

Journal of Organometallic Chemistry, 382 (1990) 1–18
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20146

Review

Essays über Metallorganische Chemie

V*. Stand und Aussichten der Rhenium-Chemie in der Katalyse**

Wolfgang A. Herrmann

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
D-8046 Garching bei München (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Juni 1989)

Abstract

The most recent review article on catalytic epoxidation reactions gives a rather discouraging statement of the heavier group VII transition metal compounds as oxidation catalysts [2]: “*The catalytic activity of technetium seems to be comparable to that of rhenium . . . , and both seem to be low.*” The present account briefly describes the status of rhenium chemistry in catalysis, showing that there are many more perspectives than were first believed. It is shown that high-valent organorhenium oxides function as very effective catalysts in both olefin metathesis (heterogeneous catalysis) and in olefin oxidation (homogeneous catalysis). In this context it becomes evident that rhenium chemistry in general has been much less investigated and understood than that of the neighbouring elements tungsten and osmium. Furthermore, work concerning technetium compounds is necessary in order to gain better insight in catalytic and other properties of the corresponding rhenium compounds. Beyond the known, relationship between technetium and rhenium with regard to their inorganic and coordination compounds, the first similarities in the chemistry of their organic compounds are being uncovered, at the same time marked differences cannot be neglected.

Zusammenfassung

Ein jüngst erschienener Übersichtsartikel zum Thema der metallkatalysierten Epoxidationsreaktionen [2] beurteilt die Verwendungsmöglichkeit der beiden schweren Elemente der 7. Nebengruppe ziemlich pessimistisch: “*The catalytic activity of technetium seems to be comparable to that of rhenium . . . , and both seem to be*

* IV. Teil siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet.

low." Gleichwohl zeigt der vorliegende Aufsatz neben einer aktuellen Bestandsaufnahme der Rhenium-Chemie in der Katalyse, daß dieses Feld viel fruchtbarer ist als man bisher geglaubt hat. So können Organorhenium-Komplexe in hohen Metall-Oxidationsstufen jetzt als wirkungsvolle Katalysatoren der Olefin-Metathese (Heterogenkatalyse) und der Olefin-Oxidation (Homogenkatalyse) vorgestellt werden. Dabei wird sichtbar, wie spärlich untersucht und wie wenig verstanden die Chemie des Rheniums auch heute noch ist, wenn man sie mit den Nachbar-elementen Wolfram und Osmium vergleicht. Zur Erzielung eines besseren Verständnisses der katalytisch-chemischen Eigenheiten der Rhenium-Chemie wird künftig auch die intensivere Befassung mit Technetium-Verbindungen erforderlich sein. Über die bekannten Analogien der anorganischen und Koordinationschemie der beiden Elemente hinaus werden jetzt erste Ähnlichkeiten in ihren (metall)organischen Verbindungen sichtbar, obwohl auch wichtige graduelle Unterschiede nicht zu vernachlässigen sind.

Einführung

Im Periodensystem der Elemente finden wir keine Gruppe, deren Elemente sich in jeder Beziehung so stark voneinander unterscheiden wie jene der 7. Nebengruppe: *Mangan, Technetium* und *Rhenium* sind nach Geschichte, Vorkommen, Herstellung, Eigenschaften und Chemie ihrer Verbindungen sowie deren Anwendungen miteinander nicht vergleichbar. Kommt hinzu, daß die natürliche Häufigkeit des Technetiums (^{99}Tc , $\tau_{1/2} = 214.000$ Jahre) verschwindend gering ist. Die γ -Aktivität des leicht zugänglichen Isotops ^{99m}Tc ($\tau_{1/2} = 6.02$ h) begründet andererseits die radiodiagnostische Bedeutung einfacher Technetium-Verbindungen. Die jährlichen Produktionsmengen der Verbindungen des Rheniums und seiner Nachbar-elemente (Fig. 1) spiegeln die unterschiedliche technische Bedeutung wieder, ohne ein Bild von bereits praktizierten oder in Aussicht stehenden "*High Tech-Anwendungen*" zu vermitteln.

Während Mangan nach Eisen und Titan das häufigste in der Natur vorkommende Übergangsmetall ist und vorzugsweise aus Pyrolusit, einem bereits den Pharaonen bekannten Mineral, hergestellt wird, so fehlten noch zu Beginn unseres Jahrhunderts die homologen Elemente der Ordnungszahlen 43 und 75 in Mendele-

	25 Mn 10 ⁷ to	
42 Mo 10 ⁵ to	43 Tc ?	44 Ru 5 to
74 W 5 · 10 ⁴ to	75 Re 10 to	76 Os 1-2 to

Fig. 1. Rhenium und seine unmittelbaren Nachbarn im Periodensystem der Elemente: Produktionsziffern bezogen auf Metallgehalt (weltweit). Technetium-Verbindungen werden vermutlich in Mengen von weniger als 100 kg hergestellt. Das in der industriellen Katalyse sehr verbreitete Edelmetall Rhodium (insbesondere Olefin-Hydrierung, Hydroformylierung, Monsanto-Essigsäureverfahren) weist eine Produktionsziffer von ca. 7 Jahrestonnen weltweit auf.

jeweils Periodentafel. Rhenium wurde von Noddack und Tacke (Fig. 2) im Jahre 1928 eindeutig charakterisiert und nach dem Rheinland benannt. Es gehört zu den seltensten Elementen der Erdkruste (ca. 1 ppb) und steht diesbezüglich, selbst Edelmetall, den Platinmetallen Rhodium und Iridium nahe. Da es sich aber im Molybdänglanz isomorph anreichert, wenn dieser mit Kupfer vergesellschaftet ist, ist die Gewinnung des Rheniums und insbesondere seiner oxidischen Verbindungen aus der Flugasche der Molybdän-Gewinnung vergleichsweise einfach (i.w. Ionenaustausch, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Umkristallisation). Bis zur Jahrtausendwende rechnet man mit einem Rheniumbedarf von etwa 300 t/a, was einer dreißigfachen Kapazitätsvergrößerung entspräche.

Nach dem Wolfram hat Rhenium den höchsten Schmelzpunkt (3180°C) unter den Metallen, weist auch bei hohen Temperaturen hervorragende mechanische Festigkeiten und hohen spezifischen Leitungswiderstand auf, besitzt ferner gute Dehnbarkeit, ist ein hartes, luftbeständiges, nur mit oxidierend wirkenden Säuren bei Raumtemperatur und mit Halogenen und Sauerstoff bei hohen Temperaturen reaktionsfähiges Metall. Auf die große Oxidationsstufenvielfalt des Rheniums in seinen chemischen Verbindungen wurde mehrfach hingewiesen [3–5]: Gute π -Akzeptor-Liganden stabilisieren negative Oxidationszahlen bis $-III$ (z.B. Kohlenmonoxid), während die hohen Oxidationsstufen (bis $+VII$) lange Zeit den elektronegativen σ/π -Donor-Liganden vorbehalten waren (z.B. Oxid, Fluorid). Erst neuerdings kennt man auch Organorhenium-Verbindungen in den höchsten Oxidationsstufen dieses Elements [5]; über aktuelle Aspekte wird im vorliegenden Aufsatz zu handeln sein.

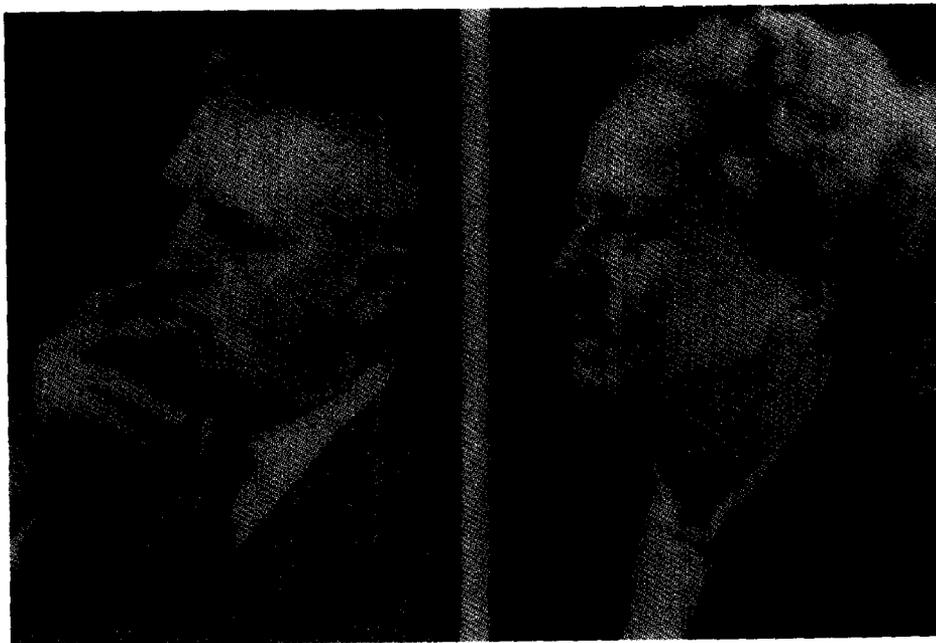


Fig. 2. Walter Noddack (1893–1960) und Ida Noddack-Tacke (1896–1978), die Entdecker des Rheniums. Das Element wurde im Jahre 1925 röntgenspektrometrisch in Columbit und Tantalit nachgewiesen, aber erst im Jahre 1928 in Substanz isoliert. Damals erhielt man 1 g reines Rhenium aus 660 kg norwegischem Molybdänglanz. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte 1930 durch O. Hönigschmidt.

Aus den genannten Eigenschaften ergeben sich die folgenden Anwendungen des Rheniums, die im übrigen künftige MOCVD-Versuche mit flüchtigen Organorhenium-Verbindungen rechtfertigen sollten:

- Glühkathodenmaterial in elektronenerzeugenden Systemen. Als Material für Lampenglühdraht und Elektronenröhren verträgt Rhenium besser als Wolfram und andere hitzebeständige Metalle den Angriff durch Wasserdampfspuren.
- Rhenium-Legierungen mit anderen Übergangsmetallen finden vorzugsweise in der Raumfahrttausrüstung Verwendung. Sie sind in Säuren schwer löslich und an der Luft auch beim Erhitzen stabil.
- Rheniumspiegel großer Beständigkeit und hohen Reflexionsvermögens.
- Herstellung von Thermoelementen (Re/Pt vs. Pt; Re/Rh vs. Pt), die bis 900 °C bei einer drei- bis viermal größeren Thermokraft im Vergleich zu gebräuchlichen Edelmetall-Kombinationen anwendbar sind.

Der Leser sei ferner daran erinnert, daß Verbindungen des dreiwertigen Rheniums ($d^4\text{-Re}^{3+}$) in den sechziger Jahren den entscheidenden Anstoß zur Entwicklung und zum Verständnis von Metall-Metall-Mehrfachbindungen gegeben haben; das Ion $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (Vierfachbindung) und das "Rhenium(III)-chlorid" $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]_\infty$ (Doppelbindungen) sind in diesem Kontext längst Lehrbuchwissen [3,6].

I. Rhenium in der Katalyse: Bestandsaufnahme

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, ist die Katalysechemie des Rheniums nicht erforscht und unterscheidet sich auch diesbezüglich von den Nachbar-elementen Wolfram und Osmium. Wichtigstes Anwendungsgebiet sind neuerdings Bimetall-Reformier-Katalysatoren zur Herstellung von Benzin und von BTX in dem von der Firma Chevron entwickelten "Rheniforming"-Prozeß, der statt mit Platin ("Plat-forming") mit einem aus Platin/Rhenium auf γ -Aluminiumoxid bestehenden Bimetall-Katalysator arbeitet. Unter Reformierbedingungen bei der Erdölraffination werden beispielsweise Alkylcyclopentane zu substituierten Cyclohexanen isomerisiert und dann dehydrierend aromatisiert; auch cyclisierende Alkan-Dehydrierungen unter Bildung von Cycloalkanen sowie *n/iso*-Umlagerungen von Alkanen sind unter den Benzinveredelungsprozessen. Nach einer neueren Entwicklung der Exxon Corp. sollen Multimetall-Clusterkatalysatoren bisher unbekannter Zusammensetzung eine noch höhere Aktivität als die Rheniforming-Katalysatoren besitzen und werden schon in technischen Anlagen eingesetzt.

Rheniumhaltige Katalysatoren zeichnen sich durch besondere Selektivität und Vergiftungsbeständigkeit bei der Hydrierung/Dehydrierung aus. In den USA werden über 95% der Rhenium-Produktion zur Herstellung von Bimetallkatalysatoren für die Mineralölindustrie verwendet.

Obwohl Technetium wegen seiner Radioaktivität als Katalysmetall nicht in Betracht kommt, sollten Technetium-Verbindungen künftig mehr als bisher als mechanistische Modellsubstanzen zur Aufklärung rheniumzentrierter Katalyse-cyclen eingesetzt werden. Während die beiden Elemente infolge der sog. Lanthaniden-Kontraktion praktisch identische Atom- und Ionenradien aufweisen ($r(\text{M}) = 136/137$ pm, KZ 12; $r(\text{M}^{\text{VII}}) = 56/53$ pm, KZ 6) und auch weitgehend analoge, nach Oxidations- und Koordinationszahl häufig übereinstimmende Verbindungssätze bilden [3], so fallen elektrochemische Unterschiedlichkeiten auf, die für die Beurteilung von Katalyseprozessen von Bedeutung sein können.

Im übrigen ist das Pertechnetat-Ion ein wirksamer Korrosionsinhibitor für Eisen und Stahl und wirkt offenbar als Katalysator für die Alkohol-Dehydrierung. Mit einer Sprungtemperatur von 7.77 K ist Technetium in der Supraleitfähigkeitstechnik von Interesse.

Während das Nuklid ^{99m}Tc in der Nuklearmedizin und in der Szintigraphie längst etabliert ist [7], setzt man heute im besonderen in das Nuklid ^{186}Re große Erwartungen für die Entwicklung neuer Radiodiagnostika und -pharmaka: Mit einer Halbwertszeit von 90 h hat dieses β, γ -strahlende Isotop eine günstige Abklingcharakteristik, die es für die Herz/Kreislauf-Diagnose prädestiniert; derzeit wird es bereits in Phosphonat-Komplexen für die Diagnose und für die Linderungstherapie von Krebsmetastasen erprobt [8].

II. Rhenium und Osmium: Katalysenachbarn?

Die Frage kann ab jetzt bejaht werden, wengleich der Rhenium-Nachbar Osmium in Legierung mit anderen Platinmetallen und in Komplexverbindungen noch immer ein ungleich häufiger angewendeter Katalysator ist. Von besonderer Bedeutung unter allen in der Organischen Synthese wichtigen Katalysatoren ist indessen das Osmiumtetroxid: Seine Oxidationswirkung gegenüber Olefinen ist seit der Jahrhundertwende bekannt [9], und seit Criegee [10] weiß man, daß dieses einfache, in organischen Solventien lösliche binäre Metalloxid mit Olefinen durchaus in Substanz isolierbare [3 + 2]-Cycloaddukte bildet, sie sog. Osmatester (Fig. 3).

Osmiumsäure-ester als Zwischenprodukte bei Oxydationen; von Rudolf Criegee.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]
(Eingelaufen am 17. Februar 1936.)

Inhalt: A. Hypothetischer Verlauf der K. A. Hofmannschen Olefin-Oxydation. — B. Osmiumsäure-mono-ester. — C. Osmiumsäurediester. — D. Synthese von *cis*-Diolen. — E. Oxydative Spaltung von Olefinen. — F. Verlauf der Os-katalysierten Autoxydation von Olefinen nach Willstätter.

A. Einer der besten Sauerstoff-Überträger bei Oxydationen in homogener Lösung ist das Osmium-tetroxyd. Seine Überträger-Eigenschaften beruhen auf seinem Charakter als Oxydationsmittel und auf der Fähigkeit der niederen Osmiumoxyde, leicht wieder in die 8-wertige Stufe überzugehen. Wie K. A. Hofmann² im Jahre 1912 fand, werden sogar neutrale Chlorate, die gewöhnlich in wässriger Lösung nicht oxydierend wirken, unter dem katalytischen Einfluß von Osmium-tetroxyd zu starken Oxydationsmitteln.

Liebigs Ann. Chem. **522** (1936) 75

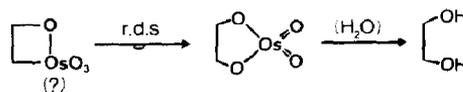
Review: M. Schröder, Chem. Rev. **80** (1980) 187

Fig. 3. Osmiumtetroxid als Reagenz und Katalysator für die stereospezifische *cis*-Hydroxylierung von Olefinen zu 1,2-Glykolen. Links im Bild ein Ausschnitt der Originalpublikation [10a] von R. Criegee, die erstmals über mechanistische, heute noch gültige Einzelheiten dieser wichtigen Oxidationsmethode berichtet. Rechts einige Katalysesysteme, bestehend aus OsO_4 (Katalysator) und einem "Sekundäroxidationsmittel". Der größte Nachteil des Osmiumtetroxids besteht in seiner hohen Toxizität; mit Beryllium und dessen Verbindungen weist es den niedrigsten MAK-Wert unter allen anorganischen Verbindungen auf (0.002 mg/m^3).

OsO_4 : Colourless crystals; m.p. 40°C
b.p. 135°C ; soluble in most
organic solvents and H_2O (6%)
tetrahedral structure; adduct
formation with amines

OsO_4 : { + NaClO_3 Hofmann (1912)
(catal.) { + H_2O_2 / $^t\text{But-OH}$ Milas (1936)
+ $^t\text{But-OOH}$ Byers (1948)
/[NR_4] $^+\text{X}^-$ Sharpless (1976)

Stereoselective *cis*-hydroxylation of olefins



Disadvantages: High cost; high toxicity;
consecutive oxidation $\rightarrow \text{>C=O}$;
low reactivity of $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})_2$ olefins

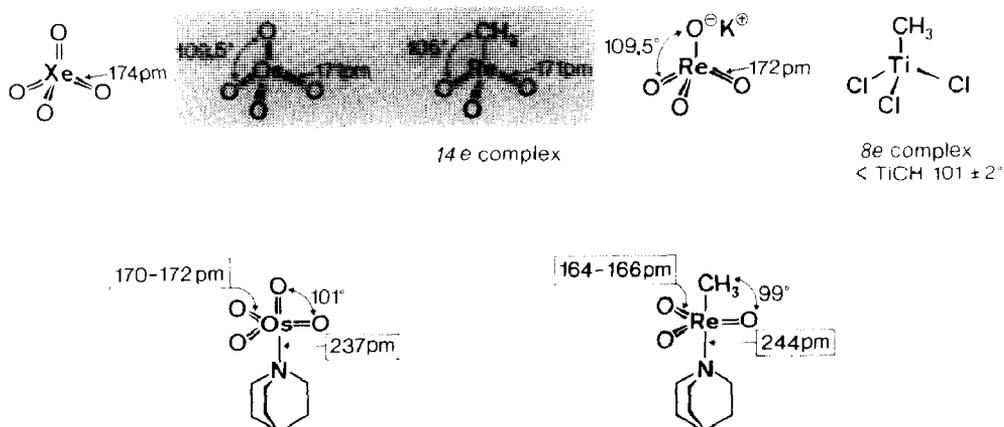
$$\text{Xe}^{\text{VIII}}, \text{Os}^{\text{VIII}}, \text{Re}^{\text{VII}}, \text{Ti}^{\text{IV}}$$


Fig. 4. Strukturanalogie vierfach koordinierter Grundverbindungen der Elemente Xenon, Osmium, Rhenium und Titan (obere Reihe). Die am besten miteinander vergleichbaren Verbindungen OsO_4 und CH_3ReO_3 unterscheiden sich strukturechemisch nur im Ausmaß der Pyramidalisierung, während die Metall-Sauerstoff-Bindungen gleich lang sind (ca. 171 pm). Die ebenfalls tetraedrisch bzw. pyramidal konfigurierten Verbindungen XeO_4 , $[\text{ReO}_4]^-$ und CH_3TiCl_3 sind weder Oxidationskatalysatoren noch reagieren sie mit Olefinen und Alkinen. 2. Reihe: Stabile, strukturechemisch analoge Chinuclidin-Addukte der Osmium(VIII)- bzw. Rhenium(VII)-oxide.

1) Hydroxylierung oder Epoxidation?

Ein wichtiger Aspekt dieser Glykol-Synthese besteht in der Reduktion des acht- zum sechswertigen Osmiums bei der Bildung der Osmatester, die konsekutiv zum Glykol und zur Osmium(VI)-säure hydrolysieren; letztere wird durch das "Sekundäroxidationsmittel" wieder zum achtwertigen Osmium aufoxidiert. Gewöhnlich führt man die Olefin-Hydroxylierung dieses Typs nach einer von Byers [9] aufgefundenen Variante mit t-Butylhydroperoxid aus, weil hier die Gefahr einer Überoxidation (Diol \rightarrow Ketol) geringer als bei Verwendung von Wasserstoffperoxid ist. Eine nochmalige Selektivitätsverbesserung erbrachte der von Sharpless eingeführte Zusatz von quarternären Ammoniumsalzen (Fig. 3; X = OH, CH_3CO_2).

Trotz der Nachbarstellung der Elemente Osmium und Rhenium im Periodensystem ist keine Rheniumverbindung bekannt geworden, die als Oxidationskatalysator unter vergleichbar milden Reaktionsbedingungen wirksam ist. Osmiumtetroxid und Methyl(tri-oxo)rhenium(VII) sind strukturechemisch kaum unterscheidbar und chemisch als Elektronenmangelsysteme aufzufassen, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität (16e- bzw. 14e-Systeme) stabile Komplexe mit basischen Liganden bilden, vorzugsweise mit organischen Aminen (Fig. 4 und 10).

Die Katalysequalitäten beider Verbindungen fallen sehr unterschiedlich aus: Ist der [3 + 2]-Cycloadditionsschritt für die stöchiometrische wie katalytische Umsetzung von Osmiumtetroxid mit Olefinen gesichert (Fig. 3), so präsentiert sich die Rhenium-Verbindung als ausgezeichneter Epoxidationskatalysator, wobei besonders günstige Bedingungen für das Standardsystem $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ gefunden wurden [11]. Diese Katalysatorlösung – bestehend aus Katalysator, Sekundäroxidationsmittel (H_2O_2) und Lösungsmittel – ist bei Raumtemperatur einige Tage, im Kühlschrank wochenlang ohne Aktivitätseinbußen haltbar und

eignet sich im Temperaturbereich von -30 bis $+50^{\circ}\text{C}$ zur selektiven Epoxidation von Olefinen unterschiedlichster Konstitution (Fig. 5). Die Wärmeentwicklung bei solchen Oxidationsreaktionen kann so heftig sein, daß der Ansatz in Minutenfrist zum Sieden gerät. In solchen Fällen ist eine vorsorgliche Thermostatisierung angeraten. Die mit Hilfe dieses bequem handhabbaren Oxidationssystems erreichbaren Epoxid-Ausbeuten sind dann sehr hoch, wenn die angewandten Reaktionsbedingungen eine konsekutive Epoxid-Ringöffnung nicht zulassen.

Säureanfällige Epoxide werden hingegen nicht isoliert, denn die Katalysatorsubstanz selbst wirkt in Gegenwart von Wasser, das bei Oxidationsprozessen mit H_2O_2 zwangsläufig entsteht, als Säure und katalysiert so die Ringöffnung der Epoxide. Eine kinetische Untersuchung am Beispiel der Epoxidation von Cyclohexen zeigt diesen Sachverhalt: In der ersten Phase der Reaktion kommt es zu einem starken Anstieg der Epoxy-cyclohexan-Konzentration, die anschließend zu Gunsten von 1,2-Cyclohexandiol abnimmt und schließlich ganz verschwindet (Fig. 5).

NMR-spektroskopische Untersuchungen solcher Oxidationsprozesse haben gezeigt, daß der Katalysator zunächst mit Wasserstoffperoxid zu einer Spezies **A** reagiert, die mit einer sich daraus langsam bildenden Verbindung **B** im Gleichgewicht steht. Letztere ist die aktive Katalysatorspezies, denn sie ergibt auf Olefinzusatz sofort Epoxid und eingesetztes Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**). Sicher eine Ursache für die hohen Standzeiten des Katalysators, wird die Methyl-Gruppe unter den Katalysebedingungen nicht abgespalten (NMR-Nachweis). Man findet also auch im sauren Milieu für Methyl(trioxo)rhenium(VII) die hohe Beständigkeit, die diese Verbindung gegenüber Temperaturbelastung zeigt: Selbst mehrstündiges Erhitzen auf 200°C im geschlossenen Rohr führt zu keiner nennenswerten Zersetzung.

2) Zwischenbemerkungen: Von der Katalyse zum Modell

In unserem Fall war die Reihenfolge umgekehrt: Vor dem Katalysator Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**) war das π -Aromaten-Analogen **2**, aus jetziger Sicht ein wertvolles Modell. Vergleichen wir die Synthesen für die bisher bekannten Organorhenium(VII)-oxide **1–3** (Fig. 6), für welche sich bisher zwei grundsätzliche Methoden bewährt haben: Aus Dirheniumheptoxid – eines der sehr wenigen in organischen Solventien löslichen binären Metalloxide! – läßt sich mit Tetramethylzinn in siedendem Tetrahydrofuran übersichtlich die Zielverbindung **1** gewinnen, wobei der "Stannylester" $(\text{CH}_3)_3\text{SnOREO}_3$ zwangsweise anfällt. Die Gesamtausbeute ist quantitativ, und die beiden Produkte sind durch Sublimation im Hochvakuum (**1**) bzw. durch Extraktion aus Tetrahydrofuran in einem Arbeitsschritt sauber voneinander trennbar [12]. Das Organotitan(IV)-Reagenz $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, ungiftig und lagerfähig, ist zur Synthese von $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ sehr gut geeignet [33]; es erlaubt im übrigen auch (im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$) die Methylierung von Osmiumtetroxid zu $\text{O}=\text{Os}(\text{CH}_3)_4$ [34].

Organozinn-Reagenzien sind hingegen für die Herstellung von Aryl-Derivaten desselben Konstitutionstyps ungeeignet. Wir haben gefunden, daß Aryl-Verbindungen der Zink-Reihe nach der Gleichung in Fig. 6 übersichtlich (ringsubstituierte) σ -Aryl-Komplexe des Typs **3** ergeben, wobei wir in der Bildung des unlöslichen (THF-solvatisierten) Zinkperrhenats eine treibende Kraft dieser Umsetzung sehen; auch hier läßt sich die Zielverbindung **3** (gelbe Kristalle) durch Extraktion/Umkristallisation (n-Pentan) auf einfache Weise gewinnen [13].

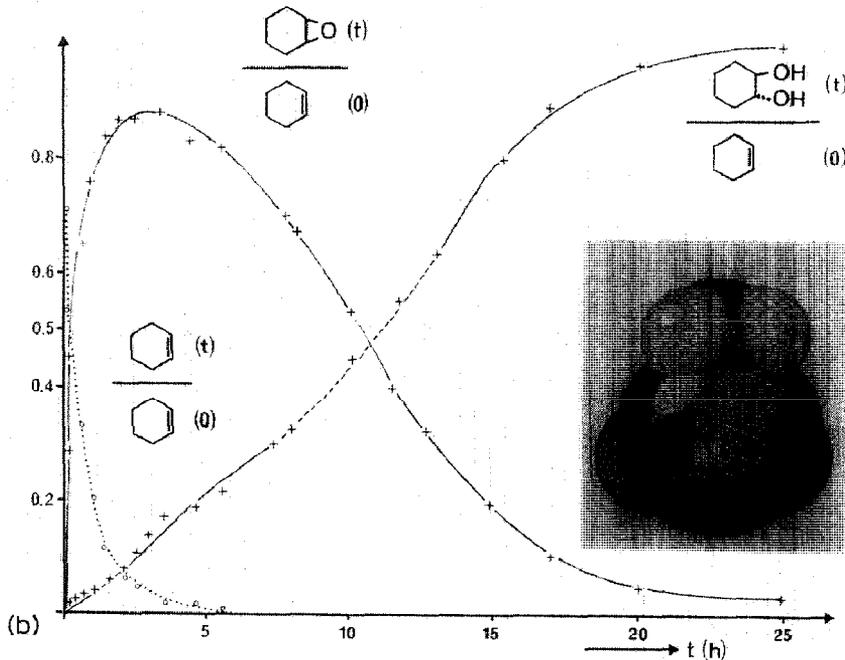
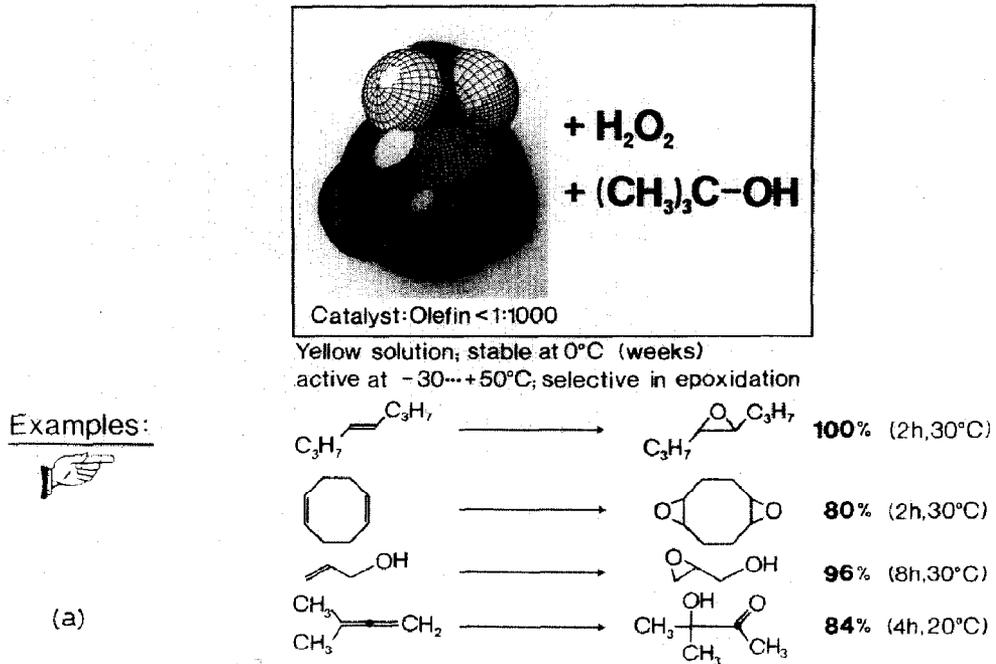
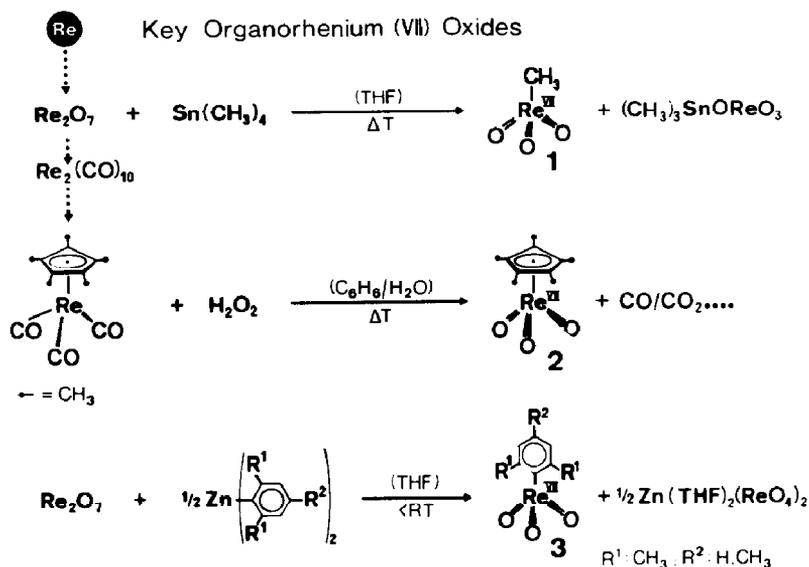


Fig. 5. Olefin-Epoxidation mit dem Katalysator CH_3ReO_3 , der sich in der aus Wasserstoffperoxid und t-Butanol bestehenden Lösung durch hohe Beständigkeit (Lagerfähigkeit) auszeichnet (W.A. Herrmann, D.W. Marz et al., 1988/89). Unten: Kinetik der Umwandlung von Cyclohexen in 1,2-Cyclohexandiol über Epoxycyclohexan (W.A. Herrmann und R.W. Fischer, 1988). Die Ringöffnung des Epoxids erfolgt säurekatalysiert.



J. G. Kuchler (1); R. Serrano (2); M. Ladwig (3)

Fig. 6. Syntheserouten für Organorhenium(VII)-oxide der Alkyl-, π -Aromaten- und σ -Aryl-Reihen. Die zu **1** und **3** führenden Umsätze/Ausbeuten sind quantitativ, **2** entsteht nach der H₂O₂-Methode zu > 75%, nach der Mn₂O₇-Methode quantitativ.

Die bisher günstigsten Herstellungsverfahren für den π -Aromaten-Komplex **2** gehen von seinem niedervalenten Analogon aus: Der Re^I-Komplex (η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃ läßt sich mit Wasserstoffperoxid in einem siedenden Benzol/Wasser-Zweiphasensystem in akzeptablen Ausbeuten zur Zielverbindung **2** oxidieren [14], wobei Ansatzgrößen um 10 g beherrschbar sind. In jüngster Zeit verwenden wir alternativ auch Dimanganheptoxid in CCl₄-Lösung und haben damit einen Zeit- und Ausbeutevorteil gewonnen (10–30 min; 100%) [15].

Die drei Organorhenium(VII)-oxide sind farblose (**1**) bis gelbe, kristalline Substanzen (**2**, **3**), die in gängigen organischen Solventien ausgezeichnet löslich und luft- sowie wasserbeständig sind. Überraschenderweise löst sich das Methyl-Derivat **1** auch in Wasser, wo es sich als schwache Säure verhält [16]. Alle drei Verbindungen sind im Hochvakuum bei etwas erhöhter Temperatur unzersetzt sublimierbar, der σ -Mesityl-Komplex **3a** (R¹ = R² = CH₃) schmilzt bei 109–110 °C ohne Zersetzung.

Gemeinsam mit R. Alberto [15] ist unlängst die Übertragung des für **1** bewährten Syntheseverfahrens auf Ditechnetiumheptoxid gelungen (Fig. 7). Als erstes bekanntes Organotechnetiumoxid entsteht **4** gemeinsam mit dem Stannylester der Pertechtetsäure im Gegensatz zum Dirheniumheptoxid aber nur, wenn auf einen Überschuß des Alkylierungsmittels Tetramethylzinn verzichtet und wenn eine Reaktionstemperatur von ca. 20 °C nicht überschritten wird; anderenfalls erhält man qua Konsekutivmethylierung den zweikernigen, gelben Komplex der Formel (CH₃)₄Tc₂O₄, dessen Analogon auch in der Rheniumchemie bekannt, dort aber erst mit dem reaktiveren Methylierungsmittel Dimethylzink erreichbar ist. Methyl(tri-oxo)technetium(VII) (**4**), eine farblose, schon bei Raumtemperatur sich rasch verflüchtigende Substanz, ist thermisch weniger beständig als die analoge Rhenium-Verbindung und im Gegensatz zu dieser auch wasserzersetzlich. Nach Ausweis der Infrarot-Spektren ($\nu(\text{M}=\text{O})$ -Bereich) besitzen die Technetium–Sauerstoff-Bin-

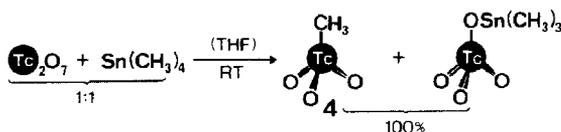


Fig. 7. Synthese von Methyl(trioxo)technetium(VII) (4) und (Trimethylstannoxy)trioxotechnetium(VII).

dungen deutlich weniger Dreifachbindungscharakter als die Rhenium–Sauerstoff-Bindungen der Analogverbindung **1**. Ob hier die unterschiedliche Wasserempfindlichkeit und andere Reaktivitätsunterschiede Konsequenzen auf das katalytische Verhalten von **4** haben, muß noch geprüft werden [18o].

Chemisch ist der π -Aromaten-Komplex am besten untersucht [5,14c,14d,17]. Seine Reaktionen lassen sich vereinfacht als Metalloxid-Chemie beschreiben, d.h. sie ereignen sich zumeist an einer oder mehreren Rhenium–Sauerstoff-Bindungen, gewöhnlich unter reduktiver Desoxygenierung. In ein- oder mehrstufigen Reaktionen erhältliche typische Derivate **5–16** sind in Fig. 8 zusammengestellt, woran man die Dominanz der Oxidationsstufe +V erkennt. Von besonderem präparativem Wert sind die Schlüsselverbindungen **5–8**. Sie lassen sich in meist übersichtlichen Reaktionen in Folgeprodukte überführen, die ihrerseits chemisch, elektrochemisch, strukturechemisch oder aus theoretischer Sicht interessant sind. Bezüglich der

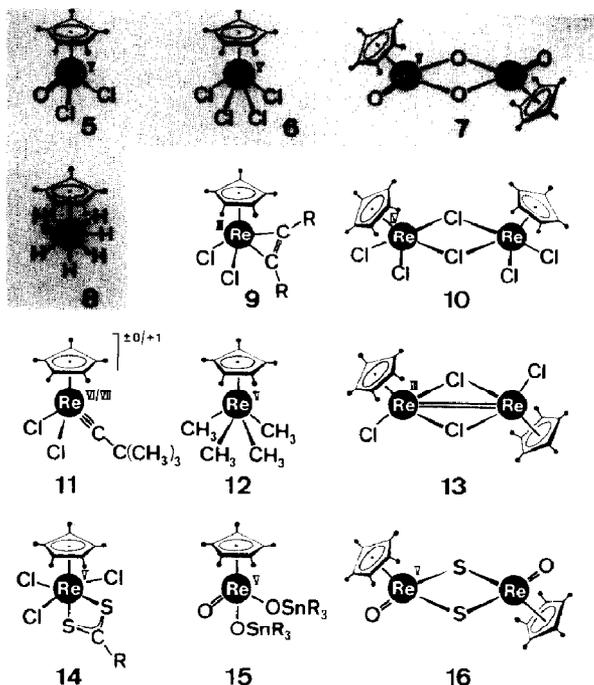


Fig. 8. Der π -gebundene Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand eignet sich vorzüglich zur Stabilisierung hoher, mittlerer und niedriger Oxidationsstufen des Rheniums (vgl. auch Fig. 6, zweite Zeile), was daran liegt, daß dieser Ligand sich flexibel auf den Elektronenhaushalt des Metalls einstellen kann. Andererseits schirmt er aufgrund seiner beträchtlichen sterischen Ansprüche die Moleküle nach einer Seite ab (vgl. Kalottenmodelle der Fig. 9), so daß sich viele Reaktionen übersichtlicher gestalten als beim sterisch ungeschützten Methyl-Derivat **1**. Außer **15** sind alle hier aufgeführten Verbindungen auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert (W.A. Herrmann, E. Herdtweck, P. Kiprof et al.).

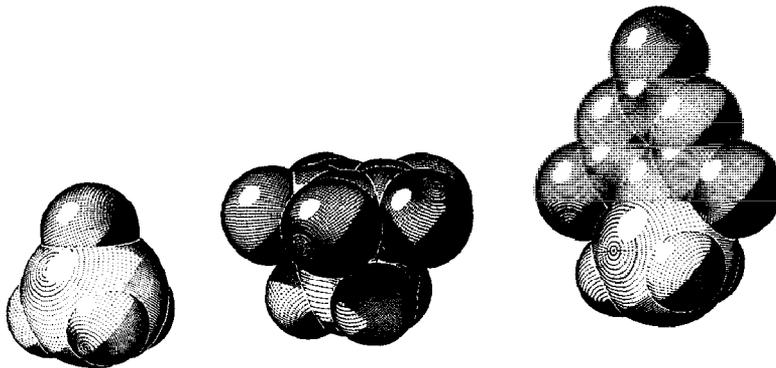


Fig. 9. Kalottenmodelle der Organorhenium(VII)-oxide **1** (links), **2** (Mitte) und **3** (rechts) im Vergleich. Die Modellzeichnungen beruhen auf Röntgenbeugungs- oder Elektronenbeugungsdaten; die *van der Waals*-Radien sind (will Kürlich) zu 240 (Re), 160 (C) und 140 pm (O) gewählt.

Einzelheiten sei indessen auf die Originalpublikationen verwiesen [18] und vermerkt, daß kein Beispiel aus der π -Aromaten-Reihe eine für praktische Anwendungen aussichtsreiche Katalyseaktivität aufweist. Allerdings waren es Beobachtungen an der Organorhenium(V)-Verbindung **5**, die den Weg zur Etablierung von Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**) in der Katalyse geebnet haben.

3) Reaktionen von Methyl(trioxo)rhenium(VII)

Während der π -Aromaten-Komplex **2** an seinem Metallzentrum nicht zugänglich ist (Fig. 9) und sich hinsichtlich der Reaktivität seiner Metalloxid-Partialstruktur als Lewis-Säure verhält, beispielsweise mit Triphenylphosphan unter reduktiver Desoxygenierung glatt zu **7** reagiert, so zeichnet sich Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**) durch eine viel größere Reaktionsvielfalt aus (Fig. 10). Zwar lassen sich auch hier unter Mitwirkung sauerstoffabstrahierender Phosphane (z.B. polymergebundenes Triphenylphosphan) *Substitutionsprodukte* wie z.B. der Acetylen-Komplex **17** gewinnen, doch verlaufen auch *Kondensationsschritte* mit Leichtigkeit, wenn man die richtigen Alkohole und Amine wählt: So ergibt **1** mit 8-Hydroxychinolin glatt den zweikernigen Chelat-Komplex **18a** [19], d.h. die Oxo-Gruppen der Startverbindung fungieren als Lewis-Basen. Dieser Wechselwirkungstypus dürfte für die später zu behandelnde Aktivität von **1** in der Olefin-Metathese von Wichtigkeit sein (Abschnitt II.4).

Besonders ausgeprägt ist die Lewis-Acidität des (sterisch leicht zugänglichen) Metallzentrums, das sich immerhin in der Oxidationsstufe +VII befindet. Diese Lewis-Acidität führt auch an die Grenzen der Anwendbarkeit dieser interessanten Verbindung heran: Alkalische Bedingungen führen zur momentanen Abspaltung der Methyl-Gruppe, und zwar streng nach Gl. 1 (quantitative CH_4 - bzw. CD_3H - $\text{CD}_3\text{ReO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \{[\text{CD}_3\text{ReO}_3(\text{OH})]^- \} \rightarrow \text{CD}_3\text{H} + [\text{ReO}_4]^-$ (1)

Bestimmung durch GC [20]). Führt man diese Abbaureaktion mit Natriumhydroxid in Gegenwart des Kronenethers Benzo-15C5 aus, dann erhält man den Komplex $[\text{Na}(\text{benzo-15C5})][\text{ReO}_4]$, der eine aus helikalen Strängen aufgebaute Kristallstruktur mit siebenfach koordinierten Natrium- und verbrückenden Perrhenat-Ionen ausbildet [21]. Die Lewis-Acidität des Katalysators **1** offenbart sich auch in meist isolierbaren 1/1- und 1/2-Addukten mit Ammoniak und organischen Aminen (z.B.

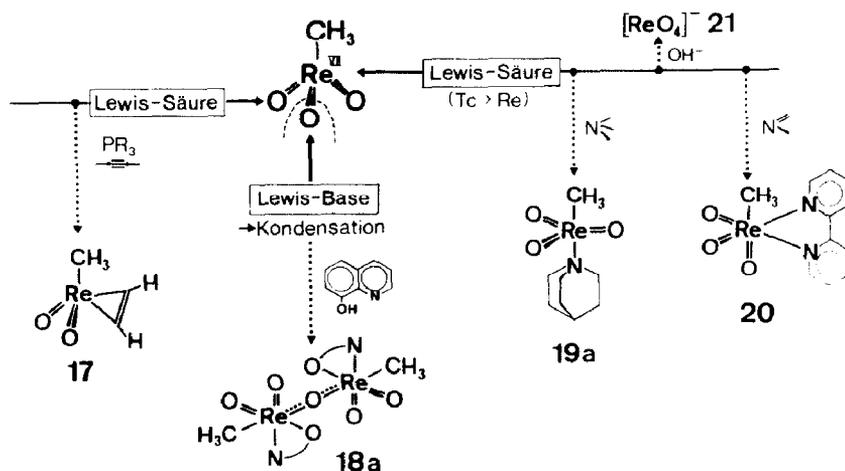


Fig. 10. Vereinfachtes Reaktionsspektrum von Methyl(trioxo)rhenium(VII) (1). Stark im Vordergrund steht die Lewis-Acidität des Metallzentrums, die zur Fixierung von ein oder zwei Basenliganden ($2e$ -Typ) führt; die Verbindungen **19a** und **20** sind hierfür Beispiele. Kondensationsreaktionen mit Alkoholen und Aminen können zu ein- oder auch zweikernigen Produkten führen (z.B. **18a**). Substitutionsreaktionen (unter formaler Metall-Reduktion $\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}$) in Gegenwart von Phosphanen lassen auch die σ -Aryl-Komplexe der Reihe 3 zu.

Chinuclidin, Anilin) unter Ausbildung trigonal-bipyramidaler bzw. oktaedrischer Molekülstrukturen [11,22]. Die $14e$ -Spezies CH_3ReO_3 geht bei $2/1$ -Koordination an $2e$ -Liganden genügender Basizität in elektronisch gesättigte Produkte über (z.B. $2,2'$ -Bipyridin). Dagegen erlaubt die Elektronenbilanz der $16e$ -Verbindung OsO_4 die Aufnahme chelatbildender Liganden nicht mehr, weshalb sich die Addukt-Bildung mit Basen bekanntermaßen auf *einen* Liganden beschränkt (vgl. Fig. 4).

Im Licht dieser Befunde muß für die oxidationskatalytische Wirksamkeit der Titelverbindung die Bildung von Hydroperoxo- (ReOOH) oder Peroxo-Intermediaten (ReO_2) angenommen werden, die dann als Sauerstoffüberträger auf Olefine und Alkine fungieren. Wie groß die stereoelektronischen Ansprüche der Reaktion an die Katalysatorgruppe der Alkylrhenium(VII)-oxide sind, zeigt sich daran, daß alle anderen bisher bekannten Verbindungen des Rheniums katalyseunwirksam sind [11], darunter auch die einfachen Rheniumoxide ReO_3 und Re_2O_7 , sowie Perrhenate $\text{Kat}^+[\text{ReO}_4]^-$ ($\text{Kat} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{Alkyl})_4$), die Perrhenat-Derivate $(\text{CH}_3)_3\text{EO-ReO}_3$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) sowie der π -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (**2**). Noch bleibt unklar, warum hinsichtlich der Katalysemechanismen der beiden sonst einander so ähnlichen Metalloxide OsO_4 und CH_3ReO_3 eine *grundsätzliche* Diskrepanz besteht. Das Studium der neuen Technetium-Verbindung **4** soll erweisen, ob es die Oxidationskraft ist, die den Unterschied ausmacht. Dann nämlich ist für **4** eher der OsO_4 -Mechanismus zu erwarten ($\text{Re}^{7+} \rightarrow \text{Re}^{5+}$ statt $\text{Os}^{8+} \rightarrow \text{Os}^{6+}$).

4) Metathese funktionalisierter Olefine

Abermals sind es Nachbarn im Periodensystem, denen die in der Praxis wichtige sog. Olefin-Metathese gelingt: Molybdän, Wolfram und Rhenium in mittleren bis hohen Oxidationsstufen sind nach dem gegenwärtigen Wissensstand die wirkungsvollsten Katalysatormetalle dieser Reaktion, die wahrscheinlich über Metallacyclobutan-Zwischenstufen verläuft [23]. Hatten wir schon vor geraumer Zeit über die

Synthese eines modellhaften ersten Rhena(V)-cyclobutans berichten können [24], so war auch hier der Weg zur Katalyse weit, insbesondere wenn man die *funktionalisierten* Olefine im Auge hat. Die Metathese von olefinisch ungesättigten Carbonsäureestern, von Allylhalogeniden usw. an Mehrkomponenten-Katalysatoren

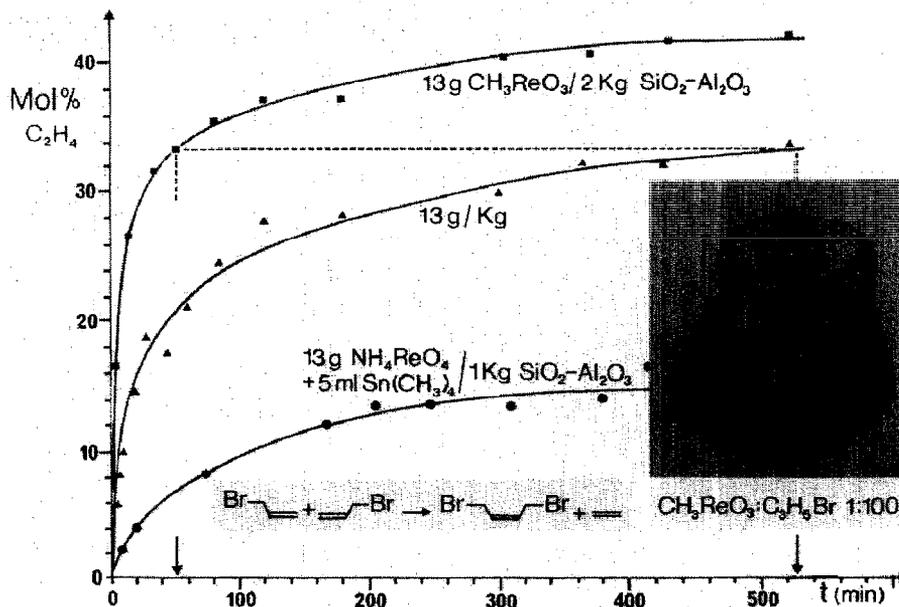
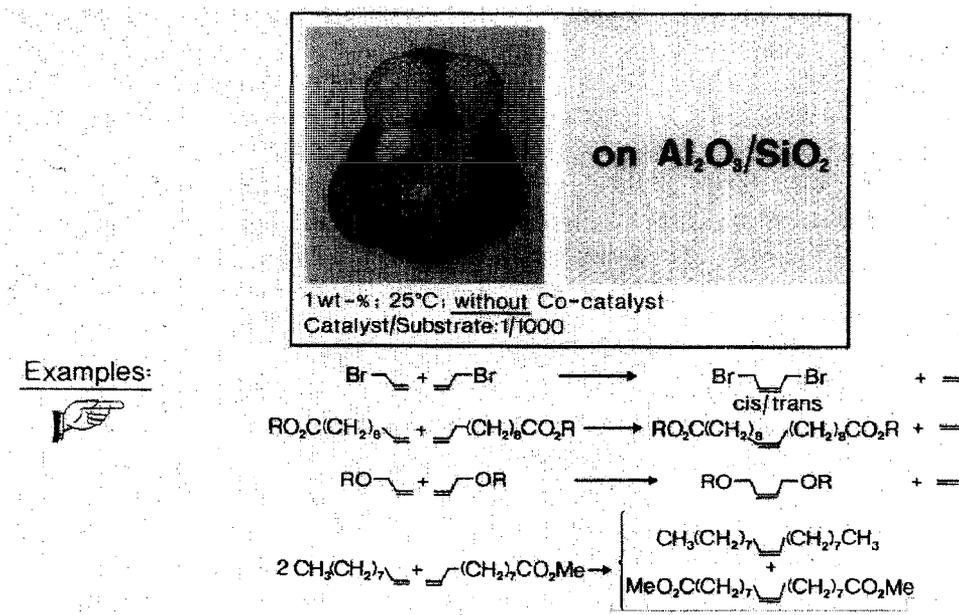


Fig. 11. Das Katalysatorsystem $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ist für die Metathese funktionalisierter Olefine geeignet [28]. Beispiele sind im Schema oben angegeben. Unten: Vergleich des literaturbekannten Standard-Mehrkomponenten-Katalysators $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ mit dem neuen Einkomponenten-System am Beispiel der Metathese von Allylbromid zu 1,4-Dibrombuten(2) (*cis/trans*-Gemisch). Der Katalysator CH_3ReO_3 ist nicht nur ohne Kokatalysator wirksam, sondern ist auch aktiver als das Vergleichssystem. Interessanterweise steigt die Aktivität bis zu einem gewissen Verdünnungsgrad nochmals an (obere Kurve).

wie $\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist zwar bekannt [25], hat aber den Nachteil, daß sie hochtoxische [26] Tetraalkylzinn-Verbindungen als Aktivator erfordert, daß die geringen Katalysator-Aktivitäten einer industriellen Nutzung entgegenstehen und daß außerdem die Anwendungsbreite relativ eng begrenzt ist, d.h. die katalytische Wirkung tritt nur bei wenig bzw. nicht funktionalisierten Olefinen ein. Auch die Organorhenium(VII)-oxide 1–3 sind in Lösung nur dann katalyseaktiv, wenn sowohl ein Cokatalysator (meist Verbindungen der Tetraalkylzinn-Reihe) als auch eine zumindest teilweise lösliche Lewis-Säure als "Aktivator" (z.B. AlCl_3) anwesend sind [27]; aber auch dann bleiben *funktionalisierte* Olefine unverändert.

Aus dieser Sicht war es überraschend (Fig. 11), daß auf oxidische Trägermaterialien, insbesondere Aluminiumoxid-Träger aufgebrachtes Methyl(triox)rhenum(VII) (1) und verwandte Verbindungen eine beträchtliche Metathese-Aktivität auch dann entfalten, wenn die aus vielen Gründen in der praktischen Verwendung nachteiligen Cokatalysatoren abwesend sind [28]. Abermals wird die interessante Feststellung gemacht, daß strukturanaloge Derivate wie das (Trimethylstannoxy)trioxorhenium(VII) (vgl. Fig. 6) katalytisch unwirksam sind, was die Bedeutung der an das Rhenium gebundenen Alkylgruppe für die Metatheseaktivität unterstreicht. Die neuen, bisher aktivsten Katalysatoren für die Metathese *funktionalisierter* Olefine stehen natürlich auch für die Ringöffnungspolymerisation der Cycloolefine bereit, doch besteht hierfür angesichts ausgereifter technischer Verfahren kein sonderlich großer Bedarf mehr. Ein besonderer Vorteil für die praktische Anwendung muß indessen darin gesehen werden, daß die neuen Katalysatoren einfach bereitet und durch Aufziehen auf ausgeheiztes Trägermaterial (vorzugsweise $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) in die aktive Form gebracht werden können und daß es sich um Einkomponentensysteme handelt. Allylhalogenide und -ether sowie ungesättigte Carbonsäureester sind gute Beispiele für effektiv metathetisierbare Grundstoffe mithilfe des neuen Katalysatorsystems [28].

Der Katalysator CH_3ReO_3 wird für das vorliegende Verfahren vorteilhaft bei Raumtemperatur aus einem Lösungsmittel, vorzugsweise aus einer Dichlormethan-Lösung, auf den Katalysator-Träger aufgebracht, wobei lediglich das Trägermaterial vor seiner Verwendung bei 500–800 °C im Stickstoffstrom von Feuchtigkeit befreit wird, damit das Katalysatorsystem nachher seine volle Aktivität entfaltet. Außer bei der Durchführung von Ethenolysen (Druckreaktionen) wird die Metathese im allgemeinen bei Atmosphären-Druck und einer Temperatur von 0–40 °C durchgeführt (Fig. 11). Die Möglichkeit, bei so milden Reaktionsbedingungen zu arbeiten, darf als besonderer Vorteil gesehen werden. Ethenolysen von Fettsäureestern (10 atm, 30 °C) verlaufen in wenigen Stunden quantitativ.

Markierungsstudien unter Verwendung des perdeuterierten Isotopomers CD_3ReO_3 weisen eindeutig den Einbau von CD_2 -Gruppen in die Metatheseprodukte nach [29]. Dieser Befund favorisiert also auch für die neue Katalysator-Klasse den Carben/Metallacyclobutan-Mechanismus. Man muß wohl davon ausgehen, daß die Wirksamkeit des Katalysators CH_3ReO_3 die Lewis-Acidität des Trägermaterials voraussetzt (z.B. Aufbau von Re–O–Al-Bindungen).

III. Aussichten, Erwartungen und Rhenium-Vorteile

Rhenium ist im Begriffe, sich einen Platz in katalysierten Aufbau- und Umwandlungsreaktionen ungesättigter organischer Chemikalien zur erobern, nachdem die

Fähigkeit bestimmter Rheniumhydrid-Spezies zur Aktivierung gesättigter C–H-Bindungen erwiesen ist [30]. Viele Fragen grundsätzlicher Art sind noch ungeklärt, so jene nach den Voraussetzungen für die elektronische Steuer- und Modifizierbarkeit eines gegebenen Rhenium-Katalysators in Richtung auf Katalyseeigenschaften, die einem Nachbarmetall (z.B. Wolfram, Osmium) entsprechen. Konkretes Beispiel: Wie kann man aus einem Epoxidationskatalysator (CH_3ReO_3) einen OsO_4 -analogen Hydroxylierungskatalysator machen. Und umgekehrt: Ist Osmiumtetroxid – bisher nur für die Synthese von 1,2-Diolen aus Olefinen tauglich [9a] – chemisch so modifizierbar, daß daraus ein Metathesekatalysator wird? Solche Fragen harren indes in der Katalysechemie ganz allgemein noch einer Antwort, so daß im vorliegenden konkreten Fall Mutlosigkeit nicht angezeigt ist. Die steigende Flut an Publikationen über rheniumorganische und andere metallorganische Oxide verdeutlicht die Attraktivität des Gebiets [5,31,32].

Eine wichtige Aufgabe besteht auch im Aufbau bi- und multimetallischer Verbindungen unter Beteiligung des Rheniums, möglichst von katalyseaktiven Systemen. Gedacht werden darf hier beispielhaft an Re–O–M-Komplexe oder allgemein an die Anknüpfung von Organorheniumoxiden an (“anorganische”) Homo- und Heteropoly-Ionen, da hiervon nicht nur ein Immobilisierungseffekt, sondern insbesondere eine Reaktivitätsabstimmung der rheniumhaltigen Komponente erwartet werden darf.

Welche Alternativen und Vorteile bietet Rhenium dem an Katalyse interessierten Chemiker? Mehrere Aspekte sind es, die einer Erwähnung wert sind:

■ *Rhenium* ist mit allen gängigen Klassen von Liganden kompatibel, weil es sich in einer großen, von keinem anderen Element übertroffenen Zahl von Oxidationsstufen (+VII bis –III) auf die elektronischen Gegebenheiten seiner Umgebung einzustellen weiß. So kommt es, daß auch die Verbindung CH_3ReO_3 beständig und katalytisch nutzbar ist. Weder von Wolfram (W^{VI}) noch von Osmium (Os^{VIII}) sind

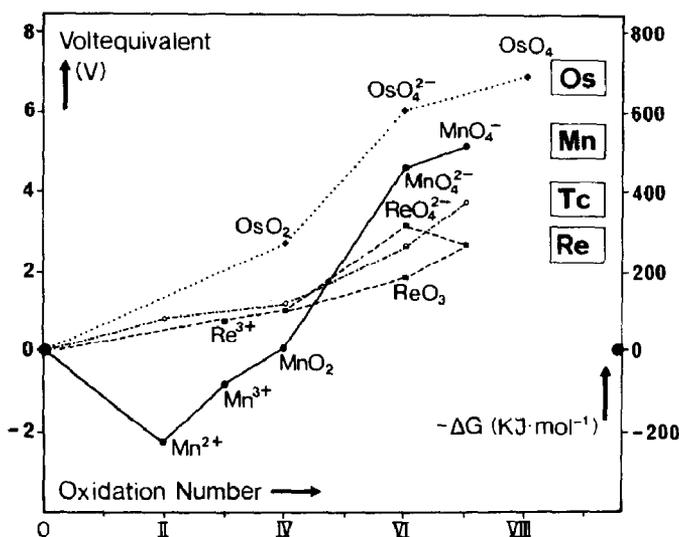


Fig. 12. Voltäquivalent-Darstellungen klassischer Verbindungen der Elemente Mangan, Technetium, Rhenium und Osmium (Einzeldaten aus Ref. [3a]).

vergleichbare Komplexe bekannt, erst recht nicht von den in hohen Wertigkeitsstufen noch stärker oxidierend wirkenden Metallen (z.B. Cr^{VI}, Ru^{VIII}).

■ *Rhenium* ist dem Technetium nach Reaktionen und Strukturen seiner Verbindungen an die Seite zu stellen. Da andererseits keine völlige Übereinstimmung besteht, läßt für Katalyseanwendungen des Rheniums das Studium der Tc-Analoga Aufschlüsse zumindest mechanistischer Art zu. Zwischen den Nachbarn Osmium und Ruthenium sind die Unterschiede schon größer: OsO₄ *hydroxyliert*, RuO₄ *spaltet* Olefine.

■ *Rhenium* ist in mittleren und höheren Wertigkeitsstufen oxophil genug, um die Herstellung heterometallischer Katalysatoren der Oxid-Reihe (Typ *Re-O-M*) realistisch erscheinen zu lassen, zumal auch die hierfür erwünschten Sauerstoff-Brückenatome mehrfachgebunden und daher sehr stabil sein können. Auch die Sulfid-Reihe kommt in Betracht; Sulfide des Rheniums sind vergiftungsresistente Hydrierkatalysatoren für Olefine.

■ *Rhenium* wirkt in seinen hohen Wertigkeitsstufen viel schwächer oxidierend als Mangan und signifikant schwächer als Osmium (Fig. 12). Hieraus können Selektivitätsvorteile bei solchen Katalyseprozessen entspringen, die einen oxidativen Schlüsselschritt beinhalten. Über die Ligandensphäre sollte die Elektrochemie des Metallzentrums innerhalb gewisser Grenzen "durchstimmbär" sein.

■ *Rhenium* toleriert als schweres Element des *d*-Blocks sehr verschiedenartige Bindungssituationen, darunter in mittleren Wertigkeitsstufen insbesondere Mehrfachbindungen zu seinesgleichen und zu ähnlichen Metallen. Hier fällt die große Ähnlichkeit mit Wolfram auf (i.w. Dreifachbindungen, d^3-d^3), doch ist die Gestaltungsvielfalt bei Rhenium größer (auch Vierfachbindungen, d^4-d^4). Auch neigen Wolfram-Verbindungen stärker zur Aggregation, was schon in den Strukturen der binären Halogenide zum Ausdruck kommt (z.B. WCl₃ ≡ [W₆Cl₁₂]⁶⁺ (Cl⁻)₆ vs. ReCl₃ ≡ {Re₃Cl₉}_∞).

■ *Rhenium* ist billiger als die typischen Platinmetalle. Zwar wird der wirtschaftliche Gesichtspunkt sehr von der Katalysatorqualität abhängen, doch nicht ganz unbedeutend sein. In Südamerika wird mehr Rhenium produziert als man momentan benötigt. Verstärkte Katalyseanwendungen sind zur Schaffung eines erweiterten Marktes naheliegend.

Zuletzt noch der Hinweis auf einen in der Literatur bisher mit Zurückhaltung bedachten Aspekt: Boride, Silicide und Nitride des Rheniums haben Hartstoff- und Halbleiter-Eigenschaften, Rheniumtrioxid hat die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls, Rheniumcarbide sind soviel wie unbekannt! Abscheidungen solcher Stoffe in der Gasphase aus flüchtigen Organorhenium-Vorstufen wäre ein lohnendes Forschungsthema. Das Chamäleon Rhenium mit seinen elf (!) Oxidationsstufen ist auch hier in Wartestellung.

Dank

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie für langjährige Förderung seiner Forschungsarbeiten. Er dankt ferner einigen klugen Köpfen und fleißigen Händen seiner Arbeitsgruppe, außerdem der HOECHST Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium (Professor Klaus Kühlein). In dieser Publikation werden einfachheitshalber teils englischsprachige Bildvorlagen aus Vorträgen verwendet.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, *Chem. unserer Zeit*, 22 (1988) 113. - Erweiterte, englischsprachige Version: W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 21.
- 2 K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 431.
- 3 Zusammenfassende Darstellungen der Mangan-, Technetium- und Rhenium-Chemie: (a) N.N. Greenwood und A. Earnshaw: *Chemie der Elemente*. Kap. 24, S. 1335 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1988; (b) Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Kap. XXVIII, S. 1110 ff., deGruyter, Berlin, New York 1985.
- 4 Rhenium-Chemie: (a) R.D. Peacock, in J.C. Bailar Jr. et al. (Hrsgb.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1. Aufl., S. 905 ff., Pergamon Press, Oxford, 1973; (b) N.M. Boag und H.D. Kaesz, in G. Wilkinson et al., (Hrsgb.), *Comprehensive Organometallic Chemistry* Kap. 30, Bd. 4, S. 161 ff., Pergamon Press, Oxford, 1984; (c) K.A. Conner und R.A. Walton, in G. Wilkinson et al. (Hrsgb.), *Comprehensive Coordination Chemistry* Kap. 43, Bd. 4, S. 125. ff., Pergamon Press, Oxford, 1987.
- 5 (a) Zusammenfassung und Literaturübersicht: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 27 (1988) 1297. (b) W.A. Herrmann, *Comm. Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73. (c) W.A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)*, (1988) (1), S. 3 ff.
- 6 Zusammenfassung: F.A. Cotton und R.A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- 7 (a) M. Molter, *Chem.-Ztg.*, 103 (1979) 41; (b) A. Davison: *Technetium Chemistry*, 2nd Int. Sympos. *Radiopharm. Chem.*, Oxford 1978.
- 8 E. Deutsch, K. Libson, J.-L. Vanderheyden, A.R. Ketring und H.R. Maxon, *Nucl. Med. Biol.*, 13 (1986) 465.
- 9 Zusammenfassende Darstellungen: (a) M. Schröder, *Chem. Rev.*, 80 (1980) 187; (b) R.A. Sheldon und J.K. Kochi: *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981; (c) W.J. Mijs und R.H. de Jonge (Hrsgb.): *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, Plenum Press, New York 1986. (d) Osmium-Chemie: W.P. Griffith, in G. Wilkinson et al. (Hrsgb.), *Comprehensive Coordination Chemistry* Bd. 4, S. 519 ff., Pergamon Press, Oxford 1987.
- 10 (a) R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, 522 (1936) 75; vgl. R. Criegee, *Angew. Chem.*, 51 (1938) 519; (b) Aktuelle Originalarbeit: J.S.M. Wai, I. Marko, J.S. Svendsen, M.G. Finn, E.N. Jacobsen und K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1123, zit. Lit.
- 11 P 3902357.5 vom 27.01.1989 der Hoechst Aktiengesellschaft (Erf. W.A. Herrmann et al.).
- 12 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, W. Wagner, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394.
- 13 W.A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C13.
- 14 (a) W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5; (b) W.A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *ibid.*, 355 (1988) 297; (c) W.A. Herrmann und J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109; (d) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165.
- 15 W.A. Herrmann, R. Alberto, P. Kiprof und F. Baumgärtner, unveröffentlichte Ergebnisse 1989.
- 16 W.A. Herrmann, S.J. Eder und L. Pajdla, unveröffentlichte Ergebnisse 1989.
- 17 Zusammenfassung: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann in A. de Meijere und H. tom Dieck (Hrsgb.), *Organic Synthesis with Organometallic Compounds* Springer, Berlin, 1987.
- 18 Der aktuelle Stand ist in Ref. 5a zitiert. Seither erschienene Originalarbeiten: (a) W.A. Herrmann, H.G. Theiler, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 291; (c) R.A. Paciello, P. Kiprof, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2890; (d) W.A. Herrmann, K.A. Jung und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2041; (e) R.A. Fischer, R.W. Fischer, W.A. Herrmann und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2035; (f) J. Takacs, P. Kiprof, G. Weichselbaumer und W.A. Herrmann, *Organometallics*, im Druck; R.A. Fischer, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Organometallics*, im Druck; (h) R.A. Fischer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 275; (i) W.A. Herrmann, R.A. Fischer, J.K. Felixberger, R.A. Paciello, P. Kiprof und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1391; (k) W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1563; (l) W.A. Herrmann, M. Flöel und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 321; (m) W.A. Herrmann, R.A. Fischer, W. Amslinger und E. Herdtweck, *ibid.*, 362 (1989) 333; (n) J.K. Felixberger, P. Kiprof, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, R. Jacobi und P. Gütlich, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 346; *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl., 28 (1989) 334; (o) W.A. Herrmann, R. Alberto, P. Kiprof und F. Baumgärtner, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.
- 19 (a) J. Takacs, P. Kiprof, J.G. Kuchler und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) C1; (b) J. Takacs, P. Kiprof, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Organometallics*, im Druck.
- 20 W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und K.A. Jung, unveröffentlichte Ergebnisse 1988/89.
- 21 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 351.
- 22 W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 371.
- 23 Monographie: J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- 24 H.J.R. de Boer, B.J.J. van de Heisteeg, M. Flöel, W.A. Herrmann, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 73, sowie Ref. [18 I].
- 25 (a) R.H.A. Bosma, G.C.N. van den Aardweg und J.C. Mol, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 159; (b) X. Xiaoding und J.C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 631; (c) G.C.N. van den Aardweg und R.H.A. Bosma, *ibid.*, (1983) 262.
- 26 (a) J.E. Cremer, *Biochem. J.*, 68 (1958) 685; (b) W.N. Aldrige et al., *The Lancet*, 26. Sept. 1981, S. 692 ff.
- 27 W.A. Herrmann, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 466.
- 28 P 3841733.2 vom 10.12.1988 und P 3902787.2 vom 31.1.1989 der Hoechst Aktiengesellschaft (Erf. W.A. Herrmann et al.).
- 29 W.A. Herrmann und W. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse 1989.
- 30 (a) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin und R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 788; (b) Zusammenfassung: R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 245.
- 31 Aktuelle Originalarbeiten: (a) J.W. Faller und Y. Ma, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 45; (b) P. Legzdins, E.C. Phillips und L. Sanchez, *Organometallics*, 8 (1989) 940; (c) B.O. West, *Polyhedron*, 8 (1989) 219; (d) G. Parkin, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 391; (e) N. Zhang, C.M. Mann und P.A. Shapley, *ibid.*, 110 (1988) 6591; (f) G. Parkin, R.E. Marsh, W.P. Schaefer und J.E. Bercaw, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3262; (g) W.D. McGhee, T. Foo, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8543; (h) D.B. Morse, T.B. Rauchfuss und S.R. Wilson, *ibid.*, 110 (1988) 8234; (i) D.M. Hoffman und D.A. Wierda, *Polyhedron*, 8 (1989) 959; (k) F. Bottomley, C.P. Magill und P.S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3070; (l) N. Zhang, C.M. Mann und P.A. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 659; (m) S. Cai, D.M. Hoffman und D.A. Wierda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1489; (1988) 313; (n) S. Cai, D.M. Hoffman, D. Lappas, H.-G. Woo und J.C. Huffman, *Organometallics*, 6 (1987) 2273; (o) J.C. Flores, M. Mena, P. Royo und R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 617; (p) V.C. Gibson und T.P. Kee, *ibid.*, (1989) 656.
- 32 Zusammenfassung (Organometalloxide): F. Bottomley und L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 339.
- 33 W.A. Herrmann und K.A. Jung, unveröffentlichte Ergebnisse 1989.
- 34 W.A. Herrmann und S.J. Eder, unveröffentlichte Ergebnisse 1989.