßt und das Vorliegen einer rein physikalischen Lösung unwahrscheinlich macht. Tatsächlich scheiden sich beim Abziehen des überschüssigen Siloxans im Vakuum bei Raumtemperatur auch große, farblose Kristalle des gesuchten Trimethylsilylperrhenats, $(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$, ab. Die beschriebene Reaktion läuft quantitativ ab. So wurden z. B. aus 1.216 g Re_2O_7 1.616 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$ erhalten (99.6% d. Th.). Nach der zweiten Darstellungsmethode kann man Silberperrhenat mit Trimethylchlorsilan umsetzen:



Metallisches Rhenium kann mit Salpetersäure leicht zu Perrheniumsäure oxydiert werden. Aus der salpetersauren HReO_4 -Lösung läßt sich nach Neutralisation mit NaOH durch Zugabe von Silbernitrat das farblose Silberperrhenat ausfällen, das bei 110° getrocknet werden kann¹²⁾. Wird einer Suspension dieses Silberperrhenats in Hexamethyldisiloxan unter Rühren die nach Gl.(2) erforderliche Menge Trimethylchlorsilan tropfenweise zugefügt, so wandelt sich der Bodenkörper fast vollständig in Silberchlorid um. Obwohl die Reaktion weitgehend heterogen ist, läuft sie bei Raumtemperatur doch schon innerhalb von 30 Min. zu etwa 85% ab. Die Aufarbeitung der klaren Lösung führt zu den gleichen farblosen Kristallen, wie sie nach Gl.(1) erhalten werden. Die Reinheit des so erhaltenen Esters hängt von der Reinheit des eingesetzten Silberperrhenats ab.

Versuche, Trimethylsilylperrhenat nach einem dritten Verfahren, aus Rheniumheptoxyd und Trimethylchlorsilan nach



darzustellen, verliefen prinzipiell positiv. Bei der Auflösung von Re_2O_7 in $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ entstehen gelb bis braun gefärbte Lösungen, die neben verschiedenen Rheniumoxychloriden nachweisbare Mengen an Trimethylsilylperrhenat enthalten. Wegen der ablaufenden Redoxreaktionen bereitet die Aufarbeitung solcher Reaktionsgemische aber Schwierigkeiten, so daß die Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$ nach Gl. (3) — vor allem im Hinblick auf die ausgezeichneten Ausbeuten der Verfahren nach Gl. (1) und (2) — nicht empfehlenswert ist.

EIGENSCHAFTEN

Wegen der ausgeprägten Hydrolysenempfindlichkeit des Trimethylsilylperrhenats kann es nur unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß untersucht werden. In reiner Form ist der Ester aber weder besonders temperatur- noch lichtempfindlich und kann daher in gut verschlossenen Gefäßen unzersetzt aufbewahrt werden. Wenn die Verbindung mit niedrigwertigen Rheniumverbindungen verunreinigt ist, neigt sie zu

¹¹⁾ W. NODDACK und J. NODDACK, Naturwissenschaften 17, 93 [1929]; Z. anorg. allg. Chem. 181, 1 [1929]; 215, 129 [1933].

¹²⁾ W. NODDACK und J. NODDACK, Z. anorg. allg. Chem. 181, 25 [1929].

langsamem Zerfall unter Blaufärbung. Reines Trimethylsilylperrhenat bildet farblose Kristalle, die bei 79.5–80.5° unersetzt zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim Abkühlen wieder rasch kristallisiert. Der Ester kann im Vakuum leicht sublimiert (Sublimationstemperatur 65–80°/1 Torr) und so einfach gereinigt werden. Die Verbindung löst sich unersetzt in wasserfreiem Benzol, Toluol, Äther, Tetrahydrofuran und Methylenchlorid. Zur Rekrystallisation eignet sich besonders gut Hexamethyldisiloxan. Mit Wasser reagiert der neue Ester sehr rasch nach der Summen-gleichung



Die dabei gebildete Perrheniumsäure kann acidimetrisch gegen Methylrot¹³⁾ titriert werden, woraus sich das einfachste Verfahren zur quantitativen Analyse der Verbindung ergibt. Das bei der Hydrolyse gebildete Perrhenation kann aber auch gravimetrisch als Nitronperrhenat bestimmt werden¹⁴⁾. Beide Analysenverfahren liefern gut mit der Theorie übereinstimmende Werte. Gemische von Schwefelsäure mit Salpetersäure oxydieren den Ester vollständig unter Bildung von CO₂, H₂O, SiO₂ und HReO₄. Als einziges wasserunlösliches und dabei nicht flüchtiges Oxydationsprodukt kann das gebildete SiO₂ nach mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure gravimetrisch bestimmt werden.

Alkohole solvolysieren das Trimethylsilylperrhenat sofort unter Bildung von Alkoxysilanen und alkoholischen Perrheniumsäurelösungen.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln ebenso wie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung und Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethylsilylperrhenat

1. Durch Verbrennung von elementarem Rhenium im trockenen Sauerstoffstrom erhaltenes *Rheniumheptoxyd* wird mehrmals im Sauerstoffstrom sublimiert, bis es in schönen, rein gelben Kristallen anfällt. 1.216 g davon (aus 1 g Re, entspr. 95% Ausb.) = 2.51 mMol werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 12.5 ccm *Hexamethyldisiloxan* (getrocknet über Natrium, Sdp. 99.5°) versetzt und bis zur vollkommenen Auflösung unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene klare und farblose Lösung scheidet beim Abkühlen in Eiswasser schöne farblose Kristalle aus. Aus der dekantierten Mutterlauge läßt sich durch Abziehen des überschüssigen Siloxans i. Vak. der Rest des gelösten Produktes gewinnen. Gesamtausbeute: 1.616 g (99.6% d. Th.).

Gewichtszunahme des Re₂O₇: 0.4003 g = 3.466 mMol Siloxan.

Mol.-Verhältnis Re₂O₇:(CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃ = 1.017:1.

Zur weiteren Reinigung des Trimethylsilylperrhenats empfiehlt sich Umkristallisieren aus trockenem Hexamethyldisiloxan unter Feuchtigkeitsausschluß oder Sublimation bei 65–80°/1 Torr. Schmp. 79.5–80.5°.

2. Durch Auflösen von elementarem Rhenium in warmer Salpetersäure und mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure erhält man nach Verdünnen mit Wasser saure Perrheniumsäurelösungen, die nach genauer Neutralisation mit NaOH und Versetzen mit Silbernitrat

¹³⁾ O. TOMICEK und F. TOMICEK, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **76**, 105 [1939].

¹⁴⁾ W. GEILMANN und A. VOIGT, *Z. anorg. Chem.* **193**, 312 [1930].

beim Abkühlen eine weiße kristalline Fällung von *Silberperrhenat* geben. Das praktisch reine Salz kann ohne Zersetzung bei 110° getrocknet werden. 1.35 g AgReO_4 (3.77 mMol) werden bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß in trockenem Hexamethyldisiloxan suspendiert, und langsam wird ein Überschuß von 1 ccm *Trimethylchlorsilan* zugegeben. Wird das Gemisch anschließend 30 Min. intensiv gerührt, so wandelt sich der Bodenkörper langsam in Silberchlorid um. Die überstehende Lösung bleibt farblos und klar. Nach dem Absitzen wird unter Feuchtigkeitsausschluß rasch dekantiert und der Niederschlag einmal mit 5 ccm Hexamethyldisiloxan nachgewaschen. Beim Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Chlorsilans bei 25°/1 Torr fallen schon fast reine weiße Kristalle des Trimethylsilylperrhenats aus. Vakuumsublimation liefert ein ganz reines Produkt. Ausb. 1.02 g (3.155 mMol, entspr. 84% d. Th.).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$ (323.5) Ber. Re 57.6 Si 8.67 Gef. Re 57.5*, 57.2** Si 8.36 Mol.-Gew. 331†

* als HReO_4 ** Nitronperrhenat † kryoskop. in Benzol

LILLY CAPUANO

Über die Einwirkung von Diazomethan auf α -Chinolinaldehyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 11. Mai 1959)

α -Chinolinaldehyd wird durch überschüssige ätherische Diazomethanlösung in Abwesenheit von Methanol in 2-Acetyl-chinolin umgewandelt. Epoxydbildung wurde dabei nicht beobachtet. Zugabe von Methanol wandelt das primär entstandene 2-Acetyl-chinolin in sein Epoxyd um. — Gibt man jedoch die Diazomethanlösung zu überschüssigem α -Chinolinaldehyd, so entsteht ein neuer Cyaninfarbstoff, das 1-[Chinoly-(2)]-3-[1.2-dihydro-chinolylden-(2)]-propen-(1)-ol-(1) dessen Konstitution durch Oxydation zu dem auf andere Weise hergestellten 1.3-Dichinoly-(2)-propen-(2)-on-(1) bewiesen wurde.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf α -Aldehyde der Pyridinreihe war auf Grund allgemeiner Gesichtspunkte¹⁾ zu erwarten, daß die durch den Ringstickstoff bewirkte positive Polarisierung der α -Stellen im Pyridinkern die Bildung von Methylketon erschweren und somit die Bildung von Epoxyd fördern müsse.

Da nach W. SCHADE²⁾ α -Pyridinaldehyd mit Diazomethan keine definierbaren Produkte liefert, wurde die Reaktion zwecks leichter Aufarbeitung am höher schmelzenden α -Chinolinaldehyd in Abwesenheit und bei Gegenwart von Methanol studiert.

Bildung von *Chinoly-(2)-äthylenoxyd* (I) war wider Erwarten nicht zu beobachten. Dagegen entstanden bei Ausschluß von Methanol größere Mengen *2-Acetyl-chinolin* (II). Diese Reaktion tritt im wesentlichen auf, wenn die ätherische Chinolinaldehydlösung in die Diazomethanlösung langsam eingetragen wird, also stets Diazomethan

¹⁾ Vgl. F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 196 [1935].

²⁾ Privatmitteil.