

JOM 24068PC

Preliminary Communication

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CXXVIII *. Methyltrioxorhenium(VII) als Oxidationskatalysator für Metallcarbonyle **

Werner R. Thiel, Richard W. Fischer und Wolfgang A. Herrmann

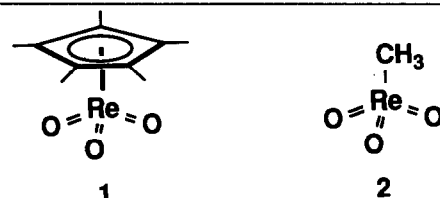
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Juli 1993)

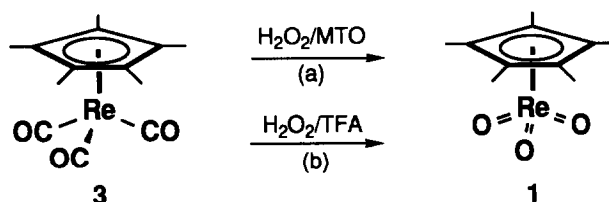
Abstract

Methyltrioxorhenium(VII) (MTO), known as an efficient olefin epoxidation catalyst, also catalyzes the oxidation of metal carbonyls by hydrogen peroxide. Thus, treatment of the metal carbonyl precursor ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Re(CO)}_3$) with H_2O_2 in the presence of catalytic amounts of MTO at temperatures ranging between -40 and 25°C gives trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) in almost quantitative isolated yield. Mild reaction conditions and high yields are the particular advantages of the new synthesis.

Die am Beispiel des Elements Rheniums bisher am besten erschlossene Stoffklasse der Organometalloxide hat in den letzten Jahren nicht unerheblich zum Verständnis der metallorganischen Chemie höhervalenter Metalle beigetragen und dabei auch interessante Perspektiven in der Katalysechemie eröffnet [2–4]. Seit der Erstdarstellung der Schlüsselverbindung **1** im Jahre 1984 [4a] hat es mehrere methodische Verbesserungen ihrer Synthese gegeben [5]. Wir berichten hier über ein neues Herstellungsverfahren, das auf der Wirkung des Oxidationskatalysators MTO **2** beruht.



Nach der gängigen Verfahrensweise wird der Metallkomplex **1** durch Oxidation von Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**3**) mittels Perhydrolyd (30% Wasserstoffperoxid) in einem aus Wasser und Benzol bestehenden Zweiphasensystem in der Siedehitze dargestellt [5a]. Die Produktausbeuten können 70% erreichen, sind aber stark von der Reinheit des Startmaterials abhängig. Wir haben nun gefunden, daß Wasserstoffperoxid selbst in großer Verdünnung (1–5 Gew.-%) quantitative Umsätze ergibt, wenn man gemäß Schema 1 MTO **2** als Oxidationskatalysator zusetzt. An spezielle Lösungsmittel ist man nicht gebunden, doch ist die Verwendung von Diethylether deshalb vorteilhaft, weil in diesem Lösungsmittel das Produkt **1** im Gegensatz zu **3** nur wenig löslich ist und deshalb bei seiner Entstehung als reingelbes Pulver ausfällt (Fp. 192°C). Ohne weitere Reinigung ist das Produkt analysenrein. Selbst wenn das Startmaterial durch Decacarbonyldirhenium $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ verunreinigt ist, verlaufen die Reaktionen nach Schema 1 ungestört. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wird unter den angewendeten Bedingungen nicht oxidiert (Rückgewinnung nach Ende der Umsetzung).



Schema 1.

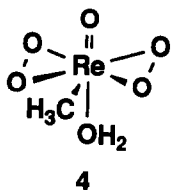
Auf entsprechende Weise läßt sich das Derivat Trioxo(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)rhenium (**1'**) in quantitativer Ausbeute herstellen. Der Vorteil der neuen Methode begründet sich insbesondere aus den milden Reaktionsbedingungen: Das System $2/\text{H}_2\text{O}_2$ wirkt auf **3** selbst bei Temperaturen um -40°C im Sinne von Schema 1(a) oxidierend. Wasserstoffperoxid alleine reagiert bei Raumtemperatur sehr langsam mit **3**. Es liegt auf der Hand, daß der kürzlich in Substanz

Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Herrmann.

* CXXVII. Mitteilung, siehe Ref. [1].

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer, dem langjährigen Vorstand unseres Instituts, zum 75. Geburtstag am 10. November 1993 in Verehrung gewidmet.

isolierte Peroxokomplex **4** [6] die katalytisch wirksame Spezies ist. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist im Gange.



Eine weitere Herstellungsvariante fanden wir in der Behandlung von **3** gemäß Schema 1(b) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid (TFA), ebenfalls mit Diethylether als Lösungsmittel für das Startmaterial. Die Produktausbeuten liegen hier bei 75–80% nach einfacher Reinigung durch Kristallisation. Mit *m*-Chlorperbenzoesäure war ein Porphyrin-Carbonylruthenium-Komplex zum Dioxo-Derivat oxidiert worden [7].

Die hier beschriebenen Methoden versprechen allgemeine Anwendbarkeit auch für solche Organometalloxide, deren Herstellung aus Stabilitätsgründen an schonende Reaktionsbedingungen gebunden ist. Hohe Produktreinheit und Ausbeuten um 90% erzielt man im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verfahrenswegen ohne jeden Aufwand (vgl. Experimenteller Teil).

1. Experimenteller Teil

Die Startverbindungen ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Re(CO)₃ und ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$)Re(CO)₃ wurden durch Umsetzung von Re₂(CO)₁₀ mit frisch destilliertem Pentamethyl- bzw. Ethyltetramethylcyclopentadien ohne Lösungsmittel hergestellt, vgl. Ref. [8].

1.1. Bereitung der Oxidationslösung

28 g (ca. 20 mL) 85%iges Wasserstoffperoxid werden mit 185 mL frisch destilliertem Diethylether vermischt. Zur Entfernung des Restwassers wird die Lösung mit 8 g MgSO₄ getrocknet und anschließend filtriert. Die so bereitete Oxidationslösung ($c[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.5 \text{ mol L}^{-1}$) wird bei -20°C gelagert.

1.2. Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII)

Variante A: 2.50 g (6.17 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Re(CO)₃ werden in 50 mL einer Mischung aus Diethylether und 85%igem Wasserstoffperoxid ($3.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ -Konzentration) gelöst. Die Lösung wird auf -40°C gekühlt, wobei **3** teilweise wieder ausfällt. Dann gibt man eine Lösung von 50 mg (0.2 mmol) MTO (**2**) in 5–10 mL

Diethylether tropfenweise zu dieser Suspension. Die Reaktionsmischung läßt man langsam (binnen 3–4 h) auf Raumtemperatur kommen und dann noch ca. 15 h rühren, obwohl quantitativer Umsatz meist schon nach ca. 6 h erreicht ist (Umsatzkontrolle mittels Dünnschichtchromatographie [Laufmittel Diethylether] oder IR-Spektroskopie). Zur Aufarbeitung wird die Hauptmenge des Lösungsmittels (ca. 30–40 mL) unter reduziertem Druck abdestilliert. Von der verbleibenden, auf 0°C gekühlten gelben Suspension wird die Mutterlauge über eine Stahlkanüle abgetrennt. Den gelben, ausschließlich aus **1** bestehenden Rückstand wäscht man, hauptsächlich zur Entfernung von überschüssigem Wasserstoffperoxid, dreimal mit jeweils 5 mL vorgekühltem Diethylether (0°C) und dann noch dreimal mit jeweils mit 10 mL *n*-Pentan. Zuletzt trocknet man das Produkt **1** bei Raumtemperatur im Hochvakuum. Mutterlauge und vereinigte Etherextrakte werden mit weiteren 50 mL Diethylether versetzt. Dann gibt man 5 g MgSO₄ und eine katalytische Menge (ca. 0.3 g) MnO₂ hinzu. Auf diese Weise wird das Reaktionswasser entfernt bzw. das überschüssige Wasserstoffperoxid zerstört. Nach Filtration der Suspension wird der Rückstand zweimal mit trockenen Diethylether gewaschen und dann bei -30°C der Kristallisation überlassen. Die Gesamtausbeute beträgt 2.05 g (90% d. Th.).

Fp. 191°C . Analyse: ber. für C₁₀H₁₅O₃Re: C, 32.51; H, 4.09; gef.: C, 32.27; H, 4.06%. Die spektroskopischen Daten (NMR, IR, EI-MS) stimmen mit denen einer authentischen Probe überein. Die Ansatzgröße ist ohne Ausbeuteeinbußen um ein Mehrfaches erhöhbar.

Variante B: Als alternatives Oxidationsmittel kommt das System (CF₃CO)₂O/H₂O₂ in Betracht, wenn man nach folgender Arbeitsvorschrift verfährt: 2.50 g (6.17 mmol) **3** werden in 100 mL Diethylether gelöst und bei 10°C mit 2.50 mL (61.7 mmol) 85%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Anschließend tropft man bei dieser Temperatur 0.87 mL (18.51 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid im Zeitraum von 30 min zu. Bereits bei den ersten Tropfen entsteht eine intensiv gelbe Lösung, und es setzt Gasentwicklung ein. Die Vervollständigung des Umsatzes kann durch Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Diethylether) oder IR-spektroskopisch verfolgt werden. Zur Entfernung der entstandenen Trifluoressigsäure gibt man 3.00 g (37.02 mmol) Na₂CO₃ und 0.5 mL Wasser zu. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wird durch Zugabe von ca. 0.5 g MnO₂ zersetzt (2–5 h Rühren bei 25°C). Man trocknet mit ca. 10 g MgSO₄, filtriert, engt die Lösung auf ca. 10 mL ein und fällt das Produkt mit 50 mL *n*-Pentan. Man erhält 1.82 g (80% d. Th.) analysenreines **1** als gelbes, mikrokristallines Pulver.

1.3. Trioxo(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (1')

Der nach bisheriger Methode in nur 44% erhältliche Komplex [5b] kann unter Verwendung der unter 1.2. ausgeführten Arbeitsvorschrift in Ausbeuten bis 80% hergestellt werden. Hierbei ist jedoch die deutlich bessere Löslichkeit von 1' in Diethylether zu beachten, so daß bei der Aufarbeitung, besonders bei der Kristallisation, größere Lösungsmittelvolumina vermieden werden müssen.

Fp. 150°C (Zersetzung). Analyse: ber. für $C_{11}H_{17}O_3$ -Re: C, 34.45; H, 4.47; gef.: C, 34.34, H, 4.49%. Die spektroskopischen Daten (NMR, IR, EI-MS) stimmen mit denen einer authentischen Probe überein.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und das Bundesministerium für Forschung und Technologie durch Sach- und Personalmittel großzügig unterstützt. Der Degussa AG danken wir für die kostenlose Bereitstellung von Ausgangsverbindungen, Herrn Dipl. Chem. F.E. Kühn von unserer Arbeitsgruppe für experimentelle Hilfe.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, P.W. Roesky, F.E. Kühn, W. Scherer und M. Kleine, *Angew. Chem.*, 105 (1993) im Druck.
- 2 Zusammenfassungen: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1297; J. Sundermeyer, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1195; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1144.
- 3 (a) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, J. Felixberger, E. Herdtweck und W. Wagner, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394; (b) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 351; (c) W.A. Herrmann, F.E. Kühn, R.W. Fischer, W.R. Thiel und C.C. Romao, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 4431; (d) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch und W. Scherer, *J. Mol. Catal.*, (1993) im Druck; (e) W.A. Herrmann, R.W. Fischer und D.W. Marz, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1706; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1638.
- 4 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383; (b) P. Legzdins, S.J. Rettig und L. Sanchez, *Organometallics*, 4 (1985) 1479.
- 5 (a) W.A. Herrmann, E. Voss, M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165; (c) W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C37; (d) W.A. Herrmann und J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109; (e) W.A. Herrmann, P. Kiprof, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, R. Alberto, J. Behm, R.W. Albach, H. Bock, B. Solouki, J. Mink, D. Lichtenberger und N.E. Gruhn, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 6527; (f) W.A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Meric de Bellefon und J. Behm, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3247; (g) S. Wolowiec und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1215.
- 6 W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer und M.U. Rauch, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1209; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1157.
- 7 J.T. Groves und R. Quinn, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3846.
- 8 J. Gladysz, A.T. Patton, C.E. Stouse und C.D. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.