

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

Neue Synthesewege zu Organorheniumoxiden

Josef Karl Michael Mitterpleininger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann

2. Univ.-Prof. Dr. A. Türler

Die Dissertation wurde am 27. November 2008 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 19. Januar 2009 angenommen.

*Life is what happens to you while
you are busy making other plans*
(John Lennon)

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 2005 bis September 2008 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Wolfgang Anton Herrmann
für die mir bei der Arbeit gewährte Freiheit, sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit und das Vertrauen und Wohlwollen das er mir entgegengebracht hat.

Mein Dank gilt weiterhin:

Herrn Prof. Dr. Fritz E. Kühn für die gute Betreuung und sein großes Interesse an meiner Arbeit, die er nach Kräften in ihrem Entstehen unterstützte. Darüber hinaus möchte ich mich auch für die sehr gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit während meiner Tätigkeit als Vorlesungsassistent in der „Anorganischen Experimentalchemie“ bedanken.

Herrn Prof. Dr. Peter Härter, der während seiner Zeit als kommissarischer Lehrstuhlinhaber immer ein offenes Ohr für die „Rheniumkocher“ hatte und diese Arbeit mit vielen Ideen vorangebracht hat.

den Projektpartnern von Seiten der Süd-Chemie AG, namentlich Herrn Dr. Richard Fischer, Herrn Dr. Norman Szesni sowie Dr. Stephan Müller und Frau Stefanie Sturm für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des BFS-Projekts, die fruchtbaren Diskussionen und die Möglichkeit in Heufeld die Methode der ATR-Spektroskopie kennen zu lernen.

meinen Laborkollegen Herrn Dr. Tobias Scherg, Herrn Dr. Christoph Rentzsch, Herrn Stefan Faul, Frau Alice Schlichtiger, Herrn Daniel Canella und, last but not least Herrn Oliver Hiltner für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die gute Kameradschaft in 26202 und später in Labor 37413, sowie für zahlreiche spannende Matches am lehrstuhleigenen Kickerkasten. An dieser Stelle sei auch Frau Sandra Zinner dafür gedankt, dass sie mir während der Umbauphasen in ihrem Labor Asyl gewährte.

meinen Mitstreitern in der Rheniumchemie, Frau Andrea Scherbaum und Herrn Draganco Veljanovski für die kooperative und produktive Zusammenarbeit, sowie ihre große Hilfsbereitschaft.

den Damen aus dem Sekretariat für ihre Unterstützung in administrativen Belangen und ihr stets freundliches und zuvorkommendes Wesen.

den technischen Angestellten des Lehrstuhls für die stets gute Zusammenarbeit.

meinen Praktikanten und Bachelor-Kandidaten Matheo Branzi, Bernd Diebl, Patrick Feicht, Mesut Cakmak, Bastian Sauerer sowie Björn Askevold für ihre tatkräftige Unterstützung.

der AC I – Fußballmannschaft mit ihrem „Ehrenspielführer“ Dr. Klaus Ruhland für viele schöne und kurzweilige Stunden auf und abseits des grünen Rasens.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern, Alexandra und Josef Mitterpleininger sen. bedanken, die mir durch ihre Großzügigkeit die nun vollendete Ausbildung ermöglicht haben und auf die ich in allen Lebenslagen bauen konnte und noch immer kann.

All jenen, die ich nicht namentlich erwähnt habe und die dennoch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt ebenfalls ein herzliches

Vergelt's Gott !!

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
acac	Acetylacetonat
asymm.	asymmetrisch
ATR	attenuated total reflection (<i>engl.</i> abgeschwächte Totalreflexion)
B ⁻	Base
bipy	2,2'-Bipyridin
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
Bu	Butyl
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DL ₅₀	Dosis mit 50 % Todeswahrscheinlichkeit
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
E	Element
Et	Ethyl
EtCN	Propionitril
Et ₂ O	Diethylether
ETO	Ethyltrioxorhenium

FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit MS
GGW	Gleichgewicht
GÜG	Grundstoffüberwachungsgesetz
Hal	Halogen
IR	Infrarot(-spektroskopie)
MAD	Methylaluminiumbis(2,6-dimethyl-4-tert-butylphenolat)
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung
MS	Massenspektrometrie
MTO	Methyltrioxorhenium
MZA	Methylzinkacetat
NMR	magnetische Kernresonanz
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
PVC	Polyvinylchlorid
R	organischer Rest

R _{Hal}	halogener organischer Rest
RCM	Ringschlußmetathese
ROMP	ringöffnende Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur
Solv	Solvens
symm.	symmetrisch
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBHP	tert-Butylhydroperoxid
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TG-MS	Thermogravimetrie gekoppelt mit MS
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
TMD	Trimethyldioxorhenium
TMS	Trimethylsilyl
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbares Licht
verd.	verdünnt
X	Substituent (meist ein Halogen)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Entdeckung, Vorkommen und allg. Verwendung von Rhenium.....	1
1.2	Historischer Abriss über die Entwicklung von Rhenium(VII)-Organylen.....	4
1.2.1	Die Oxidationsroute – Cp*ReO ₃	4
1.2.2	Alkylierung von Re ₂ O ₇ mit Zinnorganylen.....	5
1.2.3	Organylierung von Re ₂ O ₇ mit Zinkreagenzien.....	7
1.2.4	Anhydrid- und Säurechloridroute.....	8
1.3	Katalytisches Potential von Methyltrioxorhenium.....	10
1.3.1	Oxidationskatalyse.....	10
1.3.2	MTO als Carbenüberträger – Metathesereaktionen.....	12
2	Vorstufen für Organorhenium(VII)oxide.....	15
2.1	Dirheniumheptaoxid in fester Phase.....	15
2.2	Dirheniumheptaoxid in Lösung.....	17
2.2.1	Solvensaddukte von Dirheniumheptaoxid.....	17
2.2.2	Heterolytische Spaltung von Dirheniumheptaoxid.....	19
2.3	Silberperrhenat AgReO ₄	21
2.4	Acylperrhenate.....	22
2.4.1	Frühe Untersuchungen.....	22
2.4.2	Synthese von Acylperrhenaten aus Re ₂ O ₇	23
2.4.3	Struktur und Eigenschaften von Acylperrhenaten.....	23
2.4.4	Synthese von Acylperrhenaten aus AgReO ₄	26
2.4.5	Exkurs: ATR-Spektroskopie.....	29
2.4.6	Andere Perrhenylester aus AgReO ₄	32
2.4.7	Derivatisierung von Acylperrhenaten als bipy-Addukte.....	33
2.4.8	Andere Rheniumvorstufen.....	34
3	Alkylierungsmittel für die MTO-Synthese.....	37
3.1	Methylzinkacetat.....	37
3.1.1	Synthese von Methylzinkacetat.....	37
3.1.1.1	Temperaturabhängigkeit der Umsetzung.....	39
3.1.1.2	Stöchiometrie der MZA-Synthese.....	41
3.1.2	Eigenschaften von Methylzinkacetat.....	42
3.1.3	Verhalten von MZA gegenüber Acetonitril.....	44
4	MTO-Synthese mit Methylzinkacetat.....	47

4.1	Acylperrhenate – Trifluoracetylperhenat.....	47
4.2	Acetylperhenat.....	48
4.3	Nebenproduktspektrum der MTO-Synthese.....	50
4.4	Andere Acylperhenate in der Synthese mit MZA.....	55
4.5	Einfluss der Lösungsmittel auf die Synthese.....	57
4.6	Einfluss der Reaktionsdauer.....	58
4.7	Einfluß der Acylperhenatquelle.....	59
4.8	Verarbeitungsform von MZA.....	62
4.9	Ökologische und ökonomische Betrachtungen zur MTO-Synthese mit MZA.....	63
4.10	Fazit.....	68
5	Andere Alkylierungsmittel in der MTO-Synthese.....	71
5.1	Bekannte Ergebnisse mit alternativen Alkylierungsmitteln.....	71
5.2	Synthese und Reaktivität von alternativen Alkylierungsmitteln.....	73
5.2.1	Synthese von Methylaluminiumalkoxiden.....	73
5.2.1.1	Synthese aus Trimethylaluminium und Alkoxyalkoholen.....	73
5.2.1.2	Synthese aus Trimethylaluminium durch Komproportionierung.....	74
5.2.2	Borverbindungen.....	75
5.2.3	Bestimmung der Reaktivität von Methylierungsmitteln.....	76
5.2.4	Durchführung und Ergebnisse der Alkylierungsversuche.....	78
5.2.4.1	$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^i\text{Pr})]_2$	79
5.2.4.2	$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^t\text{Bu})]_2$	81
5.2.4.3	$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})]_2$	83
5.2.4.4	$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OMe})]_2$	84
5.2.4.5	$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OMe})]_2$	86
5.2.4.6	Dimethylaluminiumisopropylat.....	88
5.2.4.7	Dimethylaluminiumacetylacetonat.....	89
5.2.4.8	Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat).....	90
5.2.4.9	Methylboronsäurepinakolester.....	91
5.2.5	Fazit.....	92
6	Halogenierte Derivate von Methyltrioxorhenium.....	95
6.1	Theoretische Untersuchungen.....	95
6.2	Kenntnisstand in der Synthese perfluorierter Organorhenium(VII)oxide.....	96
6.3	Übersicht über gängige Trifluormethylierungsmittel.....	98
6.3.1	Bis(trifluormethyl)quecksilber.....	98
6.3.2	Trimethyl(trifluormethyl)silan (Ruperts Reagenz).....	99
6.3.3	Trifluormethylsilber.....	99
6.3.4	Trifluormethylcadmiumbromid und Trifluormethylzinkbromid.....	101
6.4	Umsetzungen von Trifluormethylierungsmitteln mit Rheniumvorstufen.....	102
6.4.1	Umsetzungen mit Bis(trifluormethyl)quecksilber.....	102

6.4.2	Umsetzungen mit Ruperts Reagenz $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	104
6.4.3	Umsetzung mit Trifluormethylsilber AgCF_3	107
6.4.4	Umsetzungen mit CF_3CdBr und CF_3ZnBr	107
6.4.5	Umsetzung mit CCl_3ZnCl	108
6.5	Fazit	109
7	Experimenteller Teil.....	111
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	111
7.1.1	Schutzgastechnik	111
7.1.2	Lösungsmittel und Reagenzien	111
7.2	Analytik und Charakterisierung der Verbindungen.....	112
7.2.1	NMR-Spektroskopie	112
7.2.2	Infrarot-Spektroskopie.....	113
7.2.3	ATR-IR-Spektroskopie	113
7.2.4	Elementaranalysen.....	113
7.2.5	Massenspektrometrie	113
7.2.6	Gaschromatographie.....	113
7.3	Rheniumvorstufen.....	115
7.3.1	Silberperrhenat	115
7.3.2	Calciumperrhenat $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$	116
7.3.3	Lithiumperrhenat LiReO_4	116
7.3.4	Kaliumperrhenat	117
7.3.5	Rhenium(VI)trioxid ReO_3	117
7.3.6	Trimethylsilylperrhenat	118
7.3.7	Chlortrioxorhenium	119
7.3.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Acylperrhenaten.....	120
7.3.9	Acetylperrhenat.....	121
7.3.10	Propionylperrhenat	121
7.3.11	<i>n</i> -Butyrylperrhenat.....	121
7.3.12	Pivaloylperrhenat.....	121
7.3.13	Benzoylperrhenat	122
7.3.14	Phthaloyldiperrhenat	122
7.3.15	2-Naphthoylperrhenat	122
7.4	Basen-Addukte der Rheniumvorstufen	123
7.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Fällung von Acylperrhenaten als bipy-Addukte.....	123
7.4.2	Acetylperrhenat-Bipyridyladdukt ($\text{MeCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)	123
7.4.3	Propionylperrhenat-Bipyridyladdukt ($\text{EtCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)	124
7.4.4	Butyrylperrhenat-Bipyridyladdukt ($n\text{PrCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)	124
7.4.5	Pivaloylperrhenat-Bipyridyladdukt ($t\text{BuCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$).....	125
7.4.6	Benzoylperrhenat-Bipyridyladdukt ($\text{PhCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)	125
7.4.7	Phthaloyldiperrhenat-Bipyridyladdukt	126

7.4.8	2-Naphthoylperrhenat-Bipyridyladdukt.....	126
7.4.9	Tosylperrhenat-Bipyridyladdukt.....	127
7.5	Alkylierungsmittel.....	128
7.5.1	Methylzinkacetat.....	128
7.5.1.1	Methylzinkacetat (kleinerer Maßstab).....	128
7.5.1.2	Methylzinkacetat (größerer Maßstab).....	128
7.5.1.3	Bestimmung des Gehalts an aktiven Methylgruppen.....	129
7.5.2	Aluminium- und borhaltige Methylierungsreagenzien.....	130
7.5.2.1	Dimethylaluminiumisopropylat (CH ₃) ₂ AlO <i>i</i> Pr.....	130
7.5.2.2	Dimethylaluminiumacetylacetonat (CH ₃) ₂ Al(acac).....	130
7.5.2.3	Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat).....	131
7.5.2.4	[Me ₂ Al(μ-OCH ₂ CH ₂ O <i>n</i> Pr)] ₂	131
7.5.2.5	[Me ₂ Al(μ-OCH(CH ₃)CH ₂ O <i>t</i> Bu)] ₂	132
7.5.2.6	[Me ₂ Al(μ-OCH ₂ CH ₂ C(Me) ₂ OMe)] ₂	132
7.5.2.7	Methylborsäurepinakolester.....	133
7.6	Umsetzungen zur Zielsubstanz Methyltrioxorhenium.....	134
7.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Acylperrhenaten mit MZA.....	134
7.6.2	Umsetzungen mit Aluminium- und Borreagenzien.....	136
7.6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Organorheniumoxidgehalte mittels GC und NMR.....	136
7.6.2.2	[Me ₂ Al(μ-OCH ₂ CH ₂ O ^{<i>n</i>} Pr)] ₂	136
7.6.2.3	[Me ₂ Al(μ-OCH(CH ₃)CH ₂ O ^{<i>t</i>} Bu)] ₂	137
7.6.2.4	[Me ₂ Al(μ-OCH ₂ CH ₂ OEt)] ₂	138
7.6.2.5	[Me ₂ Al(μ-OCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OMe)] ₂	138
7.6.2.6	[Me ₂ Al(μ-OCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ OMe)] ₂	139
7.6.2.7	Me ₂ AlO ^{<i>i</i>} Pr.....	139
7.6.2.8	Me ₂ Al(acac).....	140
7.6.2.9	Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat).....	140
7.6.2.10	Methylboronsäurepinakolester.....	141
7.7	Trifluor- und Trichlormethylierungsreagenzien.....	143
7.7.1	Bistrifluormethylquecksilber Hg(CF ₃) ₂	143
7.7.2	Trifluormethylsilber AgCF ₃	143
7.7.3	Trifluormethylcadmiumbromid CF ₃ CdBr · 2 DMF.....	144
7.7.4	Trifluormethylzinkbromid CF ₃ ZnBr · 2 DMF.....	145
7.7.5	Trichlormethylmagnesiumchlorid CCl ₃ MgCl.....	145
7.7.6	Bis(trichlormethyl)zink Zn(CCl ₃) ₂	145
7.8	Umsetzung von Re(VII)-Vorstufen mit Trifluormethylierungsmitteln.....	146
7.8.1	Bis(trifluormethylquecksilber).....	146
7.8.2	Trifluormethyltrimethylsilan.....	146
7.8.3	Trifluormethylcadmiumbromid und Trifluormethylzinkbromid.....	147
7.8.4	Bistrichlormethylzink.....	147

7.8.5	Trifluormethylsilber	148
8	Zusammenfassung, Literatur, Anhang.....	149
8.1	Zusammenfassung	149
8.2	Literaturverzeichnis.....	154
8.3	Abbildungsverzeichnis.....	162
8.4	Anhang	167
8.4.1	Veröffentlichte Teile der Dissertation	167
8.4.1.1	Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften.....	167
8.4.1.2	Poster.....	167
8.4.2	Lebenslauf des Verfassers	168
8.4.3	Übersicht über Verbindungsabkürzungen	170

1 Einleitung

1.1 Entdeckung, Vorkommen und allg. Verwendung von Rhenium

Rhenium ist das zuletzt entdeckte stabile Element des Periodensystems^[1]. Seine Entdeckung gelang 1925 Walter NODDACK und seiner späteren Ehefrau Ida TACKE (Abbildung 1) – beide Rheinländer, was auch zur Namensgebung des Elements führte – durch Röntgenspektroskopie nach einem mühsamen Anreicherungsverfahren aus Columbit und Tantalit^[2]. Die Isolierung gelang wenig später aus ca. 660 kg norwegischem Molybdän(VI)-sulfid. Aus dieser großen Menge konnte jedoch nur 1 g Rhenium gewonnen werden, ein Beleg für die Seltenheit dieses Elements. Dennoch konnte schon 1930 an der Universität München im Atomgewichtslabor von Otto HÖNIGSCHMID die relative Masse des neu entdeckten Elements bestimmt werden^[3]. Als erste kommerziell erhältliche Verbindung kam 1933 Kaliumperhenat auf den Markt.^[4]



Abbildung 1: Ida NODDACK-TACKE und Walter NODDACK im Labor

Wie schon angedeutet, ist Rhenium nicht nur das zuletzt entdeckte, sondern auch eines der seltensten Elemente, sowohl im Universum als auch in der Erdkruste. So treffen etwa im gesamten Universum auf 10^6 Atome Silicium nur 0,051 Re-Atome, auf 4 Au-Atome noch immer nur 1 Atom Rhenium. Untersucht man die Fraunho-

ferschen Linien im Emissionsspektrum der Sonne, so kommt man zu der Erkenntnis, dass pro einer Billion Wasserstoff-Atome nicht einmal 0,5 Re-Atome vorhanden sind^[5].

In der Erdkruste treffen auf ein Re-Atom durchschnittlich 4 Atome Gold, sowie 10 Atome Platin^[5]. Die größte Konzentration an Rhenium findet man in Molybdänerzen, jedoch ist auch hier mit starken Schwankungen je nach Herkunft des Minerals zu rechnen. Es wurde über Gehalte von kleiner 0,1 ppm bis hin zu mehr als 2000 ppm (0,2 %) berichtet^[6]. In sehr vereinzelt Fällen wurden aber auch schon Mineralien mit einem Gehalt von fast 2 % gefunden^[7].



Abbildung 2: Molybänglanz

Die industrielle Gewinnung von Rhenium stützt sich aus o. g. Gründen hauptsächlich auf die Verwendung von Molybdänerzen (Abbildung 2). Diese werden zur Molybdängewinnung geröstet, wobei unter den gegebenen Bedingungen aus dem vorhandenen Rhenium durch Oxidation mit Sauerstoff Dirheniumheptaoxid Re_2O_7 entsteht^[8]. Dieses ist leicht sublimierbar und kann deshalb einfach isoliert und gereinigt werden. Das Metall kann aus diesem Oxid durch Reduktion im Wasserstoffstrom dargestellt werden. Die jährliche Fördermenge bewegte sich im Zeitraum 2002-2004 bei etwa 40 t/a, der Preis lag 2002 bei ca. 950-1000 US-\$ pro kg Rhenium, stieg aber bis 2008 auf etwa das Doppelte.

Dass Rhenium trotz seiner Seltenheit und dem damit verbundenen hohen Preis in der Technik Einzug gehalten hat, ist größtenteils seinen physikalischen Eigenschaften geschuldet. So ist es nach Wolfram das Metall mit dem zweithöchsten Schmelz-

punkt (3180 °C), auch bei hohen Temperaturen noch sehr fest, jedoch gut dehnbar und besitzt einen hohen elektrischen Leitwiderstand^[8].

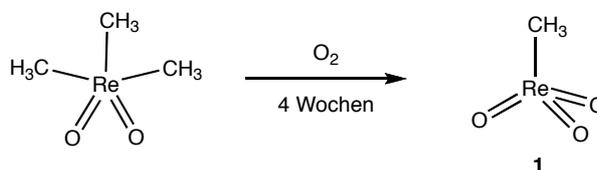
Im Zeitraum der letzten 30 Jahre zeigte sich zunehmend, dass Rhenium und seine Verbindungen katalytische Aktivität besitzen. Zahlreiche Re-haltige Katalysatoren haben bereits technische Anwendung gefunden^[8, 9]. Eines der bekanntesten Beispiele ist der sog. Rheniforming-Prozess der Chevron Corporation. In diesem Verfahren werden bimetallische, Pt- und Re-haltige Katalysatoren eingesetzt um Reformbenzin so wie BTX-Fractionen zu erhalten. Dies geschieht u. a. durch Umlagerungen von Alkylcyclopentanen zu Cyclohexanen mit anschließender Dehydrierung zum entsprechenden Aromaten. Vorteilhaft erweisen sich die Re-haltigen Katalysatoren vor allem durch ihre hohe Selektivität sowie ihre gute Vergiftungsbeständigkeit^[8, 9].

Das System $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist seit Ende der 1970er Jahre bekannt als wirksamer Heterogenkatalysator für die Olefinmethatase. Durch Zugabe von Zinntetraalkylen SnR_4 kann seine Aktivität noch deutlich gesteigert werden; für die Metathese funktionalisierter Olefine ist diese Zugabe unabdingbar^[10, 11].

Im Jahre 1988, also vor bereits 20 Jahren konnte von Josef KUCHLER in unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden, dass die o. g. Katalysatorkomponenten Dirheniumheptaoxid sowie Tetramethylzinn durch Sieden in THF glatt zu Methyltrioxorhenium sowie Trimethylstannylperrhenat umgesetzt werden können^[12]. Seit dieser Entdeckung erschloß sich eine breite Anwendungspalette für den hocheffizienten Homogenkatalysator Methyltrioxorhenium^[13].

1.2 Historischer Abriss über die Entwicklung von Rhenium(VII)-Organyle

Das erste bekannte Organorhenium(VII)-oxid wurde 1975 in Form von Trimethyldioxorhenium von WILKINSON dargestellt. Dies gelang durch die Oxidation von Tetramethylrheniumoxid $(\text{CH}_3)_4\text{ReO}$ durch Stickstoffmonoxid^[14]. Kurze Zeit später entdeckten BEATTIE und JONES bei der Synthese von Trimethyldioxorhenium zufällig Methyltrioxorhenium **1** in Form langer Kristallnadeln, die entstanden waren als Rückstände aus der Synthese von $(\text{CH}_3)_3\text{ReO}_2$ längere Zeit der Luft ausgesetzt waren (Schema 1)^[15].

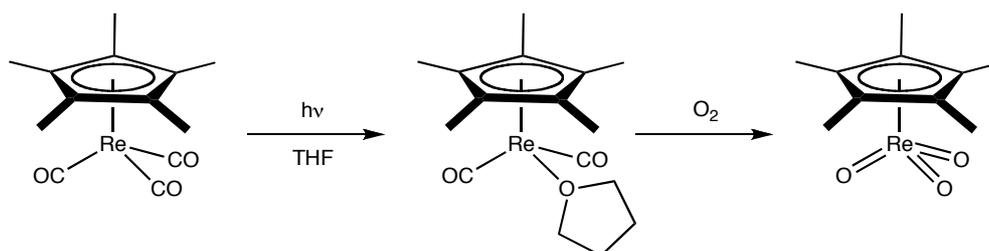


Schema 1: Erste Darstellung von Methyltrioxorhenium

Aufgrund der geringen Ausbeuten und der sehr langen Reaktionszeit konnte diese Darstellungsmethode nicht als verlässliche Basis für die weitere Erforschung der Substanzklasse dienen. Unter anderem deshalb war das Interesse an Organorheniumoxiden für mehrere Jahre nur sehr gering.

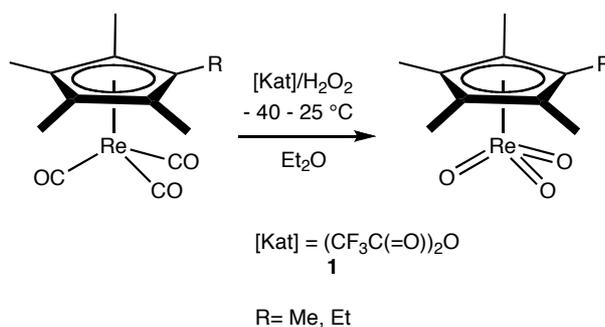
1.2.1 Die Oxidationsroute – Cp^*ReO_3

Im Jahre 1984 änderte sich dies jedoch rasant, als es gelang $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{ReO}_3$ (Cp^*ReO_3) darzustellen. Die Synthese von HERRMANN und SERRANO beruht auf der Bestrahlung von Pentamethylcyclopentadienylrheniumtricarbonyl $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ in sauerstoffgesättigtem THF mit ultraviolettem Licht und anschließendem Sieden mit schwefelsaurem Wasserstoffperoxid in Benzol^[16] (Schema 2).



Schema 2: Synthese von Cp^*ReO_3 nach HERRMANN, SERRANO et al.

In den nachfolgenden Jahren konnte gezeigt werden, dass diese erstaunlich stabile, katalytisch jedoch leider inaktive Verbindung auch mit anderen Oxidationsmitteln hergestellt werden kann. Unter diesen Oxidationsmitteln befinden sich Dimanganheptaoxid^[17], t-Butylhydroperoxid^[18], Dimethyldioxiran^[19] und auch Ozon^[20]. Ausbeuten von bis zu 90 % konnten auch erzielt werden, wenn mit **1** und 85 %igem Wasserstoffperoxid oder Trifluoressigsäure und Perhydrol oxidiert wird^[21] (Schema 3).

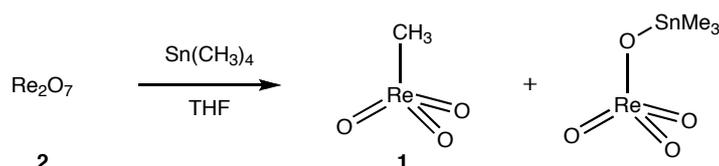


Schema 3: Katalytische Darstellung von Cp*ReO₃

Es wurden auch Versuche unternommen, diese Darstellungsmethode auf andere Vertreter der Stoffklasse der Organorhenium(VII)-oxide zu übertragen, dies gelang jedoch nicht^[22]. Bei den Versuchen zur Oxidation von CpRe(CO)₃ entstanden Perrhenat sowie organische Abbauprodukte. Andere Edukte verhielten sich hingegen inert und konnten somit ebenfalls nicht in die gewünschten Zielverbindungen überführt werden^[23]

1.2.2 Alkylierung von Re₂O₇ mit Zinnorganyle

Eine bahnbrechende Entdeckung auf dem Weg zur systematischen Erforschung der Organorhenium(VII)oxide gelang 1988 Josef KUCHLER aus unserer Arbeitsgruppe. Er entdeckte die Möglichkeit **1** durch Sieden von Re₂O₇ **2** in THF mit Tetramethylzinn zu erhalten^[12, 24] (Schema 4).



Schema 4: Direktalkylierung von **2** nach J. G. KUCHLER

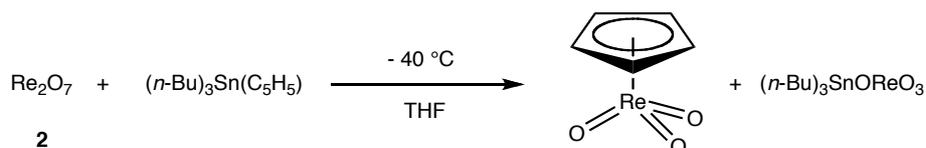
Diese Methode ist jedoch mit zwei schwerwiegenden Nachteilen behaftet: Zum einen werden 50 % des eingesetzten Rheniums in einen unreaktiven Ester, nämlich

Trimethylstannylperrhenat umgewandelt. Dies erklärt sich aus der unterschiedlichen Koordination der beiden Re-Atome in solvatisiertem Dirheniumheptaoxid, was zu unterschiedlicher Reaktivität führt (vgl. dazu Abschnitt 2.2). Der andere elementare Nachteil ist die Verwendung eines Zinnreagenz. Obschon diese Verbindungsklasse weite Verbreitung sowohl in der präparativen organischen Chemie gefunden hat (vgl. Stille-Kupplung^[25], Barton-McCombie-Reaktion^[26]), als auch für technische Zwecke herangezogen wird (Anti-Fowling-Anstriche an Schiffen, PVC-Stabilisatoren), so ist sie doch v. a. durch ihre hohe Toxizität bekannt geworden. U. a. wurden Versuche angelsächsischer Streitkräfte bekannt, Sn-Organyle als Kampfstoffe einzusetzen, allerdings beschieden diese Experimente den Sn-Organylen eine zu geringe Tödlichkeit um für den militärischen Einsatz geeignet zu sein^[27]. Dennoch ist die Toxizität der Zinnorganyle nicht zu unterschätzen, bei manchen Vertretern, wie zum Beispiel Triethylzinnacetat werden ähnliche DL₅₀-Werte wie bei Cyanwasserstoff erreicht^[28].

Nach dem ersten Erfolg in der Synthese von MTO wurde versucht, die Alkylierung mit Zinnorganylen auch auf höhere Homologe und andere Vertreter der Substanzklasse der Organorhenium(VII)trioxide zu übertragen. Bereits der Versuch Ethyltrioxorhenium darzustellen scheiterte jedoch. Zunächst wurde angenommen, dass eine β -Hydrideliminierung ursächlich dafür sei. Lange Zeit konnten nämlich keine Organometalloxide mit β -Wasserstoffatomen isoliert werden, obwohl die Substanzklasse der Organometalloxide schon seit den Arbeiten von Wilkinson aus den 1970er-Jahren bekannt war. Insofern erschien der o. g. Abbauweg durchaus plausibel^[29]. Letztlich war aber der Zugang zu ETO aufgrund der für die Umsetzung von Zinnalkylen notwendigen hohen Temperatur versperrt. Zinnalkyle setzen nämlich ihr Alkylierungspotential erst bei der Temperatur von siedendem THF frei, jedoch zerfällt eventuell gebildetes ETO aufgrund seiner thermischen Labilität bei dieser Temperatur bereits wieder. Eine niedriger gewählte Reaktionstemperatur ist aus genanntem Grund hinfällig, insbesondere weil die Reaktivität von Zinnorganylen mit steigender Kettenlänge der Alkylreste deutlich abnimmt. Reaktivere Alkylierungsmittel wie Lithium-, Magnesium- oder Aluminiumalkyle führten durchweg zur Reduktion der Re(VII)-Vorstufe. Selbst die als recht milde Alkylierungsmittel bekannten Alkylquecksilberverbindungen führten zur Reduktion^[30].

Erfolgreich eingesetzt werden konnten Zinnorganyle hingegen bei der Synthese von Alkenyl-, Allyl-, Benzyl- und Alkinylrheniumtrioxiden^[31]. Dieser Sachverhalt be-

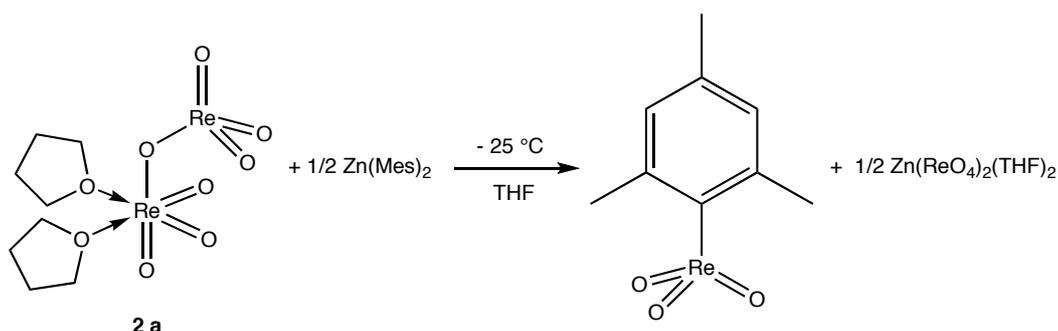
gründet sich in der höheren Reaktivität der entsprechenden Zinnverbindungen, da diese eine deutlich größere Bereitschaft zur Spaltung der Sn-C-Bindung besitzen^[32, 33]. Darüber hinaus gelang es auch, thermisch sehr stabile Derivate von **1** zu erzeugen, wie z. B. Phenyltrioxorhenium oder CpReO₃^[31]. Dabei ist auf eine genaue Kontrolle der Reaktionstemperatur zu achten, wie das Beispiel CpReO₃ zeigt (Schema 5): Bei einer Umsetzung bei – 40 °C erhält man das gewünschte Produkt in guten Ausbeuten, bei – 60 °C findet keine Reaktion mehr statt. Bei höheren Temperaturen hingegen erfolgt eine Schwarzfärbung der Reaktionsmischung infolge Zersetzung.



Schema 5: CpReO₃-Synthese mit Zinnreagenz

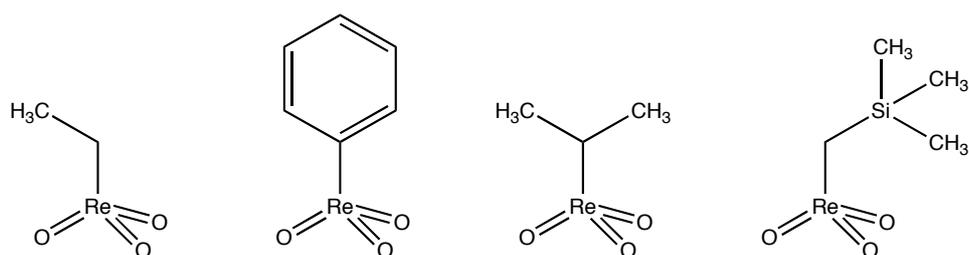
1.2.3 Organylierung von Re₂O₇ mit Zinkreagenzien

Nachdem, wie oben beschrieben, festgestellt werden musste, dass die meisten Derivate von **1** über Sn-Reagenzien nicht zugänglich waren, musste nach anderen Möglichkeiten einer schonenden Alkylierungsmethode gesucht werden. Dies konnte durch den Einsatz von Zinkverbindungen gewährleistet werden. Zinkreagenzien, insbesondere Dialkylzinkverbindungen haben sich seit der ersten Entdeckung durch FRANKLAND einen festen Platz in der organischen Synthese erobert, was vor allem ihrer milden und daher hochselektiven Reaktivität geschuldet ist^[34]. Für die Umsetzung mit Dirheniumheptaoxid müssen dennoch tiefe Temperaturen gewählt werden, da ansonsten Reduktion auftritt. Das erste über die Zinkroute dargestellte Organorheniumoxid war Mesityltrioxorhenium^[35]. Dies geschah durch die Umsetzung von **2** mit Dimesitylzink in THF bei – 25 °C. Als Nebenprodukt entsteht, wie bei allen Umsetzungen von Zinkreagenzien mit **2** Zinkperrhenat, das von zwei Molekülen des Lösungsmittels THF koordiniert wird (Schema 6).



Schema 6: Darstellung von Mesityltrioxorhenium

Da sich aber die bisher gezeigten σ - und π -gebundenen Arylverbindungen in Folgeuntersuchungen als katalytisch völlig inaktiv erwiesen hatten, wurde wieder verstärkt nach Alkyl-Homologen des MTO gesucht. 1990 konnten von Carlos ROMÃO durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen die Verbindungen Ethyltrioxorhenium, Phenyltrioxorhenium, Isobutyltrioxorhenium sowie Trimethylsilylmethyltrioxorhenium erstmals hergestellt werden^[36] (Schema 7).



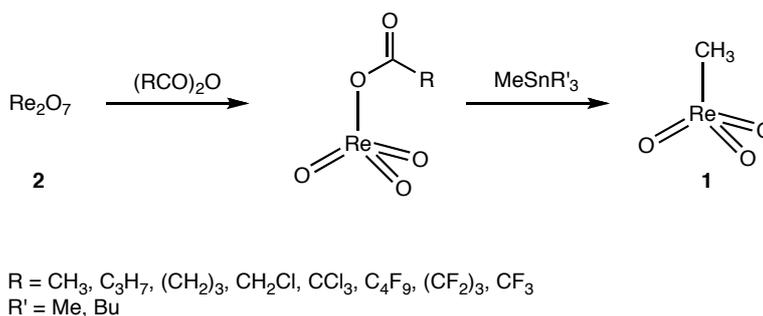
Schema 7: Auswahl von Organorheniumoxiden, die über die Zinkroute zugänglich sind

Weitere über die Zinkroute darstellbare Verbindungen sind u. a. *n*-Pentyl-, *n*-Heptyl-, *n*-Propyl- sowie Cyclopropyltrioxorhenium(VII). Allen ist eine sehr ausgeprägte Thermolabilität gemeinsam^[37].

1.2.4 Anhydrid- und Säurechloridroute

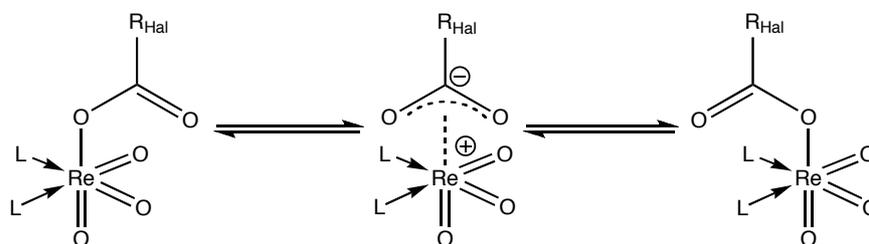
Die oben gezeigten Darstellungswege zu Organorheniumtrioxiden leiden alle an dem Nachteil, dass bei der Synthese neben dem gewünschten Produkt äquimolare Mengen eines Perrhenats entstehen. Dies ist auf die besondere Struktur des Ausgangsmaterials Dirheniumheptaoxid zurückzuführen. Wie im folgenden (vgl Abschnitt 2.2) gezeigt wird, bildet **2** Solvensaddukte, in denen die beiden Re-Atome unterschiedlich, nämlich einmal tetraedrisch und einmal oktaedrisch, koordiniert sind. Dies führt natürlich zu unterschiedlicher Reaktivität der beiden Re-Atome. Formal reagiert die oktaedrische Einheit mit CH_3^- , wohingegen die tetraedrisch koordinierte Einheit

mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$ reagiert. Dieser intrinsische Nachteil von **2** konnte nur gelöst werden, indem durch einen chemischen „Kunstgriff“ dem Alkylierungsmittel nur eine Art von reaktivem Rheniumatom angeboten wird. Dies gelang durch die Verwendung von Perrhenylcarboxylaten, welche leicht aus **2** zugänglich sind (vgl. Abschnitt 2.4). Diese Entdeckung von KÜHN führte zu erheblich verbesserten MTO-Ausbeuten: Während bei der Methode nach KUCHLER maximal 50 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes Rhenium erzielt werden kann, erreicht die Anhydridmethode (Schema 8) Ausbeuten von rund 85 %^[38].



Schema 8: MTO-Synthese nach der Anhydridmethode

Diese hohen Ausbeuten werden jedoch nur erreicht, wenn perhalogenierte Carbonsäureanhydride mit **2** zur Reaktion gebracht werden. Verwendet man nicht-halogenierte Anhydride, so sind die Vorteile gegenüber der Direktalkylierung von **2** nur marginal^[31]. Die Begründung hierfür ist in der unterschiedlichen Struktur der entstehenden gemischten Anhydride zu suchen (eine detaillierte Erläuterung der Strukturen erfolgt in Abschnitt 2.4.3). Für die perhalogenierten gemischten Anhydride wird eine fluktuierende Struktur angenommen, welche eine ionische Zwischenstufe enthält. Diese wird für die deutlich höhere Reaktivität verantwortlich gemacht (Schema 9).



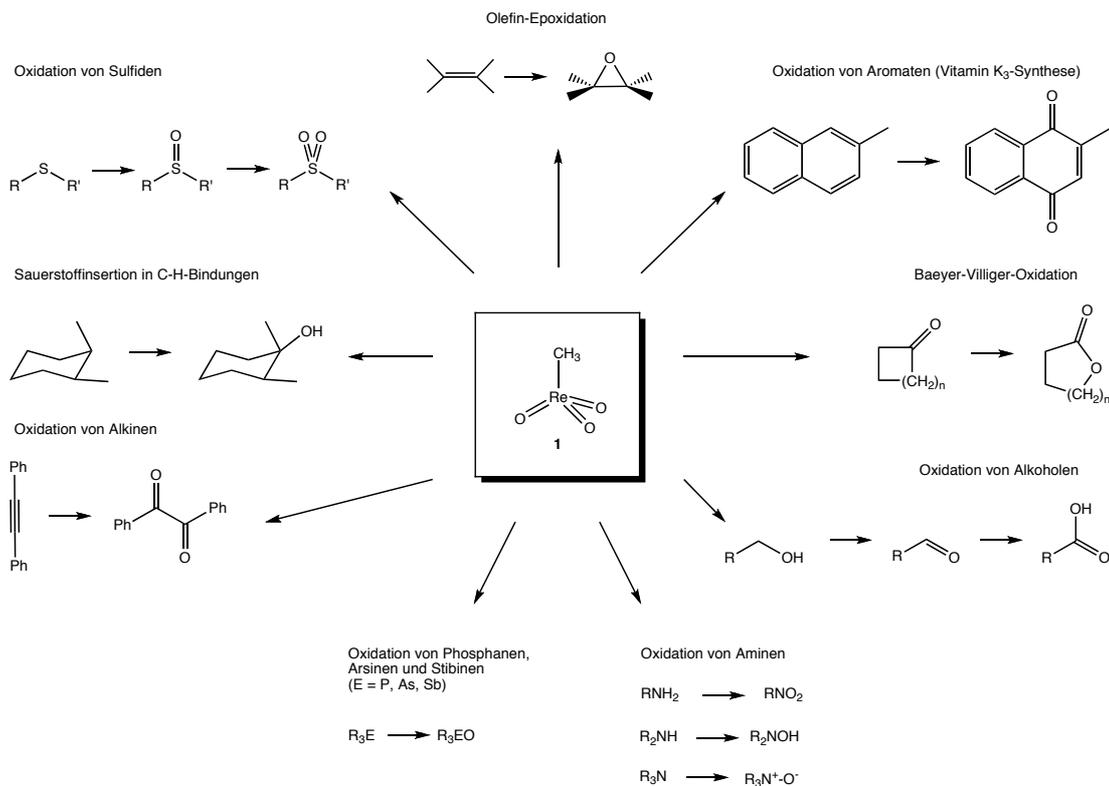
Schema 9: Angenommenes Strukturgleichgewicht bei perhalogenierten Acylperrhenaten

Als problematisch hat sich die Verwendung von **3 j** in Kombination mit Tetramethylzinn erwiesen, da hier als Nebenprodukt aus Alkylierungsmittel und Abgangsgruppe der Rheniumvorstufe Trimethylstanyltrifluoacetat entsteht. Diese Verbin-

ung verhält sich bei der Sublimation dem MTO sehr ähnlich, so dass sich die Reinigung des erhaltenen Roh-MTO sehr schwierig gestaltet. Dieser Nachteil konnte jedoch durch die Verwendung von Tri-*n*-butyl-methylzinn umgangen werden, da hierbei das entstehende Nebenprodukt deutlich weniger flüchtig als das Hauptprodukt MTO ist.

1.3 Katalytisches Potential von Methyltrioxorhenium

1.3.1 Oxidationskatalyse



Schema 10: Übersicht über die Oxidationskatalyse mit MTO und Wasserstoffperoxid

Schon bald nach der Entdeckung der ersten rationalen Synthese von MTO durch KUCHLER zeigte sich das enorme Potential von Methyltrioxorhenium in katalytischen Anwendungen. Besondere Verdienste um die Nutzbarmachung des Katalysators MTO haben sich dabei die Arbeitsgruppen von W. A. HERRMANN und J. H. ESPENSON erworben. Dies geschah im kurzen Zeitraum von wenig mehr als fünf Jahren. Nur so ist auch zu verstehen wie K. A. JØRGENSEN in einem Übersichtsartikel noch 1989 zu folgender Aussage kommen konnte:

Several complexes of the long-lived ⁹⁹Tc isotope, formed by fission of ²³⁵U, have been prepared and tested for catalytic activity in epoxidation reaction. The techn-

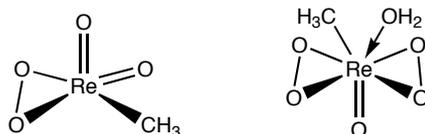
tium complexes are poor epoxidation catalysts with TBHP as oxidant. The catalytic activity of technetium seems to be comparable to that of rhenium, which also has been tested, and both seem to be low^[39].

Schema 10 gibt einen ersten Überblick über die Anwendungen von MTO in der Oxidationskatalyse.

Oxoverbindungen der Nachbarelemente des Rheniums sind schon seit langem als Oxidationsmittel bekannt. So haben sich Molybdäntrioxid, Wolframtrioxid und Osmiumtetraoxid als hervorragende Oxidationsmittel erwiesen und Eingang in die Lehrbücher der organischen Chemie gefunden^[39, 40]. Im Falle von Rhenium blieb das Potential in der Oxidationschemie, wie das o. g. Zitat zeigt, jedoch lange verborgen. **1** kann in Verbindung mit Wasserstoffperoxid als dem stöchiometrischen Oxidans zur Epoxidation von Olefinen^[41, 42] sowie zur Oxidation von Dienen^[43] und Allylalkoholen^[44] zu Epoxiden und Diolen verwendet werden. Weiter können Alkohole und Amine oxidiert werden. Im Falle von primären Alkoholen kann zu Aldehyden und Carbonsäuren oxidiert werden, im Falle von sekundären Alkoholen zu Ketonen^[45]. Primäre Amine führen zu Nitroverbindungen, sekundäre zu Hydroxylaminen und tertiäre zu *N*-Oxiden^[46]. Darüber hinaus kann mit dem Katalysatorsystem MTO/Wasserstoffperoxid auch die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden^[47], von Phosphanen, Arsinen und Stibinen^[48], von Aromaten zu den entsprechenden Chinonen (Vitamin-K₃-Synthese)^[49], sowie von Alkinen zu Carbonsäuren und α -Diketonen durchgeführt werden. Außerdem ist das genannte System dazu befähigt, die Baeyer-Villiger-Oxidation^[50] zu katalysieren sowie Sauerstoffinsertionen in C-H-Bindungen zu ermöglichen^[51].

Diese breite Anwendungspalette wird noch beeindruckender, wenn man sich vergegenwärtigt, unter welchen Bedingungen das vorgestellte Katalysatorsystem einsetzbar ist: **1** wird in nur geringen Dosierungen benötigt um sehr gute Aktivitäten zu erzielen, oftmals ist eine Katalysatorkonzentration von 0,05 mol% ausreichend. Auch ist der Temperaturbereich in dem Katalysen durchgeführt werden mit – 40 °C bis 90 °C recht groß. Einer der wahrscheinlich größten Vorteile jedoch ist die hervorragende Löslichkeit von **1** in fast allen gängigen Solventien, darunter auch Wasser. Außerdem hat **1** im Gegensatz zu anderen Oxidationskatalysatoren die Eigenschaft, Wasserstoffperoxid nicht zu zersetzen.

Die Aufklärung der Vorgänge, die bei der Reaktion von **1** mit Wasserstoffperoxid ablaufen gelang R. W. FISCHER und M. U. RAUCH aus unserer Arbeitsgruppe unter Zuhilfenahme der UV/Vis-Spektroskopie. Es zeigte sich, dass sich unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid ein Monoperoxo- bzw. Bisperoxokomplex bildet (Schema 11)^[30, 42, 52].

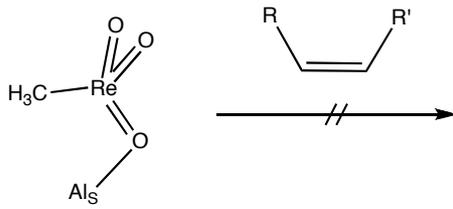


Schema 11: Von **1** abgeleitete Peroxokomplexe

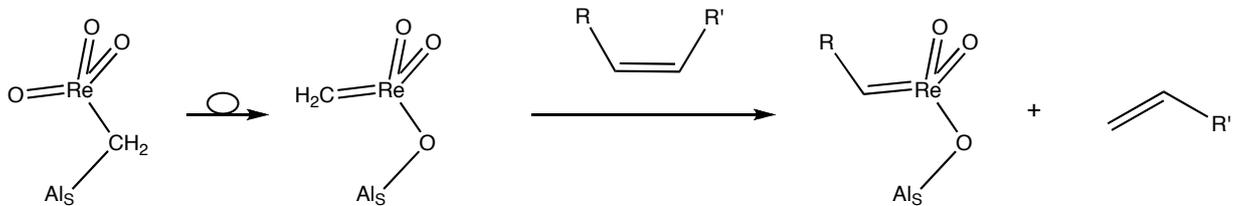
Es konnte gezeigt werden, dass ein Äquivalent Wasserstoffperoxid mit **1** zum Monoperoxokomplex führt. Dieser kann mit einem weiteren Äquivalent Wasserstoffperoxid zum Bisperoxokomplex reagieren. Beide Peroxospezies zeigen Aktivität in Oxidationsreaktionen. In der Bisperoxospezies findet sich eines der bei der Bildungsreaktion entstehenden Wassermoleküle in der Koordinationssphäre^[53].

1.3.2 MTO als Carbenüberträger – Metathesereaktionen

MTO hat sich neben seiner breiten Anwendung in der Oxidationschemie auch in der Chemie der Carbentransferreaktionen etabliert. Wie bereits in der Entdeckungsgeschichte des MTO gezeigt wurde, kam der Anstoß zur ersten Synthese von **1** aus der Erkenntnis, dass Dirheniumheptoxid auf Aluminiumoxid unter Zugabe von Tetramethylzinn Olefine bereits bei Raumtemperatur zu metathetisieren vermag^[11]. Bald nach der ersten Synthese von **1** wurde erkannt, dass auf sauren Metalloxiden, u. a. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oder Nb_2O_5 ohne Zugabe von Co-Katalysatoren mit **1** sehr gute Resultate in der Olefinmetathese erhalten werden können^[54]. Dabei ist die Aktivität in entscheidendem Maße von der Acidität der Oberfläche abhängig^[55]. Neueste Ergebnisse von C. COPÉRET und J. M. BASSET zeigen, dass eine Carbenspezies in der Metathese involviert ist. So konnten die Autoren nachweisen, dass eine durch C-H-Aktivierung von **1** entstandene Oberflächenspezies unter Katalysebedingungen zu einem Rheniumcarben umlagern kann, dass dann den Initiator der Metathese darstellt^[56] (Schema 12).



Inaktive Oberflächenspezies (85 - 88 %)

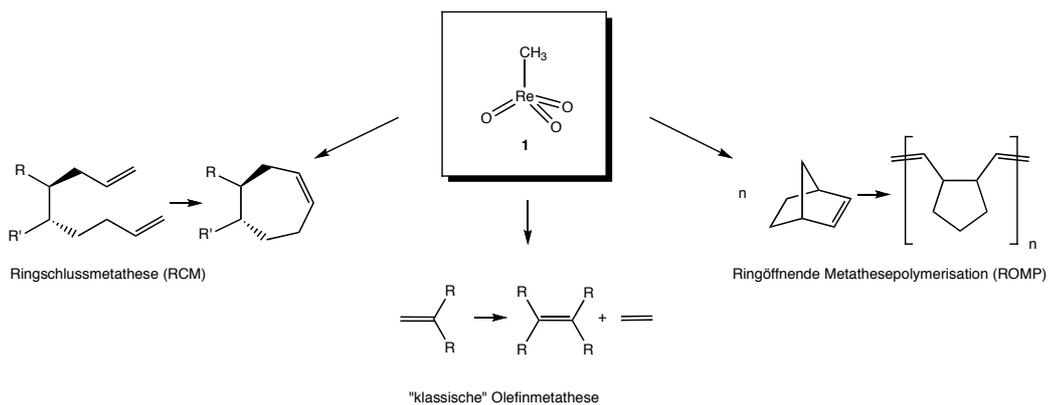


Aktive Oberflächenspezies (12 - 15 %)

Schema 12: Mechanismus der Metathese mit **1** auf Al_2O_3 nach COPÉRET und BASSET^[56].

Al_S bezeichnet ein Aluminiumatom der Al_2O_3 -Oberfläche.

Auch in homogener Phase können mit **1** Metathesereaktionen durchgeführt werden, wenn Alkylaluminiumchloride des Typs $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; n = 1, 2$) zugesetzt werden. Diese Methode liefert gute Ergebnisse in der Metathese nicht funktionalisierter Olefine sowie in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP)^[57]. Schema 13 zeigt die Metathesereaktionen zusammengefasst.



Schema 13: Übersicht über die MTO-katalysierten Carbentansferreaktionen

2 Vorstufen für Organorhenium(VII)oxide

2.1 Dirheniumheptaoxid in fester Phase

Ausgangspunkt für die meisten Synthesen von Organorheniumverbindungen in der Oxidationsstufe + VII ist Dirheniumheptaoxid (**2**). Seine Struktur und Eigenschaften sind gut untersucht. Es handelt sich bei **2** um einen hellgelben, stark hygroskopischen Feststoff, der erhalten werden kann, indem das Metall oder ein niedervalentes Oxid desselben im Sauerstoffstrom erhitzt wird^[58]. Der Schmelzpunkt liegt bei 301,5 °C, der Siedepunkt nur wenig darüber, nämlich bei 358,5 °C.

Im Jahre 1968 konnte die Festkörperstruktur von KREBS, MÜLLER und BEYER aufgefunden werden. Dies geschah durch eine röntgenographische Untersuchung an einem Einkristall von **2**, der durch Oxidation von Re und anschließende Sublimation des Produkts erhalten wurde^[59, 60]. Die Struktur von **2** ist in Abbildung 3 gezeigt.

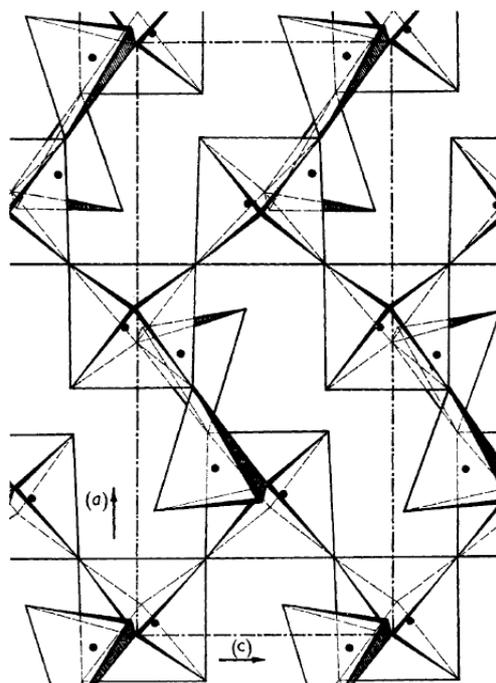


Abbildung 3: Kristallstruktur von Dirheniumheptaoxid. Punkte repräsentieren Re-Atome, Ecken der Polyeder O-Atome^[59]

Die Abbildung zeigt, dass **2** aus ReO_6 -Oktaedern und ReO_4 -Tetraedern im Verhältnis von 1:1 besteht. Im Zentrum der entsprechenden Polyeder sitzen die Re-Atome, deren Ecken werden durch O-Atome gebildet. Entlang der kristallographischen Achse c sind die Oktaeder über Ecken verknüpft in einer zickzackartigen

Weise verknüpft. Diese Oktaederketten sind untereinander über Tetraeder verbunden. Jeder der Oktaeder ist einerseits über zwei seiner Ecken mit Oktaedern aus derselben Schicht verbunden, andererseits auch mit zwei Tetraedern, die die Verbindung zu Oktaedern aus benachbarten Schichten herstellen. Dadurch entsteht eine Doppelschichtstruktur, wie aus Abbildung 4 entnommen werden kann.

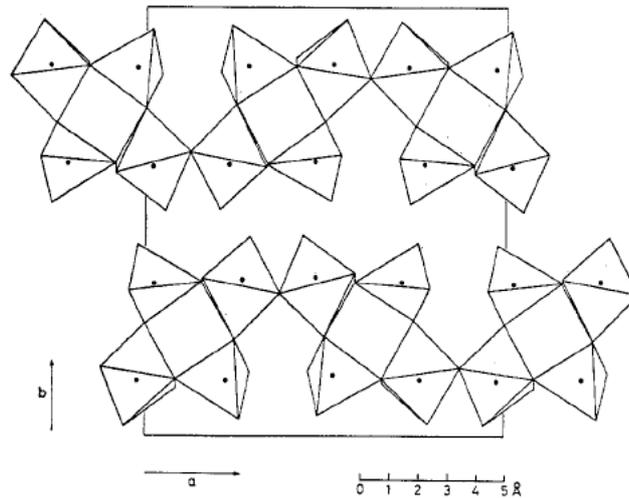


Abbildung 4: Projektion der Re_2O_7 -Struktur entlang der kristallographischen Achse b .^[60]

Die Schichten stehen untereinander nur durch Van-der-Waals-Kräfte in Wechselwirkung. Man kann sie auch als ein System aus viergliedrigen Ringen, bestehend aus einer alternierenden Anordnung von je zwei Tetraedern und zwei Oktaedern auffassen. Dies führt zu einer polymeren Struktur; dies ist besonders gut in Abbildung 5 zu erkennen.

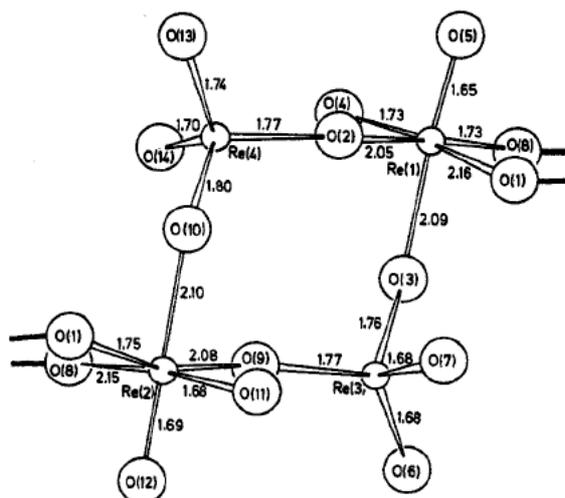


Abbildung 5: Ausschnitt aus der Polymerstruktur von **2** mit den von Krebs et al. bestimmten Bindungslängen^[60]

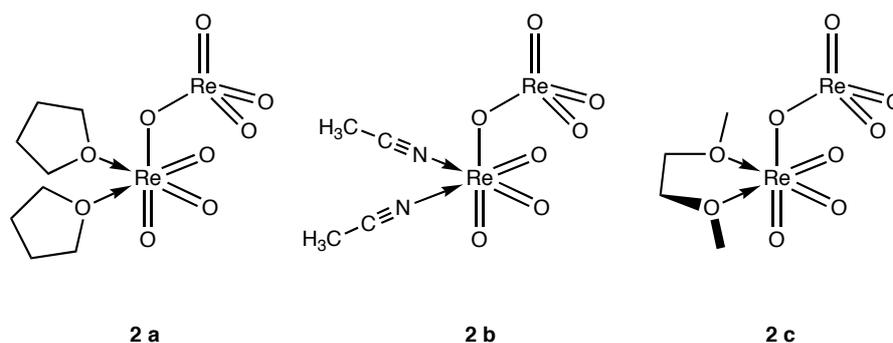
Auffällig an der Struktur von **2** ist, dass die Tetraeder fast regulär sind, während die Oktaeder eine relativ starke Verzerrung aufweisen. Das Zentralatom in den Oktaedern ist dabei in Richtung einer C_3 -Achse versetzt, wodurch sich drei kurze, sowie drei länger Re-O-Bindungen ergeben. Diese Störung der Oktaedersymmetrie tritt allgemein bei Komplexen der Gruppen 6 – 8 auf. Dazu ist eine Vielzahl von Beispielen literaturbekannt^[61].

2.2 Dirheniumheptaoxid in Lösung

2.2.1 Solvensaddukte von Dirheniumheptaoxid

Alle bisher bekannten Umsetzungen von **2** wurden in Donor-Lösungsmitteln durchgeführt. Über das Lösungsverhalten von **2** waren lange Zeit keine genauen Kenntnisse bzw. widersprüchliche Aussagen vorhanden. Von PEACOCK wurde berichtet, dass **2** in Ethern, Alkoholen und Aminen unzersetzt löslich sei, wohingegen von KREBS und MÜLLER die Behauptung aufgestellt wurde, **2** sei weder in Ethern, Alkoholen und Aminen noch in sonstigen organischen Lösungsmitteln unzersetzt löslich. Vielmehr beobachteten sie beim Erhitzen in Lösungsmitteln Reduktion. Eine Solvataion unter Beibehaltung der Oxidationsstufe + VII konnte nach ihren Aussagen nur in Gegenwart von Wasser und unter Bildung von Perrheniumsäure $HReO_4$ erreicht werden. Jedoch wurde bei den Synthesen mit **2** in unserer Arbeitsgruppe immer von Lösungen des Heptaoxids in THF ausgegangen und auch Produkte mit Re (VII) erhalten. Eine Reduktion des Rheniums mit anschließender Reoxidation erschien

hinreichend unwahrscheinlich. Darüber hinaus wurden immer absolute Lösungsmittel verwendet, so dass sich die Beteiligung von Wasser am Lösevorgang ausschließen ließ. Die Aufklärung des Sachverhalts gelang F. E. KÜHN aus unserer Arbeitsgruppe. Durch Lösen von **2** in Acetonitril, THF sowie 1,2-Dimethoxyethan sowie anschließender Kristallisation konnten die Verbindungen **2 a-c** erhalten werden (vgl. Schema 14 und Abbildung 6)^[31, 62, 63]



Schema 14: Solvensaddukte von **2**

Es konnte also gezeigt werden, dass **2** sich in Form von Solvensaddukten der allgemeinen Formel $\mathbf{2} \cdot (\text{Solv})_2$ löst. Dabei brechen die Solvensmoleküle Bindungen auf, die im Festkörper zur polymeren Struktur von **2** führen. Es ist daher auch nicht möglich **2** in nichtkoordinierenden oder nur schwach koordinierenden Lösungsmitteln zu lösen.

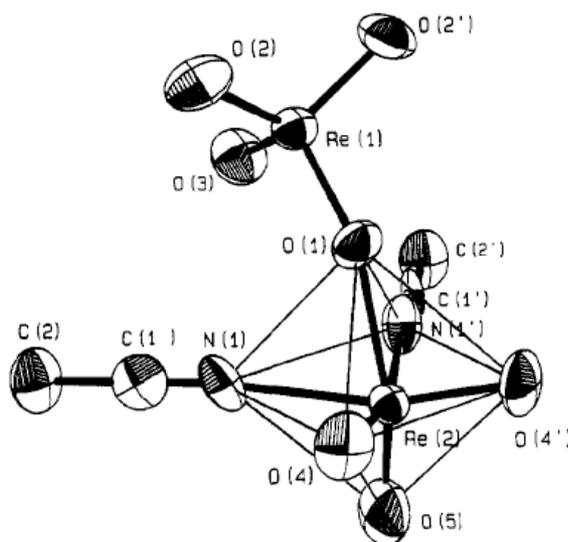
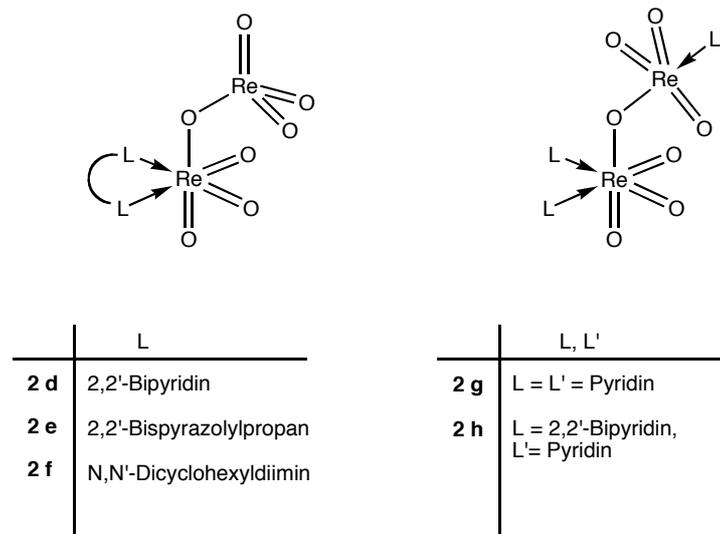


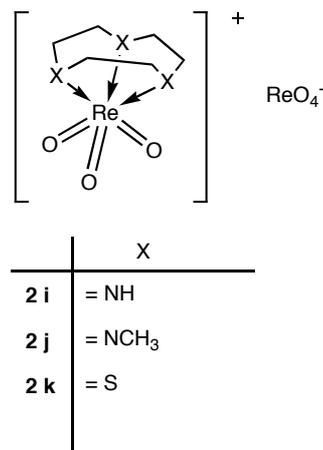
Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur des ACN-Addukts von **2**^[63]

Durch Zugabe von anderen zweizähligen Liganden zu Lösungen von **2** in THF oder ACN können weitere Addukte gebildet werden (Schema 15).

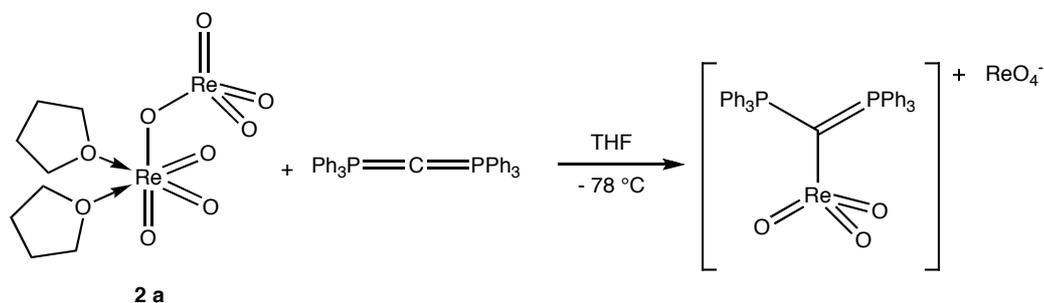
Schema 15: Addukte von **2** mit zweizähligen Liganden

2.2.2 Heterolytische Spaltung von Dirheniumheptaoxid

Allen oben gezeigten Addukten von **2** ist gemein, dass keine Spaltung der Re-O-Re-Brücke auftritt. Dies konnte durch Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan gezeigt werden^[31, 64]. Setzt man hingegen Lösungen von **2** in THF oder ACN mit dreizähligen Liganden (L_3) wie beispielsweise Triazacyclononan um, so erhält man eine Spaltung in ein vom Liganden koordiniertes ReO_3^+ -Fragment und Perrhenat als Gegenion (Schema 16)^[31]. Dies konnte ebenfalls durch Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan nachgewiesen werden, in denen sich Verbindungen des Typs $[\text{L}_3\text{ReO}_3][\text{ReO}_4]$ als 1:1-Elektrolyte herausstellten.

Schema 16: Produkte der heterolytischen Spaltung von **2**

Neben dreizähligen Liganden können auch sehr starke einzählige Donorliganden zu einer Spaltung der Re-O-Re-Brücke führen, wie von SUNDERMEYER mit Carbodiphosphan gezeigt werden konnte^[65] (Schema 17).



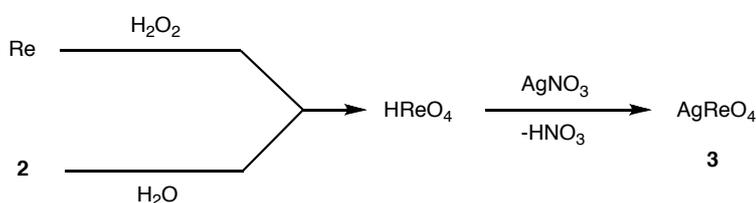
Schema 17: Darstellung eines Organylperrhenylperrhenatkomplexes nach SUNDERMEYER

Basierend auf diesen Erkenntnissen zu den strukturellen Eigenschaften von **2** in Lösung konnte erklärt werden, warum bei Organylierungsreaktion immer ein Perrhenat-Fragment gebildet wird. Dies trifft sowohl auf die Organylierung mittels Zinnreagenzien (vgl. KUCHLER-Methode), als auch auf die Umsetzung mit Zinkreagenzien zu. Für eine ökonomisch vernünftige Umsetzung von Re zu Organorheniumoxiden sind daher andere Vorstufen von Nöten. Idealerweise lassen sich diese aus **2** darstellen und überführen beide Re-Atome von **2** in gleichermaßen reaktionsfähige Re-Zentren.

2.3 Silberperrhenat AgReO₄

Silberperrhenat **3** ist ein schwerlösliches Salz der Perrheniumsäure. Es gehört mit zu den ersten untersuchten Verbindungen des Rheniums. Durch seine schlechte Löslichkeit in Wasser wurde eine Fällung von Perrhenat mittels Silbernitrat als Methode zum Nachweis von ReO_4^- diskutiert^[66]. Aufgrund des für analytische Zwecke immer noch zu großen Löslichkeitsproduktes wurde davon aber abgesehen und stattdessen zur Verwendung von Caesium- bzw. Rubidiumchlorid geraten. Die Darstellung von **3** stellt sich relativ einfach dar (vgl. Schema 18):

- Auflösen von Re-Metall in 30 %igem Wasserstoffperoxid und Fällung mittels AgNO₃-Lösung
- Auflösen von **2** in Wasser mit darauf folgender Fällung mit AgNO₃-Lösung
- Auflösen von Re-haltigen Sublimationsrückständen in H₂O₂/verd. HNO₃ gefolgt von anschließender Verkochung überschüssigen Wasserstoffperoxids und Fällung mit AgNO₃-Lösung



Schema 18: Darstellung von Silberperrhenat **3**

Die Ausbeuten dieser Methoden sind nahezu quantitativ, wenn nach der Filtration des Präzipitats die Mutterlauge eingedampft wird. Allerdings birgt diese Maßnahme die Gefahr, dass eventuelle Verunreinigungen der Edukte ins Produkt mitgeschleppt werden. Eine Vereinigung der Fraktionen empfiehlt sich daher nur nach sorgfältiger Untersuchung des erhaltenen Materials.

Generell auf das Eindampfen verzichtet werden sollte beim Aufarbeiten von Sublimationsrückständen aus Organorheniumoxidsynthesen. Die Gefahr hier Verschmutzungen durch Zinksalze oder Rückstände sonstiger Alkylierungsmittel ins Produkt zu verschleppen ist hier zu groß. Dennoch kann eine Ausbeute von mehr als 80 % an hochreinem **3** erzielt werden. Bei den im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten Synthesen von **1** erleidet man einen Verlust an Re in der Größenordnung von 10 - 15

%. Durch das oben beschriebene Re-Recycling kann dieser Verlust auf unter 3 % reduziert werden, was bei den derzeitigen Re-Preisen einen nicht zu vernachlässigender Kostenfaktor in der günstigen Herstellung von Methyltrioxorhenium darstellt.

2.4 Acylperrhenate

2.4.1 Frühe Untersuchungen

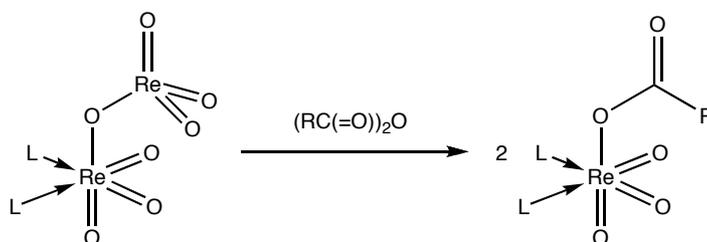
2 kann formal als Anhydrid der Perrheniumsäure HReO_4 aufgefasst werden. Allerdings geht bei Organylierungsreaktionen wie schon erwähnt die Hälfte dieses Anhydrids als Perrhenat verloren. Durch Bildung eines gemischten Anhydrids kann die Reaktivität dergestalt geändert werden, dass der Perrhenylteil alkyliert wird, während der andere Säurerest als Fluchtgruppe agiert und mit dem Organylierungsreagenz eine stabile Verbindung eingeht.

Von WILKINSON und EDWARDS wurden 1984 erstmals Trioxorhenium(VII)carboxylate des Typs $\text{RCOOReO}_3(\text{L})$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{L} = \text{THF}$ beschrieben^[67]. Da sich diese Verbindungen in Substanz aber als äußerst hydrolyseempfindlich sowie thermisch instabil (Zersetzung bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten) erwiesen, konnten keine Elementaranalysen erhalten werden, aufgrund von IR- sowie NMR-Spektroskopie wurde aber dem Rheniumatom der jeweiligen Verbindungen eine sechsfache Koordination zugeschrieben; die Carboxylgruppen wurden als η^2 -koordinierend beschrieben. Dies sollte den Autoren zufolge auf die gesamte Stoffklasse zutreffen.

Organylierungsversuche an diesen Verbindungen zeigten in unserer Arbeitsgruppe jedoch deutlich unterschiedliche Resultate. So konnte mit $\text{CF}_3\text{COOReO}_3$ (**3 j**) bzw. $\text{CH}_3\text{COOReO}_3$ (**3 a**) und Tetramethylzinn eine Ausbeute von 85 % respektive 50 % an Methyltrioxorhenium erhalten werden. Dieser Unterschied in der Reaktivität war zu deutlich, als dass weiterhin von der von WILKINSON et al. angegebenen Einheitlichkeit der Stoffklasse ausgegangen werden konnte. In der Folge der ersten Organylierungsexperimente wurde die Stoffklasse der Acylperrhenate einer genaueren Untersuchung unterzogen. Die sehr gute Kenntnis der Stoffklasse basiert in weiten Teilen auf den von F. E. KÜHN in der Arbeitsgruppe von W. A. HERRMANN gemachten Beobachtungen.

2.4.2 Synthese von Acylperrhenaten aus Re_2O_7

Durch Umsetzung von **2** mit Carbonsäureanhydriden in Donorsolventien wie ACN oder THF gelangt man in quantitativen Ausbeuten zu Perrhenylcarboxylaten (Schema 19). Die Reaktion verläuft glatt bei Raumtemperatur und ist in der Regel nach maximal 30 min vollständig. Längere Reaktionszeiten sind nicht empfehlenswert, da, insbesondere in THF, langsame Zersetzung der Zielsubstanz einsetzt. Interessanterweise wird von WILKINSON und EDWARDS jedoch eine Reaktionszeit von 12 h angegeben, was aufgrund der gemachten Beobachtungen eine gewisse Verwunderung hervorruft^[67]. Die Isolierung der Produkte gelingt, wenn das Lösungsmittel auf einem Eisbad *in vacuo* entfernt wird. Die Festsubstanz kann dann bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Wochen ohne Zersetzung gelagert werden^[31].



Schema 19: Allgemeine Darstellung von Acylperrhenaten aus **2**

2.4.3 Struktur und Eigenschaften von Acylperrhenaten

Durch Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten von Kühn röntgenfähige Kristalle von $\text{CF}_3\text{COOReO}_3$ (**3 j**) sowie $\text{CH}_3\text{COOReO}_3$ (**3 a**) erhalten werden. Die ORTEP-Darstellungen der jeweiligen Kristallstrukturen sind unten gezeigt.

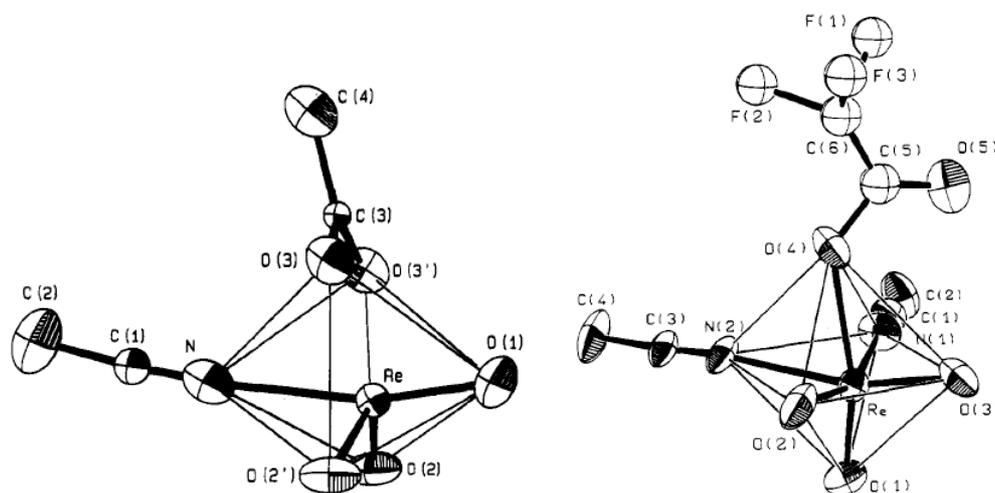


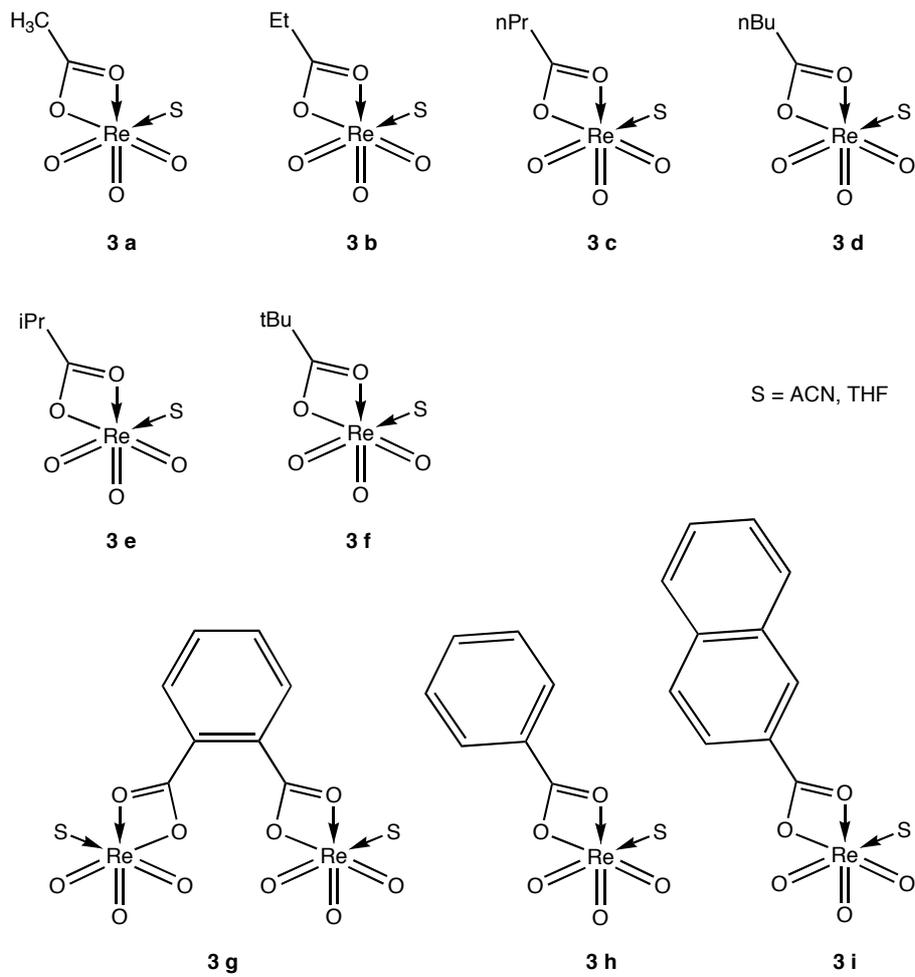
Abbildung 7: ORTEP-Darstellung der Kristallstrukturen von **3 a** (links) und **3 j** (rechts) ^[31, 63]

Durch die röntgenographische Untersuchung der Perrhenylcarboxylate konnte gezeigt werden, dass eine Einheitlichkeit der Stoffklasse nicht vorliegt, sondern zwei verschiedene Koordinationsmoden vorliegen, je nachdem welcher Rest am Carboxylatliganden vorhanden ist. Handelt es sich um einen nicht halogenierten Rest, so tritt eine η^2 -Koordination des Carboxylatliganden auf. Zur Aufrechterhaltung der oktaedrischen Koordination des Re-Zentrums verbleibt ein Solvensmolekül in der Ligandensphäre. Ist hingegen der Rest am Carboxylatliganden perhalogeniert, so tritt eine einzählige Koordination auf, weshalb auch zur Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationssphäre zwei Solvensliganden vorhanden sind. Darüber hinaus sind in **3 j** die Bindungslängen vom Re-Atom zu den Liganden durchweg kürzer als in **3 a** ^[31]. Dies lässt sich auf den stärker elektronenziehenden Effekt des perhalogenierten Liganden zurückführen.

Vergleicht man die Strukturen von **3 a** und **3 j** mit den Strukturen der Solvensaddukte von **2**, so fällt auf, dass zwischen **3 j** und **2** eine viel größere Ähnlichkeit als zwischen **3 a** und **3 j** gegeben ist.

Der Koordinationsmodus der Liganden in Lösung kann über IR-Spektroskopie bestimmt werden. So zeigen η^1 -koordinierte Carboxylate eine Resonanz bei etwa 1750 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), wohingegen η^2 -koordinierte Liganden durch zwei Schwingungen bei ca. 1450 cm^{-1} charakterisiert werden können. Wie von KÜHN gezeigt werden konnte, behalten die Acylperrhenate die im Festkörper bestimmten Koordinationsgeometrien auch in Lösung bei ^[31].

Die im Laufe dieser Arbeit synthetisierten Acylperrhenate (vgl. Schema 20) gehören alle zur letzteren Art.



Schema 20: Synthetisierte Acylperrhenate

Die oben gezeigte Anordnung der Liganden konnte auch im Falle der neu dargestellten Acylperrhenate durch IR-Spektroskopie bestätigt werden (Tabelle 1).

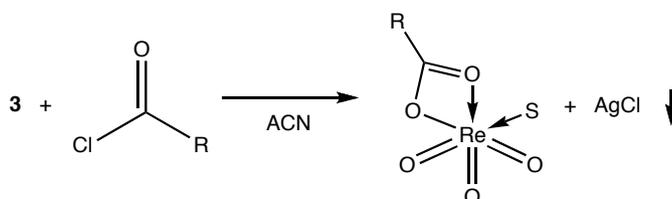
Tabelle 1: Frequenzen der C=O-Banden im IR-Spektrum

Verbindung	$\nu_{\text{asymm.}}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{symm.}}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
3 a	1493	1448
3 b	1490	1440
3 c	1487	1435
3 d	1487	1435
3 e	1495	1452
3 f	1499	1456
3 g	1501	1456
3 h	1509	1487
3 i	1512	1489

Auffallend ist die starke Verschiebung zu höherer Frequenz bei den aromatisch substituierten Verbindungen. Die asymmetrische bzw. die symmetrische Streck-schwingung unterscheiden sich in den Resonanzen um ca. 50 cm^{-1} . Dies steht im Einklang mit den bisherigen Kenntnissen.

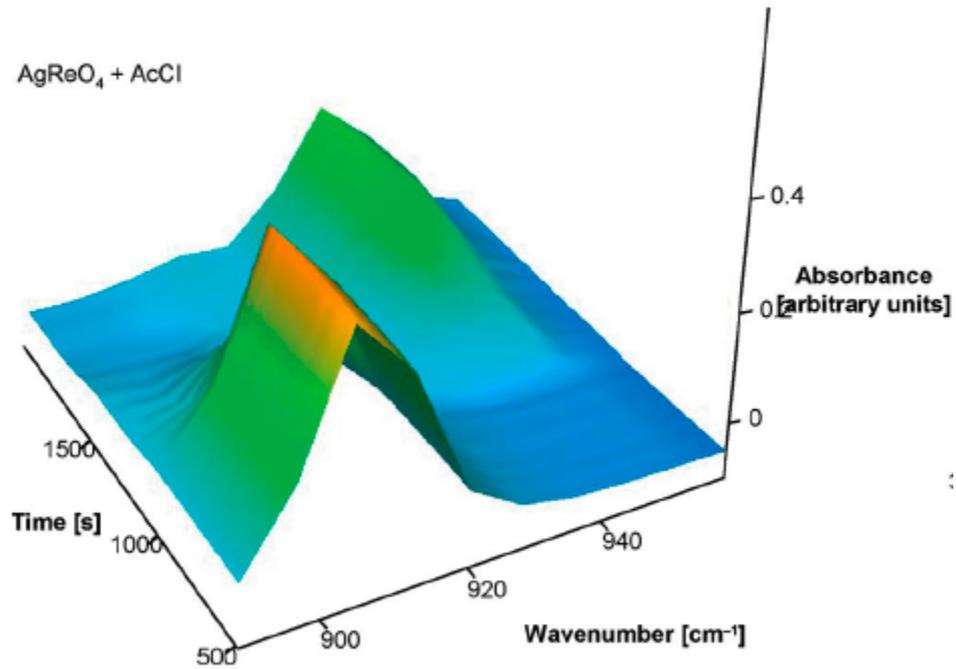
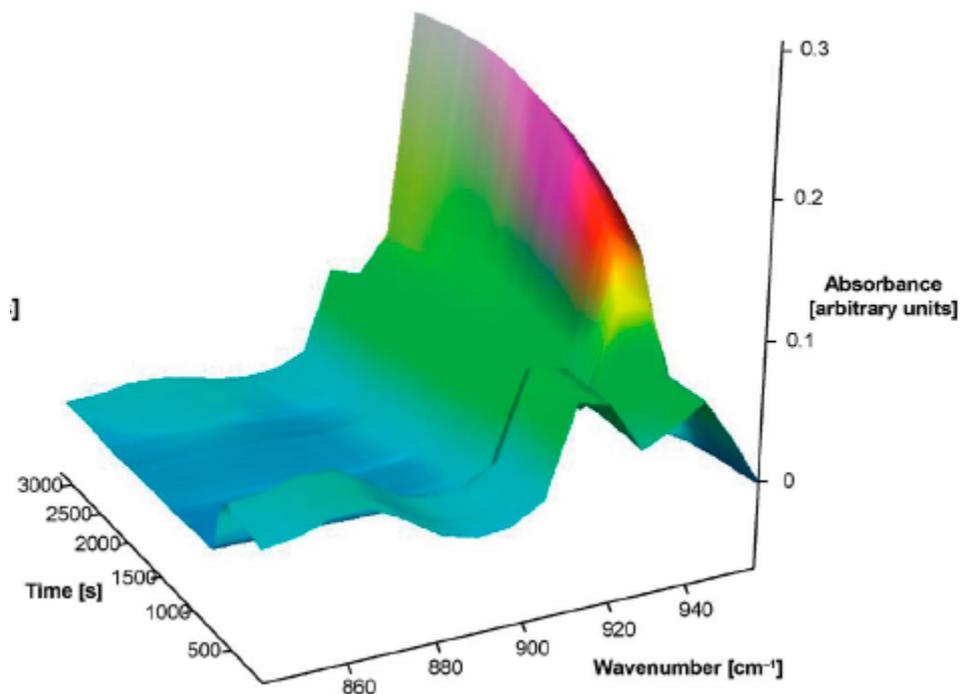
2.4.4 Synthese von Acylperrhenaten aus AgReO_4

Die Synthese von Acylperrhenaten kann nicht nur wie bisher bekannt aus **2** erfolgen, sondern auch durch die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit **3**. Die Triebkraft der Reaktion ist in diesem Falle die Bildung von unlöslichem Silberchlorid (Schema 21).

Schema 21: Synthese von Acylperrhenaten aus **3**

Vorteilhaft an dieser Darstellungsmethode sind die kurze Reaktionszeit, die sehr guten Ausbeuten sowie die Einfachheit der Handhabung der Edukte. Im Gegensatz

zu **2** kann **3** in normaler Umgebungsatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Hier stellt **2** deutlich höhere Ansprüche an die Arbeitstechnik, es empfiehlt sich die Handhabung in einer Glove-Box. Die Reaktionszeiten bis zur vollständigen Umsetzung bewegen sich in der Größenordnung von maximal 5 bis 10 min, je nach Ansatzgröße. Die Vollständigkeit der Umsetzung kann sehr einfach durch Auswaage des abfiltrierten Silberchlorids überprüft werden. In allen Fällen wurden bei den oben gezeigten (Schema 20) Acylperrhenaten Ausbeuten von 99 % oder mehr erreicht. Nachteilig an diesem Verfahren ist lediglich die zwingend notwendige Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel. In THF ist die Löslichkeit von **3** zu gering, um in vertretbarer Zeit zum entsprechenden Produkt zu gelangen. Von Vorteil ist aber wiederum die hohe Reinheit der entstehenden Acylperrhenat-Lösungen. In allen Fällen wurden fast farblose bis leicht gelb gefärbte Lösungen erhalten. Im praktischen Umgang mit Acylperrhenat-Lösungen hat sich dies als ein sicheres Zeichen für sauberes Arbeiten und eine gute Qualität der Edukte herausgestellt. Verwendet man hingegen **2**, das durch gewisse Alterungsprozesse bzw. Einfluss durch andere Störfaktoren grün bis blaugrün geworden ist, so muss damit gerechnet werden, dass die entstehenden Acylperrhenat-Lösungen ebenfalls dunkelgrün gefärbt sind. Bisweilen kann dieser Effekt durch Filtration der frisch hergestellten Lösung gemindert werden, dennoch ist diese Vorgehensweise als nachteilig zu betrachten, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich in der Lösung noch deutliche Mengen nicht umgesetzten Carbonsäureanhydrids befinden. Des Weiteren traten, insbesondere bei größeren Mengen an **2**, schon beim Lösen dieses Edukts im entsprechenden Solvens Nebenreaktionen auf, die durch eine Dunkelfärbung der Lösung offenbar wurden und vermutlich auf die nicht unbeträchtliche Wärmetönung der Solvatisierung von **2** zurückzuführen sind. Die Synthese von Acylperrhenaten aus **3** wurde mit einer IR-Tauchsonde (ATR-Spektroskopie) untersucht (Abbildung 8) und mit der Synthese aus **2** verglichen (Abbildung 9).

Abbildung 8: IR-Verlaufsaufnahme der Synthese von **3 a** aus **3**Abbildung 9: IR-Verlaufsaufnahme der Synthese von **3 a** aus **2**

Die IR-Verlaufsaufnahmen zeigen, dass bei beiden Syntheserouten das gleiche Produkt erhalten wird. Darüber hinaus zeigen die Aufnahmen, dass in der Variante aus **3** das Produkt rascher gebildet wird, wohingegen das Abflachen des Intensitäts-

anstiegs beim Produktsignal deutlich macht, dass die Reaktion aus **2** bis zum Erreichen des vollständigen Umsatzes deutlich länger benötigt. Auch dies kann als Vorteil der Synthese aus **3** angesehen werden, da dadurch die Folgereaktion schneller eingeleitet werden kann und v. a. die Vollständigkeit der Reaktion in jedem Fall gewährleistet ist, insbesondere wenn, wie oben bereits erwähnt, dies durch Auswaage des Nebenprodukts Silberchlorid verifiziert wird.

2.4.5 Exkurs: ATR-Spektroskopie

Unter ATR-Spektroskopie (von engl. *attenuated total reflection*) versteht man IR-spektroskopische Messungen, die durch die Ausnutzung von sog. evaneszenten (etwa: *dahinschwindenden*) Wellen an einer reflektierenden Grenzfläche ausgeführt wird. Grundlage der Messmethode ist die Reflexion eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren (Reflexionselement) und einem optisch dünneren (Probe) Medium. Abbildung 10 zeigt den Fall der Totalreflexion:

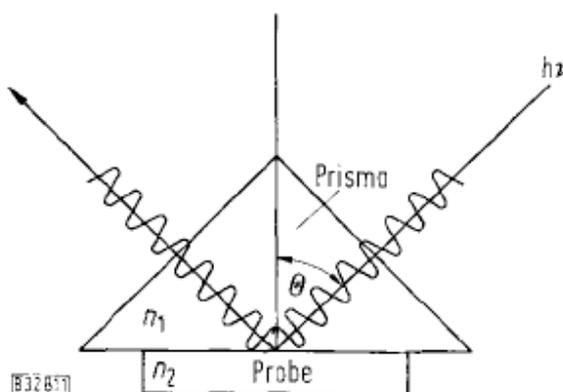


Abbildung 10: Strahlengang bei innerer Reflexion; $n_1 > n_2$ ^[68]

Dieser tritt ein, wenn ein Lichtstrahl in ein Medium eintritt, dessen Brechungsindex n_1 größer ist als der Brechungsindex der Umgebung n_2 und der innere Einfallswinkel Θ größer ist als der kritische Winkel der Totalreflexion Θ_c , der definiert ist als:

$$\sin \Theta = \frac{n_2}{n_1}$$

Im Reflexionselement, dem optisch dichteren Medium überlagern sich nun ankommende und reflektierte Wellen. Dies führt zur Ausbildung von stehenden Wellen, wie aus Abbildung 11 ersichtlich ist, da den Maxwell'schen Gesetzen zufolge die

reflektierte elektromagnetische Strahlung nicht schlagartig ihre Ausbreitungsrichtung ändern kann.

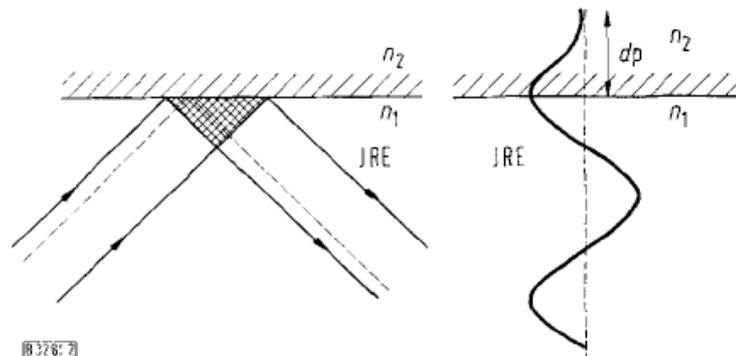


Abbildung 11: Entstehung von stehenden Wellen bei Totalreflexion^[68]

Die stehenden Wellen klingen im optisch dünneren Medium exponentiell ab^[69]. Die Eindringtiefe der stehenden Welle in das optisch dünnere Medium kann ungefähr mit 1/10 der Wellenlänge des verwendeten Lichts angegeben werden. Folgender Ausdruck gibt die genaue Berechnungsformel wieder:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\left(\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right)}}$$

mit: dp: Eindringtiefe

λ : Wellenlänge

Θ : Reflexionswinkel

n_x : Brechungsindizes

Wird nun die Energie der stehenden Welle vollständig wieder in das Reflexionselement zurückgebracht, so tritt der Fall der Totalreflexion ein. Wenn nicht, so kommt es zum Phänomen der *attenuated total reflection*, der abgeschwächten Totalreflexion. Dies kann man sich für analytische Zwecke zunutze machen, wenn man nun die Intensität des zurückgestrahlten Lichts gegen die Wellenlänge aufträgt. Man erhält also ein optisches Spektrum, da ja die Absorption der stehenden Welle abhängig vom optischen Verhalten der Probensubstanz als optisch dünnerem Medium ist^[68].

In der technischen Ausführung handelt es sich beim Reflexionselement meist um einen hochpolierten Diamanten oder ein Siliciumbauelement, welches über faseropti-

sche Lichtleiter mit dem eigtl. Spektrometer verbunden ist. Dies ermöglicht es, Reaktionen direkt im Reaktionsgefäß und auch unter Schutzgas IR-spektroskopisch zu verfolgen. Als Beispiel eines solchen Systems ist in Abbildung 12 ein Gerät der Firma Mettler-Toledo vom Typ reactIR™ iC10 zu sehen. Durch Nutzung der Fourier-Transformationstechnik ist es möglich, Spektren in schneller zeitlicher Folge aufzunehmen. Diese können dann mit Hilfe computergestützter Auswertungsmethoden in Verlaufsdiagramme wie u. a. in Abbildung 8 zu sehen, überführt werden.



Abbildung 12: ATR-Infrarotspektrometer MT reactIR™ iC10
(Quelle: Website der Fa. Mettler-Toledo Intl. Inc.)

Als Vorteile dieser Messmethode sind zu nennen:

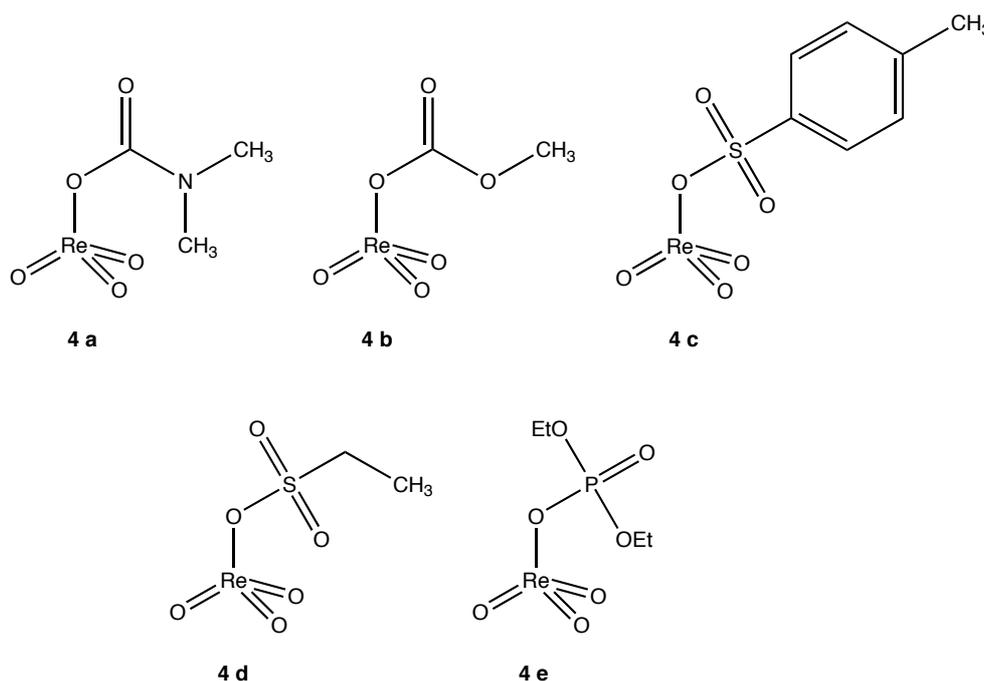
- Eine aufwendige Probenvorbereitung kann entfallen. Dies ist insbesondere bei stark luftempfindlichen Proben wie den hier vorgestellten Acylperrhenaten von Vorteil, die ansonsten in Lösung erst in einer Glove-Box in eine Küvette gefüllt werden müssten.
- Durch die hohe Messrate mögliche Verfolgung von Reaktionsverläufen
- Durch die geringe Eindringtiefe können auch stark absorbierende Proben vermessen werden. Dies ist zur Verfolgung von Reaktionen von großer Be-

deutung, da für die Messung die gewohnten Konzentrationen nicht verändert werden müssen.

- Probeninhomogenitäten, beispielsweise durch Präzipitation von Nebenprodukten stören kaum, da sie durch die geringe Eindringtiefe nicht erfasst werden.
- Die Messungen können in einem großen Temperaturbereich und unter Druck durchgeführt werden. (-40 – 120 °C, sowie 34 bar für das oben gezeigte Gerät)

2.4.6 Andere Perrhenylester aus AgReO_4

Neben den oben gezeigten (Schema 20) Verbindungen wurden noch weitere Perrhenylester durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit **3** erhalten. Es sind dies die in Schema 22 gezeigten Verbindungen.



Schema 22: Weitere Perrhenylester

Leider waren die Ausbeuten in den Synthesen der oben gezeigten Verbindungen relativ schlecht. Diese wurden über die Auswaage an Silberchlorid bestimmt. In Tabelle 2 sind die Ausbeuten für die jeweiligen Verbindungen eingetragen.

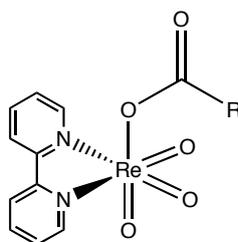
Tabelle 2: Ausbeuten der in Schema 22 gezeigten Verbindungen

Verbindung	Ausbeute [%]
4 a	45 (80 nach 14 h)
4 b	5
4 c	28
4 d	10
4 e	55

Durch diese niedrigen Ausbeuten wurde auch die Charakterisierung der Verbindungen deutlich erschwert. Eine einfache Isolierung der Produkte durch Entfernen des Lösungsmittels war nicht möglich, da eine Trennung vom nicht umgesetzten **3** nicht möglich ist, außerdem zeigen sich nach Entfernen des Lösungsmittels innerhalb kürzester Zeit deutliche Anzeichen von Zersetzung. Die einzige Möglichkeit einer Charakterisierung bestünde daher in der Fällung als bipy-Addukt. Diese Möglichkeit ist aber, mit Ausnahme der Verbindung **4 c** versperrt durch Gründe, die im folgenden Abschnitt genauer erläutert werden.

2.4.7 Derivatisierung von Acylperrhenaten als bipy-Addukte

Wie seit längerem bekannt ist, können Acylperrhenate wie viele andere Verbindungen auch durch Zugabe von 2,2'-Bipyridin unter Adduktbildung gefällt werden^[31]. Auch ausgewählte Vertreter der neu gewonnenen Verbindungen (Schema 20) wurden dieser Prozedur unterworfen und durch IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Dadurch konnte durch Derivatisierung der Nachweis erbracht werden, dass es sich um die gesuchten Substanzen handelt (vgl. Schema 23).



Schema 23: Allgemeine Struktur der bipy-Addukte von Acylperrhenaten

Im Falle der „klassischen“ Acylperrhenate **3 a – 3 j** gelingt die Derivatisierung völlig problemlos. Bei den in Abschnitt 2.4.6 vorgestellten Verbindungen ist die Derivatisierung mit Lewis-Basen wie Pyridin oder 2,2'-Bipyridin nicht gangbar. Der Grund dafür ist in der Tatsache zu suchen, dass die Ausbeuten der Perrhenylester-Bildung nicht quantitativ, ja in den meisten Fällen sogar sehr gering sind. Darüber hinaus ist die Bildung der Verbindungen **4 a – e** relativ langsam, dadurch kann auch kein genauer Endpunkt der Reaktion bestimmt werden. Im Falle von **4 a** führt dies dazu, dass ein Großteil des recht instabilen Produkts wieder durch Zersetzung verloren geht, während aber immer noch neues Produkt nachgebildet wird. Dies kann daran festgemacht werden, dass auch in den filtrierten, durch Produktzersetzung tiefbraun gefärbten Lösungen immer noch Silberchlorid ausfällt. Daher kann hier eine Derivatisierung durch Zugabe von 2,2'-Bipyridin nicht erreicht werden. In Falle der Verbindungen **4 b, d, und e** kann die Derivatisierung ebenfalls nicht erfolgen, da sich auch diese als recht instabil erwiesen haben, und zudem die Ausbeuten sehr gering sind. Lediglich im Falle des Tosylperrhenats **4 c** ist es gelungen, ein 2,2'-Bipyridin-Addukt zu erhalten.

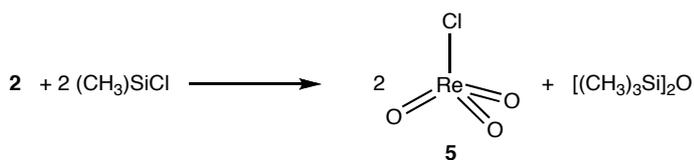
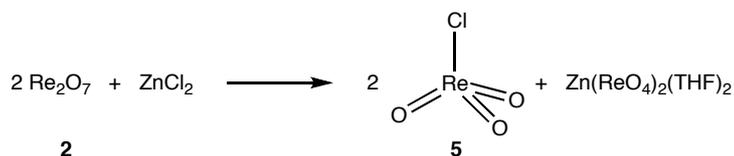
2.4.8 Andere Rheniumvorstufen

Neben den oben vorgestellten Acylperrhenaten boten sich für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auch andere Rheniumvorstufen an. Dies sind vor allem Chlorotrioxorhenium **5** sowie Trimethylsilylperrhenat **6**.

5 ist seit nunmehr fast 80 Jahren eine wohlbekannte Verbindung des siebenwertigen Rheniums. Die erste beschriebene Synthese nach BRUCKL und ZIEGLER lieferte jedoch eine Reihe anderer Oxychloride des Rheniums als Nebenprodukte und bedarf deshalb der Produktfraktionierung^[70]. Im Laufe der Jahrzehnte wurden zahlreiche Verbesserungen beschrieben, so z. B. von WOLF, CLIFFORD und JOHNSON^[71] oder auch DEHNICKE und LIESE^[72]. Das grundlegende Problem der hohen Reaktivität und Aggressivität der Verbindung in Substanz konnte jedoch auch durch die neueren Synthesewege nicht gelöst werden, da immer noch eine Isolierung der Substanz vor der weiteren Verarbeitung nötig war.

Deshalb wurde zu Beginn der 90er Jahre in unserer Arbeitsgruppe nach Möglichkeiten gesucht, **5** in Lösung zu generieren. Dies gelang auf zwei verschiedenen Wegen^[31, 73].

1. Umsetzung von **2** mit Chlortrimethylsilan. Dabei bildet sich innerhalb kürzester Zeit **5** unter gleichzeitiger Bildung von Hexamethyldisiloxan. Eine Bildung von anderen Oxychloriden des Rheniums konnte nicht beobachtet werden, allerdings empfiehlt sich die Verwendung von ACN als Lösungsmittel, da THF mit Chlortrimethylsilan unter Ringöffnung reagieren kann.
2. Umsetzung von **2** mit Zinkchlorid (Schema 25). In diesem Falle wird aus einer Lösung von **2** in THF durch Zugabe von ZnCl_2 solvatisiertes Zinkperrhenat $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2\text{THF}_2$ ausgefällt und gleichzeitig **5** gebildet. Nachteilig an dieser Route ist der Verlust von 50 % des eingesetzten Rheniums in Form des Perrhenats. Andererseits ermöglicht diese Reaktion die Darstellung reiner Lösungen von **5**, wohingegen bei der erstgenannten Methode Hexamethyldisiloxan in der Lösung verbleibt, was bei anspruchsvollen Reaktionen evtl. stören kann.

Schema 24: Darstellung von **5** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ Schema 25: Darstellung von **5** mit ZnCl_2

In der Regel wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem erstgenannten Verfahren gearbeitet, es sei denn es wird Anderes angegeben.

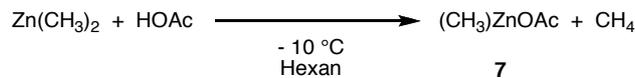
Für die Darstellung von **6** sind ebenfalls zwei verschiedene Verfahren gangbar^[74]. Im ersteren wird **2** mit Hexamethyldisiloxan umgesetzt. Dabei entsteht außer **6** kein Nebenprodukt. In der anderen Route wird **3** mit Chlortrimethylsilan umgesetzt. Dabei entsteht **6** unter Präzipitation von Silberchlorid.

3 Alkylierungsmittel für die MTO-Synthese

3.1 Methylzinkacetat

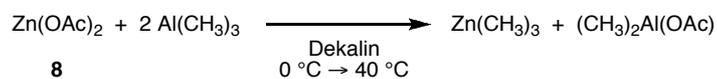
3.1.1 Synthese von Methylzinkacetat

Methylzinkacetat **7** fand zum ersten Mal 1965 Eingang in die Literatur. Von COATES und RIDLEY wurde eine Synthese ausgehend vom lange bekannten Dimethylzink gefunden^[75]. Dazu wird Dimethylzink bei – 80 °C in Hexan mit Essigsäure umgesetzt.



Schema 26: Synthese von MeZnOAc nach COATES und RIDLEY

Nachteilig an dieser Synthese sind einerseits die Wahl der Reaktionsbedingungen (-80 °C) und andererseits der Verlust von einer Methylgruppe in Form von Methan. Deshalb wurde nach einer anderen Methode der Darstellung von **7** gesucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass Dimethylzink durch Umsetzung von entwässertem Zinkacetat **8** mit Trimethylaluminium synthetisiert werden kann^[76].



In der Originalvorschrift wird das entwässerte **8** in Dekalin suspendiert und diese Suspension mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Sodann wird pures Trimethylaluminium zugetropft. Nach Abschluss des Zutropfens wird auf 40 °C erhitzt und das entstandene Dimethylzink abdestilliert. Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde untersucht, ob auf diesem Wege durch entsprechende Veränderung der Stöchiometrie **7** erhalten werden kann.

Zunächst wurde untersucht, ob **8** auch auf anderem Wege als durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid entwässert werden kann. Dies hat den Hintergrund, dass diese Trocknungsmethode zum einen kostenintensiv ist und zum anderen relativ arbeitsintensiv. Darüber hinaus ist bei einer Durchführung im größeren Maßstab zu berücksichtigen, dass die Beschaffung größerer Mengen Essigsäureanhydrid sich durchaus schwierig erweisen kann, da Ac₂O der Überwachung im Sinne der Kategorie II des GÜG unterliegt. Deshalb wurde untersucht, ob Zinkacetat-Dihydrat auch auf thermi-

schem Wege vollständig entwässert werden kann. Vorversuche zeigten, dass bei ca. 80 °C und einer Trocknungsdauer von etwa 3 h ein Gewichtsverlust von 16 % eintritt. Dies entspricht dem prozentualen Gehalt an Wasser. Erhitzt man höher (~ 220 °C) treten größere Gewichtsverluste ein. Aus diesem Grund wurden TG-MS-Messungen an Zinkacetat-Dihydrat durchgeführt^[77]. Diese Messungen zeigen, dass bei Temperaturen zwischen 55 °C und 110 °C das Kristallwasser zur Gänze ausgeschieden wird. Bei $T > 200$ °C beginnt die Zersetzung zu Zinkoxid. Die gleichen Ergebnisse erhält man auch, wenn man eine volumetrische Karl-Fischer-Titration in Kombination mit einem Entwässerungs-ofen durchführt. Dabei wird das Zinkacetat-Dihydrat in einem speziellen Probenofen erhitzt und das dampfförmig austretende Wasser mit trockenem Stickstoff kontinuierlich in die Messzelle gespült. Der Gewichtsverlust der Probe beträgt wiederum 16 %. Die korrespondierende Wassermenge wird durch die Titration wieder gefunden.

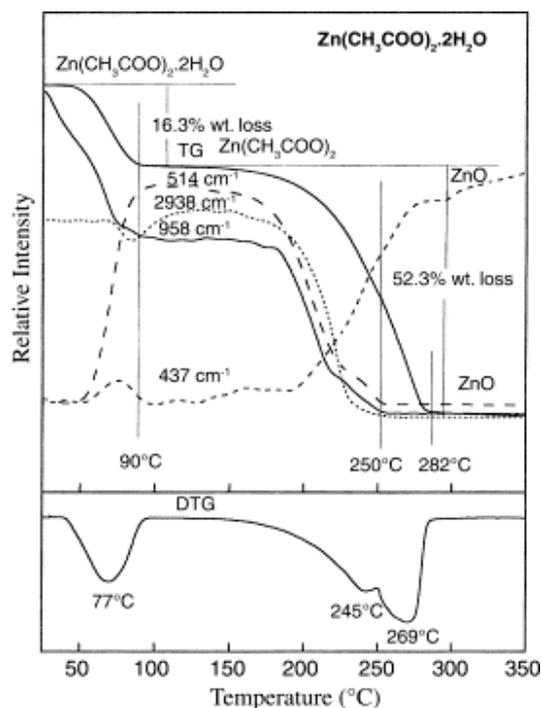


Abbildung 13: TG-Raman-Thermogramme von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Sauerstoffatmosphäre ^[78]

Die Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen von VITHAL GHULE ^[78]. Allerdings zeigt sich, dass bei diesen Messungen die Zersetzung zu ZnO bei deutlich niedrigeren Temperaturen beginnt. Dies liegt aber mit großer Wahrscheinlichkeit daran, dass die genannten Messungen im Gegensatz zu den Experimenten in dieser Arbeit in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurden, statt in Luft. Zusammenfassend zeigen sowohl die selbst gewonnenen Ergebnisse, als auch die der Lite-

ratur entnommenen, dass Zinkacetat-Dihydrat ohne weiteres thermisch entwässert werden kann. Grundbedingung dafür ist natürlich eine möglichst feinteilige Zerkleinerung des Ausgangsmaterials.

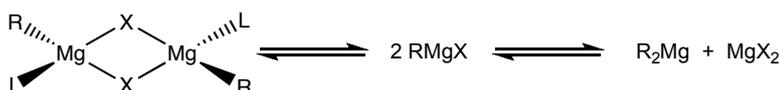
Ist die Trocknung abgeschlossen, so erfolgt die Umsetzung mit Trimethylaluminium. Hierzu wurden verschiedene Zusammensetzungen und Reaktionsfahrweisen der Reaktionsmischung untersucht. Ausgangspunkt dafür war die genau stöchiometrische Zusammensetzung:



Schema 27: Synthese von **7** aus **8**

3.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der Umsetzung

Aus den Voruntersuchungen mit „klassisch“ erzeugtem **7** war bekannt, dass, insbesondere in Lösung **7** eine deutliche Temperaturlabilität zeigt. Darüber hinaus wurde bereits von COATES und RIDLEY erkannt, dass sich **7** in Substanz beim Erhitzen auf etwa 70 °C zersetzt^[75]. Es liegt nahe, dass die Zersetzung in Lösung auf einem Phänomen ähnlich dem bekannten Schlenkgleichgewicht bei Organomagnesiumhalogeniden (Schema 28) beruht.



Schema 28: Schlenkgleichgewicht bei Grignardverbindungen

Auf die Zielverbindung **7** übertragen heißt das, dass eine GGW-Einstellung zwischen **8** und Dimethylzink erfolgt. Ziel der Temperaturuntersuchungen musste also sein, die Temperatur zu finden, bei der das GGW möglichst weit auf der Seite des MZA liegt.

Dazu wurde die Synthese von **7** nach Schema 27 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und NMR-spektroskopisch überwacht. Als Ergebnis zeigte sich, dass bei – 10 °C die maximale Gleichgewichtseinstellung erreicht wird. Steigt die Reaktionstemperatur über 0 °C, so wird sinkt die MZA-Ausbeute drastisch, wohingegen mehr **8** wieder isoliert werden kann. Dies erscheint schlüssig, da ja Dimethylzink, das bei der Disproportionierung von **7** entsteht, mit einem Siedepunkt von 41 °C ausrei-

chend flüchtig ist, um bei der Entfernung des Lösungsmittels Toluol vollständig entfernt zu werden. Dies wird auch durch den Befund bestätigt, dass bei Hydrolyse des anfallenden Kühlfalleninhalts eine heftige Gasentwicklung mit anschließender Präzipitation von Zinkhydroxid zu beobachten ist. Wird die Reaktion bei Temperaturen unter -10 °C durchgeführt, so sinkt die Ausbeute an **7**, es verbleibt mehr nicht umgesetztes **8**. Bei -20 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit bereits soweit abgesunken, dass keine merkliche Umsetzung mehr stattfindet. Es zeigte sich also, dass die ideale Reaktionstemperatur bei -10 °C liegt. Hier wird eine glatte Umsetzung erreicht, was auch mittels in-situ-IR-Spektroskopie gezeigt werden konnte (Abbildung 14).

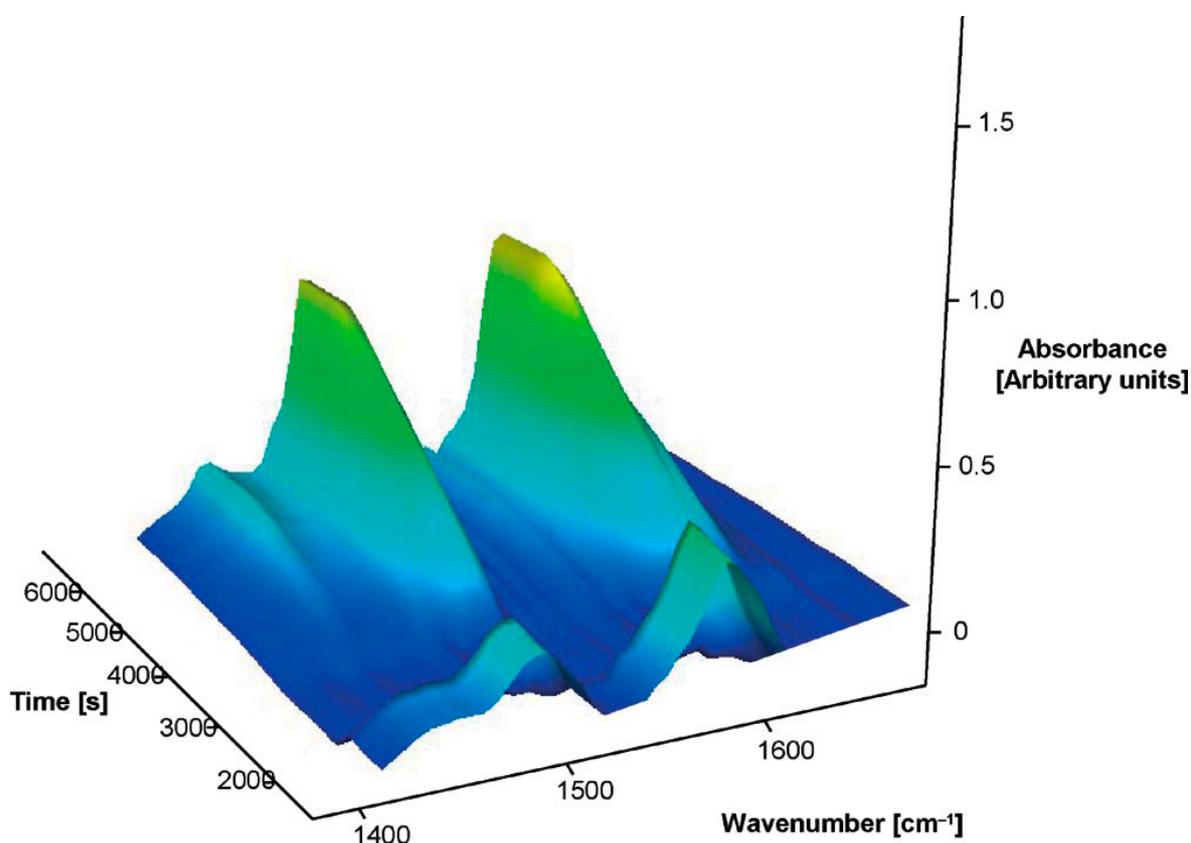


Abbildung 14: Verlaufsdiagramm der IR-Untersuchung zur MZA-Synthese

Das Verlaufsdiagramm zeigt zu Beginn, wenn nur **8** vorliegt zwei starke CO-Schwingungen bei 1458 cm^{-1} und 1543 cm^{-1} . Dies sind Schwingungen der Carboxylgruppe von **8**. Gibt man sodann Trimethylaluminium zu, so nimmt die Intensität dieser Banden ab. An ihrer Statt erscheinen nach etwa einer Stunde (3600 s) zwei Banden bei 1477 cm^{-1} sowie bei 1589 cm^{-1} . Auch hierbei handelt es sich um CO-Schwingungen der Carboxylatfunktion. Allerdings findet unter dem Einfluss des Ligandenaustauschs Acetat gegen Methyl diese deutliche Verschiebung in den Reso-

nanzfrequenzen statt. Die neu entstandenen Resonanzen sind im Einklang mit den Daten, die für eine Probe von **7** aus Dimethylzink und Essigsäure gefunden wurden. Dass die Reaktion direkt und ohne Intermediate verläuft, kann auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen untermauert werden. Zu keinem Zeitpunkt konnten Signale beobachtet werden, die auf lösliche Zinkate oder Aluminate hindeuten (Abbildung 15).

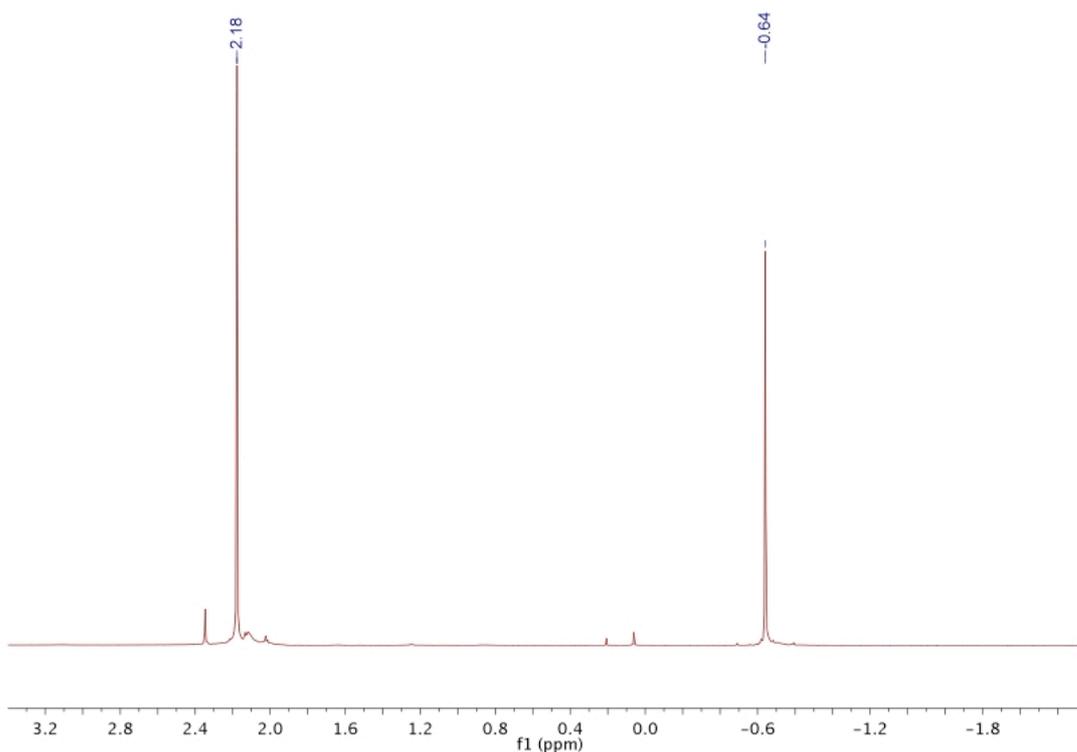


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektrum einer Probe aus der MZA-Synthese

Das Spektrum zeigt ein Signal bei -0.64 ppm, dies ist die Resonanz der Methylgruppe am Zink, wohingegen das Signal bei 2.18 ppm von der Methylgruppe des Acetatliganden stammt. Das Signal bei 0.064 ppm ist kein Nebenprodukt der Synthese, sondern es handelt sich um Schliiffett.

3.1.1.2 Stöchiometrie der MZA-Synthese

Die Synthese von **7** nach der oben vorgestellten Methode verläuft mit einer Ausbeute von etwa 75 %. Versuche, die Ausbeute zu steigern, indem mehr **8** vorgelegt wird, um das GGW auf die Produktseite zu verschieben brachten nicht den gewünschten Erfolg. Dies ist insofern verständlich, als dass **8** ob seiner geringen Löslichkeit in organischen Solventien in einer Oberflächenreaktion umgesetzt wird. Deshalb kann auch durch Zugabe von überstöchiometrischen Mengen keine GGW-Ver-

schiebung erzielt werden. Eine überstöchiometrische Zugabe von TMA verbietet sich, denn dieser Umstand würde unweigerlich dazu führen, dass verstärkt Dimethylzink gebildet wird. Dies konnte auch experimentell gezeigt werden.

3.1.2 Eigenschaften von Methylzinkacetat

7 in Substanz ist ein weißer feinpulvriger Feststoff. Entgegen der Erwartungen ist die Verbindung ohne weiteres für kurze Zeit an Luft handhabbar. Erst nach einer halben Stunde zeigen sich erste Zersetzungerscheinungen durch Hydrolyse. Eine längere Lagerung an Luft ist daher nicht empfehlenswert. Um die Stabilität an Luft zu untersuchen wurde in einer Versuchsreihe untersucht, wie im zeitlichen Verlauf die Zersetzung von **7** voranschreitet. Dazu wurde frisch dargestelltes **7** der Luft ausgesetzt und in gewissen Zeitabständen durch vollständige Hydrolyse einer Probe der Gehalt an aktiven (hydrolysierbaren) Methylgruppen bestimmt. Hierfür wurde mit einem Kolbenprober das freiwerdende Methan aufgefangen und dessen Volumen bestimmt. Mittels entsprechender Berechnungsmethoden^[79] wurde daraus die Stoffmenge des aufgefangenen Methans berechnet und so auf den Anteil an aktiven Methylgruppen geschlossen. Dabei ergibt sich folgendes Bild, wenn als Anfangswert 100 % angenommen wird (Diagramm 1):

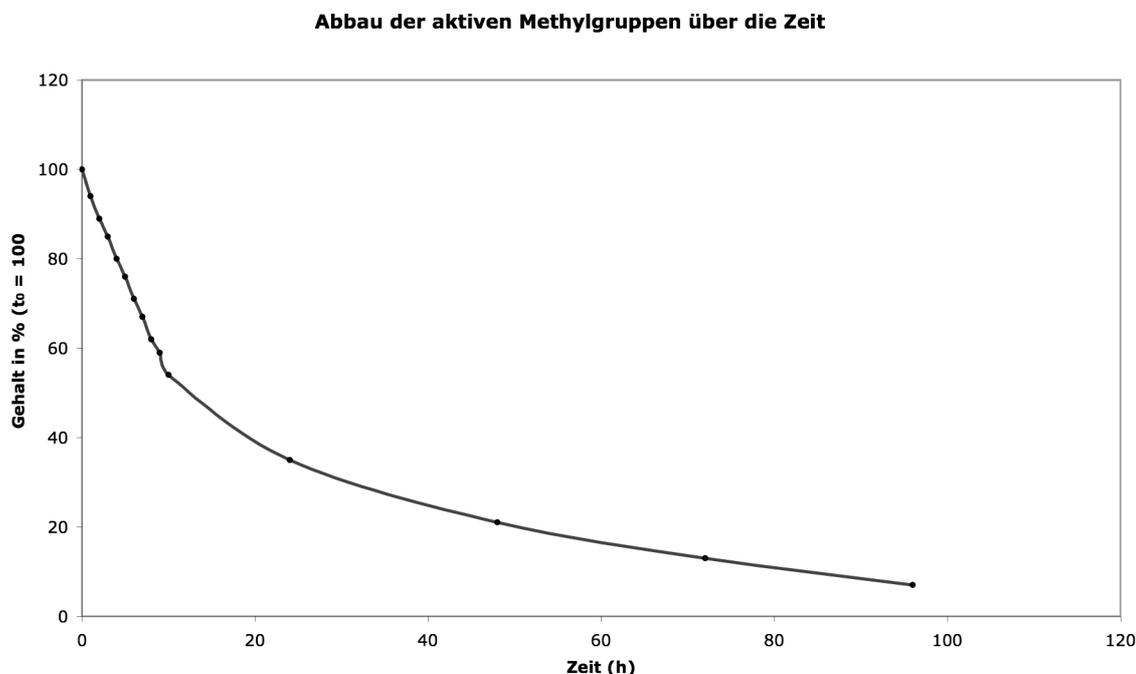
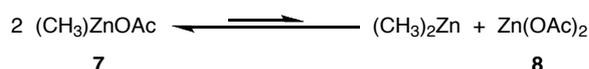


Diagramm 1: Abbau der aktiven Methylgruppen über die Zeit

Es zeigt sich mehr als deutlich, dass **7** nicht über einen längeren Zeitraum an der Luft gelagert und gehandhabt werden kann. Allerdings ist die Luftempfindlichkeit nicht derart hoch, dass ein Arbeiten in der Glove-Box dringend angezeigt wäre. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich alsbald, dass die aufgefangene Gasmenge bei t_0 nicht der stöchiometrisch berechneten Menge entsprach, sondern signifikant darunter lag. Deshalb wurden mehrere Chargen **7** untersucht, und es zeigte sich, dass in allen Proben der Gehalt an aktiven Methylgruppen im Schnitt bei etwa 72 – 73 % lag. Diese Feststellung war zunächst überraschend, konnte jedoch rasch aufgeklärt werden. Sobald die Reaktion von **8** und Trimethylaluminium beendet ist, wird der unlösliche Rückstand abfiltriert. Anschließend wird im Vakuum das Lösungsmittel Toluol entfernt. Dies stellt natürlich einen Eingriff in das Gleichgewicht nach Schema 29 dar.



Schema 29: Gleichgewicht MZA/Zinkacetat/Dimethylzink

Da Dimethylzink mit einem Siedepunkt von 41 °C im Vergleich zu Toluol (Sdp.: 111 °C) relativ leichtflüchtig ist, wird bei der Entfernung des Lösungsmittels eine nicht zu vernachlässigende Menge an Dimethylzink, das aufgrund des GGW nachgebildet wird, mit entfernt. Dies erforderte Maßnahmen um diese Verluste an aktiven Methylgruppen einzudämmen. Eine Möglichkeit besteht darin, das Entfernen des Lösungsmittels bei der Synthesetemperatur von – 10 °C durchzuführen. Dagegen spricht die dadurch enorm sinkende Verdampfungsgeschwindigkeit und damit die Dauer für diese Isolierungsoperation. Letztlich hat sich als guter Kompromiss erwiesen, das Lösungsmittel bei 0 °C zu entfernen und anstelle des normalen Vakuumanchlusses am Schlenkhahn der Apparatur eine Destillationsbrücke mit angeschlossener Kühlfalle zu verwenden. Dies sorgt für einen um ein Vielfaches größeren Querschnitt in der Vakuumleitung und damit für eine deutlich erhöhte Verdampfungsgeschwindigkeit.

Letztlich zeigte sich jedoch, dass außer zur Probenpräparation für analytische Zwecke eine Isolierung von **7** als Feststoff nicht zwingend notwendig ist, sondern ganz im Gegenteil eine Verwendung der toluolischen Lösung von **7** wesentlich vorteilhafter ist.

3.1.3 Verhalten von MZA gegenüber Acetonitril

Acetonitril hat sich zur Verarbeitung von Re(VII)-Vorstufen als ideales Lösungsmittel erwiesen (vgl. Abschnitt 2.3 „Silberperrhenat“). In diesem Zusammenhang wurde bei der Zugabe von **7** zu Alkylierungszwecken eine gelinde, bei größeren Maßstäben auch recht lebhaft Gasentwicklung beobachtet. Diese konnte zunächst nicht erklärt werden. Als bald konnte durch GC-MS-Experimente nachgewiesen werden, dass es sich bei dem entstehenden Gas um Methan handelt. Deshalb konnte davon ausgegangen werden, dass eine Nebenreaktion des zugegebenen **7** ursächlich für diese Gasentwicklung ist. Im weiteren Verlauf zeigte sich, dass auch ohne Anwesenheit von jedweden Rheniumvorstufen diese Reaktion stattfindet. Dieses Erkenntnis führte zu dem Schluss, dass **7** eine Reaktion mit Acetonitril eingeht. Zunächst wurde untersucht, in welchem Ausmaß diese Reaktion bei verschiedenen Bedingungen stattfindet. Dies geschah durch Ausführung der Reaktion im geschlossenen System unter Messung des entstehenden Gasvolumens mittels gasdichtem Kolbenprober. Bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ergibt sich folgendes Bild (Diagramm 2):

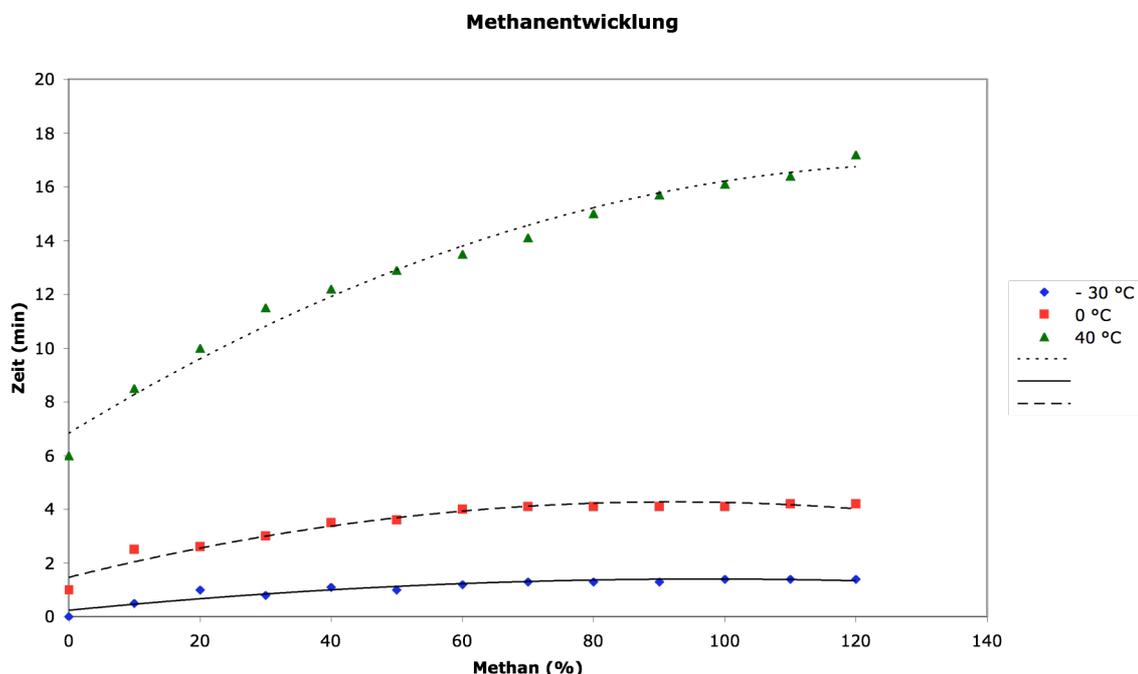


Diagramm 2: Abhängigkeit der Methanentwicklung aus **7** und ACN bei versch. Temperaturen

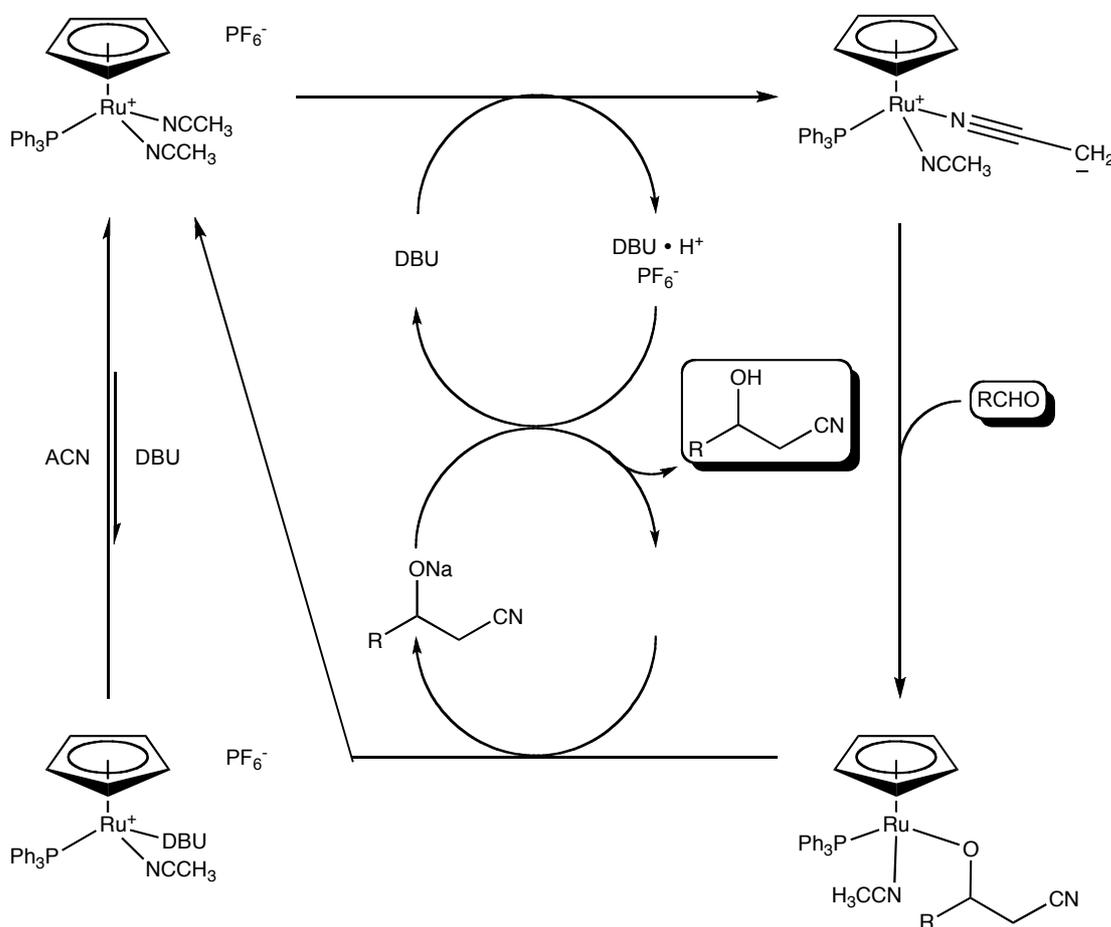
Diese Untersuchungen zeigen eine recht eindeutige und in dieser Form auch zu erwartende Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Dennoch konnte noch nicht

aus dieser Untersuchung auf den eigtl. Reaktionsmechanismus geschlossen werden. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass unter gewissen Umständen Acetonitril, das seinerseits eine schwache Säure darstellt (Schema 30), von basischen Metallverbindungen deprotoniert werden kann.



Schema 30: Deprotonierung von Acetonitril

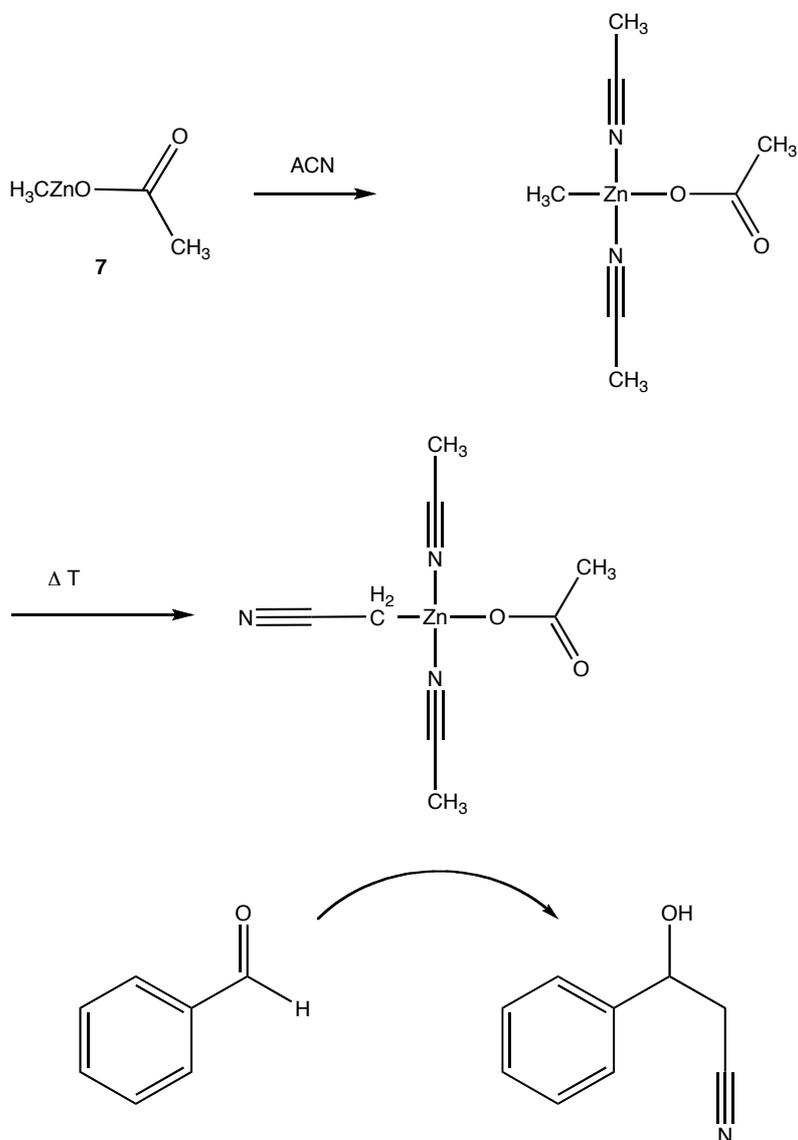
Der pK_s -Wert von Acetonitril ist entsprechend mehreren Quellen in der Region von 25 angesiedelt. Die oben schon erwähnte Deprotonierung von Acetonitril ist von Shibasaki et al. entdeckt worden, sie erfolgt unter Einsatz eines Rutheniumkomplexes und DBU sowie NaPF_6 als Cokatalysator (Schema 31).



Schema 31: Aktivierung von Acetonitril nach Shibasaki et al.

Sollte also wirklich eine Aktivierung von Acetonitril durch **7** vorliegen, so ist anzunehmen, dass eine Alkylierung an Benzaldehyd erfolgen kann. Deshalb wurde ACN mit Benzaldehyd versetzt und anschließend mit **7** zur Reaktion gebracht. Tatsächlich konnte das Additionsprodukt 1-Hydroxy-2-cyanoethylbenzol gaschromatographisch

nachgewiesen werden. Es lässt sich daher folgender Reaktionsmechanismus für die Gasentwicklung und die anschließende Addition des Intermediats an Benzaldehyd formulieren (Schema 32):



Schema 32: Postulierter Mechanismus der Methanbildung aus MZA/Acetonitril

Zunächst wird **7** von zwei Molekülen ACN koordiniert. Sodann wird unter Ausscheidung von Methan ein weiteres Molekül ACN deprotoniert und so aktiviert. In Gegenwart von Benzaldehyd findet eine Addition der Cyanomethylgruppe an der Carbonylfunktion des Aldehyds statt. Dieser kann nach anschließender hydrolytischer Aufarbeitung der Reaktionsmischung gaschromatographisch nachgewiesen werden. Eine echte Nutzbarmachung dieser Reaktion für synthetische Zwecke ist jedoch aufgrund der geringen Ausbeuten nicht absehbar.

4 MTO-Synthese mit Methylzinkacetat

Wie bereits in vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurde, ist eine der wichtigsten Anforderungen an ein Methylierungsmittel für die MTO-Synthese, dass dieses keine oder nur wenig Reduktionspotential besitzt. Das in Abschnitt 3.1 beschriebene **7** besitzt diese gewünschten Eigenschaften. Darüber hinaus ist es kostengünstig und sicher darstellbar, wie ebenfalls schon gezeigt wurde.

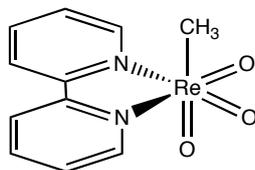
4.1 Acylperrhenate – Trifluoracetylperhenat

Die Re(VII)-Vorstufe Trifluoracetylperhenat (**3 j**) ist aus den Arbeiten zur MTO-Synthese aus unserer Arbeitsgruppe bestens bekannt. Aus diesem Grunde wurde untersucht, in wie weit sie für die Umsetzung mit **7** geeignet ist. Für diese Untersuchungen wurden generell Trifluoracetylperhenat-Lösungen verwandt, die frisch hergestellt wurden, um zu vermeiden, dass durch längere Lagerung ein Teil des Precursors unter Zersetzung abreagiert. Die Synthese erfolgte, wie bereits beschrieben ausgehend von **2** sowohl in Acetonitril als auch in THF. Acetonitril bietet hierbei den Vorteil, dass die Reaktion optisch gut kontrolliert werden kann: Sobald alles **2** in Lösung gegangen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion vollständig ist. Dies war in der Regel nach etwa 15 min. der Fall. Gibt man zu dieser Reaktionsmischung 1 Äquivalent MZA, so färbt sich diese tiefrot bis violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man in der Regel einen schwarzen Rückstand, aus dem **1** durch geeignete Reinigungsmethoden isoliert werden muss. Zur Reinigung haben sich zwei Methoden bewährt:

- Sublimation
- Extraktion

Die Sublimation erfolgt im statischen Vakuum (etwa 10^{-1} mbar) bei einer Temperatur von ca. 80 °C. Diese Bedingungen haben gezeigt, dass hierbei die höchsten MTO-Ausbeuten erzielt werden können. Lässt man hingegen ständig die Verbindung zur Vakuumanlage offen, so wird nicht alles MTO am Kühlfinger abgeschieden, sondern ein beträchtlicher Teil des Produkts findet sich zusammen mit anderen Nebenprodukten und Lösungsmitteln in den Kühlfallen der Vakuumanlage wieder. Im beschriebenen Fall kann der Verlust an **1** bis zu 25 % der theoretischen Ausbeute betragen, wie durch Fällung nachgewiesen werden konnte. Dazu wurde der Inhalt

der Kühlfalle nach Erwärmen auf RT mit Bipyridin versetzt und **1** als bipy-Addukt **1 a** (Schema 33) gefällt und nach Filtration ausgewogen.



1 a

Schema 33: bipy-Addukt von MTO (**1 a**)

Wird hingegen mit einem statischen Vakuum gearbeitet, d.h. das Vakuum in der Sublimationsapparatur wird nur gelegentlich und vorsichtig nachreguliert, so können diese Verluste dramatisch gesenkt werden. Auch bei dieser Vorgehensweise wurde der Kühlfalleninhalt untersucht: GC-MS-Experimente zeigen deutlich, dass **1** in den Kühlfallen enthalten ist. Fällt man auch hier mit Bipyridin, so zeigt sich aber, dass die Verluste nur ca. 3 – 5 % der theoretischen Ausbeute betragen.

Die Temperatur von 80 °C gewährleistet eine schnelle und dennoch schonende Sublimation. Bei dieser Temperatur besteht auch nicht die Gefahr, dass **1** nicht mehr vollständig am Kühlfinger abgeschieden wird und dadurch beim Nachregulieren des Vakuums in die Kühlfalle gelangt.

Insgesamt konnte mit der Kombination **7/3 j** eine Ausbeute von 55 % erzielt werden. Dies ist aber für eine weitere Verfolgung dieser Route deutlich zu wenig. Es zeigte sich, dass **3 j** eine deutlich zu reaktive Vorstufe darstellt. Daher wurden für die weiteren Untersuchungen weniger elektronenziehende Reste R in den Acylperrhenaten eingesetzt als vielmehr elektronenreichere Reste. Der einfachste Vertreter der Substanzklasse, **3 a** wurde daher eingehend untersucht.

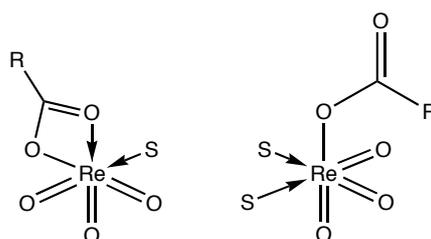
4.2 Acetylperrhenat

Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erläutert wurde, unterscheidet sich **3 a** deutlich in seiner Struktur (sowohl im Festkörper als auch in Lösung) vom fluorierten Analogon **3 j**. Durch die durchgehend zweizählige Koordination des Acylrests im gemischten Anhydrid wird **3 a** eine deutlich niedrigere Reaktivität zugeschrieben. So wurde von KÜHN berichtet, dass bei der Umsetzung von Tetramethylzinn mit verschiedenen

Acylperrhenaten deutlich unterschiedliche Ausbeuten an **1** zu erwarten sind, wobei sich **3 a** nicht bewährt hat^[31]:

Tabelle 3: Ausbeuten an **1** bei Umsetzung mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$

R	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ F ₇	CF ₃
MTO [%]	48	54	98	83

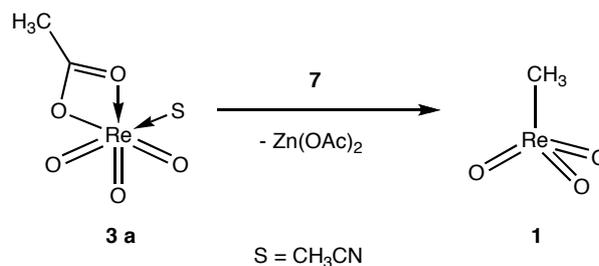


S = THF, ACN

Schema 34: Allgemeine Formel von Acylperrhenaten ohne (li.) oder mit (re.) halogenierten Resten

Die schwache Reaktivität von Tetramethylzinn erfordert also eine relativ reaktive Rhenium(VII)-Vorstufe. Dies wird auch deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass mit **5** ebenfalls gute Ausbeuten (um 75 %) erzielt werden können^[31]. **5** ist als eine äußerst reaktive Verbindung bekannt, in Substanz ist sie so aggressiv dass ihre Handhabung große Schwierigkeiten bereitet.

Im Falle der Umsetzung mit **7** haben sich die genannten, sehr reaktiven Re(VII)-Vorstufen als wenig geeignet erwiesen, die Ausbeuten werden durch Reduktionsprodukte wie **10** und auch **9** stark gemindert. Daher wurde versucht **1** ausgehend von **3 a** darzustellen. Diese Vorstufe bietet neben ihrer geringeren, dem **7** eher kompatiblen Reaktivität außerdem den Vorteil, dass bei der Reaktion nach Schema 35 als Nebenprodukt formal nur **8** entsteht, welches bekanntermaßen in organischen Solventien nur schlecht bis gar nicht löslich ist. Dies ermöglicht also eine leichte und quantitative Abtrennung des Nebenprodukts.

Schema 35: MTO-Synthese aus **3 a** und **7**

Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden bereits von HIRNER durchgeführt^[80], jedoch bereitete die Nacharbeitung der angegebenen Vorschrift zunächst Probleme. Daher wurden verschiedenste Einflussgrößen auf die Reaktion genau studiert. Die ursprüngliche Vorschrift stellt sich wie folgt dar:

2,0 g (4.4 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 20ml THF suspendiert und bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Essigsäureanhydrid versetzt. Die klare Lösung wird weitere 30 Minuten gerührt und im Anschluss mit zwei Äquivalenten **7** (fest) zur Reaktion gebracht. Nach 30 Minuten wird vom ausgefallenen Feststoff (Zinkacetat) filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Zur Aufreinigung wird der Rückstand im Vakuum sublimiert (gegebenenfalls mehrmals). Alternativ zur Sublimation kan **1** auch durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt werden.

Ausgehend von dieser Vorschrift wurden die weiteren Optimierungsschritte vorgenommen. Dazu wurde zunächst untersucht welche Ausbeuten diese Vorschrift liefert und welche Nebenprodukte anfallen.

Die Ausbeute an **1** lag bei dieser Methode zunächst bei rund 60 %. Dies wirft natürlich die Frage auf, welche Verbindungen aus den restlichen 40 % des eingesetzten Rheniums gebildet werden. Im Laufe der Arbeit konnte die Ausbeute auf etwa 90 % gesteigert werden. Die Einflüsse und Parameter, die für diese Optimierung untersucht wurden, sollen im folgenden Teil vorgestellt werden.

4.3 Nebenproduktspektrum der MTO-Synthese

Führt man die oben genannte Vorschrift durch, so ergibt sich nach Ende der Zugabe von **7** eine dunkelrot, bisweilen leicht violett gefärbte Suspension. Entfernt man nach Filtration das Lösungsmittel, so erhält man neben dem abfiltrierten **8** einen dunkel, fast schwarz gefärbten Rückstand. Zunächst wurde das erhaltene **8** auf eventuell

vorhandene Rheniumverbindungen untersucht. Ein Vergleich der IR-Spektren von frisch präpariertem wasserfreiem **8** mit dem Filterkuchen aus der MTO-Synthese zeigt, dass es sich bei dem Nebenprodukt aus der MTO-Synthese im Rahmen der Aussagekraft der IR-Spektroskopie um reines **8** handelt (Abbildung 16).

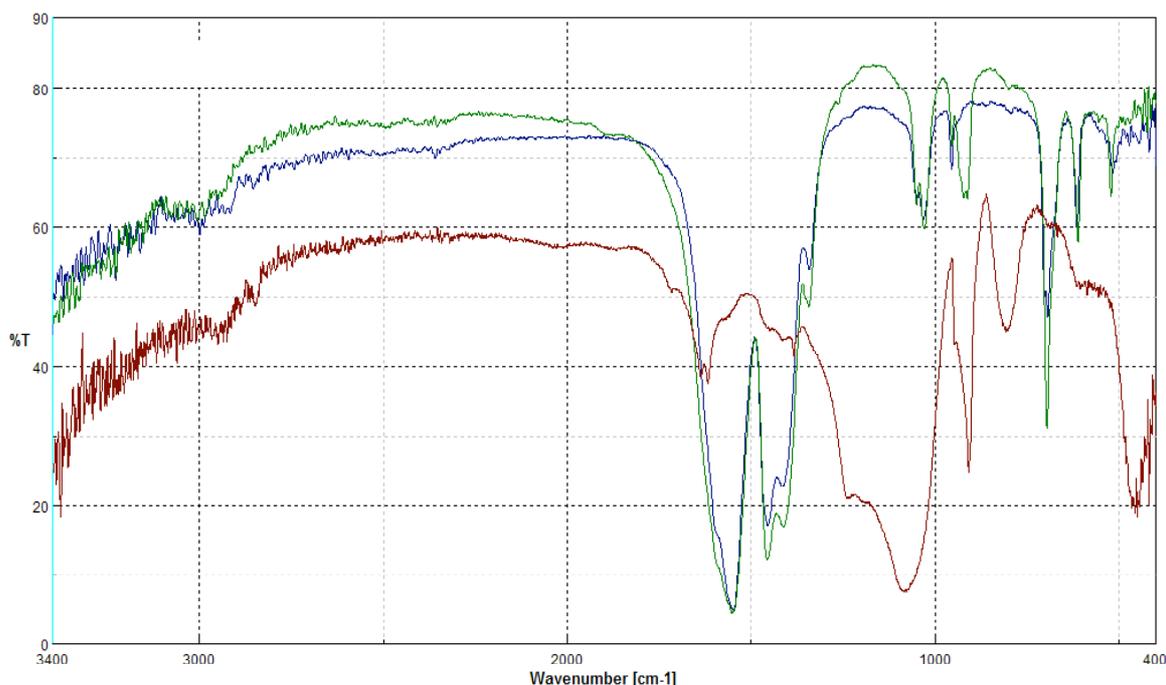


Abbildung 16: Vergleich von IR-Spektren: Authentische Probe von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (grün), Filterrückstand aus der MTO-Synthese (blau), Extraktionsrückstand (rot)

Diese Untersuchung zeigt, dass während der Reaktion nur reines **8** präzipitiert. Hier tritt also kein Re-haltiges Nebenprodukt auf. Daher kann die Suche nach dem verbliebenen Re auf die löslichen Anteile der Reaktionsmischung konzentriert werden. Betrachtet man das in Abbildung 16 gezeigte Spektrum des Extraktionsrückstands (rot), so sticht die sehr starke und breite Bande bei etwa 1050 cm^{-1} sowie eine ebenfalls prominente Bande bei etwa 940 cm^{-1} heraus. Diese Banden sind typisch für ein ReO_4^- -Anion bzw. für ein ReO_3 -Fragment. Weitere IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass neben einem Perrhenat auch in geringem Maße $(\text{ReO}_3)_n$, also das violette Rheniumtrioxid **9** entsteht. Dies erklärt, warum während der Synthese eine rotviolette Färbung des Reaktionsgemisches auftritt.

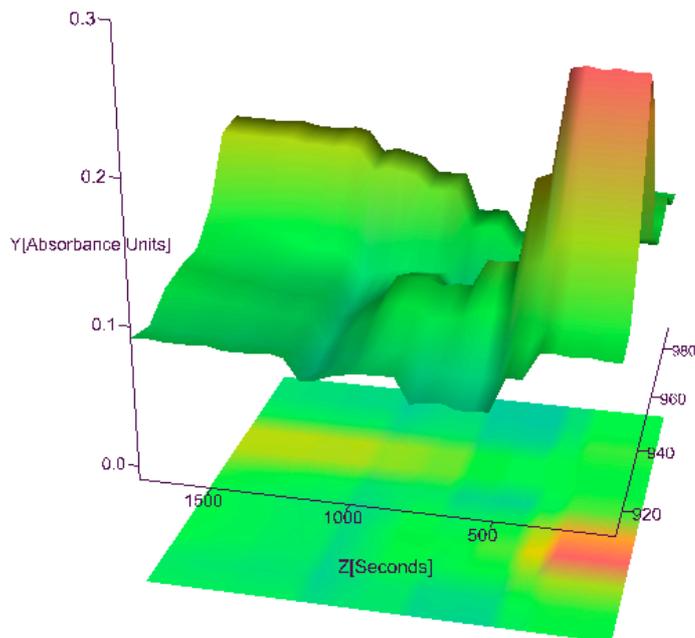
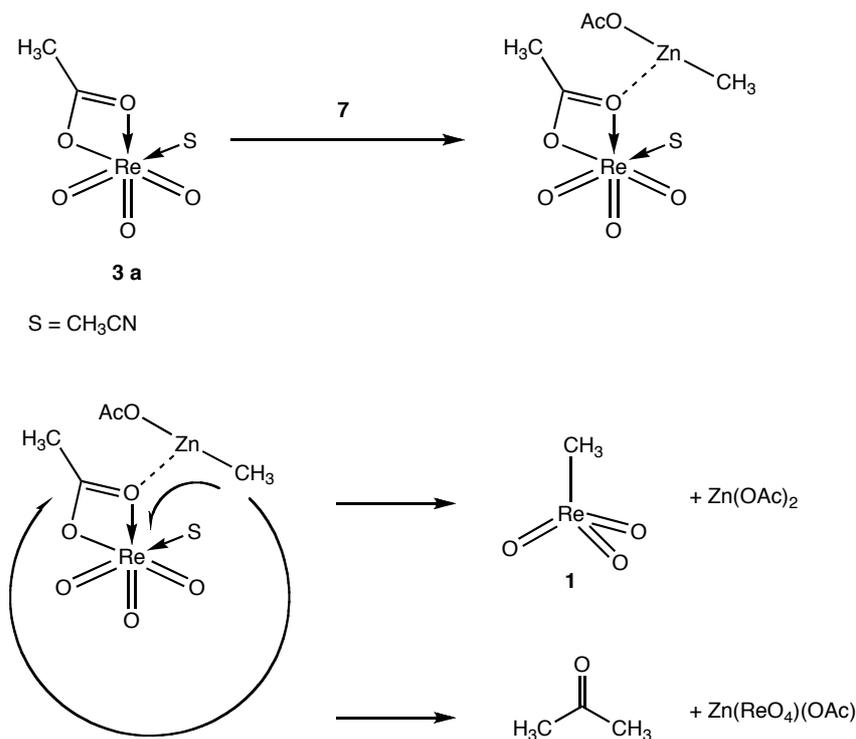


Abbildung 17: IR-Verlaufsaufnahme der Reaktion von **3 a** mit **7**

Abbildung 17 zeigt eine Verlaufsaufnahme der Reaktion von **3 a** mit **7**. Es ist deutlich ersichtlich, wie die Intensität der Bande bei 940 cm^{-1} abnimmt. Diese repräsentiert **3 a**. Jede der „Stufen“ im Verlauf zeigt die Zugabe einer Portion von festem **7** an. Nahezu gleichzeitig mit jeder Zugabe von **7** steigt die Intensität der Bande bei 961 cm^{-1} . Sie zeigt damit die Zunahme an **1** an. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, reagiert **3 a** vollständig ab, die Bildung von Perrhenat findet also nicht durch einen Zerfall von nicht umgesetztem Edukt bei der Aufarbeitung statt. Vielmehr ist als Ursache der Perrhenatbildung eine Nebenreaktion der gewünschten Umsetzung zu nennen. Diese Reaktion gilt es zu unterbinden oder möglichst stark einzuschränken. Als Ursache für die Perrhenatbildung wurde zunächst folgender Mechanismus diskutiert:



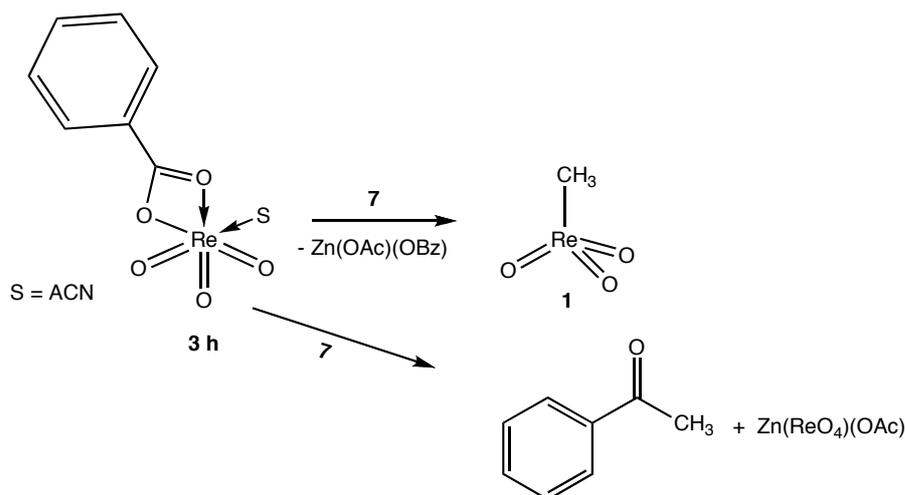
Schema 36: Möglicher Mechanismus der Perrhenatbildung bei der MTO-Synthese

Wird **3 a** mit **7** umgesetzt, so tritt zunächst eine Vorkoordination des Zinkreagenz' an einem der Carboxylatsauerstoffatome der Re-Vorstufe auf. Diese Koordination von Zn an Substratsauerstoffatome ist in der Chemie der Zinkalkyle ein geläufiges Phänomen, und wird in der organische Chemie auch zur Erklärung von gewissen stereochemischen Erscheinungen herangezogen (vgl. Cram-Chelat-Übergangszustand)^[81]. Aus dieser Vorkoordination heraus wird nun der Angriff der Methylgruppe auf das Rheniumatom erfolgen. Es bildet sich daher **1** und **8**, da in diesem Falle AcO⁻ als Abgangsgruppe agiert. Andererseits kann aber auch ReO₄⁻ als Abgangsgruppe fungieren, wenn nämlich die Methylgruppe des **7** auf den Carbonylkohlenstoff des Acetatliganden übertragen wird. Dies müsste zu einer Bildung von Aceton und dem gemischten Salz Zinkperrhenatacetat führen. Dieser Mechanismus könnte recht zwanglos die Bildung von Perrhenat unter den Synthesebedingungen erklären.

Um diesen Mechanismus zu verifizieren wurde in der Reaktionsmischung nach Aceton gesucht. Dies erfolgte durch GC-MS-Messungen an frisch gewonnenen Proben. Es konnte jedoch kein Aceton gefunden werden. Da aber Aceton relativ flüchtig ist konnte hier noch keine absolut sichere Beurteilung des Mechanismus vorgenom-

men werden. Aus diesem Grund wurde zusätzlich eine Umsetzung von **7** mit **3 h** durchgeführt (Schema 36). Dies hatte zwei Gründe:

1. Das nach dem postulierten Reaktionsmechanismus entstehende Nebenprodukt müsste Phenylacetone sein, eine Verbindung die deutlich weniger flüchtig ist als Aceton. Ist sie nicht detektierbar, so kann definitiv davon ausgegangen werden, dass sie während der Reaktion auch nicht gebildet wurde.
2. **3 h** als Vorstufe müsste nach dem oben beschriebenen Mechanismus deutliche Auswirkungen auf die Produktverteilung haben: Durch den Elektronenreichtum des Phenylrests müsste die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs deutlich reduziert sein. Daher müsste, für den Fall dass der postulierte Mechanismus der Realität entspricht eine Zunahme der MTO-Ausbeute eintreten.



Schema 37: Umsetzung von **3 h** mit **7**; mögliche Produkte

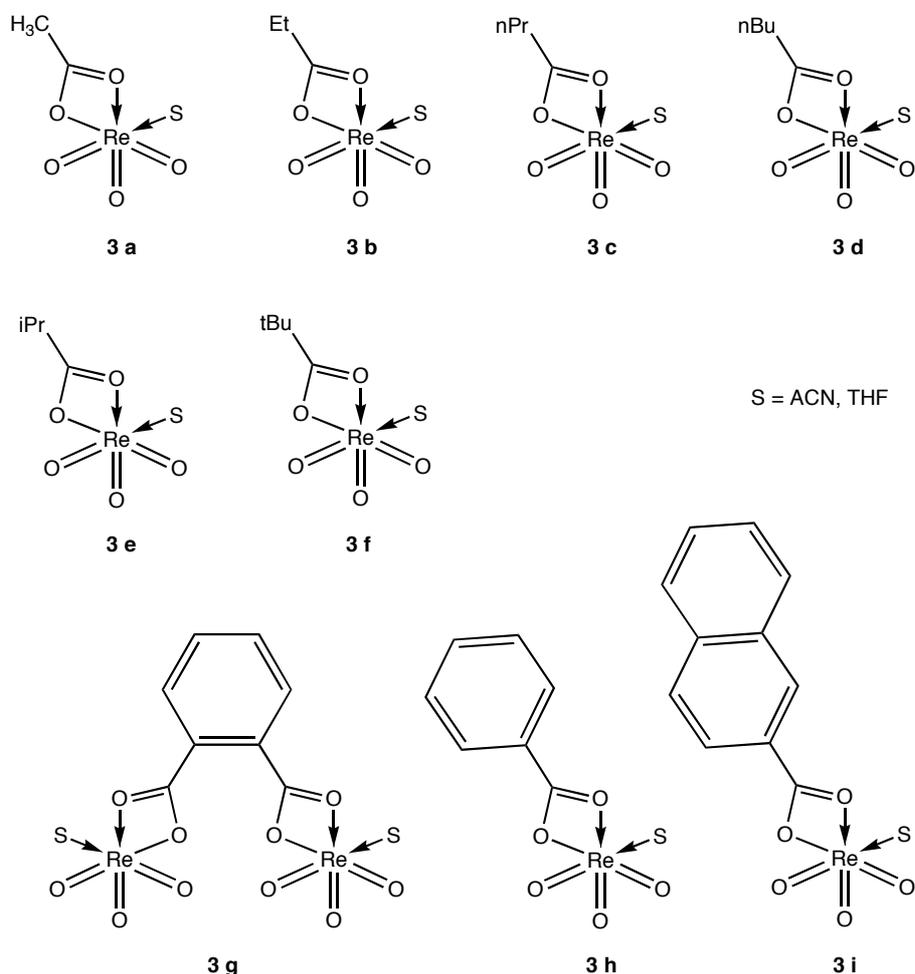
Die Ergebnisse der Untersuchungen brachten zu Tage, dass der oben diskutierte Mechanismus verworfen werden muss, da in mehreren Versuchen keine Bildung von Phenylacetone beobachtet werden konnte. Auch die MTO-Ausbeute entwickelte sich nicht in die gewünschte Richtung. Vielmehr kann mit **3 h** nur eine Ausbeute von 73 % gegenüber 90 % an **1** bei der Verwendung von **3 a** erzielt werden. Weiterhin zeigte sich, dass bei der Verwendung von **3 h** eine deutlich verstärkte Bildung des Nebenprodukts Bis[dimethyl(μ -oxo)oxorhenium(VI)] **10** auftritt (Tabelle 4). Diese Ergebnisse führten dazu, dass der Einfluss des Acylrests genauer untersucht wurde.

Tabelle 4: Vergleich der Ausbeuten zwischen **3 a** und **3 h**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	10 [%]
3 a	90	< 1
3 h	73	4

4.4 Andere Acylperrhenate in der Synthese mit MZA

Nach den ersten Ergebnissen mit **3 a** und **3 h** wurden Versuche mit den folgenden Acylperrhenaten durchgeführt:



Schema 38: In der MTO-Synthese getestete Acylperrhenate

Sämtliche oben gezeigten Acylperrhenate wurden über die in Abschnitt 2.4.4 beschriebene Silberperrhenat-Route dargestellt und ohne Isolierung weiterverwendet. Dies hat den Vorteil, dass damit gewährleistet ist, dass alle Acylperrhenate quantitativ und schnell gebildet werden und auch gemischte Anhydride synthetisiert werden

können die unter Verwendung von **2** nicht zugänglich sind. Versucht man nämlich beispielsweise Phtalsäureanhydrid mit **2** zur Reaktion zu bringen, so zeigt sich, dass auch nach Rührzeiten von bis zu 24 h die Edukte unverändert vorliegen. Weiterhin hat sich die Festlegung auf die Silberperrhenat-Route als praktische Notwendigkeit erwiesen, da im Zeitraum in dem diese Arbeit entstanden ist, der letzte europäische Produzent von **2** - die Fa. H. C. Starck - die Produktion von **2** eingestellt hat. Es wäre deshalb unvernünftig gewesen, die Untersuchungen, die ja die Grundlage für eine industrielle Produktion von **1** darstellen sollen, mit einer Ausgangssubstanz durchzuführen die kommerziell nicht mehr erhältlich ist.

Die Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse zu Tage:

Tabelle 5: MTO-Ausbeuten mit verschiedenen Acylperrhenaten

Re(VII)-Vorstufe	Ausbeute an 1 [%]
3 a	90
3 b	66
3 c	76
3 d	69
3 e	92
3 f	75
3 g	73
3 h	73
2	26
5	55
6	48

Es zeigt sich also ein deutlicher Einfluss des Acylrests auf die erzielbare Ausbeute an **1**. Als die beste Variante erwies sich das isopropylsubstituierte Acylperrhenat, gefolgt von **3 a**. Da aber zwischen den beiden ein deutlicher Kostenunterschied liegt, wurde in den weiteren Untersuchungen meist mit **3 a** gearbeitet. Deutlich schlechtere Resultate kamen mit den höheren Homologen, die von der Propion- bzw. Butter- und Valeriansäure abgeleitet sind, zustande. Dafür zeichnen aller Wahrscheinlichkeit

nach sterische Gründe verantwortlich. Hier ist allerdings auffällig, dass Butyrylperrhenat eine um etwa 10 % höhere Ausbeute liefert, als die gemischten Anhydride mit geradzahligem Kohlenstoffanzahl. Ein reiner Einfluss des sterischen Anspruchs allein kann jedoch nicht geltend gemacht werden, wie eben die Beispiele **3 e** und **3 f** zeigen. Diese erbringen mit 92 % bzw. 75 % **1** den besten bzw. einen mittelguten Wert. Es stellt sich daher die Frage, ob neben kinetischen (sterischen) Faktoren auch thermodynamische Einflüsse vorliegen. Dies betrifft das Nebenprodukt aus dem Alkylierungsmittel **7** und der Abgangsgruppe der Re-Vorstufe, namentlich das gebildete (gemischte) Zinkcarboxylat. Je stabiler dieses ist und je schwerer dieses im eingesetzten Lösungsmittel ACN löslich ist, umso größer ist die thermodynamische Triebkraft der Reaktion. Die Löslichkeiten der gemischten Zinkcarboxylate in organischen Lösungsmitteln sollte mit zunehmender Kettenlänge des Acylrests zunehmen. Dies hat zur Folge, dass die Triebkraft für die Reaktion zu **1** und dem Zinksalz geringer wird.

4.5 Einfluss der Lösungsmittel auf die Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedenste Lösungsmittelkombinationen für die Synthese von MTO mit **7** getestet. Dies erfolgte vor dem Hintergrund, dass es in einer maßstabsmäßig größeren Synthese von **1** wünschenswert wäre, Lösungsmittelkombinationen möglichst zu vermeiden. Dies würde bei einer Wiederverwendung der Lösungsmittel einen deutlich höheren Aufwand bedeuten, da eine destillative Trennung der Lösungsmittel notwendig würde. Andererseits muss aber das Hauptaugenmerk dennoch auf der Erzielung möglichst hoher MTO-Ausbeuten liegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lösungsmittel getestet und es zeigte sich, dass die Wahl des Reaktionsmediums deutlichen Einfluss auf die erzielbaren MTO-Ausbeuten nimmt. Beispielsweise führt die hohe Lösungsenthalpie von **2** in THF schon vor der weiteren Umsetzung zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie der Polymerisation von THF. Daraus resultieren teils erhebliche Einbußen in der Produktausbeute. Verwendet man hingegen **3** als Ausgangsverbindung, so zeigt sich, dass hier nur ACN als Lösungsmittel geeignet ist, da diese Substanz in THF nur schwer löslich ist und daraus resultierend die Umsetzung mit Acylchloriden nur sehr langsam von Statten geht. Auch nichtkoordinierende Lösungsmittel wie Hexan oder Toluol wurden getestet. Dies geschah vor dem Hintergrund, dass das Alkylierungsmittel **7** bei der Synthese in toluolischer Lösung anfällt und so eine Vermischung von

verschiedenen Lösungsmitteln vermieden werden könnte. Erwartungsgemäß zeigte sich aber, dass die Ausbeuten bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel nur gering waren. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass das hochreaktive **3 a** in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln keine Stabilisierung erfährt und somit schon kurz nach der Bildung wieder zerfällt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Untersuchungen aufgeführt. Alle Einträge basieren auf einer Ansatzgröße von 2,0 g (4,4 mmol) in 20 ml Lösungsmittel, sofern nichts anderes angegeben wird.

Tabelle 6: Variation der Reaktionsparameter bei der Synthese von **1**

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	Ausbeute [%]
THF	RT	30 / 30	82
THF*	RT	30 / 30	54
n-Hexan	RT	30 / 30	12
Toluol	RT	30 / 30	21
Acetonitril	RT	30 / 30	90
Acetonitril**	RT	30 / 30	82
Acetonitril	0°C	30 / 30	83
Acetonitril	-30°C	30 / 30	72
Acetonitril	RT	30 / 180	86
Acetonitril	RT	30 / 1440	75

(*5-facher Ansatz; **doppelte Menge an LM)

Die Ergebnisse aus Tabelle 6 zeigen deutlich, dass Acetonitril das Lösungsmittel der Wahl für die Synthese von **1** ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf 0 °C oder – 30 °C keine Vorteile bietet, ganz im Gegenteil, die Reaktion verläuft mit schlechteren Ausbeuten.

4.6 Einfluss der Reaktionsdauer

Während der Versuche zum Lösungsmiteleinfluss wurde auch untersucht, ob eine Veränderung der Reaktionsdauer zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Dazu wurde die Reaktion in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt, da sich diese Parameter während der vorausgegangenen Experimente als ideal herausgestellt ha-

ben. Schon vor diesen Untersuchungen war bekannt, dass eine Reaktionszeit von 30 min zur Darstellung des gemischten Anhydrids aus **2** und Essigsäureanhydrid ausreichend ist. Daher wurde auf Variationen dieses Parameters verzichtet. Es wurde jedoch untersucht, welchen Einfluss eine längere Rührzeit nach der Zugabe des Alkylierungsmittels auf die Ausbeute an **1** hat. Hierbei zeigte sich (vgl. die letzten zwei Zeilen in Tabelle 6), dass eine Verlängerung der Reaktionszeit keine weitere Ausbeutesteigerung erbringt, sondern im Gegenteil zu Verlusten an **1** führt. So sinkt die ursprünglich nach 30 min. erzielte Ausbeute von 90 % nach 3 Stunden auf 86 % und nach 24 h können nur mehr 75 % MTO isoliert werden.

4.7 Einfluß der Acylperrhenatquelle

In den vorigen Abschnitten wurde bereits erläutert, dass **3 a** sowohl aus **2** als auch aus **3** generiert werden kann. Die Überlegenheit der Silberperrhenat-Route zeigt sich zum einen in der Lagerung des Ausgangsmaterials: **3** ist absolut unempfindlich gegen Sauerstoff und Wasser, d.h. es kann ohne weiteres in einfachen Behältnissen in normaler Laboratmosphäre aufbewahrt werden. Sofern das Silberperrhenat eine entsprechende Reinheit hat, stellt auch Lichteinwirkung keine Gefahr dar, was untypisch für Silbersalze ist. Zum anderen ist die Solvataion von **3**, im Gegensatz zu **2**, von keiner merklichen Wärmetönung begleitet. Dies ist von unschätzbarem Wert, gerade wenn größere Mengen Re-Verbindung in vergleichsweise geringen Mengen an Lösungsmittel gelöst werden sollen. Versucht man beispielsweise mehrere Gramm **2** in wenig THF, in der Größenordnung 30 bis 40 ml, zu lösen, so entsteht bisweilen das Problem, dass durch die Lösungsenthalpie das THF sich deutlich erhitzt. Dies kann unter anderem dazu führen, dass ein Teil des THF zu polymerisieren beginnt. Dies wurde bereits in anderem Zusammenhang von R. W. FISCHER berichtet^[30]. So wurde bei der Durchführung der MTO-Synthese nach KUCHLER beobachtet, dass THF zu polymerisieren beginnt, wenn vor dem Aufheizen auf Siedetemperatur vergessen wird, Tetramethylzinn zuzugeben. Aus den Erfahrungen mit der hohen Solvationsenthalpie empfiehlt es sich auch, das THF möglichst in einem Guss zu **2** zu geben, oder noch besser, die Rheniumverbindung portionsweise in vorgelegtes THF einzutragen. Diese Umstände können jedoch vermieden werden, wenn anstelle von **2** Silberperrhenat verwendet wird.

Nachteilig an **3** ist jedoch, dass zum schon hohen Rheniumpreis, noch der Preis für Silbernitrat bei der Darstellung einkalkuliert werden muss. Dieser beträgt bei „ACS

reagent grade“-Reinheit immerhin rund 2,50 € pro Gramm bzw. 426 € pro mol^[82]. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob **3 a** auch aus anderen, billiger darzustellenden Perrhenaten zugänglich ist. Hierzu wurden Lithiumperrhenat, Kaliumperrhenat und Calciumperrhenat mit **3** verglichen. Die genannten Perrhenate wurden in gleicher Weise jeweils mit Acetylchlorid umgesetzt und nach 30-minütiger Vorreaktionszeit mit **7** umgesetzt. In Tabelle 7 sind die erzielten MTO-Ausbeuten zusammengetragen.

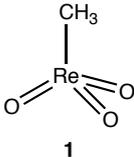
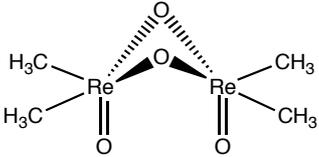
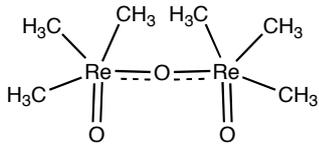
Tabelle 7: MTO-Ausbeuten ausgehend von verschiedenen Perrhenaten

Perrhenat	MTO-Ausbeute [%]
Silberperrhenat 3	90
Lithiumperrhenat	34
Calciumperrhenat	45
Kaliumperrhenat	64

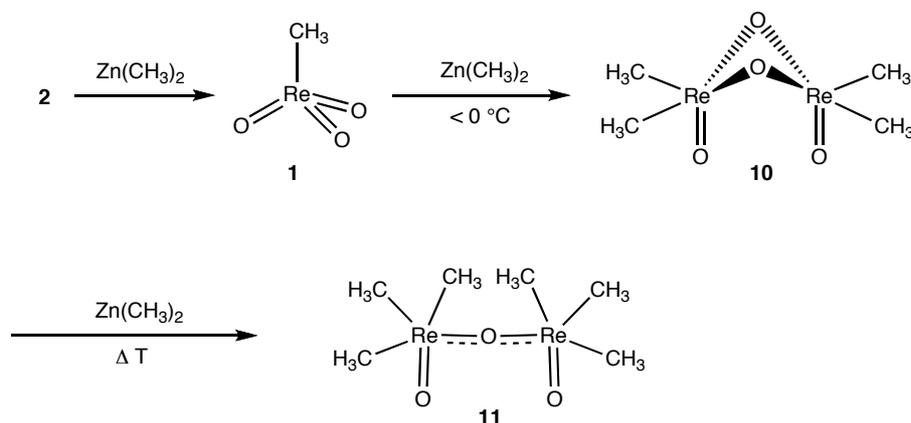
Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass nur **3** für die Verwendung als Ausgangsmaterial geeignet ist. Alle anderen Perrhenate leiden unter zu schlechten Ausbeuten. Dies ist nicht verwunderlich, da davon ausgegangen werden muss, dass bei der Verwendung von Alkali- und Erdalkaliperrhenaten die Bildung der Vorstufe **3 a** schon nicht vollständig verläuft. Ursächlich dafür ist im Vergleich zu Silberchlorid die deutlich bessere Löslichkeit der entsprechenden Alkali- und Erdalkalichloride in Acetonitril. Deshalb wurde die Verwendung von solchen Ausgangsverbindungen für die MTO-Synthese nicht weiter untersucht. Obwohl beispielsweise Kaliumperrhenat deutlich günstiger als **3** dargestellt werden kann, würde der Verlust an Rhenium in der Synthesesequenz die Kostenersparnis von **3** zu Kaliumperrhenat wieder mehr als egalisieren.

Ein hochinteressanter Befund ergab sich beim Vergleich der Reaktion von **7** mit **3 a**, welches aus **3** stammt mit solchem, das ausgehend von **2** erzeugt wurde. Beide Varianten führen zu ähnlichen MTO-Ausbeuten, allerdings wird bei der Reaktion mit Oxid-stämmigen **3 a** eine deutlich höhere Nebenproduktbildung beobachtet. Dies ist Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Produktverteilung in Abhängigkeit der Rheniumquelle für **3 a**

			
2	84 %	5 %	2 %
3	90 %	< 1 %	0 %

Woher dieser interessante Befund rührt, ist noch nicht geklärt, allerdings liegt aufgrund der Produktverteilung zugunsten der zweikernigen Rheniumverbindungen im Falle von **2** als Ausgangsmaterial die Vermutung nahe, dass die Annahme der vollständigen Bildung des gemischten Anhydrids aus **2** nicht aufrecht erhalten werden kann. Unter der Prämisse, dass beide Reaktionsrouten zu einer quantitativen Umsetzung zu **3 a** führen, müssten ja beide Routen zur gleichen Produktverteilung führen, was aber offensichtlich nicht der Fall ist. Ein Einfluss des ausgefallenen Silberchlorids kann, betrachtet man die ausgesprochen schlechte Löslichkeit von Silberchlorid, ausgeschlossen werden. Nimmt man jedoch an, dass bei der Darstellung von **3 a** aus **2** ein geringer Rest nicht umgesetzten Oxids in Lösung verbleibt, so kann recht zwanglos erklärt werden, warum es zur Bildung der zweikernigen Re-haltigen Nebenprodukte kommt. Diese entstehen mit großer Sicherheit durch Direktalkylierung von **2**. Dafür spricht einerseits die zweikernige Natur der Nebenprodukte; in ihrer Struktur spiegelt sich die Form von als Solvens-Addukt gelöstem **2** wieder. Zum anderen ist bereits literaturbekannt, dass die Verbindungen **10** und **11** durch Einwirkung von Dimethylzink auf Lösungen von **2** in THF erhalten werden können (Schema 39)^[12, 83].



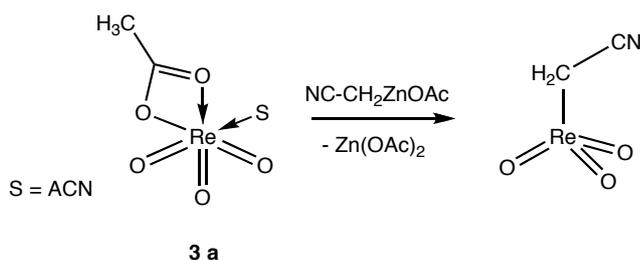
Schema 39: Reaktionssequenz zu **10** und **11** aus Re_2O_7 ^[83]

Dieser Befund ist neben den oben genannten Vorteilen ein weiterer Grund, warum **3** ein besseres Ausgangsmaterial für die Synthese von **1** darstellt als **2**. Ausschlaggebend dafür ist nicht allein die bessere Ausbeute an **1**, sondern insbesondere auch die Reinheit des so erhaltenen Produkts. Bei der Synthese ausgehend von **3** erhält man schon nach einmaliger Sublimation hochreines **1**. Bei der Verwendung von **2** ist dies nicht der Fall: Hier liegt nach einmaliger Sublimation **1** vor, das noch deutlich mit **10** verunreinigt ist, was allein optisch schon an der Gelbfärbung des eigentlich farblosen Produktes erkennbar ist. Daher ist in diesem Falle eine weitere Reinigung erforderlich, welche durch erneute Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur, die sich demnach auch sehr langwierig gestaltet, oder aber vorsichtiges Waschen mit wenig eiskaltem Pentan erzielen lässt. Diese zusätzlichen Arbeitsschritte verteuern den Herstellungsprozess, zusätzlich zum größeren Verlust an Rhenium in Form ungewünschter Nebenprodukte.

4.8 Verarbeitungsform von MZA

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 dargestellt geht festes **7** unter Abspaltung von Methan eine Reaktion mit Acetonitril ein. Dieser Reaktion wurde zunächst keine Beachtung geschenkt. Sie wurde aber genauer untersucht, als festgestellt wurde, dass die MTO-Ausbeuten bei der Zugabe von festem **7** niedriger sind, als bei der Verwendung der toluolischen Lösung, welche direkt der MZA-Synthese entspringt. Die Ausbeuteverluste im Bereich von 3 – 5 % waren nahezu deckungsgleich mit dem Anteil an Methan der im Bezug zur vorher bestimmten Gesamtmenge an aktiven Methylgruppen in **7** bei der Reaktion freigesetzt wurde. Interessanteweise kann der Verlust an aktiven Methylgruppen *nicht* durch erhöhte Dosierung von **7** ausgeglichen wer-

den. Daraus muss geschlossen werden, dass die postulierte und durch Abfangen mit Benzaldehyd untermauerte Zwischenstufe Cyanomethylzinkacetat eine Nebenreaktion mit **3 a** eingeht. Unter der Annahme dass Cyanomethylzinkacetat eine vergleichbare Reaktivität wie **7** besitzt, so kann durchaus angenommen werden, dass im Verlauf der Reaktion kurzzeitig ein instabiles „Cyanomethyltrioxorhenium“ entsteht (Schema 40). Diese Verbindung konnte bis zum heutigen Tage jedoch nicht dargestellt werden. Insofern ist eine Beurteilung ihrer Stabilität höchst problematisch.



Schema 40: Möglicher Reaktionsweg von Cyanomethylzinkacetat

Ein Nachweis dieser vermutlich instabilen Verbindung gelang jedoch nicht, was einerseits verdeutlicht, dass über diesen Reaktionsweg ein Re-Verlust erklärbar wäre, andererseits muss aber aufgrund mangelnder Hinweise diese Theorie als recht spekulativ betrachtet werden.

Umgangen werden kann diese Problematik, indem die toluolische Lösung von **7** verwendet wird. Hier tritt keine Gasentwicklung bei der Zugabe zu Acetonitril auf. Dieser Befund bestätigt sich auch in den Untersuchungen mit Benzaldehyd. Wird eine toluolische Lösung von **7** zu einer Lösung von Benzaldehyd in ACN getropft so tritt auch bei erhöhter Temperatur keine Bildung des entsprechenden Additionsproduktes auf.

4.9 Ökologische und ökonomische Betrachtungen zur MTO-Synthese mit MZA

Um in der heutigen Zeit strenger Arbeits- und Umweltschutzaufgaben chemische Prozesse auf gewerblicher Ebene durchführen zu können, ist es notwendig, diese Prozesse möglichst ohne die Entstehung nicht oder nur schwer wieder verwendbarer Nebenprodukte durchzuführen. Dies ergibt sich zum einen aus der Notwendigkeit, dass solche Substanzen einer Entsorgung zugeführt werden müssen, die in Abhängigkeit von den stofflichen Eigenschaften unterschiedlichste Maßnahmen erfordert.

Diese reichen vom Einleiten schwach salzhaltiger Abwässer in Fließgewässer über die Deponierung und Verbrennung in Sondermüllverbrennungsanlagen bis hin zur Deponierung in Endlagern für hochtoxische Substanzen, wie sie zum Beispiel in der Untertagedeponie im hessischen Herfa-Neurode (Klasse IV-Deponie) erfolgt^[84]. Zum anderen ist die Bildung von Nebenprodukten auch dann nicht wünschenswert, wenn diese wirtschaftlich verwertbar sind, denn die sogenannte Koppelproduktion wirft das Problem auf, dass unter Umständen die Marktsituation für eines der Produkte eine rentable Produktion des anderen, nachgefragten Produktes unwirtschaftlich macht. Typisches Beispiel einer solchen Koppelproduktion ist das Hock-Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton aus Cumolhydroperoxid.

Aus den genannten Gründen ist es also erstrebenswert einen chemischen Prozess möglichst atomökonomisch zu führen. Unter Atomökonomie versteht man, dass möglichst jedes Eduktatom in ein Zielproduktatom überführt wird^[85]. Klassisches Beispiel einer Reaktion mit 100 %iger Atomökonomie ist die Diels-Alder-Reaktion. Eine sehr schlechte Atomökonomie hingegen besitzen Reaktionen, die unter Bildung von salzförmigen Nebenprodukten verlaufen. Dies ist u. a. bei vielen Reaktionen mit metallorganischen Reagenzien der Fall, beispielsweise beim Einsatz von Grignard-Reagenzien. Ein weiteres Beispiel für eine Reaktion mit schlechter Atomökonomie ist die Gabriel-Synthese primärer Amine aus Kaliumphthalimid und Alkylbromiden mit anschließender Spaltung mit Hydrazin (Ing-Manske-Variante). In Schema 41 ist der Begriff der Atomökonomie nochmals im Bilde veranschaulicht. Deutlich wird ersichtlich, dass die Diels-Alder-Reaktion über eine Atomeffizienz von 100 % verfügt, wohingegen die der Gabriel-Synthese bei nur rund 38 % liegt. Anders ausgedrückt, werden fast 2/3 der eingesetzten Eduktatome in zu entsorgenden Abfall umgewandelt! Betrachtet man die Atomökonomie nach der Formel

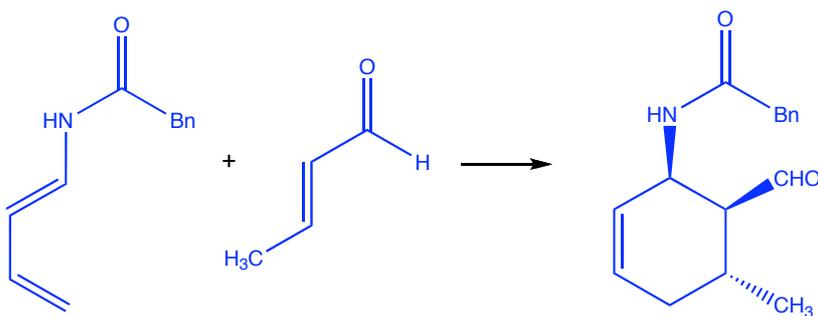
$$\frac{M_P}{M_A} \cdot 100 = A.E.(\%)$$

mit M_P : Molekulargewicht der gewünschten Produkte

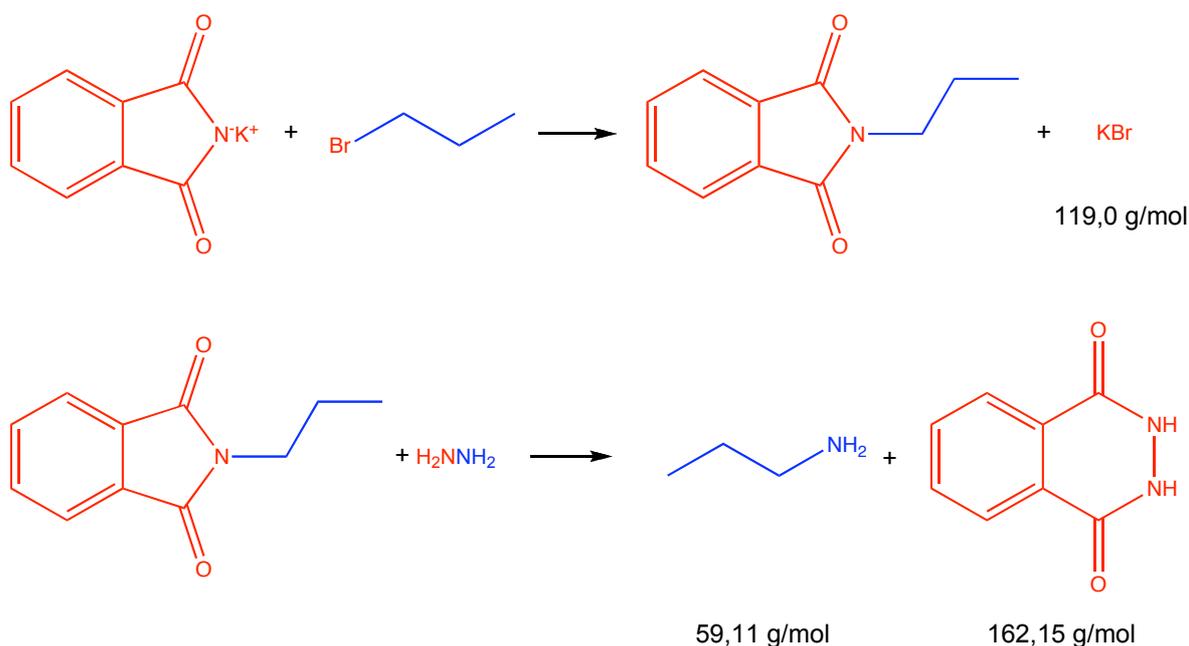
M_A : Molekulargewicht der unerwünschten Nebenprodukte

so ergibt sich für die in Schema 41 exemplarisch gezeigte Gabriel-Synthese eine Atomeffizienz von nur 21 %.

a) Diels-Alder-Reaktion:

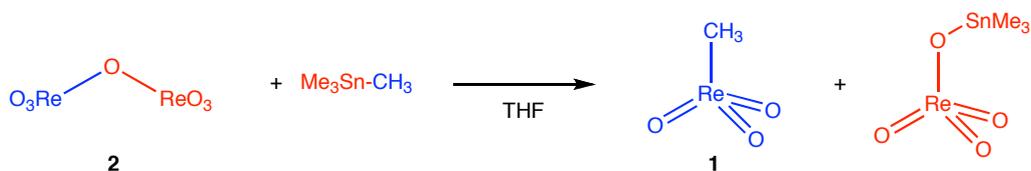


c) Gabriel-Reaktion (Ing-Manske-Variante)



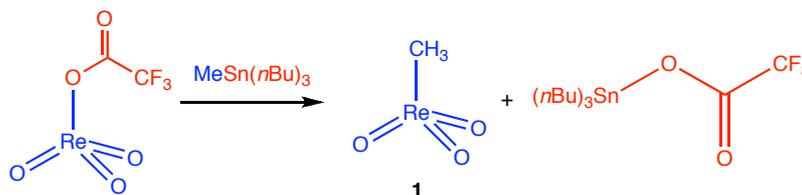
Schema 41: Vergleich der Diels-Alder-Reaktion mit der Gabriel-Synthese im Bezug auf Atomeffizienz.
Blau markierte Atome tragen positiv zur Bilanz bei, rot markierte negativ

Ausgehend von diesen ersten Überlegungen sollen nun die verschiedenen Synthesewege zu **1** unter dem Aspekt der Atomeffizienz beleuchtet werden. Erwartungsgemäß die schlechteste Atomeffizienz findet sich bei der Direktalkylierung von **2** nach Kuchler, da hier 50 % des eingesetzten Rheniums als Stannylperhenat verloren geht.



Schema 42: MTO-Synthese nach Kuchler im Lichte der Atomökonomie

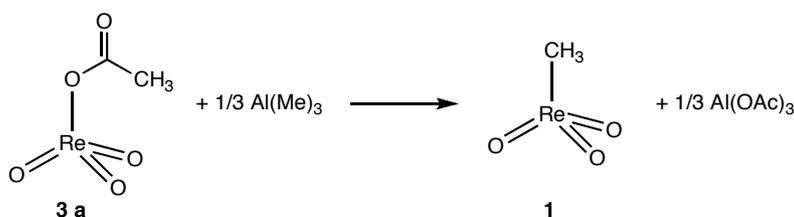
Berechnet man nach der o. g. Formel die Atomökonomie der KUCHLER-Methode, so ergibt sich ein Wert von rund 37 %.



Schema 43: Anhydrid-Route (alt) unter atomökonomischen Gesichtspunkten

Für die Methode der MTO-Darstellung wie sie in Schema 43 dargestellt ist ergibt sich ein Wert von 38 %. Dies überrascht insofern, als dies nur wenig besser ist, als der Wert der Direktalkylierung von **2**. Allerdings ist bei der allgemeinen Berechnungsformel für die Atomeffizienz keine Gewichtung der Elemente gegeben. Im Falle der MTO-Synthese wäre es aber durchaus sinnvoll durch entsprechende Faktoren eine Gewichtung der verschiedenen beteiligten Elemente einzuführen. Dies könnte beispielsweise nach dem Gesichtspunkt des Preises und der Verfügbarkeit der entsprechenden Reagenzien erfolgen. So muß, um eine vernünftige Aussage treffen zu können, Rhenium mit einer wesentlich höheren Gewichtung in die Berechnung eingehen, als dies z. B. ein Kohlenstoffatom oder ein Fluoratom tut.

Als letztes Beispiel in der Reihe der Atomeffizienzbetrachtungen soll nun die bereits vorgestellte Methode der MTO-Synthese mit **7** untersucht werden. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden: Einmal soll davon ausgegangen werden, dass das **8**, das bei der Reaktion zu **1** entsteht entsorgt wird. Im anderen Fall soll davon ausgegangen werden, dass dieses wieder in der Synthese von **7** aus Trimethylaluminium eingesetzt werden soll. Unter dieser Annahme verkürzt sich die Gesamtreaktion zu der in Schema 44 dargestellten Gleichung.



Schema 44: Summenreaktion der MTO-Synthese mit **7**, unter Berücksichtigung des $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Recyclings

Diese Verkürzung führt dazu, dass in der Summenreaktion rund 79 % der eingesetzten Stoffmassen in Wertprodukt überführt werden.

Neben der höheren Atomeffizienz ist der entscheidende Fortschritt der Syntheseroute über **7** die Vermeidung von Zinnorganylen als Alkylierungsmittel. Dies hat zwei wichtige Auswirkungen:

Zum einen muss bei der Darstellung von **1** ein deutlich geringerer Sicherheitsaufwand betrieben werden, da **7** wesentlich ungefährlicher ist als beispielsweise Tetramethylzinn. Auch wenn keine genauen toxikologischen Daten über **7** vorliegen, so kann doch aus dem Verhalten bekannter, ähnlicher Zinkverbindungen darauf geschlossen werden, dass dem Alkylierungsmittel **7** keine oder nur geringe Giftwirkung zukommt. Tetramethylzinn hingegen ist als hochgiftig einzustufen, dazu kommt, dass es – im Gegensatz zu **7** – sehr flüchtig ist. Dies erhöht die Gefahr einer Exposition des Laborpersonals noch einmal deutlich.

Zum anderen führt die Verwendung von Zinnorganylen bei der Synthese von **1** dazu, dass trotz aufwändiger Reinigungsprozeduren das Produkt **1** niemals restlos von zinnhaltigen Verunreinigungen befreit werden kann. Dies hatte zur Folge, dass **1** aus den älteren Syntheserouten nicht bedenkenlos für alle Anwendungen in Betracht gezogen werden konnte. So ist zum Beispiel eine Verwendung im pharmazeutischen Bereich problematisch, da hier strenge Vorschriften existieren, was den Einsatz von zinnhaltigen Reagenzien und Katalysatoren betrifft. Diese Klippe kann jedoch mit dem nunmehr zinnfrei anfallenden **1** elegant umschiffen werden.

Betrachtet man die wirtschaftliche Seite der MTO-Synthese so zeigt sich, dass auch hier eine deutliche Verbesserung gelungen ist. Kostenersparnis tritt u. a. bei der Wahl der Reagenzien auf. So ist für ein Mol Tetramethylzinn ein Preis von etwa 780 € zu veranschlagen. Im Falle von Tri-*n*-butylmethylzinn kostet ein Mol ca. 720 €^[86]. Der Preis für ein mol **7** berechnet sich wie folgt: Ein Mol Zinkacetat-Dihydrat kostet im Handel etwa 8 € (34 € pro kg). Dazu wird noch ein Drittel Mol Trimethylaluminium benötigt. Dieses kann mit etwa 60 € veranschlagt werden (254,50 € pro 100 g)^[82]. Berücksichtigt man noch die Kosten für trockenes Toluol und die Kühlung auf – 10 °C während der Synthese, sowie allgemeinen Arbeitsaufwand, so kommt man auf einen Mol-Preis von etwa 100 € pro mol **7** bei stöchiometrischer Reaktion. Unter Berücksichtigung der Ausbeute von etwa 75 % und des Gehalts an aktiven Methylgruppen,

der bei etwa 72 % liegt, so gelangt man zu einem Preis von etwa 185 € pro mol „aktiven Alkylierungsreagenz“. Damit liegt der Preis bei weniger als einem Drittel dessen, was für eine Reaktionsführung mit Zinnreagenzien anzusetzen ist.

Betrachtet man die Ausbeute der MTO-Synthese mit **7** und **3 a**, so ist diese mit 90 % durchaus zufrieden stellend. Dennoch kann es nicht vollauf überzeugen, dass immer noch 10 % des eingesetzten Rheniums verloren gehen, insbesondere wenn man sich den in den letzten Jahren rapide gestiegenen Preis für Rhenium vor Augen führt. Aus diesem Grunde wurde nach einer Möglichkeit der Re-Rückgewinnung gesucht, und diese auch in der Synthese von **3** aus Sublimationsrückständen gefunden (vgl. Abschnitt 2.3). Die hierbei erzielten Ausbeuten von 79 % bezogen auf den Re-Gehalt des Rückstands minimieren also bei konsequenter Nutzung dieser Recyclingmethode den Verlust von 10% auf 2 % Rhenium. Dabei mag zunächst der Einsatz eines Silbersalzes, welches zu Silberchlorid umgesetzt wird problematisch erscheinen. Dieses kann aber ebenfalls relativ leicht wieder zu elementarem Silber und in der Folge zu Silbernitrat umgesetzt werden. Hierzu sei auf entsprechende Arbeitsanweisungen in der Literatur verwiesen.

4.10 Fazit

Insgesamt ist mit der Reaktionsfolge $\text{Re} \rightarrow \text{AgReO}_4 \rightarrow \text{AcOReO}_3 \rightarrow \text{MTO}$ eine Methode etabliert worden, die erstmals die technische Herstellung von **1** gänzlich ohne giftige Reagenzien, mit sehr guten Ausbeuten und bei energiesparenden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur!) ermöglicht. Darüber hinaus ist die Synthese noch kostengünstiger als die Herstellung über Zinnreagenzien, insbesondere wenn die bereits vorgestellten Recyclingmöglichkeiten konsequent genutzt werden. Betrachtet man die Synthese unter einigen Gesichtspunkten (nicht anwendbare Kriterien wurden nicht berücksichtigt), die von Paul T. ANASTAS von der US-amerikanischen Environmental Protection Agency als Merkmale der „Green Chemistry“ genannt werden^[87], so wird klar, dass es sich hierbei um ein Musterbeispiel für grüne Chemie handelt:

1. Vermeidung von Abfall

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt dargelegt können die meisten Nebenprodukt wieder verwandt werden (z. B. **8**, Re-Rückstände).

2. *Entwicklung von sicheren chemischen Substanzen*

1 gewinnt durch die definitive Abwesenheit von Zinnresten deutlich an Attraktivität und Sicherheit im Umgang

3. *Entwicklung von ungefährlicheren Synthesen*

Die Verwendung von **7** anstelle von Zinnorganyleen erfüllt diese Forderung beispielhaft

5. *Verwendung von Katalysatoren*

1 wird zwar nicht mit Hilfe von Katalysatoren hergestellt, ist aber seinerseits einer der leistungsfähigsten Oxidationkatalysatoren

7. *Maximierung der Atomeffizienz*

Wie in Abschnitt 4.9 beschrieben, ist die Atomeffizienz der neuen Syntheseroute deutlich höher als die früherer Methoden

8. *Einsatz von ungefährlichen Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen*

Die Forderung nach Wasser als Reaktionsmedium kann naturgemäß nicht erfüllt werden, jedoch sind die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass eine unkontrollierbare Reaktion nahezu ausgeschlossen werden kann

9. *Erhöhung der Energieeffizienz*

Die Reaktion zu **1** wird bei Normaldruck und RT durchgeführt, lediglich die Aufarbeitung erfolgt bei abweichenden Bedingungen.

11. *Echtzeit-Analysen zur Vermeidung von Umweltverschmutzung*

Mit der bereits erläuterten ATR-IR-Spektroskopie steht ein leistungsfähiges und bereits erprobtes Werkzeug zur Detektion von Nebenprodukten und zur Reaktionsüberwachung zur Verfügung.

5 Andere Alkylierungsmittel in der MTO-Synthese

Ausgehend von Erkenntnissen die durch A. ROST in unserer Arbeitsgruppe zu Tage gefördert wurden, wurde nach weiteren möglichen Alkylierungsmitteln zur Herstellung von **1** gesucht. Alle diese Alkylierungsmittel müssen gewissen Ansprüchen genügen. Zweifellos das wichtigste Kriterium ist, dass das zu untersuchende Reagenz keinerlei Giftwirkung besitzt, ansonsten wäre es als Ersatzstoff für Tetramethylzinn ja nicht geeignet. Weiterhin ist wünschenswert, dass das Reagenz möglichst kostengünstig, sowie einfach und reproduzierbar darzustellen ist. Des Weiteren muss das Reagenz ein möglichst geringes Reduktionspotential besitzen, um die eingesetzten Re-Vorstufen in der Oxidationsstufe + VII zu belassen. Im folgenden Abschnitt seien aus Gründen der Vollständigkeit und der Vergleichbarkeit noch einmal bereits bekannte Untersuchungsergebnisse aus den Arbeiten von ROST^[88] und HIRNER^[80] zusammengetragen.

5.1 Bekannte Ergebnisse mit alternativen Alkylierungsmitteln

In vorhergehenden Untersuchungen^[80, 88] wurden u. a. Alkylierungsmittel auf der Basis von Zink, Lithium, Kupfer, Cer, Mangan, Titan und Aluminium erprobt. Diese lieferten mit entsprechenden Re(VII)-Vorstufen geringe bis moderate Ausbeuten wie aus Tabelle 9 hervorgeht.

Tabelle 9: Ausbeuten an **1** in % für die jeweilige Alkylierungsmittel-/Vorstufenkombination. Die Experimente wurden durchgehend bei -78 °C durchgeführt, die Stöchiometrie wurde mit Me:Re = 1:1 angesetzt.

	3 a	2	5	6	3 j
MeLi	9	7	18	< 1	14
Me₂CuLi	- ^a	< 1	< 1	< 1	< 1
MeMgCl	5	18	12	28	12

^a nicht detektierbar

MeCu	6	< 1	< 1	< 1	< 1
MeTi(OiPr)₃	34	21	8	13	7
Me₃Al	- ^a	2	- ^a	< 1	- ^a
MeAlCl₂	- ^a	- ^a	- ^a	< 1	- ^a
Me₂AlOAc	- ^a				
MeAl(OAc)₂	- ^a				
Me₂Zn	39	9	29	3	61
MeZnCl	13	27	28	15	18
MeCeCl₂	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	- ^b
MeMnCl	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0

Diese Ergebnisse zeigen, dass einzelne Kombinationen von Alkylierungsmitteln mit Re-Vorstufen durchaus respektable Ausbeuten liefern. Allerdings sind diese Ausbeuten alle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzielt worden. Dies ist aber für eine Synthese von **1** in größerem Maßstab aus wirtschaftlichen Gründen nicht vertretbar. Führt man beispielsweise die Reaktion von Dimethylzink mit **3 j** bei Raumtemperatur durch, so sinkt die Ausbeute an **1** von 61 % auf etwa 5 %. Deshalb muss die Zielsetzung für den Einsatz alternativer Alkylierungsmittel sein, dass diese auch bei Raumtemperatur noch akzeptable Ausbeuten liefern.

Die grundsätzliche Vorgehensweise war daher, bekannte Alkylierungsmittel wie z. B. Trimethylaluminium derartig zu modifizieren, dass ihre Reaktivität abgeschwächt wird und so eine Reduktion der Re(VII)-Vorstufen vermieden wird. Dies kann dadurch erfolgen, dass Liganden eingeführt werden, die einen elektronenziehenden Effekt ausüben. Dies können beispielsweise Halogeno-Liganden sein, oder auch sauerstoffhaltige Liganden wie Alkoholate oder Carboxylate. Wichtig ist dabei auch, dass die Synthese solcher modifizierter Alkylierungsmittel einfach und mit hohen Ausbeuten verläuft, um möglichst kosteneffiziente Reagenzien für eine MTO-Synthese zur Verfügung zu haben.

^b Isolierung gelang nicht

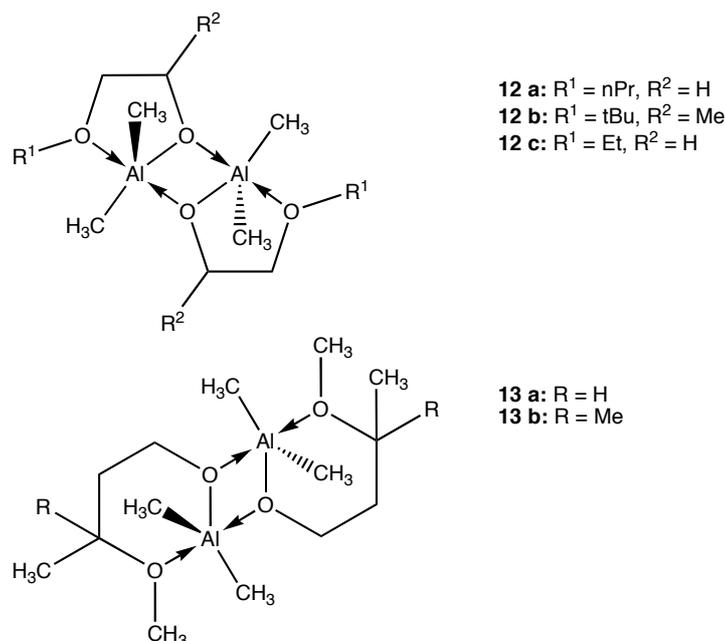
Eine der Ausgangsverbindungen für die Synthese modifizierter Aluminiumverbindungen war Trimethylaluminium. Dieses ist als hochreaktive Verbindung bekannt, es entzündet sofort bei Kontakt mit der Luft, die Reaktion mit Wasser verläuft äußerst heftig bis explosiv. Mit Ausnahme gesättigter Kohlenwasserstoffe und Aromaten werden Lösungsmittel, insbesondere etherische von Trimethylaluminium angegriffen. Im Falle von THF kommt es beispielsweise zur ringöffnenden Polymerisation. Trimethylaluminium ist dennoch kommerziell gut und zu relativ moderaten Preisen (ca. 130 €/mol) erhältlich. Es wird sowohl in Substanz als auch in 2 M Lösung in Toluol oder Hexanfraktion vertrieben und ist somit eine ideale Ausgangssubstanz zur Synthese von in der Reaktivität gedämpften Methylaluminiumverbindungen.

5.2 Synthese und Reaktivität von alternativen Alkylierungsmitteln

5.2.1 Synthese von Methylaluminiumalkoxiden

5.2.1.1 Synthese aus Trimethylaluminium und Alkoxyalkoholen

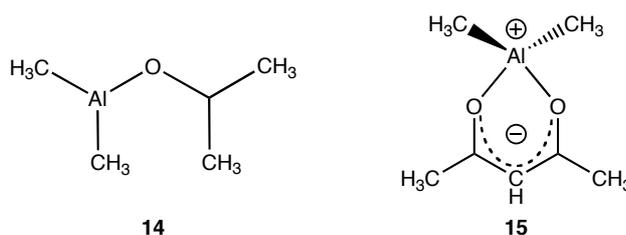
Die Synthese der in Schema 45 Methylaluminium- μ -oxoalkoholate erfolgt durch Umsetzung von Trimethylaluminium mit den entsprechenden Alkoholen.



Schema 45: Überblick über die Aluminiumalkoxide aus Alkoxyalkoholen

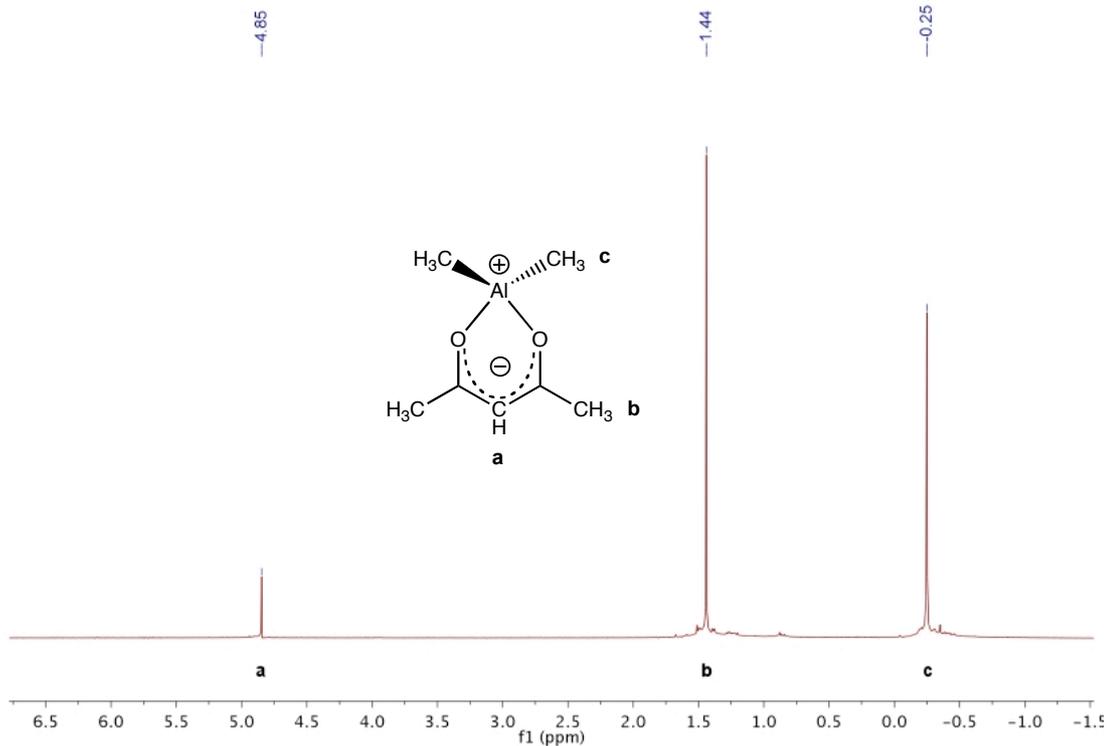
Die Darstellung erfolgt nach einer Methode, die von PIETRZYKOWSKI et al. beschrieben wurde^[89]. Dabei wird Trimethylaluminium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit je einem Äquivalent des entsprechenden Alkoxyalkohols versetzt. Nachdem die Methanentwicklung abgeschlossen ist, wird auf RT erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Produkte sind in ihren Eigenschaften recht unterschiedlich, ihre Konsistenz reicht von viskosen Flüssigkeiten über zähe Pasten bis hin zu pulvrigen Feststoffen.

5.2.1.2 Synthese aus Trimethylaluminium durch Komproportionierung



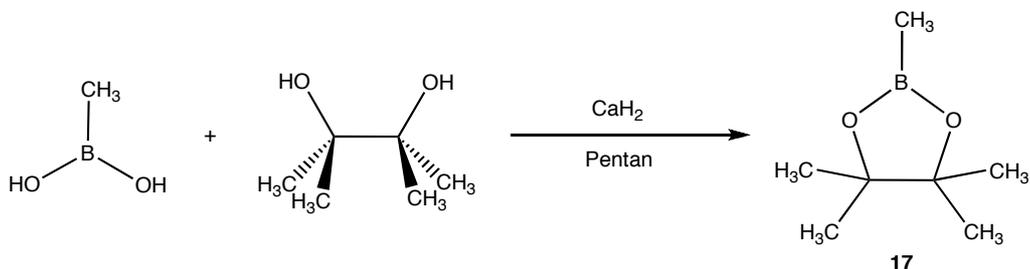
Schema 46: Durch Komproportionierung gewonnen Al-Alkoxide

Die in Schema 46 gezeigten Aluminiumalkoxide werden gewonnen, indem zwei Äquivalente Trimethylaluminium mit einem Äquivalent Aluminiumtriisopropylat bzw. Aluminiumtris(acetylacetonat) umgesetzt werden. Beide Reaktionen laufen nahezu quantitativ ab, im NMR-Spektrum sind nach kurzer Zeit (30 min.) nur mehr die Signale der jeweiligen Zielverbindung zu sehen (Abbildung 18). Deshalb wird vor der weiteren Umsetzung auf eine Isolierung der Aluminiumalkoxide aus Schema 46 verzichtet und stattdessen mit den erhaltenen Lösungen weitergearbeitet.

Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **15**

5.2.2 Borverbindungen

Aus der Literatur ist bekannt, dass Trimethylboran für die Verwendung in der MTO-Synthese nicht geeignet ist^[30]. Abgesehen davon wäre es für diesen Einsatz zum einen zu teuer (4200 €/100g)^[86] und zum anderen deutlich zu schwierig in der Handhabung. Deshalb wurde untersucht ob mit einfachen Methylboronsäureestern eine Alkylierung an Re(VII)-Verbindungen erreicht werden kann. Einer der einfachsten Vertreter der genannten Stoffklasse ist Methylboronsäurepinakolester **17**.



Schema 47: Darstellung von Methylboronsäurepinakolester

Die Darstellung der Verbindung stellt sich sehr einfach dar (Schema 47): Pinakol wird mit Methylboronsäure in Hexan zur Reaktion gebracht. Um entstehendes Wasser aus dem GGW zu entfernen, wurden 2 Äquivalente Calciumhydrid zugesetzt.

Nach einer lebhaften Reaktion kann **17** durch fraktionierte Destillation sehr rein erhalten werden.

5.2.3 Bestimmung der Reaktivität von Methylierungsmitteln

Um die Eignung der synthetisierten Aluminium- und Borverbindungen für die MTO-Synthese zu untersuchen, wurde ein standardisiertes Verfahren verwendet. Dabei wurde die Re-Vorstufe immer aus 1 mmol **3** über zuvor beschriebene Methoden in 10 ml Lösungsmittel erzeugt. Nach Filtration wird das entsprechende Alkylierungsmittel in Lösung bei RT zugegeben und die Reaktion nach 1 h beendet und Proben für die Analytik entnommen. Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte zum einen über GC-MS und zum anderen über quantitative $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Vergleich der Peakflächen. Die gaschromatographische Bestimmung der MTO-Gehalte erfolgte nach sorgfältiger Kalibrierung durch eine quantitative Messung bezogen auf den internen Standard Mesitylen. Dieser Standard stellte sich als ideal heraus, da er einerseits keinen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen nimmt und zum anderen im Chromatogramm nicht mit Produktpeaks interferiert.

Bei der quantitativen NMR-Spektroskopie ist eine Kalibrierung nicht notwendig, wenn Integralverhältnisse bestimmt werden. Man kann einerseits direkt die Ausbeuten bestimmen, wenn man eine bekannte Menge Standard zusetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber eine andere Vorgehensweise gewählt. Nachdem die Ausbeute an **1** mit hoher Genauigkeit gaschromatographisch bestimmt worden war, wurde ein NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ohne Standard aufgenommen, um Nebenprodukte zu identifizieren und aus dem Integralverhältnis zu den MTO-Signalen (**1** und MTO-THF-Addukt) die Menge an Nebenprodukten bestimmt. Dabei wurde folgende Berechnungsformel verwandt:

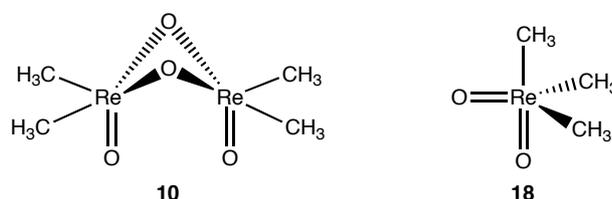
Wenn I_X die Peakfläche der Substanz X ist und I_Y die der Substanz Y, dann gilt für die Anzahl der die Resonanz verursachenden Kerne N_X bzw. N_Y :

$$\frac{I_X}{I_Y} = \frac{N_X}{N_Y}$$

Aus dieser Gleichung leitet sich das Verhältnis der Stoffmengen n_X/n_Y wie folgt ab:

$$\frac{n_X}{n_Y} = \frac{I_X \cdot N_Y}{I_Y \cdot N_X}$$

Nun kann entweder über die bekannte Stoffmenge des Standards auf die Stoffmengen der anderen Komponenten in der Mischung geschlossen werden, oder man setzt, wie in dieser Arbeit geschehen die MTO-Stoffmenge, die aus dem GC-Experiment bekannt ist gleichsam als Standard ein. Diese Methode bietet den Vorteil, dass einerseits mittels GC-Experimenten sehr genau auf die Menge an **1** geschlossen werden kann, und andererseits auch die Menge an Nebenprodukten schnell durch NMR bestimmt werden kann. Natürlich könnten auch die Nebenprodukte mittel Gaschromatographie bestimmt werden, allerdings ist es nicht immer möglich, die Nebenprodukte in der für Standardisierung und Kalibrierung notwendigen Reinheit zu erhalten. Gerade im Falle der zweikernigen Re(VI)-Verbindung Bis[dimethyl(μ -oxo)rhenium(VI)] **10** (Schema 48) ist zu beachten, dass diese in nur sehr geringem Maße bei den Syntheseexperimenten gebildet wird, wodurch sehr kleine Mengen dieser nur leidlich luftstabilen Verbindung zur Kalibrierung eingewogen werden müssten. Diese aufwändige Prozedur kann durch die genannte Kombination aus GC- und NMR-Experiment deutlich vereinfacht werden, bei gleich bleibend hoher Zuverlässigkeit der resultierenden Daten. Ein weiteres untersuchtes Nebenprodukt ist Trimethyldioxorhenium(VII) **18**, auch dieses wurde in Relation zum MTO-Gehalt NMR-spektroskopisch quantifiziert (Schema 48).



Schema 48: In den Syntheseversuchen quantifizierte Nebenprodukte: Bis[dimethyl(μ -oxo)rhenium(VI)] **10** (li.) und Trimethyldioxorhenium(VII) **18** (re.)

Will man nun beispielsweise die Stoffmenge an **18** mittels NMR bei bekannter MTO-Stoffmenge bestimmen ergibt sich dafür folgender Ausdruck:

$$n_{TMD} = \frac{I_{TMD} \cdot N_{MTO} \cdot n_{MTO}}{I_{MTO} \cdot N_{TMD}}$$

mit n_{TMD} = Stoffmenge **18**

n_{MTO} = Stoffmenge Methyltrioxorhenium

N_{TMD} = Anzahl der Protonen von **18** (= 9)

N_{MTO} = Anzahl der Protonen von **1** (= 3)

I_{TMD} = Peakfläche der Resonanz von **18**

I_{MTO} = Peakfläche von **1**

I_{MTO} müßte eigtl. als Summe angegeben, denn bisweilen zeigte sich, dass **1** im ^1H -NMR zwei Resonanzen zeigt, wenn als Lösungsmittel THF zum Einsatz kommt: nicht koordiniertes **1** zeigt ein Signal bei 2.61 ppm, wohingegen das MTO-THF-Addukt eine Resonanz bei 2.11 ppm zeigt. Dies trat aber in den im Folgenden beschriebenen Versuchen nicht auf, bzw. war die Resonanz des MTO-THF-Addukts so schwach, dass sie nicht detektiert werden konnte. In sind die NMR-Resonanzen der untersuchten Verbindungen zusammengefasst.

Verbindung	Verschiebung [ppm]
1	2.61
1 · THF	2.11
10	2.81
18	2.03

5.2.4 Durchführung und Ergebnisse der Alkylierungsversuche

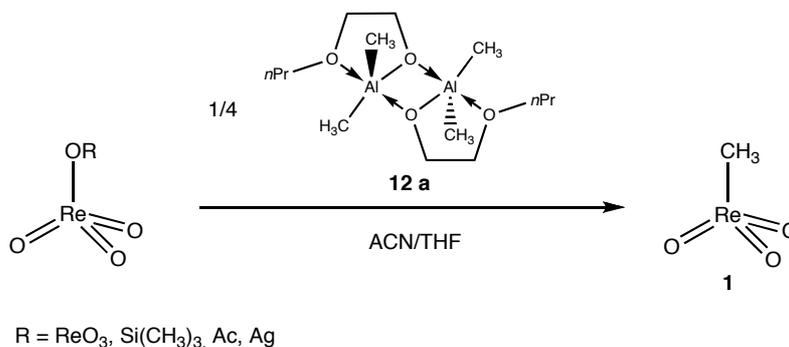
Die Alkylierungsversuche wurden durchgehend bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein Parallelreaktor „Synthesis 1 Liquid“ der Fa. Heidolph (Abbildung 19). Dieser ermöglichte es bis zu 12 Reaktionen gleichzeitig unter Schutzgas ablaufen zu lassen. Die Versorgung mit Inertgas erfolgt über einen Zentralanschluß, jedoch kann jedes Reaktionsgefäß einzeln durch ein Ventil abgesperrt werden, sodass ein Verschleppen von flüchtigen Substanzen ausgeschlossen werden kann. Die Durchmischung der Reaktionsansätze erfolgt hierbei durch exzentrisches Kreisen des gesamten Aufbaus auf der Grundplatte. Die Erfahrungen zeigten, dass diese Art der Durchmischung zu sehr guten Resultaten führt, da einerseits eine gute Homogenität der Lösung erzielt werden kann, andererseits aber entstehende Niederschläge sich unter dem Einfluss der Bewegung zusammenballen, und so die entnommenen Proben nicht filtriert werden müssen.



Abbildung 19: Parallelreaktor "Synthesis 1 Liquid" der Fa. Heidolph. In der Abbildung sind die Reaktionsgefäße nicht dargestellt. (Quelle: Website der Fa. Heidolph Instruments GmbH & Co. KG)

Die Stöchiometrie der Reaktionen wurde so festgelegt, dass auf ein Atom Rhenium eine Methylgruppe des Alkylierungsmittels kommt. Als Ausgangsverbindungen gelangten **2**, **6**, **3 a** sowie **3** zum Einsatz.

5.2.4.1 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Pr})_2]$



Schema 49: Umsetzung von Re-Vorstufen mit **12 a**

Bei den Umsetzungen nach Schema 49 gelangt man zu folgenden Ergebnissen: Mit **2** gelangt man zu einer gaschromatographisch bestimmten MTO-Ausbeute von 46 %. Es konnten dabei als Nebenprodukte weder **10** noch **18** detektiert werden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Reaktionsmischung keine auffällige Gelbfärbung zeigt. In anderen Experimenten zeigt sich nämlich, dass **10** schon in geringen Mengen zu einer leuchtend gelben Färbung der Lösungen führt. Somit kann anhand der Farbigkeit des Reaktionsguts schon eine grobe Abschätzung erfolgen,

ob **10** gebildet wird oder nicht. Bei der Reaktion von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Pr})_2]$ mit **6** tritt eine deutliche Gelbfärbung auf, dieser Hinweis auf die Bildung von **10** bestätigt sich in der NMR-Analyse. Eine ebensolche Gelbfärbung und Bildung von **10** findet man beim Einsatz von **3 a**. Wird **3** eingesetzt, so findet keine Reaktion statt, ein Befund der nicht überrascht, ist doch **3** das unreaktivste der eingesetzten Perrhenate.

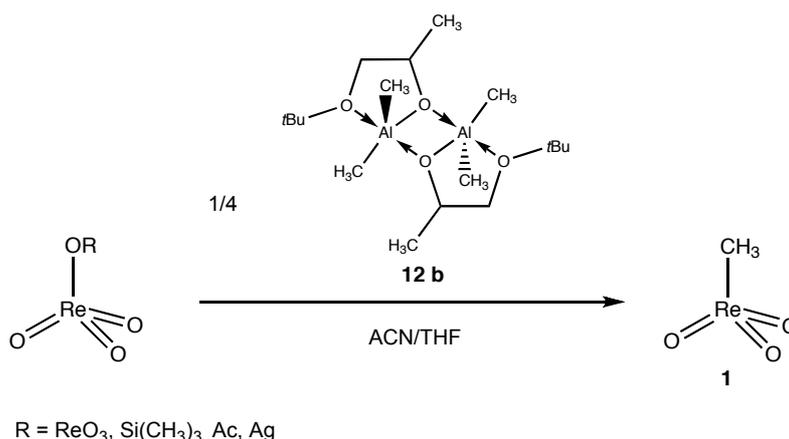
Insgesamt zeigte sich, dass das verwendete Alkylierungsmittel **12 a** das aktivste Reagenz des gesamten Screenings ist, mit einer MTO-Ausbeute von 57 bzw. 46 % bei Verwendung von **3 a** bzw. **2**. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Übersicht über die Produktausbeuten bei Umsetzung mit **12 a**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	46	-	-

TMSReO ₃	22	6	1
AcOReO ₃	57	5	1
AgReO ₄	-	-	-

5.2.4.2 [Me₂Al(μ-OCH(CH₃)CH₂O^tBu)]₂



Schema 50: Umsetzung von Re-Vorstufen mit [Me₂Al(μ-OCH(CH₃)CH₂O^tBu)]₂

Ein ähnliches Bild wie in Abschnitt 5.2.4.1 beschrieben, sollte man aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Alkylierungsmittel auch für die Umsetzungen von Re(VII)-Verbindungen mit **12 b** erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Ausbeuten an **1** sinken deutlich, so können mit **3 a** nur mehr 27 statt 57 % **1** gewonnen werden. Auch mit **2** kann die Ausbeute des Alkylierungsmittels **12 a** nicht erreicht werden, anstelle von 46 % wird nur noch eine Ausbeute von 26 % erzielt. Relativ gleich bleiben jedoch die Ausbeuten an **10**, dies deutet darauf hin, dass die Alkylierungskraft von **12 a** zu **12 b** nicht zunimmt. Eine Zunahme der Alkylierungswirkung hätte nämlich unweigerlich eine verstärkte Reduktion der Re-Vorstufen zur Folge. Interessanterweise bildet sich jedoch in zwei Fällen eine erhöhte Menge an **18**, nur im Falle von **6** nimmt sie etwas ab. Eine mögliche Erklärung für die sinkenden MTO-Ausbeuten ist in der Tatsache zu suchen, dass in der Verbindung **12 b** durch die Nachbarschaft der großen tert-Butyl-Gruppen zu den am Aluminium sitzenden Methylgruppen die Übertragung derselben auf Rhenium sterisch stark gehindert ist. Dies zeigt sich auch in den Kristallstrukturen die von PIETRZYKOWSKI et al. für diese Verbindungen bzw. ein Derivat davon erhalten wurden^[89]. Leider kann von Verbindung **12 a** keine Kristallstruktur erhalten werden, da die Substanz in Form einer bei

Raumtemperatur hochviskosen Paste vorliegt. Der o. g. polnischen Arbeitsgruppe gelang es jedoch durch Austausch der Methylgruppen am Aluminium gegen Chloroliganden röntgenfähige Kristalle zu erhalten. Allzu gewichtige Aussagen aus dem Vergleich der Kristallstrukturen abzuleiten verbietet sich natürlich unter diesen Bedingungen, jedoch kann nach Einschätzung des Verfassers zumindest eine Tendenz erkannt werden.

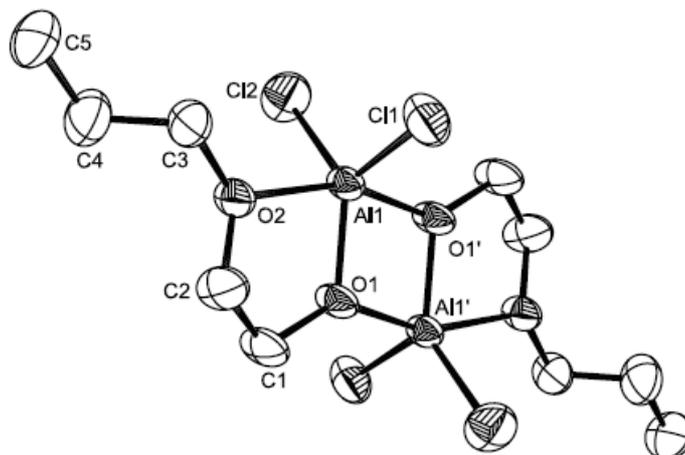
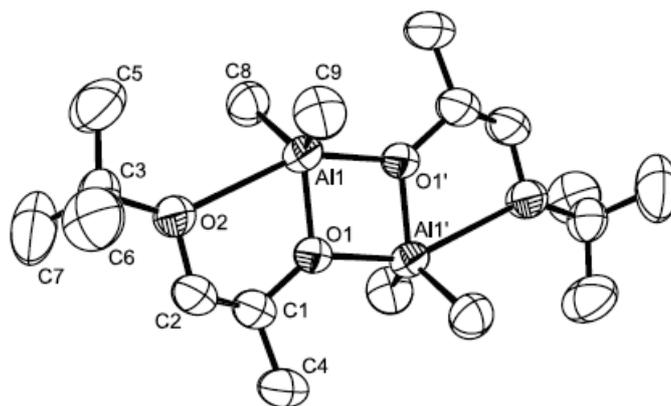


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Pr})_2]^{[89]}$

Aus Abbildung 20 ist ersichtlich, dass eine sterische Hinderung der Chloroliganden Cl1 und Cl2 nur in sehr geringem Ausmaß vorliegt. Der Winkel C3-Al1-C1' liegt in der Größenordnung von 160° (der Literatur sind zu diesem speziellen Winkel keine Angaben zu entnehmen). Betrachtet man nun die Struktur der Verbindung **12 b** (Abbildung 21), so wird augenscheinlich, dass hier sehr wohl von einer sterischen Abschirmung der Methylgruppen, welche durch C8 und C9 repräsentiert werden, gesprochen werden kann. Diese sitzen in einer Kavität, die durch die Methylgruppen von C5, C6 und C4' gebildet wird. Schätzt man den Winkel C5-Al1-C4' ab, so gelangt man zu einer Größenordnung von 100° .

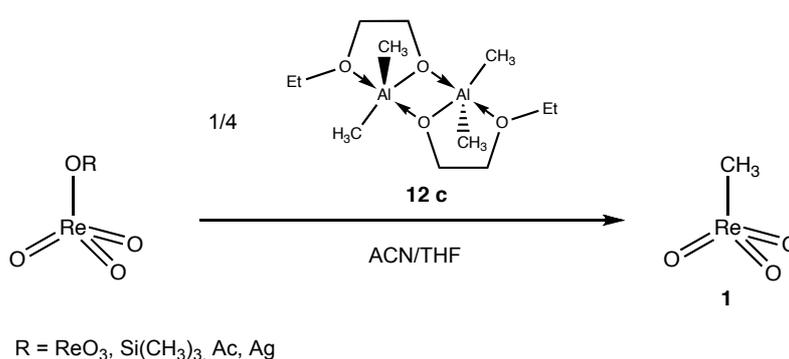
Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^t\text{Bu})_2]$ ^[89]

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Methylierungsexperimente mit **12 b** zusammengefasst.

Tabelle 11: Übersicht über die Produktausbeuten der Umsetzungen mit **12 b**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	26	4	1
TMSReO_3	13	2	2
AcOReO_3	27	16	1
AgReO_4	1	-	-

5.2.4.3 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2]$

Schema 51: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2]$

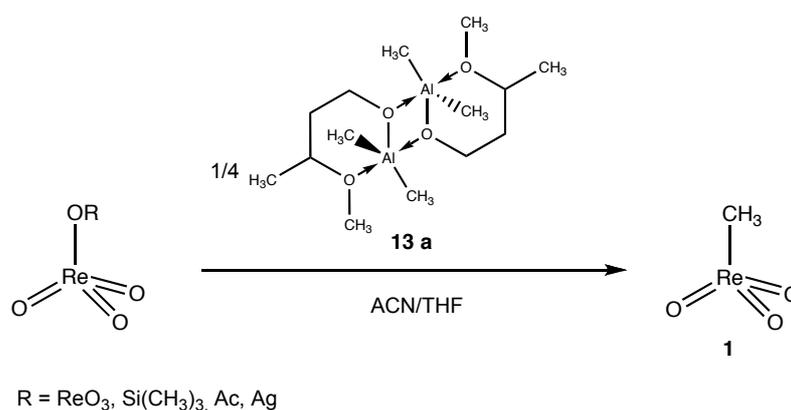
Bei der Umsetzung mit **12 c** tritt bei jeder der eingesetzten Re(VII)-Vorstufen eine deutliche Verfärbung ein. Bei den Edukten **3 a** und **2** kommt es zu einer Verfärbung ins braun-rote. Die Reaktion von **6** mit **12 c** führt zu einer ockergelben Färbung der Reaktionsmischung. Dies deutet wie bereits oben beschrieben, auf eine verstärkte

Bildung von **10** hin. Auch bei der Reaktion mit dem unreaktivsten Perrhenat **3** findet ein leichter Farbwechsel von weiß nach grün statt. Insgesamt aber zeigt sich, dass **12 c** ein deutlich schwächeres Alkylierungsmittel als die zuvor vorgestellten Substanzen **12 a** und **12 b** ist. Dieses Ergebnis überrascht, da ja davon auszugehen ist, dass die sterische Hinderung der Methylgruppen am Aluminium höchstens in der Größenordnung der Verbindung **12 a** ist. Ein Vergleich der Kristallstrukturen muss jedoch unterbleiben, da **12 c** eine viskose Flüssigkeit ist, und somit keine Kristalle gezüchtet werden können. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Alkylierungsversuche zusammengetragen.

Tabelle 12: Übersicht über die Produktausbeuten der Umsetzungen mit **12 c**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	6	2	1
TMSReO ₃	26	6	6
AcOReO ₃	2	1	1
AgReO ₄	2	-	-

5.2.4.4 [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂CH(CH₃)OMe)]₂



Schema 52: Umsetzung von Re-Vorstufen mit [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂CH(CH₃)OMe)]₂

Die Ergebnisse der Umsetzungen zeigen einen deutlichen Unterschied zu den Umsetzungen mit den vorangegangenen Verbindungen: In keiner Reaktion konnte eine MTO-Ausbeute von mehr als 5 % erzielt werden. Allerdings ist auch die Ausbeute an Nebenprodukten relativ gering. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktivität von **13 a** deutlich geringer ist, als die der vorher gezeigten Verbindungen. Als ursächlich dafür

kann das Vorliegen eines sechsgliedrigen Ringsystems anstelle eines fünfgliedrigen angenommen werden. Wie Abbildung 22 zeigt, sind die Chloroliganden (auch hier wurde ein röntgenfähiger Kristall durch Ligandenaustausch erhalten, vgl. Abschnitt 5.2.4.2) relativ gut durch die Methylgruppe bei C9 sowie die Methylengruppe bei C1 abgeschirmt.

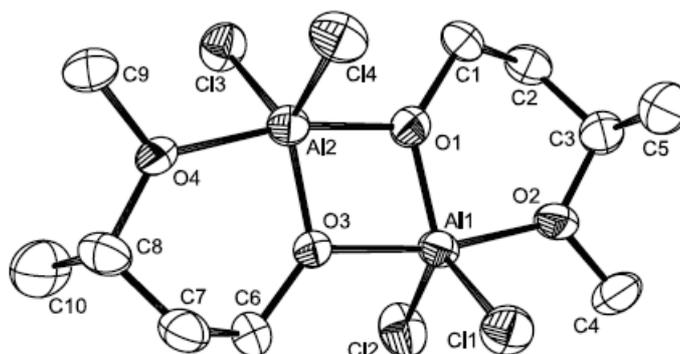
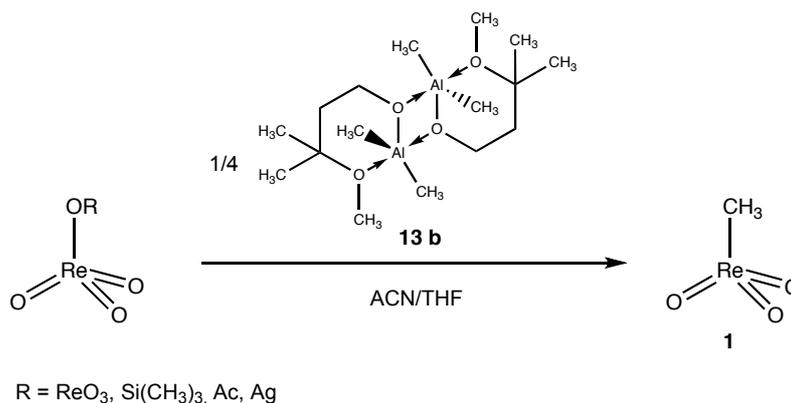


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OMe})_2]_2$ ^[89]

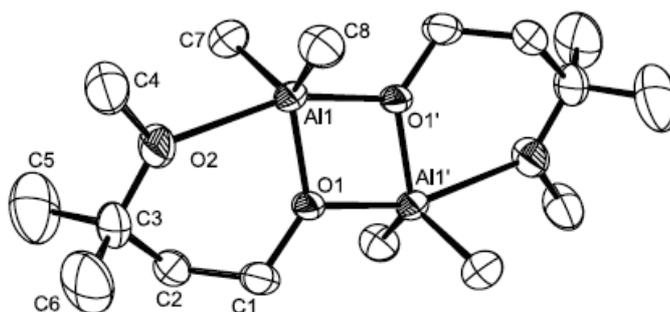
Ein weiterer Faktor zur Steigerung der Reaktivität in **12 a** gegenüber **13 a** ist möglicherweise die stärkere Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre in **12 a**. Während in **12 a** der Winkel O2-Al1-O1' 156,38 ° beträgt, beläuft sich der entsprechende Winkel O2-Al1-O3 in der Verbindung **13 a** auf 168,2 °. Dies liegt deutlich näher am Idealwinkel von 180 °, als der kleinere Winkel. Die daraus folgenden Ergebnisse der Umsetzung mit den Re-Vorstufen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Übersicht über die Produktausbeuten der Umsetzungen mit **13 a**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	5	2	1
TMSReO ₃	2	1	1
AcOReO ₃	2	1	-
AgReO ₄	3	-	-

5.2.4.5 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OMe})_2]$ Schema 53: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OMe})_2]$

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit der Verbindung **13 a** liefern die Experimente mit Verbindung **13 b** deutlich höhere Ausbeuten an **1**, jedoch zum Preis einer deutlich stärkeren Nebenproduktbildung. Dies ist zunächst überraschend, ist doch **13 b** ebenso wie **13 a** eine Verbindung mit sechsgliedrigem Ringsystem. Die daraus ableitbaren Reaktivitätseinbußen wurden ja bereits im vorherigen Abschnitt erläutert. Betrachtet man nur die Kristallstruktur von **13 b** (Abbildung 23), so ist der Befund der Alkylierungsexperimente nicht nachvollziehbar, da ja die Abweichungen in der Geometrie zwischen **13 a** und **13 b** nur marginaler Natur sind.

Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OMe})_2]$ ^[89]

Ein Blick auf das NMR-Spektrum der Verbindung **13 b** jedoch zeigt, dass diese Substanz einen signifikanten Unterschied zu den vorhergehenden aufweist: In **13 b** liegt in Lösung eine Fluktuation zwischen der Ring- und einer offenkettigen Form vor, wie eine Verdopplung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum deutlich macht (Abbildung 24).

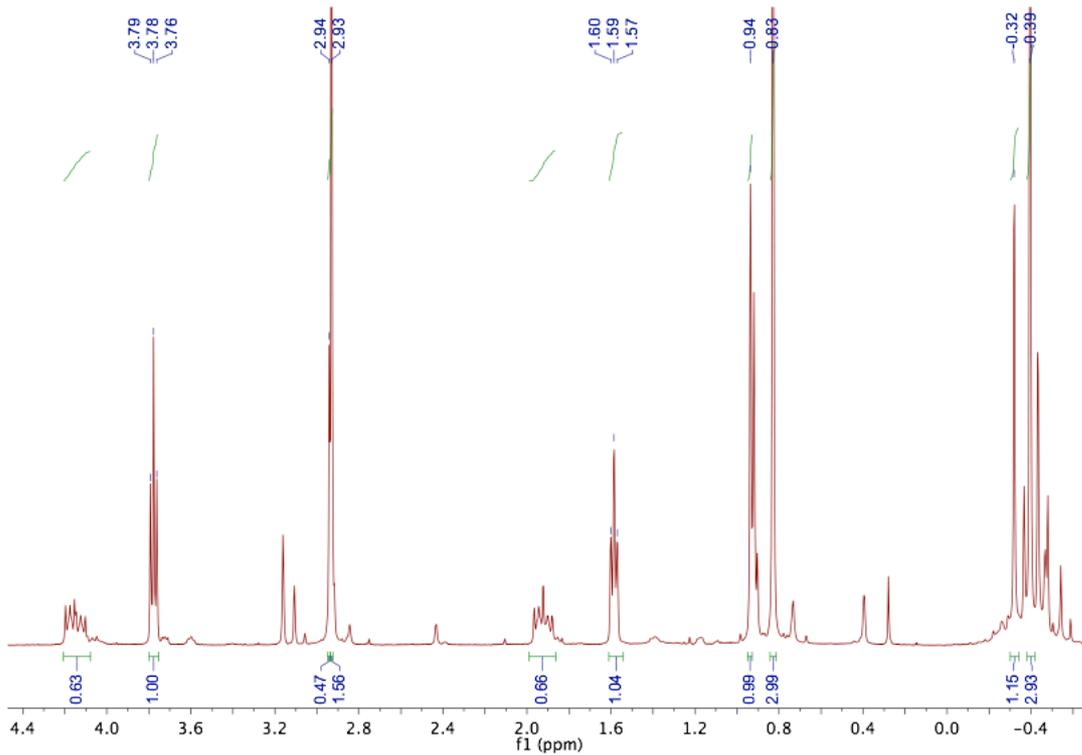
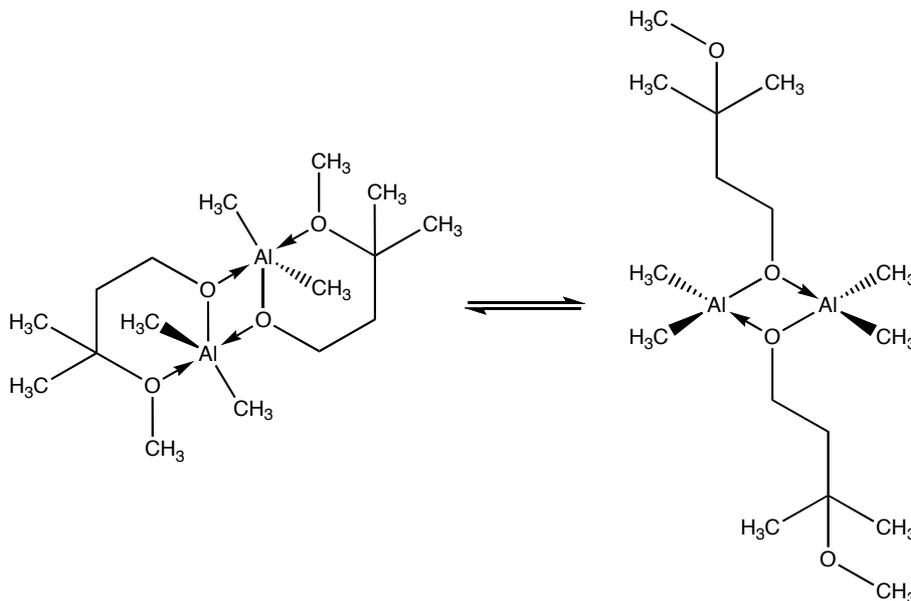


Abbildung 24: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **13 b** mit doppeltem Signalsatz

Die angenommenen Lösungsstrukturen sind in Schema 54 wiedergegeben.



Schema 54: Fluktuation von **13 b** in Lösung

Diese Fluktuation, die bei keiner der anderen Verbindungen beobachtet werden konnte, sorgt dafür, dass die Al-gebundenen Methylgruppen keiner sterischen Hinderung mehr unterliegen. Die reaktivitätsdämpfende Wirkung der Alkoxygruppen bleibt jedoch zumindest teilweise erhalten. Diese Merkmale zeigen ihre Auswirkungen

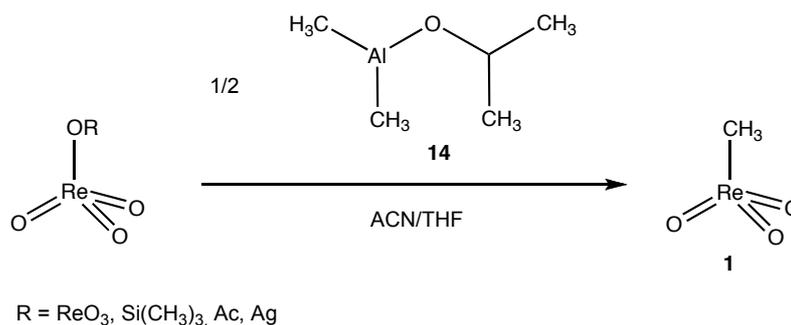
dann folgerichtig auch in den Ergebnissen der Alkylierungsversuche. Diese sind in Tabelle 14 aufgetragen.

Tabelle 14: Übersicht über die Produktausbeuten der Umsetzungen mit **13 b**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	20	3	1
TMSReO ₃	17	13	1
AcOReO ₃	39	11	-
AgReO ₄	9	-	-

5.2.4.6 Dimethylaluminiumisopropylat

Die Verbindung **14** wurde wie die vorangegangenen Alkylierungsmittel mit **3 a**, **2**, **6** und **3** getestet (Schema 55).



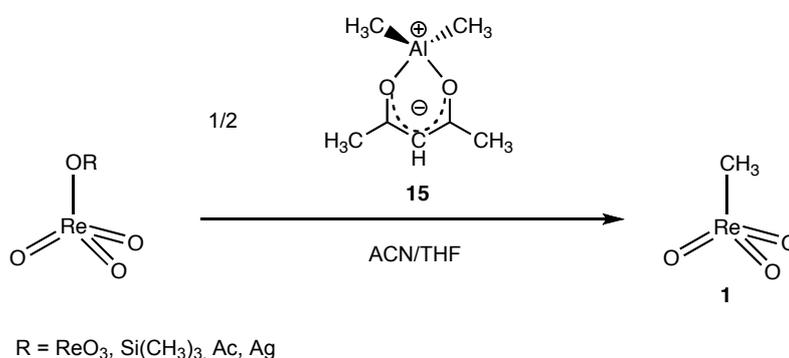
Schema 55: Umsetzung von Re-Vorstufen mit Me₂Al(OⁱPr) **14**

Dabei zeigte sich, dass die Reaktivität der Substanz zur sinnvollen Synthese von **1** deutlich zu hoch ist. Zwar entsteht **1** in mäßigen Ausbeuten, jedoch sind die Anteile an unerwünschten Nebenprodukten deutlich zu hoch. Im Extremfall **6** entstehen neben 18 % **1** fast 20 % **18** (!) und 5 % **10**. Auch mit anderen Re-Vorstufen entstehen hohe Anteile an Nebenprodukten, so werden im Falle der Umsetzung mit **3 a** neben 13 % auch 12 % **18** gebildet, also fast im Verhältnis 1:1. Aus diesem Grunde ist diese Verbindung als untauglich zu betrachten, was bedauerlich ist, da sie ohne Verlust von aktiven Methylgruppen und sehr einfach und schnell darstellbar ist. Die gesamten Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Übersicht über die Produktausbeuten der Umsetzungen mit **14**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	17	6	2
TMSReO ₃	18	19	5
AcOReO ₃	13	12	1
AgReO ₄	1	1	1

5.2.4.7 Dimethylaluminiumacetylacetonat

Schema 56: Umsetzung von Re-Vorstufen mit Me₂Al(acac) **15**

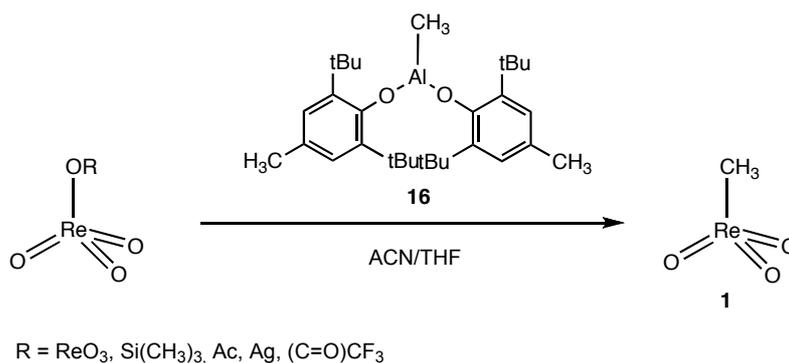
Bei den Umsetzungen zeigt sich durch deutliche Verfärbungen aller Reaktionsansätze, dass eine Reaktion mit dem Alkylierungsmittel stattfindet. Die Ergebnisse aus den GC- und NMR-Untersuchungen zeigen, dass **15** eine recht hohe Methylierungskraft besitzt. Dies wird zum einen dadurch deutlich, dass relativ hohe Anteile an **18** entstehen und zum anderen selbst das als sehr unreaktiv bekannte **3** eine MTO-Ausbeute von 11 % (!) liefert. Allerdings ist die Methylierungskraft für eine gezielte MTO-Synthese zu hoch. Dies zeigt vor allem das Beispiel **2**: Neben 38 % **1** werden 15 % **18** und 5 % **10** gebildet. Dies ist selbstverständlich nicht tolerierbar. Noch deutlicher wird dieses Phänomen bei der Umsetzung mit **3 a**: Hier wird sogar mehr TMD als **1** gebildet.

Tabelle 16: Übersicht über die Produktausbeuten der Umsetzungen mit **14**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	38	15	5

TMSReO ₃	14	5	1
AcOReO ₃	19	21	-
AgReO ₄	11	1	1

5.2.4.8 Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat)



Schema 57: Umsetzungen mit MAD **16**

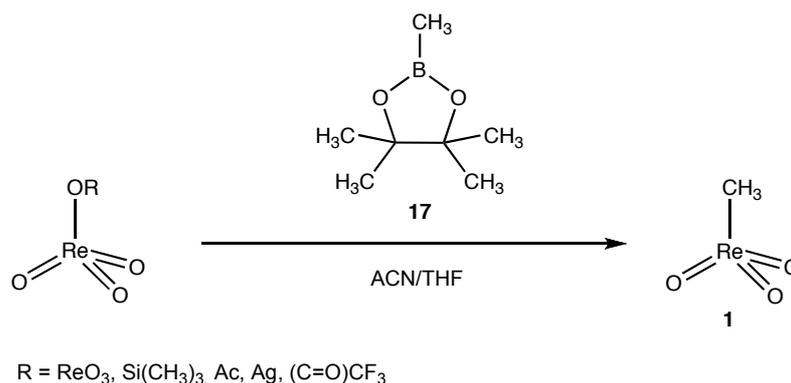
Die Verbindung **16** ist bekannt aus der Polymerchemie. Dort wird sie als Scavenger in Metallocen-katalysierten Polymerisationen eingesetzt^[90]. Darüber hinaus ist sie bekannt als Lewis-Säure für den Einsatz bei der Mukaiyama-Aldol-Reaktion, Cycloadditionen und Radikalreaktionen^[91]. Wie bereits oben beschrieben ist sie leicht zugänglich und kostengünstig darstellbar. Die Umsetzungen mit den bekannten Re-Vorstufen brachte folgendes zu Tage: Durch die starke sterische Hinderung ist die alkylierende Reaktivität der Substanz stark eingeschränkt. So wird nur wenig **1** gebildet (max. 15 %), allerdings auch nur Spuren von Nebenprodukten. Interessanterweise bildet sich bei den Umsetzungen mit **16** kein TMD. In der folgenden Tabelle 17 sind die Ergebnisse noch einmal zusammengetragen.

Tabelle 17: Übersicht über die Produktausbeuten der Umsetzungen mit **16**

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	-	-	-

TMSReO ₃	15	-	1
AcOReO ₃	13	-	1
AgReO ₄	-	-	-

5.2.4.9 Methylboronsäurepinakolester



Schema 58: Umsetzungen mit Methylboronsäurepinakolester

Die Umsetzungen mit Methylboronsäureester zeigten, dass keinerlei Reaktion stattfindet. Auch mit der in diesen Versuchen eingesetzten reaktivsten Vorstufe **3 j** reagiert die Verbindung nicht. Schon äußerlich zeigt sich in keinem Falle eine Veränderung der Reaktionsansätze. Darüber hinaus ergibt sich aus der Überprüfung der Reaktion mit ¹¹B-NMR, dass keine Umsetzung abläuft. Die Spektren zeigen auch nach mehreren Stunden nur das Signal der Ausgangsverbindung. Würde eine Reaktion stattfinden, so müsste zumindest ein neues Signal zu sehen sein, das das Nebenprodukt, das aus der Borverbindung entsteht, darstellt. Dies war aber in keinem der Versuche der Fall. Aus diesem Grunde wurde auch eine weitere Suche nach geeigneten Borreagenzien nicht durchgeführt, da nach diesem Vorversuch die Erfolgsaussichten zu gering waren.

5.2.5 Fazit

Die dargestellten Untersuchungen zeigen, dass keine der getesteten Verbindungen restlos zu überzeugen weiß. Dies liegt einerseits daran, dass die Ausbeuten an **1** nicht genügend hoch (max. 57 %) sind, und andererseits an der Tatsache, dass die Nebenproduktbildung teilweise sehr stark ist. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Bildung von **10** noch tolerierbar ist, wenn das erhaltene **1** zum Zwecke der Oxidationskatalyse synthetisiert wird, da **10** mit Wasserstoffperoxid in den katalytisch aktiven Bisperoxokomplex überführt werden kann. Dies ist jedoch nicht der Fall bei **18**. Dieses kann in der Oxidationskatalyse nicht nutzbar gemacht werden.

Weiterhin zeigt das durchgeführte Screening sehr deutlich, dass die Reaktivität der Alkylierungsmittel und der Re(VII)-Vorstufen sehr gut aufeinander abgestimmt werden muss. Dies zeigt sich in der Tatsache, dass mit ein- und demselben Alkylierungsmittel sehr unterschiedliche Ausbeuten bei verschiedenen Re-Vorstufen erzielt werden.

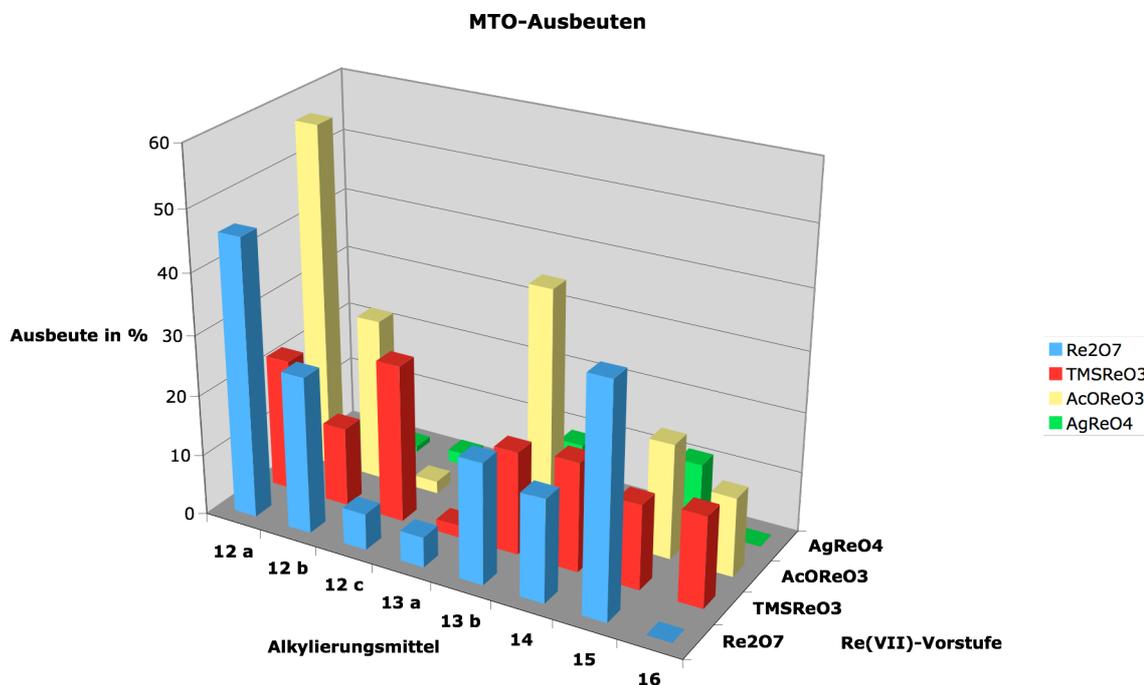


Diagramm 3: Zusammengefasste MTO-Ausbeuten des Screenings

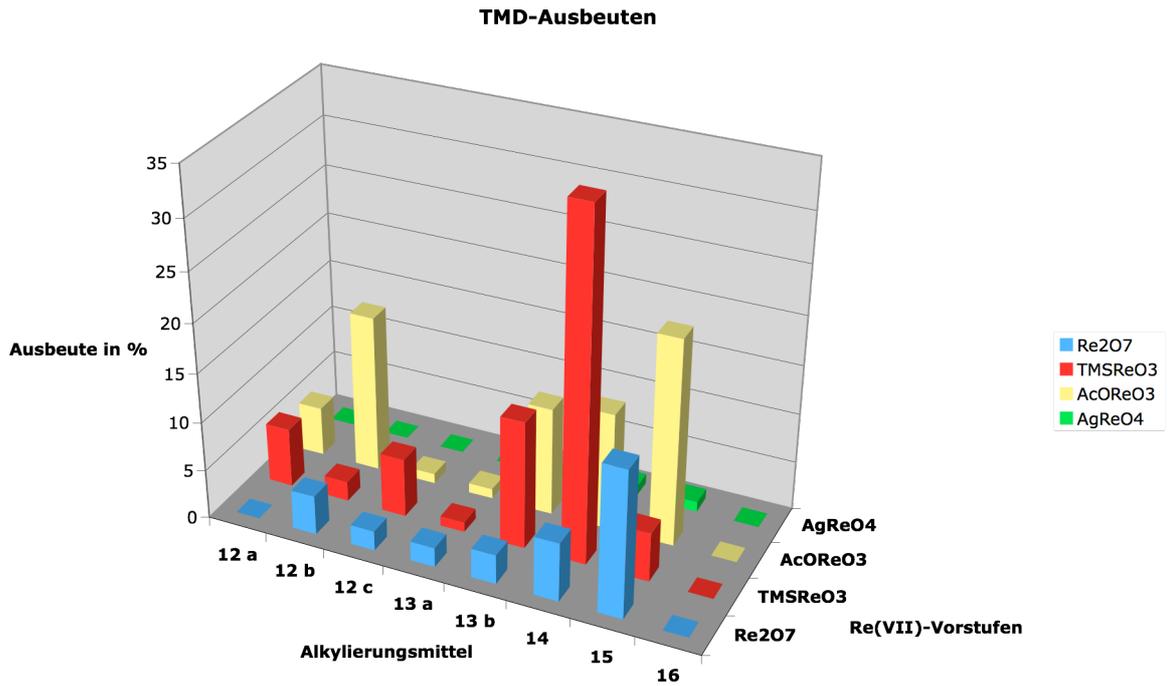
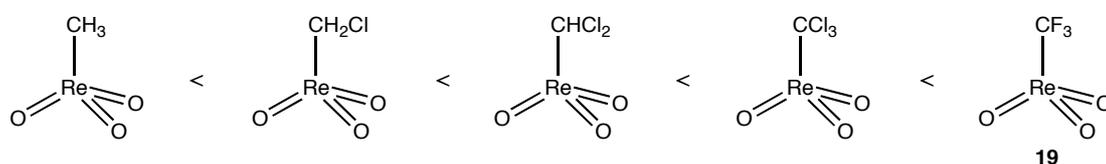


Diagramm 4: Zusammengefasste Ausbeuten an **18**

6 Halogenierte Derivate von Methyltrioxorhenium

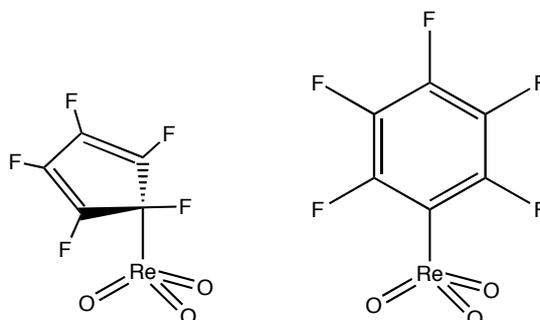
6.1 Theoretische Untersuchungen

Die Darstellung halogenerter Derivate von Methyltrioxorhenium erscheint als lohnenswertes Ziel, da davon ausgegangen werden kann, dass diese MTO-Abkömmlinge die katalytische Aktivität der Stammverbindung noch deutlich übertreffen. Dies ist auf die im Vergleich zu **1** höhere Lewis-Acidität der Verbindungen zurückzuführen. Sie erreicht laut theoretischen Vorhersagen einen Höhepunkt in CF_3ReO_3 **19** (Schema 59)^[30].



Schema 59: Verlauf der Lewis-Aciditäten verschiedener Halogenomethyltrioxorhenium-Verbindungen

Von LEIN et al. wurde mittels DFT-Rechnungen gezeigt, dass neben CF_3ReO_3 auch die Verbindungen η^1 -Pentafluorphenyl- und η^1 -Pentafluorcyclopentadienyltrioxorhenium stabile Verbindungen sein sollten^[92].



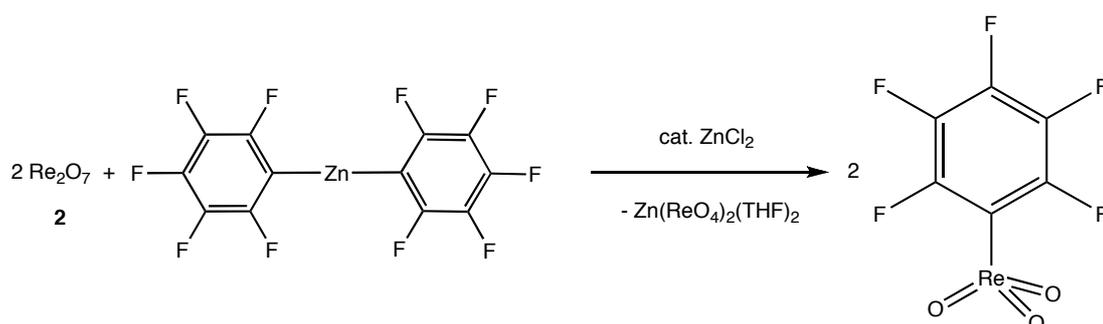
Schema 60: Von LEIN et al. berechnete perfluorierte Organorhenium(VII)oxide

Die Rechnungen von LEIN et al. wurden mit DFT- und Møller-Plesset-Methoden durchgeführt und kommen zu dem Ergebnis, dass das thermodynamisch stabilste Derivat in der Reihe der perfluorierten Organorhenium(VII)oxide das oben gezeigte (Schema 60) η^1 -Pentafluorphenyltrioxorhenium, gefolgt von η^1 -Pentafluorcyclopentadienyltrioxorhenium ist. Auch Trifluormethyltrioxorhenium **19** ist laut den Berechnungen ein stabiles Molekül. Seine Geometrie sollte dem bekannten Methyltrioxorhenium sehr ähnlich sein. Die berechnete Re-C-Bindungslänge

ergibt sich zu 2,139 Å (aus der MP2-Rechnung) wohingegen bei **1** eine Rechnung mit derselben Methode ein Länge der Bindung von 2.060 Å ergibt. Diese entspricht damit auch exakt der experimentell bestimmten^[17]. Der Bindungswinkel O-Re-O ergibt sich zu 112,8 ° für CF₃ReO₃, für **1** zu 112,5 °. Experimentell wurde für **1** ein Winkel von 113 ° bestimmt. Der Winkel O-Re-C beträgt in den Rechenergebnissen 106,0 ° für CF₃ReO₃ sowie 106,3 ° für **1**. Der experimentell gefundene Wert für **1** beträgt 106,0 °. Die Übereinstimmungen zwischen den experimentell gefundenen Daten und den Berechnungen im Falle von **1** einerseits und die Ähnlichkeit der Rechenergebnissen von CF₃ReO₃ und **1** andererseits zeigen, dass die Rechnungen als verlässliche Quelle für Stabilitätsbetrachtungen an fluorierten Organorhenium(VII)oxide herangezogen werden können. Da die theoretischen Betrachtungen allen untersuchten Organorheniumoxiden thermodynamische Stabilität bescheinigen, zeigt sich wiederum dass die bis jetzt nur auf dem Papier existenten Verbindungen lohnenswerte Ziele für die Synthese sind.

6.2 Kenntnisstand in der Synthese perfluorierter Organorhenium(VII)oxide

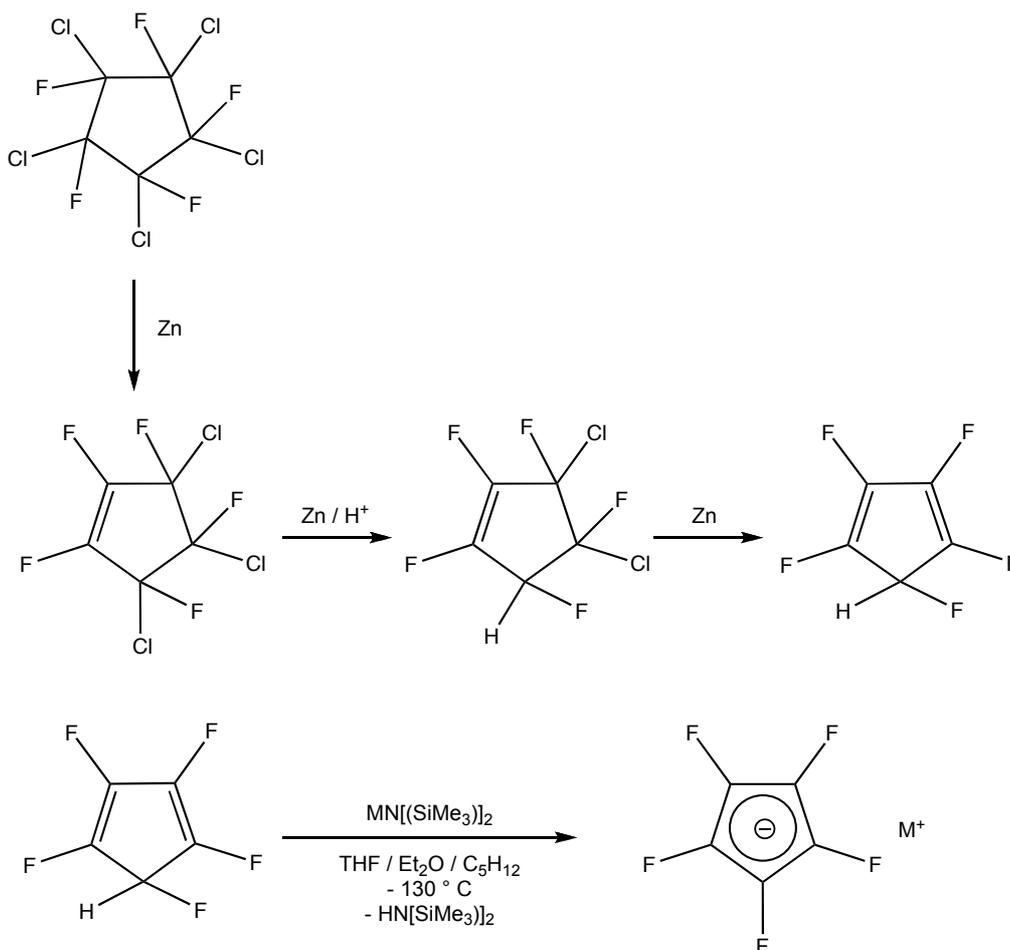
In der Vergangenheit wurde bereits mehrfach versucht, eine der oben genannten Verbindungen darzustellen. So wurde von C. DE BELLEFON aus unserer Arbeitsgruppe eine Synthese von C₆F₅ReO₃ ausgearbeitet (Schema 61), allerdings scheiterte trotz zahlreicher Versuche die Isolierung der Substanz in Reinform^[93].



Schema 61: Darstellung von C₆F₅ReO₃ nach de Bellefon

Es konnte lediglich das Chinuklidin-Addukt der Substanz in Form hellgelber Kristalle isoliert werden. Die Verbindung in Lösung hat sich als relativ instabil erwiesen, unter GC-Bedingungen z. B. findet Zersetzung statt.

Die Synthese der ebenfalls von LEIN et al. untersuchten Substanz Pentafluorcyclopentadienyltrioxorhenium ist nach dem Stand der Literatur noch nicht versucht worden, aber dieser Umstand ist mit großer Wahrscheinlichkeit der schlechten synthetischen Zugänglichkeit von Alkylierungsmitteln mit dem Pentafluorcyclopentadienylanion geschuldet. Zwar konnte eine Synthese von $C_5F_5^-$ von SEPPELT et al. durchgeführt werden (Schema 62), aber das Produkt wird als enorm sensibel beschrieben^[94, 95].

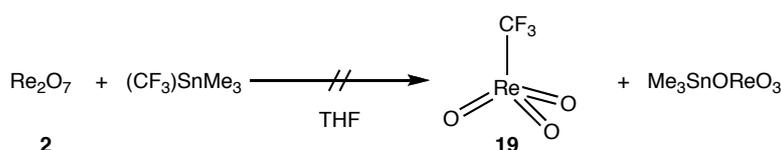


Schema 62: Synthese von $[(C_5F_5^-)]M^+$ nach SEPPELT et al. (M = Li, Na, K, Cs)

Diese enorme Labilität macht eine Verwendung in Komplexsynthesen nahezu unmöglich, zumal auch bereits Versuche mit einigen Metallvorstufen durchgeführt wurden, jedoch keine einzige davon zum Erfolg führte^[95]. Als Grund hierfür werden einerseits F-Eliminierung aus dem Ringsystem unter Bildung von Metallfluoriden angeführt und andererseits eine mögliche intrinsische Instabilität der hypothetischen Produkte^[95]. Aus der Literatur ist bekannt, dass auch das Chloranalogon $C_5Cl_5^-$ nicht

zur Herstellung von perchlorierten Sandwichkomplexen verwandt werden kann, sondern zwingend eine Chlorierung im Cp-Komplex stattfinden muss^[96].

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf die Synthese von **19** gelegt. In der Vergangenheit wurden in unserer Arbeitsgruppe Anstrengungen unternommen, halogenierte MTO-Derivate mittels der Zinn-Methode darzustellen^[97]. Dazu wurde (Trifluormethyl)trimethylzinn als Alkylierungsmittel eingesetzt (Schema 63).



Schema 63: Erfolgreicher Syntheseversuch zur Darstellung von CF_3ReO_3 über die Zinnroute

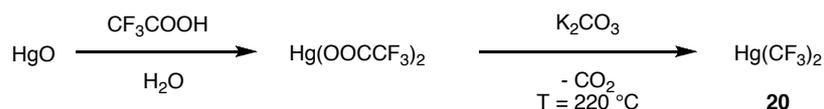
Das Scheitern der Syntheseversuche ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Alkylierungskraft von Zinnreagenzien in hohem Maße von der Art zu übertragenden Alkylgruppen abhängig ist. So besitzt Tetramethylzinn mit die höchste Reaktivität. Die Trifluormethylgruppe jedoch kann nicht mehr übertragen werden, da hier die Bindungsstärke der Sn-C-Bindung deutlich höher liegt^[33].

Deswegen war es notwendig, nach anderen alkylierenden Reagenzien zu suchen, die in der Lage sind, Trifluormethylgruppen auf entsprechende Elektrophile zu übertragen. Im folgenden Abschnitt wird eine Übersicht über gängige, literaturbekannte Trifluormethylierungsmittel, im Bezug auf ihre Synthese, sowie ihre Einsetzbarkeit gegeben.

6.3 Übersicht über gängige Trifluormethylierungsmittel

6.3.1 Bis(trifluormethyl)quecksilber

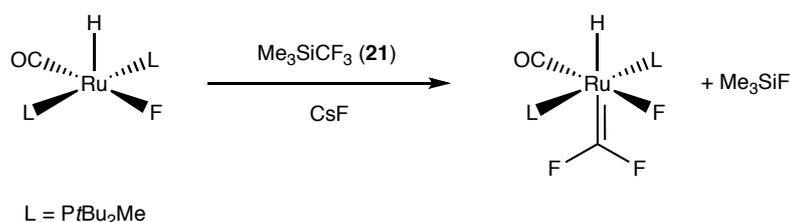
Bistrifluormethylquecksilber **20** kann recht leicht dargestellt werden, indem Quecksilber(II)oxid mit Trifluoressigsäure zunächst zum entsprechenden Quecksilber(II)trifluoroacetat umgesetzt wird und anschließend unter Zugabe von Kaliumcarbonat thermisch decarboxyliert wird (Schema 64).

Schema 64: Darstellung von **20**

Bei der Verbindung handelt es sich um einen kristallinen, leicht flüchtigen Feststoff. In der organischen Chemie findet sie u. a. Verwendung bei der Darstellung von Difluormethylenyliden zur Olefinierung von Ketonen und Aldehyden^[98], sowie zur Trifluormethylierung von Furanen, Thiophenen, Pyrrolen und p-Benzochinonen^[99]. In der metallorganischen Chemie können mit **20** Trifluormethylkomplexe verschiedenster Metalle und Halbmetalle dargestellt werden, u. a. Verbindungen von Antimon, Tellur, Selen, Arsen und Phosphor^[100] sowie Bor^[101] und Gold^[102].

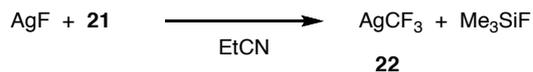
6.3.2 Trimethyl(trifluormethyl)silan (Ruperts Reagenz)

Trimethyltrifluormethylsilan **21** ist als gutes und im Vergleich zu den vorgenannten Reagenzien ungiftiges Trifluormethylierungsmittel bekannt geworden. Die Chemie von **21** umfasst eine große Anzahl an verschiedenen Reaktionen. So kann eine Addition an Aldehyde und Ketone erfolgen, an Aminoester und Oxazolidinone, an Amide und α -Ketoamide, an Imine und Nitrone sowie eine Vielzahl von phosphororganischen Verbindungen^[103, 104]. Auch in metallorganischen Synthesen kann Trimethyl(trifluormethyl)silan erfolgreich eingesetzt werden, wie Schema 65 zeigt^[105].

Schema 65: Synthese eines Ru-Carbenkomplexes mit **21**

6.3.3 Trifluormethylsilber

Trifluormethylsilber **22** kann einer Vorschrift von TYRRA folgend durch Umsetzung von Silber(I)fluorid mit Trimethyl(trifluormethyl)silan **21** erhalten werden^[106].

Schema 66: Darstellung von **22** nach TYRRA

Allerdings kann das Produkt nicht in Reinform isoliert werden, sondern muss in Lösung gehalten werden. **22** ist der Literatur zufolge hervorragend dafür geeignet, Metalle oxidativ zu alkylieren. Dies gelingt beispielsweise bei Cadmium, Indium, Selen, Tellur, Bismut, Blei und Quecksilber. Die Reaktionen mit den genannten Metallen verlaufen in Zeiten von 0,5 bis 96 h und bei Temperaturen von 0 °C bis 65 °C. Als Nebenprodukt entsteht elementares Silber, das aus der Reaktionsmischung leicht durch Filtration abgetrennt werden kann^[106]. Daneben sind auch Reaktionen mit Säurechloriden bekannt, die dann zu Trifluormethylketonen führen^[107]. In der Realität erfolgt die Synthese von **22** mitnichten so problemlos, wie in der Literatur beschrieben wurde. Bei der Umsetzung ist auch nach längerer Zeit nur wenig **22** im ¹⁹F-NMR-Spektrum zu beobachten.

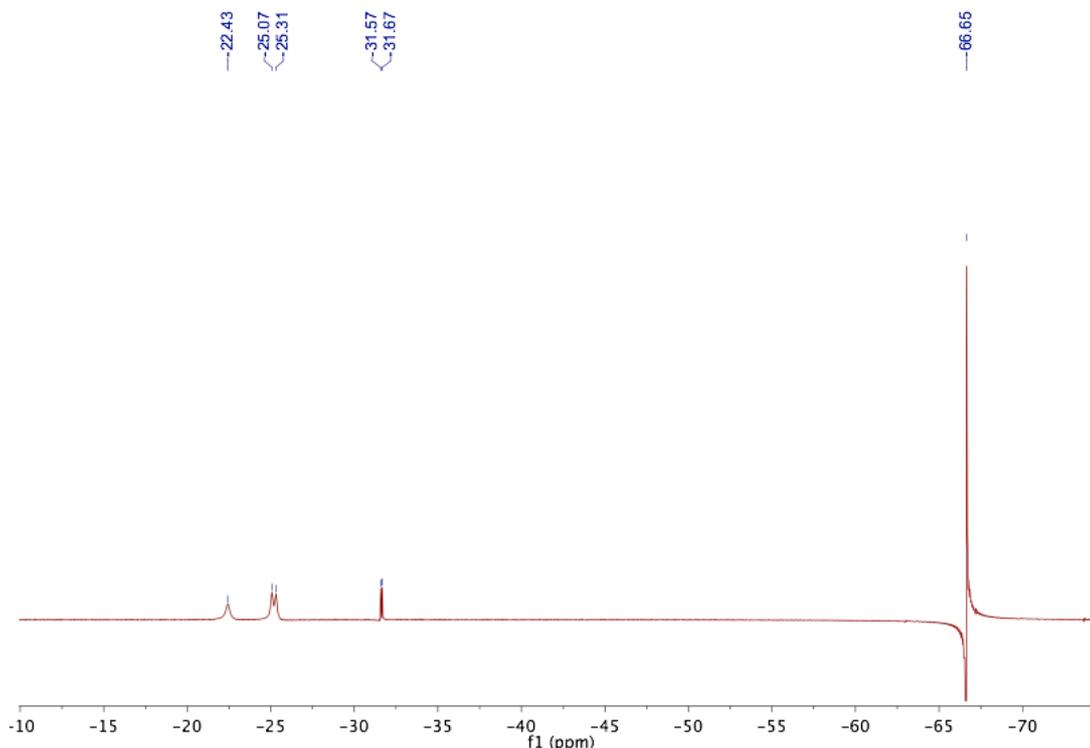
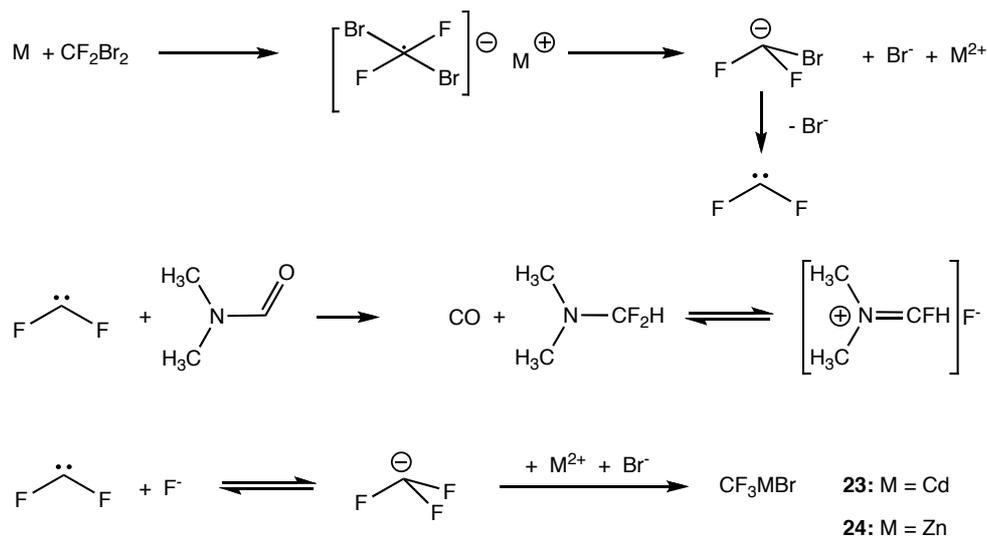
Abbildung 25: Auszug aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum der Umsetzung von **21** mit AgF zu **22**

Abbildung 25 zeigt das NMR-Spektrum nach 4 h Reaktionszeit. Wie gut erkannt werden kann, ist die Hauptkomponente Verbindung **21**, welche Resonanz bei – 66 ppm zeigt. Die Zielverbindung **22** ist repräsentiert durch das Dublett bei – 25 ppm.

Das Ausgangsmaterial AgF, welches in EtCN nur sehr schlecht löslich ist, zeigt eine Resonanz bei -170 ppm^[108], und ist daher in diesem Spektrum nicht sichtbar. Das Nebenprodukt Me₃SiF konnte detektiert werden bei einer Verschiebung von -157 ppm (in Abbildung 25 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht enthalten). Dies deckt sich mit dem Literaturwert^[109]. Die anderen Signale konnten zunächst nicht zugeordnet werden, aber es scheint sich um flüchtige Verbindungen zu handeln, da zur Aufreinigung nach Filtration durch Evakuieren die flüchtigen Komponenten entfernt wurden und anschließend nur mehr das Signal von **22** und wenig AgF detektiert werden konnte. Eine Isolierung von **22** gelingt jedoch nicht, da diese Verbindung nur in Lösung stabil ist^[106].

6.3.4 Trifluormethylcadmiumbromid und Trifluormethylzinkbromid

Die Titelreagenzien **23** und **24** können durch Umsetzung von Difluordibrommethan mit dem entsprechenden aktivierten Metall in DMF erhalten werden. Die Reaktion erfolgt über einen Mechanismus, in dem freiem Difluorcarben eine zentrale Rolle zukommt. Dies konnte durch spektroskopische Studien und Experimente mit Abfangreagenzien von BURTON und WIEMERS nachgewiesen werden^[110]. Im ersten Schritt reagiert Dibromdifluormethan in einer Einelektronenreduktion mit dem Metall, die von einer weiteren Einelektronenreduktion gefolgt wird, welche zum zweiwertigen Metallkation, zu Bromid und zum Difluorbrommethylanion führt. Letzteres spaltet ein weiteres Bromidanion ab und wird damit zum Difluorcarben. Dieses Carben greift nunmehr am Dimethylformamid an, wodurch unter CO-Abspaltung Dimethyldifluormethylamin entsteht. Dieses kann wiederum Fluorid freisetzen, welches anschließend mit einem weiteren Molekül Difluorcarben zum Trifluormethylanion reagiert. CF₃⁻ bildet dann mit dem zweiwertigen Metallkation und einem Bromidanion das Produkt.

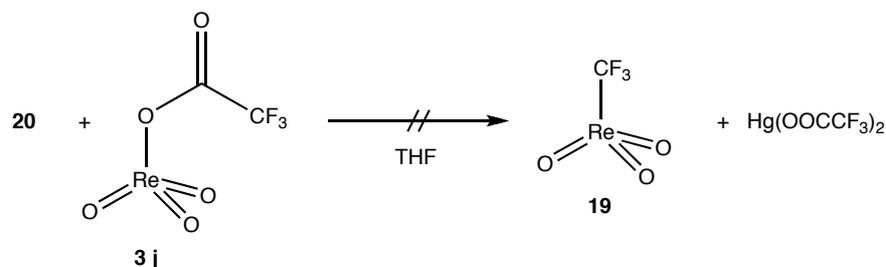
Schema 67: Mechanismus der Bildung von CF_3MBr aus CF_2Br_2 , M und DMF (mit $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$)

Die gesamte Reaktionssequenz zeichnet sich durch starke Wärmeentwicklung aus und führt zu einer tiefbraunen Färbung der Reaktionsmischung. Beide Reagenzien können als DMF-Addukte isoliert werden.

Die beschriebenen Verbindungen können für eine Vielzahl von Alkylierungsreaktionen eingesetzt werden, darunter die Substitution an allylständigen Halogenen oder, unter Zuhilfenahme von Cu(I) -Salzen, an Halogenaromaten, aliphatischen Halogeniden oder Vinylhalogeniden^[110, 111].

6.4 Umsetzungen von Trifluormethylierungsmitteln mit Rheniumvorstufen

6.4.1 Umsetzungen mit Bis(trifluormethyl)quecksilber

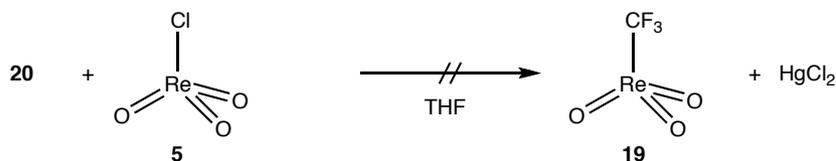
Schema 68: Umsetzung von **20** mit **3 j**

Geplant war die Umsetzung von **20** mit **3 j**, um zum gewünschten Produkt **19** zu gelangen. Vorteilhaft ist an dieser Route die Tatsache, dass sowohl die beiden Edukte als auch die Produkte im ^{19}F -NMR-Experiment beobachtet werden können. Darüber hinaus ergäbe sich die Möglichkeit aus dem Nebenprodukt durch thermisches Decarboxylieren wieder Alkylierungsmittel gewinnen zu lassen. Dies käme formal einer Decarboxylierung der Rheniumvorstufe gleich, woraus sich eine sehr elegante Route zur Zielsubstanz ergäbe.

Die Umsetzung von **3 j** mit **20** (Schema 68) führt jedoch nicht zum gewünschten Produkt **19**. Wie aus ^{19}F -NMR-Spektren geschlossen werden kann, findet keinerlei Reaktion statt, da sowohl das Signal des Alkylierungsmittels als auch das der Rheniumvorstufe während des gesamten Beobachtungszeitraums (5 h) völlig unverändert bleiben. Nach ca. 6 h jedoch kann eine Veränderung dahingehend beobachtet werden, dass die Intensität des **3 j**-Signals deutlich abnimmt. Dies ist aber nicht auf eine erfolgreiche Reaktion zurückzuführen, sondern auf eine Zersetzung der Rheniumvorstufe, da zum einen das Signal des Alkylierungsmittels erhalten bleibt und zum anderen schon bald nach dem Auftreten des Befunds im NMR-Spektrum eine Schwarzfärbung der Reaktionsmischung auftritt, die mit einer beginnenden Polymerisation des Lösungsmittels THF einhergeht. Führt man die Reaktion statt in THF in Acetonitril durch, so tritt die Zersetzung der Rheniumvorstufe deutlich später (erst nach ca. 12 h) auf, die gewünschte Reaktion bleibt jedoch wiederum aus. Auch eine Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur bleibt erfolglos, im Gegenteil, sie führt nur zu schnellerer Zersetzung der Rheniumvorstufe.

Dass das Alkylierungsmittel **20** keinerlei Reaktivität zeigt ist relativ überraschend, zum einen, da in der Literatur dieses Alkylierungsmittel als recht reaktionsfreudig beschrieben wird^[100-102], zum anderen, da insbesondere aus der Rhenium(VII)-Chemie bekannt ist, dass das verwandte Reagenz Dimethylquecksilber unter Reduktion mit entsprechenden Re(VII)-Vorstufen reagiert^[30]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Alkylierungsstärke von Dimethylquecksilber für die Synthese von Organorhenium(VII)-verbindungen zu hoch ist. Insofern ist es doch überraschend, dass das perfluorierte Analogon überhaupt keine Reaktivität mehr zeigt, selbst wenn man davon ausgeht, dass die Stabilität der Hg-C-Bindung im perfluorierten Reagenz stärker sein könnte.

Als reaktivere Rheniumvorstufe wurde deshalb auch **5** mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ **20** umgesetzt (Schema 69). Dies hat allerdings den Nachteil, dass eine vollständige Reaktionsverfolgung mittels ^{19}F -NMR nicht mehr möglich ist, sondern nur noch das Alkylierungsmittel im NMR-Experiment beobachtet werden kann. Weiters könnte auch keine (einfache) Aufarbeitung des quecksilberhaltigen Nebenprodukts erfolgen.

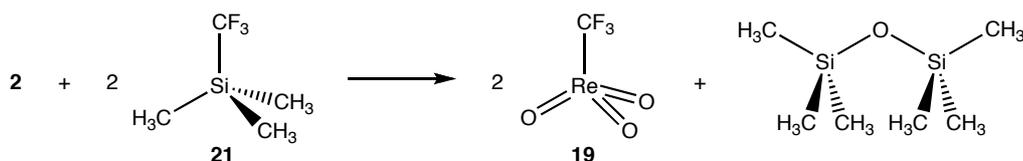


Schema 69: Umsetzung von **20** mit **5**

Die Vorstufe **5** wurde hierbei aus **2** und Zinkchlorid dargestellt um jeglichen Einfluss von Nebenprodukten wie Hexamethyldisiloxan, welches ja bei der herkömmlichen Darstellungsmethode anfällt^[31, 73], ausschließen zu können. Jedoch zeigt sich auch hier keinerlei Reaktion, das Signal des Alkylierungsmittels bleibt im NMR-Spektrum unverändert. Wie im Falle von **3 j** kommt es nach längerer Reaktionszeit lediglich zur Zersetzung von **5**. Eine Reaktionsführung oberhalb der Raumtemperatur führt ebenfalls lediglich zur Zersetzung der Re-Vorstufe.

6.4.2 Umsetzungen mit Ruperts Reagenz $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

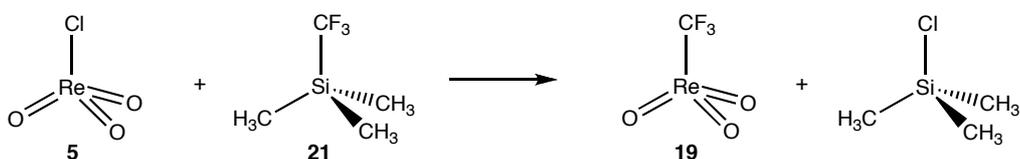
Die Umsetzungen mit **21** basieren auf der Annahme, dass sich diese Substanz ähnlich verhalten sollte wie Trimethylchlorsilan. Von diesem ist bekannt, dass es bereitwillig mit **2** unter Bildung von Hexamethyldisiloxan zu **5** reagiert^[31, 73] (vgl. Abschnitt 2.4.8). Aus diesem Grunde wurde untersucht, ob mit Trifluormethyltrimethylsilan **21** eine Umsetzung zu **19** unter Bildung von Hexamethyldisiloxan möglich ist (Schema 70).



Schema 70: geplante Umsetzung von **2** mit **21**

Es zeigte sich, dass im Laufe der Umsetzung keine Veränderung der Reaktionsmischung auftrat. Dies konnte durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

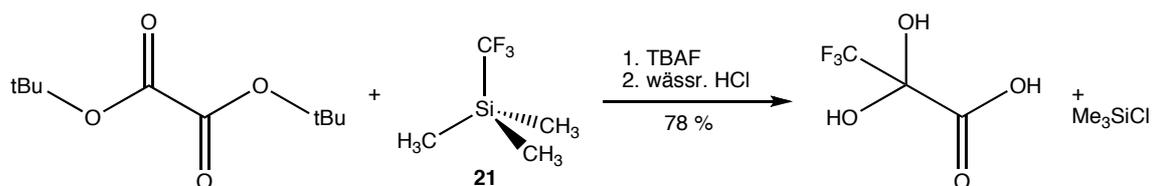
Während der Rührzeit wurden mehrere Proben entnommen und diese vermessen. In keiner der Proben konnten andere Fluor-Resonanzen detektiert werden, als die des Reagenz' $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Dies ist ein deutlicher Beleg dafür, dass **21** keine alkylierende Wirkung auf **2** hat. In Anlehnung an Ergebnisse von DE BELLEFON wurde daraufhin untersucht, wie sich eine Zugabe von Zinkchlorid auf die Reaktivität auswirkt. DE BELLEFON konnte nämlich zeigen, dass die Synthese eines perfluorierten Organorheniumoxids - ausgehend von einer Diorganozinkverbindung - die Zugabe katalytischer Mengen Zinkchlorids erfordert^[93]. Daher wurde bei einer weiteren Umsetzung in einem vorhergehenden Schritt aus **2** Chlortrioxorhenium erzeugt und dieses anschließend mit **21** versetzt (Schema 71).



Schema 71: geplante Umsetzung von **5** mit **21**

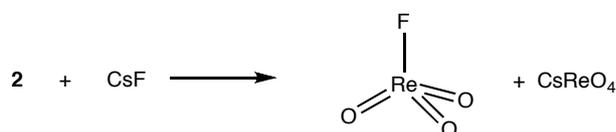
Jedoch zeigte sich auch hier, dass keine Alkylierung der Re-Vorstufe erfolgte. Dies ist insofern überraschend, als **5** eine der reaktivsten Re(VII)-Verbindungen ist. Darüber hinaus ist bekannt, dass Trimethylsilylverbindungen eine hohe Reaktivität gegenüber Metallchloriden zeigen, wie zum Beispiel die Übertragung des Cyclopentadienyl-Anions auf Titantetrachlorid mittels Trimethylsilylcyclopentadien und unter Bildung von Chlortrimethylsilan zeigt^[112].

Im weiteren Gang der Untersuchungen wurde überprüft, in wie weit eine Aktivierung mit katalytischen Mengen einer Fluorid-Quelle zum Ziel führt. Aus der organischen Chemie ist bekannt, dass unter Zugabe von einer Fluorid-Quelle wie Tetrabutylammoniumfluorid eine Trifluormethylierung an Aldehyde, Ketone und Enone mit sehr guten Ausbeuten abläuft (Schema 72)^[104].

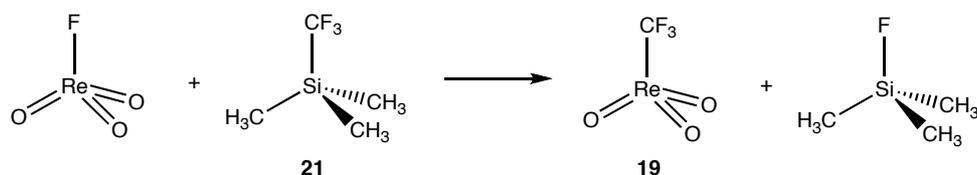


Schema 72: Trifluormethylierung mit **21** und katalytischen Mengen TBAF^[113]

Im Zusammenhang mit wasserempfindlichen Substanzen, wie sie die allermeisten Re(VII)-Vorstufen ganz sicherlich darstellen, verbietet sich aber der Einsatz von TBAF: Dieses ist in der kommerziell erhältlichen Form ein Trihydrat, welches sich Versuchen es bei ca. 80 °C zu entwässern durch Zersetzung entzieht^[114]. Trocknet man bei niedrigeren Temperaturen und im Hochvakuum, so erhält man TBAF mit einem Wasseranteil von immerhin noch 10 – 30 mol%^[115]. Als Fluoridquelle wurde daher Zinkfluorid getestet. Dieses ist in wasserfreier Form erhältlich und daher für den Einsatz mit Re(VII)-Vorstufen geeignet. Es zeigte sich allerdings im Verlauf des Experiments, dass eine Bildung von Fluorotrioxorhenium nicht erfolgt. Dies liegt an der zu schlechten Löslichkeit des Zinkfluorids in THF bzw. auch ACN. Im NMR-Spektrum kann demzufolge auch nur das Signal der Verbindung **21** detektiert werden. Als lösliche Fluorid-Quelle wurde daraufhin Caesiumfluorid herangezogen. Dieses ist zwar stark hygroskopisch, kann jedoch im Gegensatz zu TBAF ohne Zersetzungserscheinungen im Vakuum und bei erhöhter Temperatur getrocknet werden. Darüber hinaus ist bekannt, dass Caesiumperhenat eine in organischen Solventien relativ schwerlösliche Verbindung ist. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass aus **2** und CsF die Verbindungen FReO₃ sowie unter Präzipitation CsReO₄ entstehen (Schema 73).

Schema 73: Umsetzung von **2** mit Caesiumfluorid

Die weitere Umsetzung soll dann mit Verbindung **21** erfolgen. Diese Reaktion sollte ihre Triebkraft aus der hohen Fluorophilie des Trimethylsilylkations beziehen (Schema 74).

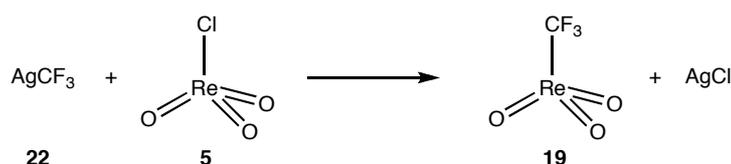
Schema 74: Umsetzung von FReO₃ mit **21**

Zunächst gelang der Nachweis, dass durch Umsetzung von **2** mit Caesiumfluorid FReO₃ erhalten werden kann. Dazu wurde sowohl der schwerlösliche Rückstand

dieser Umsetzung untersucht und IR-spektroskopisch als CsReO_4 identifiziert, als auch das Produkt FReO_3 als bipy-Addukt gefällt und ebenfalls einer IR-Messung unterzogen. Die erhaltenen Daten decken sich mit den literaturbekannten Werten^[31]. Die weitere Verarbeitung der FReO_3 -Lösung gestaltet sich jedoch recht mühsam, da nach Zugabe des Reagenz CF_3SiMe_3 binnen kürzester Zeit Polymerisation des Lösungsmittel THF auftritt, welche mit der Zersetzung der Re-Vorstufe einhergeht.

6.4.3 Umsetzung mit Trifluormethylsilber AgCF_3

Aus der Literatur ist bekannt, dass **22** recht bereitwillig mit Säurechloriden zu den entsprechenden Trifluormethylketonen reagiert^[107]. Aus diesem Grund wurde geplant, durch Umsetzung von **22** mit Chlortrioxorhenium **5** zu Trifluormethylsilber zu gelangen. Triebkraft der Reaktion sollte die Präzipitation von Silberchlorid sein (Schema 75).



Schema 75: geplante Umsetzung von AgCF_3 mit **5** zu CF_3ReO_3

Die Umsetzung verläuft jedoch anders als geplant recht unübersichtlich. Man kann die Präzipitation von AgCl beobachten, jedoch bildet sich auch noch ein anderer schwerlöslicher Niederschlag, der, wie IR-Untersuchungen zeigen, stark perhenathaltig ist. Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt sich eine Vielzahl von Signalen. Der gewünschten Zielverbindung **19** kann jedoch keines davon ad hoc zugeordnet werden. Daher wurde die Reaktionsmischung mittels GC-MS untersucht. Auch hier konnten keine Hinweise auf das Vorhandensein von **19** gefunden werden. Aus diesem Grund muss diese Methode der Darstellung von **19** als nicht gangbar verworfen werden.

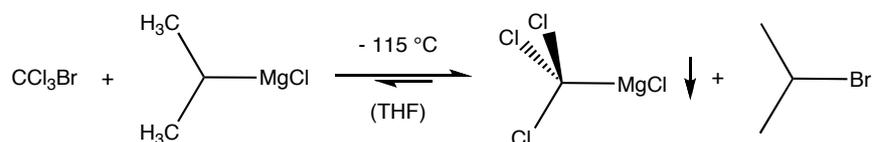
6.4.4 Umsetzungen mit CF_3CdBr und CF_3ZnBr

Die Umsetzungen von verschiedenen Re-Vorstufen mit den beiden Trifluormethylierungsmitteln **23** und **24** verliefen alle recht ähnlich. In allen Fällen wurde die Reaktionsmischung, sehr schnell dunkelbraun bis schwarz. Aus diesen Reaktionsmi-

sungen wurden Proben entnommen und davon jeweils ein ^{19}F -NMR-Spektrum sowie ein GC-MS-Chromatogramm aufgenommen. In keinem Falle konnte jedoch ein Hinweis auf evtl. gebildetes Trifluormethyltrioxorhenium gefunden werden. Nachdem wiederum auch Spuren von ReO_3 **9** sowie Perrhenat im Rückstand der Reaktionen entdeckt werden konnten, muss davon ausgegangen werden, dass sowohl die Cd-Verbindung **23** als auch die Zinkverbindung **24** für eine redoxneutrale Übertragung einer Trifluormethylgruppe nicht geeignet sind.

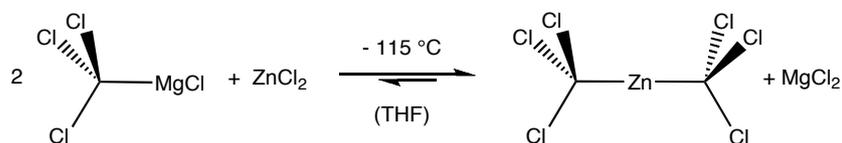
6.4.5 Umsetzung mit CCl_3ZnCl

Aus der Literatur ist bekannt, dass halogenierte Methylgrignardverbindungen des Typs $\text{X}_n\text{H}_{3-n}\text{MgX}'$ unterhalb von etwa $-110\text{ }^\circ\text{C}$ und in Lösung stabil sind^[116]. Dies trifft auch auf die Verbindung CCl_3MgCl zu. Sie kann durch die Umsetzung von Isopropylmagnesiumchlorid mit Bromtrichlormethan erhalten werden. Bei dieser Temperatur fällt das Produkt als Niederschlag aus, wodurch das GGW auf die gewünschte Seite verschoben wird (Schema 76).



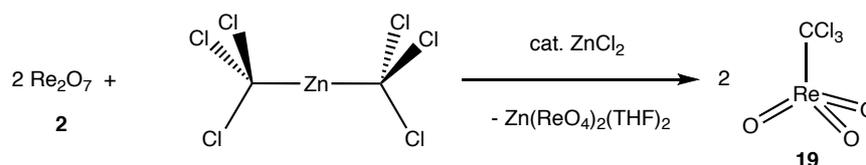
Schema 76: Präparation von CCl_3MgCl nach Villiéras

Anschließend wird zu der Reaktionsmischung Zinkchlorid gegeben, um durch eine Transmetallierungsreaktion die entsprechende Dialkylzinkverbindung zu erhalten (Schema 77).



Schema 77: Umsetzung zur Bis(trichlormethyl)zink

Diese Dialkylzinkverbindung wird nun mit Dirheniumheptaoxid **2** und einer kleinen Menge (5 mol%) Zinkchlorid versetzt. Wenn das Reaktionsverhalten von Bis(trichlormethyl)zink dem anderer Dialkylzinkverbindungen entspricht, so ist eine Umsetzung gemäß Schema 78 zu erwarten.



Schema 78: Umsetzung von **2** mit Bis(trichlormethyl)zink

Es zeigte sich, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Dabei bildete sich ein Niederschlag, der IR-spektroskopisch als Zinkperrhenat identifiziert werden konnte. Aus dem Filtrat der Reaktionsmischung wurde eine Probe entnommen, welche per GC-MS untersucht wurde. Allerdings konnte kein Signal gefunden werden, welches $m/z = 352$ aufwies. Ebenso konnte aus dem Filtrat durch Zugabe von 2,2'-Bipyridin kein Addukt der Zielverbindung **19 a** isoliert werden. Lediglich eine kleine Menge nicht umgesetzten Dirheniumheptaoxids konnte in Form des Addukts **2 d** aus einem Teil des Filtrats isoliert werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels aus dem Hauptteil des Filtrats färbte sich der Lösung relativ schnell tiefschwarz. Im Rückstand konnte anhand einer Schwingung bei 905 cm^{-1} ReO_3 **9** mittels IR nachgewiesen werden. Deshalb muß davon ausgegangen werden, dass durch Umsetzung von **2** mit Bis(trichlormethyl)zink die Zielverbindung **19 a** nicht generiert werden kann.

6.5 Fazit

Nach den bisherigen Anstrengungen ist es nicht gelungen die Zielverbindungen **19** sowie die perchlorierte Variante **19 a** darzustellen. Dies liegt daran, dass kein Alkylierungsmittel gefunden werden konnte, das eine passende Reaktivität besitzt. Entweder waren die eingesetzten Reagenzien in ihrer alkylierenden Wirkung zu schwach, wie die Beispiele Trifluormethyltrimethylsilan und Bis(trifluormethyl)quecksilber zeigen, oder aber deutlich zu stark, wie sich an den getesteten Zink- und Cadmiumverbindungen zeigte. Diese Beispiele zeigen wiederum sehr deutlich die Problematik welche der metallorganischen Chemie des Rheniums in hohen Oxidationsstufen ganz allgemein zu Eigen ist: Um rationale Alkylierungen durchführen zu können ist eine geradezu maßgeschneiderte Reaktivität des Alkylierungsmittels von Nöten. Diese zu finden ist im Gegensatz zur Methylierung im Falle der Trihalogenomethylierung noch nicht gelungen. Dies liegt unter anderem auch daran, dass eine Ausdehnung der bekannten Konzepte, die im Falle einer einfachen Methylierung Gültigkeit besitzen auf die Trichlor- und

insbesondere die Trifluormethylierung v. a. aufgrund elektronischer Effekte nicht ohne weiteres möglich ist.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

7.1.1 Schutzgastechnik

Umsetzungen mit luft- und feuchtigkeitssensiblen Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre in standardisierten, geschlossenen Glasapparaturen ausgeführt. Wenn bei der Reaktion mit der Entwicklung von Gasen gerechnet werden musste, so wurden federbelastete Überdruckventile in den Apparaturen verbaut. Als Schutzgase dienten Schweißargon 4.6 der Firmen Messer-Griesheim oder Westfalen-Gase, sowie nachgereinigter Stickstoff aus der Hausleitung; beide wurden mit ca. 0,1 bar Überdruck in die Apparaturen eingeleitet. Die Arbeiten erfolgten an einer Vakuumanlage, welche über zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen an eine Öldrehschieberpumpe der Fa. Edwards (Endvakuum: 10^{-2} mbar) angeschlossen war.

Vor der Befüllung mit Reagenzien wurden die Apparaturen zur Entfernung von Wasserspuren unter Vakuum mehrere Minuten gründlich mit einem Heizgebläse ($T_{\max} = 600$ °C) ausgeheizt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde mit Schutzgas geflutet und noch zwei weitere Male jeweils evakuiert und begast. Neben synthetischen Arbeiten wurden auch Reinigungsoperationen wie Sublimation, Destillation und Kristallisation unter Schutzgas bzw. im Ölpumpenvakuum durchgeführt.

Besonders sensible Arbeiten wurden in einer Glove-Box des Typs LabMaster 150 der Fa. MBraun in Argonatmosphäre durchgeführt.

7.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel mussten in der Regel vor Verwendung getrocknet werden. Dies geschah im Falle von Pentan, Hexan, Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether sowie Toluol mittels einer Trocknungsanlage des Typs MB-SPS der Fa. MBraun. Benzol und Tetrahydrofuran wurden durch längeres Rückflusssieden über Natriumdraht/Benzophenon getrocknet. Die Kontrolle des Restwassergehalts erfolgte durch coulometrische Karl-Fischer-Titration in einem Titrierstand DL39 der Fa. Mettler-Toledo. Dabei wurden die handelsüblichen Karl-Fischer-Reagenzien der Firmen Merck und Riedel-de Haën verwendet.

Für die Untersuchung von Feststoffen auf Restwassergehalt wurde die volumetrische Karl-Fischer-Methode gewählt. Die Untersuchungen wurden an einem Titrierstand des Typs Schott Titroline alpha plus durchgeführt. Die Messzelle kann auch mit einem Ofen des Typs „Büchi Glasofen B-585“ verbunden werden, um Wasser, das beim Erwärmen von Substanzen freigesetzt wird, zu detektieren. Als Lösungsmittel für die Analysesubstanzen kam Hydranal Solvent (Riedel-de Haën) sowie als Titrationsmittel Hydranal Titrant 5 (Riedel-de Haën) zum Einsatz.

Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangssubstanzen wurden bezogen von den Firmen Merck, Sigma-Aldrich, Acros Organics, Fluka, ABCR sowie H.C. Starck. Sie wurden, wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

7.2 Analytik und Charakterisierung der Verbindungen

7.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an FT-Spektrometern des Typs JEOL JNM-GX 400, JNM-GX 270 sowie Bruker AMX 400 durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur und in deuterierten Lösungsmitteln. Diese wurden von den Firmen Merck, Deutero oder Sigma-Aldrich bezogen und vor Verwendung getrocknet und mit Inertgas gesättigt. ^{19}F -Messungen erfolgten in der Regel in nicht deuterierten Solventien und wurden ausschließlich am JEOL JNM-GX 400 durchgeführt.

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm relativ zur eingestrahlenen Messfrequenz. Als interner Standard bei ^1H - und ^{13}C -Messungen wurde das Restsignal des Lösungsmittels verwendet, bei ^{19}F -Messungen wurde als externer Standard Hexafluorbenzol verwendet.

Zur Kennzeichnung von Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen gebraucht: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; m, Multiplett.

Tabelle 18: Messfrequenzen der verwendeten NMR-Spektrometer

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{19}\text{F-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
JEOL JNM-GX 400	399,8 MHz	100,5 MHz	376,2 MHz	128,3 MHz
JEOL JNM-GX 270	270,2 MHz	84,1 MHz		

Bruker AMX 400	400,1 MHz	100,6 MHz	-
-----------------------	-----------	-----------	---

7.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Messungen wurden durchgeführt auf einem FT-IR-Spektrometer des Typs Jasco FT-IR-460. Die Proben wurden im Falle von nicht luftempfindlichen Substanzen als KBr-Presslinge präpariert. Dazu wurde KBr in Uvasol-Qualität der Fa. Merck benutzt. Luftempfindliche Substanzen wurden entweder in Lösung in Küvetten mit KBr-Fenstern oder als Nujol-Verreibungen, welche in der Glove-Box präpariert wurden, vermessen. Das verwendete Nujol wurde mehrere Tage im Vakuum entgast und über Na/K-Legierung getrocknet. Die Lage der Banden wird in cm^{-1} angegeben; die Intensitäten werden wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter.

7.2.3 ATR-IR-Spektroskopie

Die Messung von Infrarotspektren mittels ATR-Messtechnik erfolgte an einem Bruker-Optics Matrix-M „IR-Cube“. Als Sonde kam eine Diamantsonde des Typs IN350 zum Einsatz die mit einem Silberhalogenidlichtwellenleiter mit dem Messgerät verbunden wurde.

7.2.4 Elementaranalysen

Die elementaranalytischen Untersuchungen wurden im Mikroanalytischen Labor der TU München durchgeführt.

7.2.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 90 Massenspektrometer aufgenommen.

7.2.6 Gaschromatographie

Die gaschromatographische Analyse von flüssigen Reaktionsmischungen wurde an GC/MS-Geräten des Typs Varian CP-3800 vorgenommen. Als Trennsäule kam eine Varian VF-5ms zum Einsatz. Quantifizierungen wurden nach geeigneter Kalibrierung anhand von Peakflächenverhältnissen durchgeführt, wobei in der Regel Mesitylen als interner Standard verwendet wurde.

7.3 Rheniumvorstufen

7.3.1 Silberperrhenat

a) aus Re-Pulver

3 g (16,1 mmol) Re-Pulver werden in 30 ml 30%-igem Wasserstoffperoxid unter Rühren in exothermer Reaktion gelöst. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wird anschließen durch Sieden der entstandenen Lösung zersetzt. Nachdem sich die entstandene Perrheniumsäurelösung abgekühlt hat, wird eine Lösung von 2,73 g (16,1 mmol) Silbernitrat in 10 ml dest. Wasser zugegeben. Sofort bildet sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag von Silberperrhenat. Dieser wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Der Filtrückstand wird vor der weiteren Verwendung mehrere Stunden bei 100 °C getrocknet. Das Filtrat kann eingedampft werden, um die Ausbeute zu steigern. Dies sollte allerdings nur erfolgen, wenn das eingesetzte Re-Metall ausreichend rein ist.

Ausbeute nach Filtration: 4,66 g (81 % d. Th.)

Ausbeute nach Eindampfen: 0,86 g (15 % d. Th.)

b) aus Dirheniumheptaoxid

3 g (6,19 mmol) Re_2O_7 werden in 20 ml dest. Wasser gelöst. Sollte sich auch nach längerem Rühren keine vollständige Lösung aufgrund von Verunreinigungen ergeben, so ist die Lösung vor der Weiterverarbeitung zu filtrieren. Danach wird eine Lösung von 2,1 g (12,4 mmol) Silbernitrat in 8 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberperrhenat. Die weitere Vorgehensweise entspricht der in a) beschriebenen.

Ausbeute: wie unter a)

c) aus Sublimationsrückständen von MTO-Syntheseversuchen

3 g Sublimationsrückstände deren Re-Gehalt ungefähr bekannt ist werden in 30 ml 30%igem Wasserstoffperoxid gelöst. Dabei kommt es in der Regel zu einer gelb-orange Färbung der Lösung. Diese verschwindet jedoch, wenn anschließend das überschüssige Wasserstoffperoxid verkocht wird. Nachdem die nunmehr farblose

Lösung abgekühlt ist, wird solange mit einer 10 %igen Silbernitratlösung versetzt, bis keine weitere Ausfällung von Silbernitrat mehr beobachtet werden kann. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und wie unter a) beschrieben weiterbehandelt. Auf ein Eindampfen des Filtrats ist tunlichst zu verzichten, da hier kein reines Silberperrhenat mehr erhalten werden kann.

Ausbeute: 79 % bezogen auf eingesetztes Rhenium

Elementaranalyse für AgReO_4 :

berechnet: Ag 30,12, Re 52,00

gefunden: Ag 30,6, Re 52,6

7.3.2 **Calciumperrhenat $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$**

1 g (5,37 mmol) Rhenium wird in 15 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid gelöst. Diese Lösung wird zur Zerstörung überschüssigen Peroxids kurz zum Sieden erhitzt. Danach gibt man 0,27 g (2,68 mmol) Calciumcarbonat zu. Die entstehende Lösung wird filtriert und zur Trockne eingedampft. Man erhält ein farbloses Pulver als Produkt.

Elementaranalyse für CaRe_2O_8 :

berechnet: Ca 7,42, Re 68,90

gefunden: Ca 7,6 , Re 67,8

7.3.3 **Lithiumperrhenat LiReO_4**

1 g (5,37 mmol) Rhenium wird in 15 ml 30%igem Wasserstoffperoxid aufgelöst. Diese Lösung wird zur Zerstörung überschüssigen Peroxids kurz aufgekocht. Danach gibt man 0,22 g (5,37 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zu. Nun wird zur Trockne eingedampft. Man erhält das Produkt als farbloses Pulver.

Elementaranalyse für LiReO₄:

berechnet: Li 2,70, Re 72,41

gefunden: Li 2,4 , Re 71,4

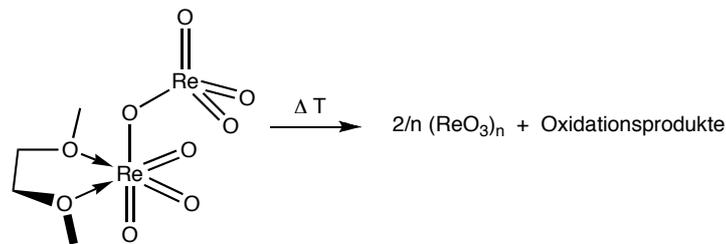
7.3.4 Kaliumpererrhenat

1 g (5,37 mmol) Rhenium wird in 15 ml 30%igem Wasserstoffperoxid aufgelöst. Diese Lösung wird zur Zerstörung überschüssigen Peroxids kurz aufgeköcht. Danach gibt man 0,40 g (5,37 mmol) Kaliumchlorid zu. Kaliumpererrhenat fällt in Form farbloser Kristalle aus. Diese werden durch Filtration isoliert und mit 5 ml kaltem Wasser gewaschen. Anschließend wird das Produkt bei 70 °C getrocknet.

Elementaranalyse für KReO₄:

berechnet: K 13,51, Re 64,36

gefunden: K 13,5, Re 65,4

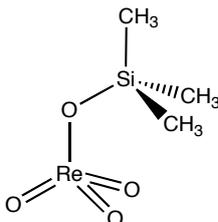
7.3.5 Rhenium(VI)trioxid ReO₃

1 g (2,06 mmol) Dirheniumheptaoxid wird in 20 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Diese Lösung wird nun im Gefrierfach (- 30 °C) mehrere Tage gelagert. Die gebildeten Kristalle werden bei tiefer Temperatur durch Filtration isoliert und anschließend im Vakuum getrocknet. Sobald keine Lösungsmittelreste mehr zu erkennen sind, wird auf 140 °C erhitzt. Die weißen Kristalle färben sich innerhalb kürzester Zeit violett.

Elementaranalyse für ReO₃:

berechnet: Re 79,51, O 20,49

gefunden: Re

7.3.6 Trimethylsilylperrhenat**a) aus Dirheniumheptaoxid**

0,484 g (1 mmol) Dirheniumheptaoxid werden in 15 ml möglichst frisch destilliertem Hexamethyldisiloxan suspendiert und zum Rückfluss erhitzt. Sobald alles Dirheniumheptaoxid in Lösung gegangen ist, wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und das überschüssige Silan im Vakuum abdestilliert. Man erhält das Produkt in Form eines farblosen Pulvers.

Ausbeute: 0,619 g (96 % d. Th.)**b) aus Silberperrhenat**

0,358 g (1 mmol) Silberperrhenat werden in 10 ml ACN gelöst. Nachdem unter kräftigem Rühren alles Silberperrhenat in Lösung gegangen ist, gibt man 0,127 ml (0,108 g, 1 mmol) Chlortrimethylsilan zu. Es fällt sofort ein flockiger weißer Niederschlag von Silberchlorid aus. Man filtriert vom Präzipitat ab und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Solche aus Silberperrhenat gewonnene Lösungen können jedoch auch für Alkylierungsexperimente sofort weiter verwendet werden.

Ausbeute: 0,320 g (99 % d. Th.)¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 0.06 (s, 9H, CH₃)¹³C-NMR (100,5 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 0.7 (CH₃)

Elementaranalyse für C₃H₉O₄ReSi:

berechnet: C 11,14, H 2,81, O 19,79, Re 57,58, Si 8,68

gefunden: C 11,12, H 2,76, Re 55,66

7.3.7 Chlortrioxorhenium**a) mit Zinkchlorid**

1 g (2,06 mmol) Dirheniumheptoxid wird in 10 ml THF gelöst. Dazu gibt man 140 mg (1,03 mmol) wasserfreies Zinkchlorid. Sofort fällt ein weißer Niederschlag von Zinkperrhenat-THF-Addukt $\text{Zn}(\text{ReO})_4(\text{THF})_2$ aus. Nach Filtration wird die Verbindung nicht isoliert, sondern möglichst schnell in Lösung weiterverwendet.

b) mit Chlortrimethylsilan

1 g (2,06 mmol) Dirheniumheptoxid wird in 10 ml THF gelöst bzw. in 10 ml ACN suspendiert. Dazu gibt man 263 μl (2,06 mmol) Chlortrimethylsilan. In der Annahme dass das als Nebenprodukt gebildete Hexamethyldisiloxan sich nicht störend bemerkbar macht, wird die entstandene Lösung weiterverwendet.

Zur Charakterisierung der Verbindung kann ein Basenaddukt mit 2,2'-Bipyridin gebildet werden. Dazu sei auf die Literatur verwiesen^[31, 73].

7.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Acylperrhenaten

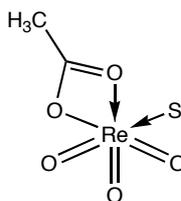
a) aus Dirheniumheptaoxid

1 g Dirheniumheptaoxid (2,06 mmol) wird in 10 ml Acetonitril oder THF unter starkem Rühren suspendiert bzw. gelöst. Sodann gibt man ein Äquivalent (2,06 mmol) des entsprechenden Carbonsäureanhydrids zu. Nach ca. 10 min Rührzeit ist die Reaktion vollständig. Sofern ACN als Lösungsmittel verwendet wird, kann die Reaktion anhand der Auflösung von Re_2O_7 verfolgt werden. Die entstehenden Lösungen sind in der Regel gelb-grün gefärbt. Wurde qualitativ schlechteres Re_2O_7 verwendet (erkennbar an der dunklen Farbe der resultierenden Lösung), so kann durch Filtration über einen Glasfaserfilter eine deutliche Aufhellung der Lösung erzielt werden. Die zurückgebliebenen Verunreinigungen haben in der Regel keinen nennenswerten Einfluss auf die Ausbeuten.

b) aus Silberperrhenat

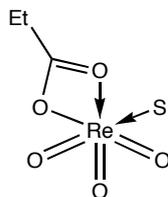
1 g Silberperrhenat (2,79 mmol) wird in 10 ml ACN gelöst. Die resultierende Lösung muss farblos sein. Dazu gibt man sodann ein Äquivalent (2,79 mmol) des entsprechenden Carbonsäurechlorids. Sofort entsteht ein voluminöser Niederschlag von Silberchlorid. Dieser wird nach 10 min Rührzeit abfiltriert. Zur Ausbeutestimmung kann das entstandene Silberchlorid ausgewogen werden. Die entstehenden Acylperrhenat-Lösungen sind zart gelb gefärbt.

7.3.9 Acetylperhenat



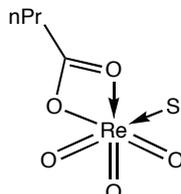
¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 2.16 (s, 3 H, C(=O)-CH₃)

7.3.10 Propionylperhenat



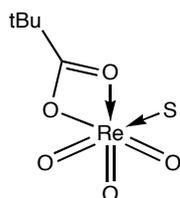
¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 2.52 (q, 2 H, C(=O)-CH₂-),
1.16 (t, 3 H, -CH₃)

7.3.11 *n*-Butyrylperhenat



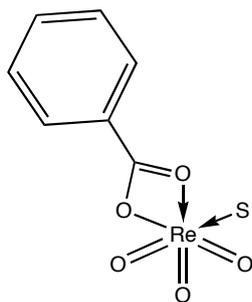
¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 2.47 (m, 2 H, C(=O)-CH₂-), 1.67 (m, 2 H,
C(=O)-CH₂-CH₂-), 0.97 (t, 3 H, -CH₃)

7.3.12 Pivaloylperhenat



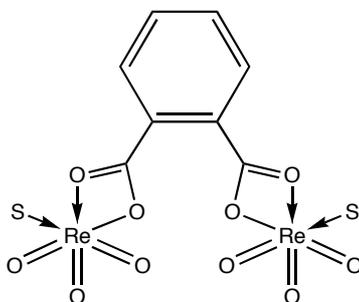
¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 2.66 (s, 9 H, CH₃)

7.3.13 Benzoylperrhenat



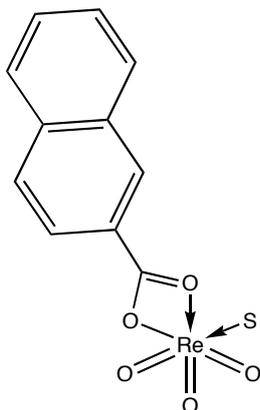
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 8.12$ (d, 2 H, o-H), 7.77 (t, 1 H, p-H), 7.58 (dd, 2 H, m-H)

7.3.14 Phthaloyldiperrhenat



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 8.12$ (d, 2 H, o-H), 7.77 (t, 1 H, p-H), 7.58 (dd, 2 H, m-H)

7.3.15 2-Naphthoylperrhenat



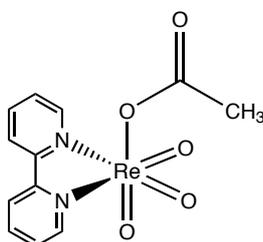
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 8.10 - 7.98$ (m, 5 H), 7.71 - 7.64 (m, 2 H)

7.4 Basen-Addukte der Rheniumvorstufen

7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Fällung von Acylperrhenaten als bipy-Addukte

Eine frisch hergestellte Lösung eines Acylperrhenats wird unter starkem Rühren mit einem Äquivalent 2,2'-Bipyridin versetzt. Sofort beginnt die Präzipitation des entsprechenden Bipyridyl-Addukts. Dieses wird nach 30 min Rührzeit zunächst der Sedimentation überlassen. Nun wird das überstehende Lösungsmittel vorsichtig abdekantiert. Den feuchten Rückstand schlämmt man nun mit 5 – 10 ml Benzol unter starkem Rühren auf. Danach wird nach Sedimentation des Produkts das überstehende Lösungsmittel abfiltriert und der Waschvorgang wiederholt. Sodann trocknet man das Produkt im Vakuum. Die Verbindungen fallen in der Regel als farblose bis leicht beige Feststoffe an.

7.4.2 Acetylperrhenat-Bipyridyladdukt ($\text{MeCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)



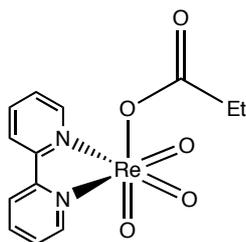
IR (Nujol): $\nu = 3105 \text{ s}, 3080 \text{ w}, 3071 \text{ m}, 3029 \text{ w}, 2989 \text{ w}, 1781 \text{ vs}, 1598 \text{ vs}, 1560 \text{ m}, 1551 \text{ w}, 1497 \text{ m}, 1473 \text{ m}, 1449 \text{ s}, 1272 \text{ w}, 1176 \text{ m}, 1110 \text{ m}, 1032 \text{ m}, 1024 \text{ w}, 987 \text{ w}, 961 \text{ w}, 918 \text{ vs}, 660 \text{ w}, 544 \text{ w}, 420 \text{ m};$

Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$

berechnet: C 32,07, H 2,47, N 6,23;

gefunden: C 31,98, H 2,54, N 6,51

7.4.3 Propionylperrhenat-Bipyridyladdukt ($\text{EtCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)



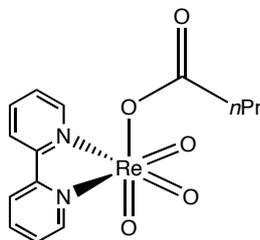
IR (Nujol): $\nu = 3110 \text{ w}, 3065 \text{ w}, 2724 \text{ w}, 1651 \text{ s}, 1601 \text{ m}, 1496 \text{ m}, 1317 \text{ m}, 1286 \text{ s}, 1233 \text{ m}, 1172 \text{ w}, 1152 \text{ w}, 1118 \text{ w}, 1103 \text{ w}, 1079 \text{ w}, 1065 \text{ m}, 1035 \text{ w}, 1024 \text{ w}, 999 \text{ w}, 943 \text{ s}, 922 \text{ s}, 908 \text{ vs}, 893 \text{ s}, 804 \text{ w}, 773 \text{ s}, 731 \text{ m}, 658 \text{ w};$

Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$

berechnet: C 33,69, H 2,83, N 6,04;

gefunden: C 33,57, H 2,64, N 5,91

7.4.4 Butyrylperrhenat-Bipyridyladdukt ($n\text{PrCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)

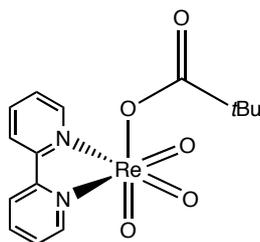


IR (Nujol): $\nu = 1649 \text{ m}, 1600 \text{ m}, 1315 \text{ m}, 1260 \text{ m}, 1213 \text{ w}, 1171 \text{ w}, 1101 \text{ m}, 1034 \text{ m}, 944 \text{ s}, 921 \text{ s}, 890 \text{ s}, 798 \text{ m}, 773 \text{ m}, 721 \text{ m};$

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$:

berechnet: C 35,22, H 3,17, N 5,87;

gefunden: C 35,22, H 2,94, N 5,82

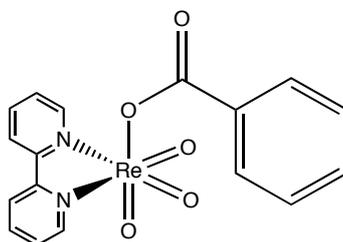
7.4.5 Pivaloylperrhenat-Bipyridyladdukt ($t\text{BuCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)

IR (Nujol): $\nu = 3112 \text{ w}, 1646 \text{ m}, 1601 \text{ m}, 1315 \text{ w}, 1302 \text{ m}, 1196 \text{ m}, 1169 \text{ w}, 1155 \text{ w}, 1102 \text{ m}, 1061 \text{ m}, 1033 \text{ m}, 942 \text{ s}, 922 \text{ s}, 893 \text{ s}, 776 \text{ m}, 732 \text{ m};$

Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$:

berechnet C 36,65, H 3,49, N 5,70

gefunden: C 36,87, H 3,33, N 5,51

7.4.6 Benzoylperrhenat-Bipyridyladdukt ($\text{PhCOOReO}_3 \cdot \text{bipy}$)

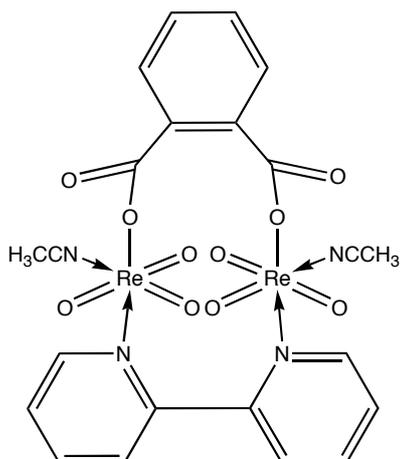
IR (nujol): $\nu = 3113 \text{ s}, 2359 \text{ m}, 1660 \text{ vs}, 1601 \text{ s}, 1580 \text{ m}, 1497 \text{ m}, 1445 \text{ s}, 1311 \text{ vs}, 1295 \text{ s}, 1171 \text{ w}, 1158 \text{ w}, 1124 \text{ m}, 1106 \text{ m}, 1079 \text{ w}, 1067 \text{ w}, 1035 \text{ w}, 1023 \text{ m}, 943 \text{ s}, 914 \text{ s}, 903 \text{ s}, 765 \text{ s}, 717 \text{ s}, 689 \text{ w}, 669 \text{ w};$

Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$:

berechnet: C 39,92, H 2,56, N 5,48

gefunden: C 39,56, H 2,23, N 5,40

7.4.7 Phthaloyldiperrhenat-Bipyridyladdukt



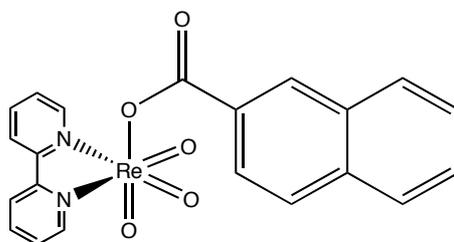
IR (nujol): $\nu = 1600$ w, 1260 m, 1098 s, 1018 s, 910 s, 797 s, 727 m;

Elementaranalyse für $C_{22}H_{18}N_4O_{10}Re_2$:

berechnet: C 30,34 H 2,08, N 6,43

gefunden: C 29,98, H 1,75, N 5,92

7.4.8 2-Naphthoylperrhenat-Bipyridyladdukt



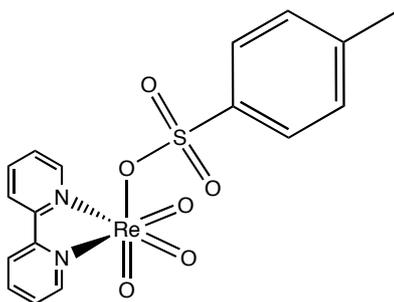
IR (nujol): $\nu = 1644$ s, 1600 m, 1306 m, 1261 w, 1234 w,

Elementaranalyse für $C_{21}H_{15}N_2O_5Re$:

berechnet: C 44,91, H 2,69, N 4,99

gefunden: C 41,76, H 2,65, N 4,75

7.4.9 Tosylperrhenat-Bipyridyladdukt



IR (nujol): $\nu = 1644$ s, 1600 m, 1306 m, 1261 w, 1234 w,

Elementaranalyse für $C_{17}H_{15}N_2O_6SRe$:

berechnet: C 36,36, H 2,69, N 4,99

gefunden: C 35,09, H 2,36, N 5,02

7.5 Alkylierungsmittel

7.5.1 Methylzinkacetat

7.5.1.1 Methylzinkacetat (kleinerer Maßstab)

Zinkacetat-Dihydrat wird in einer Reibschale zu einem feinen Staub verrieben und anschließend für 3 h im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Dabei sollte das Zinkacetat öfter umgeschichtet werden, um die Entwässerung zu erleichtern. Nach dem Entwässern suspendiert man 2,2 g (12 mmol) Zinkacetat in 30 ml Toluol. Diese Suspension wird unter starkem Rühren mit einer Eis-Kochsalz-Mischung entsprechender Zusammensetzung auf – 10°C gekühlt. Dazu gibt man 2 ml einer 2M Lösung (4 mmol) von Trimethylaluminium in Toluol. Diese Mischung wird nun für 4 h gerührt und gekühlt. Wichtig ist, dass die Temperatur nicht über 0 °C steigt. Sobald also eine Badtemperatur von etwa – 3 °C erreicht wird, sollte die Kältemischung erneuert werden. Nach 4 h filtriert man unter weiterer Kühlung die Produktlösung über eine Transferkanüle mit Glasfaserfilter vom Rückstand ab. Diese Lösung wird nun im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Man erhält ein farbloses, pulvriges Produkt.

Ausbeute: 1,19 g (71 % d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = - 0.64 (s, 3 H, CH₃Zn-), 2.18 (s, 3H, CH₃COOZn-)

¹³C-NMR (100,5 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = - 15.2 (s, CH₃Zn-), 25.0 (CH₃COOZn-), 180.4 (CH₃COOZn-)

Elementaranalyse für C₃H₆O₂Zn:

berechnet: C 25.83, H 4.34, O 22.94, Zn 46.89

gefunden: C 26.03, H 4.01

7.5.1.2 Methylzinkacetat (größerer Maßstab)

30 g (0,163 mol) Frisch getrocknetes Zinkacetat (Wassergehalt sollte bei einer größeren Menge Zinkacetat durch KF-Titration einer repräsentativen Probe überprüft werden) werden in 100 ml Toluol suspendiert. Dies geschieht zweckmäßigerweise in einem thermostatierbarem Dreihalsreaktionskolben (z. B. Normag Typ SAA 08216 01) mit KPG-Rührer und Tropftrichter. Nachdem mit Hilfe eines Kryostaten eine kon-

stante Temperierung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht worden ist, gibt man über den Tropftrichter eine Lösung von 3,92 g (0,055 mol) Trimethylaluminium in 10 ml Toluol zu. Diese Suspension lässt man nun 4 h rühren. Sodann filtriert man über eine gekühlte Glassinterfritte, auf die das Reaktionsgemisch mit einem PTFE-Schlauch geleitet wird, in einen Rundkolben ab. Die Fritte wird nun gegen eine Destillationsbrücke mit Vorlagekolben ausgetauscht. Dann wird unter starkem Rühren über die Destillationsbrücke evakuiert und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält wie in Abschnitt 7.5.1.1 beschrieben ein farbloses Pulver als Produkt.

Ausbeute: 17,8 g (78 % d. Th.)

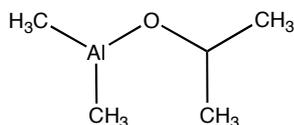
Analytische Daten: wie unter 7.5.1.1 beschrieben

7.5.1.3 Bestimmung des Gehalts an aktiven Methylgruppen

Zur Bestimmung des Gehalts an aktiven Methylgruppen kann entweder eine Gasbürette oder ein Kolbenprober verwendet werden. Beide Messgeräte werden vor Versuchsbeginn luftdicht mit dem Probengefäß verbunden, welches mit 1 g MZA-Probe beschickt worden ist. Dazu gibt man über einen kleinen Tropftrichter langsam 8 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure. Unter heftiger Gasentwicklung wird nun das MZA hydrolysiert. Man lässt solange reagieren bis sich eine klare Lösung gebildet hat, um sicherzustellen, dass die Reaktion vollständig ist. Danach wird das Gasvolumen abgelesen und mit Hilfe literaturbekannter^[79] Gleichungen die Stoffmenge des gebildeten Gases ermittelt.

7.5.2 Aluminium- und borhaltige Methylierungsreagenzien

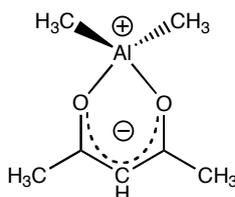
7.5.2.1 Dimethylaluminiumisopropylat $(\text{CH}_3)_2\text{AlO}i\text{Pr}$



1,02 g Aluminiumtriisopropylat (5 mmol) werden in 15 ml Benzol suspendiert. Dazu gibt man 0,721 g Trimethylaluminium (10 mmol) in 5 ml Benzol. Nach kurzer Zeit kann ein Aufklaren der Suspension beobachtet werden. Nach einer Rührzeit von ca. 30 min ist die Reaktionsmischung vollständig klar und die Reaktion somit vollständig.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta =$

7.5.2.2 Dimethylaluminiumacetylacetonat $(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{acac})$

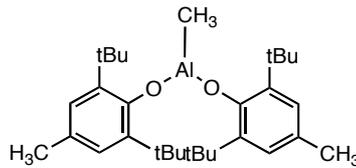


2,25 g Aluminiumtrisacetylacetonat (6,94 mmol) werden in 15 ml Benzol suspendiert. Dazu gibt man 1 g Trimethylaluminium (13,87 mmol) in 5 ml Benzol. Schon nach kurzer Zeit kann man ein Aufklaren der Suspension beobachten. Nach einer Rührzeit von ca. 30 min ist die Reaktionsmischung vollständig klar und die Reaktion somit vollständig.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -0.37$ ($\text{CH}_3\text{-Al}$, s, 6 H), 1.52 (C(=O)-CH_3 , s, 6 H), 4.96 ((O=C)-CH-C(=O) , s, 1 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -10.1$ ($\text{CH}_3\text{-Al}$), 26.2 (C(=O)-CH_3), 102.8 ((O=C)-CH-C(=O)), 194,8 (C=O)

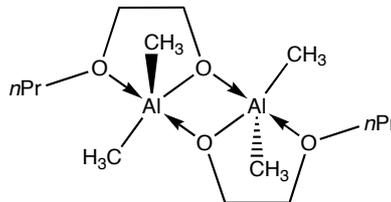
7.5.2.3 Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat)



2,64 g BHT (12 mmol) werden in 25 ml Benzol gelöst. Diese Lösung wird mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nun werden langsam 3 ml einer 2 M Lösung von Trimethylaluminium (6 mmol) in Toluol zugetropft. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung unter Gasentwicklung leicht gelblich. Nach erfolgter Zugabe lässt man noch 1 h rühren und lässt auf RT erwärmen. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den resultierenden fahlgelben Feststoff löst man in wenig Hexan und kristallisiert über Nacht bei – 30 °C. Das Produkt wird in Form kleiner, rechteckiger und farbloser Kristalle erhalten.

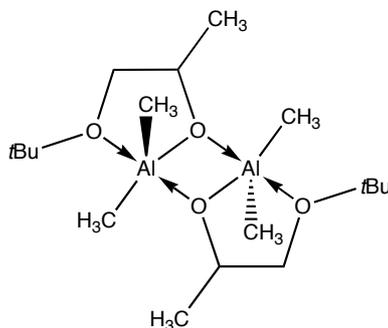
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = - 0.27 (CH₃-Al, s, 3 H), 1.57 (tBu-CH₃, s, 36 H), 2.29 (p-CH₃, s, 6 H), 7.16 (o-H, s, 4 H);

7.5.2.4 [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂OnPr)]₂



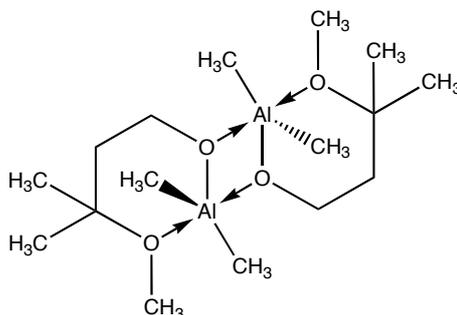
1 ml 2-*n*-Propoxyethanol (8,75 mmol) wird in 6 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wird langsam zu einer auf – 78 °C gekühlten Lösung von 0,63 g Trimethylaluminium (8,75 mmol) in 15 ml Toluol getropft. Man rührt für ca. 0,5 h und lässt dann auftauen. Dabei ist eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Sobald RT erreicht ist, entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält das Produkt als zähe, farblose Masse.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = - 0.46 (Al-CH₃, s 6 H), 0.69 (OEt-CH₃, t, 3 H, ³J(H,H) = 7.6 Hz), 1.40 (OCH₂-CH₂-Me, m, 2 H), 2.93 (-CH₂-O(-*n*Pr)-Al, t, 2 H, ³J(H,H) = 4.8 Hz), 3.19 (AlO-CH₂-Et, t, 2 H, ³J(H,H) = 7.2 Hz), 3.49 (Al₂O-CH₂, t, 2 H, ³J(H,H) = 4.8 Hz);

7.5.2.5 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OtBu})_2]$ 

1 ml 1-*t*-Butoxy-2-propanol (6,6 mmol) wird in 6 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wird langsam zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0,47 g Trimethylaluminium (6,6 mmol) in 15 ml Toluol getropft. Man rührt für ca. 0,5 h und lässt dann auftauen. Dabei ist eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Sobald RT erreicht ist, entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält das Produkt als feinkörniges farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -0.32$ (Al- CH_3 , s, 6 H), 1.06 (C-(CH_3) $_3$, s, 9 H), 1.12 (C- CH_3 , m, 3 H), 2.89 (O-CH(- CH_3)- CH_2 -O, m, 1 H), 3.09 (O-CH(- CH_3)- CH_2 -O, m, 1 H), 3.92 (O- CH (- CH_3)- CH_2 -O, m, 1 H);

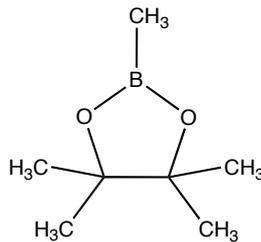
7.5.2.6 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OMe})_2]$ 

1 ml 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol (7,85 mmol) wird in 6 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wird langsam zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0,56 g Trimethylaluminium (7,85 mmol) in 15 ml Toluol getropft. Man rührt für ca. 0,5 h und lässt dann auftauen. Dabei ist eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Sobald RT er-

reicht ist, entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält das Produkt als feines, farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -0.43$ (Al- CH_3 , s, 6 H), 0.82 (OC(- CH_3) $_2$, s, 6 H), 1.58 (OC(- CH_3) $_2$ - CH_2 -, t, 2 H, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.1$ Hz), 2.93 (Al-O-(CH_3)-CH-, s, 3 H), 3.77 (AlOC(- CH_3) $_2$ CH $_2$ - CH_2 -, t, 2 H, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.1$ Hz);

7.5.2.7 Methylborsäurepinakolester



2 g Methylborsäure (33,4 mmol) wird in 70 ml Pentan gelöst. Dazu gibt man 3,94 g Pinakol (33,4 mmol) sowie 1,4 g Calciumhydrid (33,4 mmol). Sofort setzt eine stürmische Gasentwicklung ein. Nach ca. 1,5 h ist die Gasentwicklung beendet und es hat sich ein voluminöser weißer Niederschlag von Calciumhydroxid gebildet. Nach Filtration wird das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird bei 20 mbar destilliert (Sdp.: 61 °C).

Ausbeute: 3,44 g (73 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.22$ (B- CH_3 , s, 3 H), 1.22 (C- CH_3 , s, 12 H);

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 32.8$ (s);

Elementaranalyse für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BO}_2$:

berechnet: C 59,21, H 10,65

gefunden: C 59,36, H 10,85

7.6 Umsetzungen zur Zielsubstanz Methyltrioxorhenium

7.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Acylperrhenaten mit MZA

a) mit Acylperrhenat aus Dirheniumheptoxid

2,00 g Dirheniumheptoxid (4,13 mmol) werden in 20 ml Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert. Dazu gibt man 1 Äquivalent (4,13 mmol) des gewünschten Carbonsäureanhydrids. Nun rührt man für eine halbe Stunde. Während dieser Zeit sollte eine klare, gelblich-grüne Lösung entstanden sein. In diese Lösung gibt man nun eine Äquivalent des Alkylierungsmittels Methylzinkacetat, dessen Gehalt an aktiven Methylgruppen man nach vorher beschriebenen Art und Weise zeitnah bestimmt hat. Während der Zugabe färbt sich die Reaktionsmischung meist rot-violett. Nach entsprechender Rührzeit filtriert man vom entstandenen Zinkcarboxylat ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Dabei ist durch gelegentliches Umschwenken des Gefäßes darauf zu achten, dass möglichst lange eine einheitliche Lösung vorliegt. Ausgeschiedener Feststoff oberhalb des Flüssigkeitsspiegels birgt die Gefahr, deutliche Sublimationsverluste zu erleiden! Ist das Lösungsmittel entfernt, so überführt man den Rückstand möglichst vollständig in eine Sublimationsapparatur. Die Sublimation erfolgt bei 80 °C und statischem Vakuum.

Vorsicht! Zu häufiges Nachregulieren oder gar eine ständige Verbindung zur Vakuumapparatur führen zu empfindlichen Verlusten an **1**!

Ist die Sublimation beendet, so wird das Produkt vom Kühlfinger gekratzt und zur Kontrolle der Reinheit eine Schmelzpunktsbestimmung durchgeführt. Dieser muß 111 °C betragen. Wird die erforderliche Reinheit nicht erreicht so empfiehlt sich kurzes Waschen des Produktes mit eiskaltem Pentan und erneute Sublimation.

b) mit Acylperrhenat aus Silberperrhenat

2,95 g Silberperrhenat (8,26 mmol) werden in 20 ml Acetonitril unter starkem Rühren gelöst. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, wird 1 Äquivalent (8,26 mmol) des entsprechen Acylchlorids zugegeben. Sofort beginnt Silberchlorid auszufallen. Man rührt nun ca. 20 min. In dieser Zeit kommt es zur Zusammenballung des Silber-

chlorids. Über eine Kanüle mit Glasfaserfilter wird die Lösung abfiltriert und diese dann wie unter a) beschrieben weiterverwendet.

7.6.2 Umsetzungen mit Aluminium- und Borreagenzien

7.6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Organorheniumoxid-gehalte mittels GC und NMR

a) Gaschromatographie

Aus dem entsprechenden Reaktionsgemisch wird 1 ml Probe entnommen. Diese wird über eine Pasteurpipette, in die ein zerknüllter Glasfaserfilter fest eingeschoben worden ist, abfiltriert. Danach wird diese Probe gaschromatographisch mit folgendem Temperaturprogramm untersucht:

Zunächst wird eine Minute eine Temperatur von 100 °C gehalten, sodann mit einer Heizrate von 8,0 °C/min auf 280 °C geheizt. Sobald die Endtemperatur erreicht ist, wird die Messung beendet.

Wird dieses Temperaturprogramm eingehalten, so erscheint der MTO-Peak bei einer Retentionszeit von 6,72 min, der Peak des Standards Mesitylen bei einer Retentionszeit von 6,95 min. Aus den Peakflächenverhältnissen wird sodann auf den MTO-Gehalt der Probe geschlossen.

b) ¹H-NMR-Spektroskopie

Eine weitere Probe aus der Reaktionsmischung wird wie unter a) beschrieben filtriert und dann mit äußerster Vorsicht (zur Vermeidung von Verlusten flüchtiger Organorheniumoxide) im Vakuum fast vollständig getrocknet. Dabei ist zu beachten, dass nicht versucht werden sollte Mesitylen im Vakuum zu entfernen, da dieses zu hoch siedet, als dass keine Organorheniumoxid-Verluste auftreten würden. Die fast trockene Probe wird dann mit 0,5 ml THF-d8 versetzt und in ein NMR-Röhrchen überführt. Nach der Messung wird über die Signale der Organorheniumoxide integriert und die Produktverteilung bestimmt. Mit Kenntnis des MTO-Gehalts aus der GC-Untersuchung kann dann die absolute Menge errechnet werden.

7.6.2.2 [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂OⁿPr)]₂

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zu-

gesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise eine Lösung von 80 mg (0,25 mmol) $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Pr})_2]$ in 5 ml THF. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 19

Tabelle 19: Ausbeuten der Alkylierungsversuche mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Pr})_2]$

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	46	-	-
TMSReO_3	22	6	1
AcOReO_3	57	5	1
AgReO_4	-	-	-

7.6.2.3 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^t\text{Bu})_2]$

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zugesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise eine Lösung von 94 mg (0,25 mmol) $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^t\text{Bu})_2]$ in 5 ml THF. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 20

Tabelle 20: Ausbeuten bei der Umsetzung mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^t\text{Bu})_2]$

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	26	4	1
TMSReO_3	13	2	2
AcOReO_3	27	16	1
AgReO_4	1	-	-

7.6.2.4 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2]$

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zugesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise eine Lösung von 73 mg (0,25 mmol) $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2]$ in 5 ml THF. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 21

Tabelle 21: Ausbeuten bei der Umsetzung mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2]$

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	6	2	1
TMSReO_3	26	6	6
AcOReO_3	2	1	1
AgReO_4	2	-	-

7.6.2.5 $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OMe})_2]$

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zugesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise eine Lösung von 80 mg (0,25 mmol) $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OMe})_2]$ in 5 ml THF. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 22

Tabelle 22: Ausbeuten bei der Umsetzung mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2]$

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	5	2	1
TMSReO_3	2	1	1

AcOReO ₃	2	1	-
AgReO ₄	3	-	-

7.6.2.6 [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂CH(CH₃)₂OMe)]₂

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zugesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise eine Lösung von 80 mg (0,25 mmol) [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂CH(CH₃)₂OMe)]₂ in 5 ml THF. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 23

Tabelle 23: Ausbeuten bei der Umsetzung mit [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂CH(CH₃)₂OMe)]₂

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	20	3	1
TMSReO ₃	17	13	1
AcOReO ₃	39	11	-
AgReO ₄	9	-	-

7.6.2.7 Me₂AlOⁱPr

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zugesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise 0,66 ml einer 0,75 M Lösung (0,5 mmol) von Me₂AlOⁱPr in Benzol. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 24

Tabelle 24: Ausbeuten bei der Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{AlO}^i\text{Pr}$

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	17	3	1
TMSReO_3	18	19	5
AcOReO_3	13	12	1
AgReO_4	1	1	1

7.6.2.8 $\text{Me}_2\text{Al}(\text{acac})$

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zugesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise 0,5 ml einer 1M Lösung von $\text{Me}_2\text{Al}(\text{acac})$ (0,5 mmol) in Benzol. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 25

Tabelle 25: Ausbeuten bei der Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{Al}(\text{acac})$

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re_2O_7	38	15	2
TMSReO_3	14	5	1
AcOReO_3	19	21	-
AgReO_4	11	1	1

7.6.2.9 Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat)

1 mmol Re(VII)-Vorstufe bzw. 0,242 g (0,5 mmol) Dirheniumheptoxid werden in 10 ml THF gelöst, sowie 289 μl Mesitylen als interner Standard für die GC-Analyse zugesetzt. Dazu gibt man bei RT tropfenweise eine Lösung von 480 mg (1 mmol Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) in 5 ml THF. Danach lässt man eine Stunde Rühren. Die weitere Vorgehensweise erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.6.2.1.

Ausbeuten: siehe Tabelle 26

Tabelle 26: Ausbeuten bei der Umsetzung mit Methylaluminiumbis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat)

Re(VII)-Vorstufe	1 [%]	18 [%]	10 [%]
Re ₂ O ₇	-	-	-
TMSReO ₃	15	-	1
AcOReO ₃	13	-	1
AgReO ₄	-	-	-

7.6.2.10 Methylboronsäurepinakolester

a) mit Acetylperrhenat

4,86 mmol Acetylperrhenat aus 1,17 g Dirheniumheptaoxid (2,43 mmol) und 0,25 g Essigsäureanhydrid (2,43 mmol) in 10 ml THF werden bei RT mit 0,691 g Methylboronsäurepinakolester (4,86 mmol), gelöst in 10 ml THF, versetzt. Ein ¹¹B-NMR-Spektrum, das nach einer Stunde Rührzeit aufgenommen wird, zeigt keine Veränderung gegenüber dem Spektrum von reinem Methylboronsäurepinakolester. Nach eineinhalb Stunden tritt eine leichte Dunkelfärbung der Reaktionsmischung auf. Dies ist auf beginnende Zersetzung der Re-Vorstufe zurückzuführen. Nach 24 h ist eine starke Polymerisation des Lösungsmittels THF aufgetreten.

¹¹B-NMR (128 MHz, THF, 25 °C): $\delta = 32.8$

b) mit Chlortrioxorhenium

7,04 mmol Chlortrioxorhenium aus 1,7 g Dirheniumheptaoxid (3,52 mmol) und 0,76 g Chlortrimethylsilan (7,04 mmol) in 25 ml THF werden bei RT mit 1 g (7,04 mmol) Methylboronsäurepinakolester in 15 ml THF versetzt. Bei der Zugabe der Borverbindung tritt keine sichtbare Reaktion auf. Ein ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt, dass keine Veränderung der Borverbindung auftritt. Nach 24-stündigem Rühren tritt wiederum Polymerisation des Lösungsmittels THF sowie Zersetzung der Re-Vorstufe auf.

¹¹B-NMR (128 MHz, THF, 25 °C): $\delta = 32.8$

c) mit Trifluoracetylperhenat

7,04 mmol Trifluoracetylperhenat aus 1,7 g Dirheniumheptaoxid (3,52 mmol) und 0,74 g Trifluoressigsäureanhydrid (3,52 mmol) in 25 ml THF werden mit 1 g Methylboronsäurepinakolester (7,04 mmol), gelöst in 15 ml THF versetzt. Nach 1 h Rührzeit wird eine ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aufgenommen. Beide Spektren zeigen keinerlei Veränderung der Ausgangssubstanzen. Nach 24 h ist wie bei den vorangegangenen Experimenten Lösungsmittelpolymerisation aufgetreten.

^{19}F -NMR (376 MHz, THF, 25 °C): $\delta = 2.24$ ($\text{CF}_3\text{COOReO}_3$)

^{11}B -NMR (128 MHz, THF, 25 °C): $\delta = 32.8$

7.7 Trifluor- und Trichlormethylierungsreagenzien

7.7.1 Bistrifluormethylquecksilber $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

Vorsicht! Quecksilberalkyle sind hochgiftig! Immer mit Handschuhen und vollständiger Schutzkleidung arbeiten!

11 g Quecksilber(II)oxid (51 mmol) werden in einer Sublimationsapparatur mit 3 ml Wasser und 9,1 ml Trifluoressigsäure (118 mmol) versetzt. Man rührt solange, bis sich das Quecksilberoxid gelöst hat. Die entstandene Lösung von Quecksilbertriflat wird anschließend bei 110 °C im Vakuum eingedampft (Dabei darf der Kühler der Sublimationsapparatur noch nicht in Betrieb sein). Nach ca. eineinhalb Stunden erhält man kristallines Quecksilbertriflat. Anschließend gibt man 16,5 g Kaliumcarbonat (120 mmol), welches zuvor für ca. 1 Stunde in einem Porzellantiegel in der Brennerflamme entwässert worden ist zu. Nun wird, nachdem der Kühler in Betrieb genommen worden ist, unter Vakuum auf 210 °C geheizt. Das Produkt Bistrifluormethylquecksilber scheidet sich in Form kleiner Kristalle am Kühlfinger ab.

Ausbeute: 8,93 g (52 % d. Th.)

^{13}C -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 162$

^{19}F -NMR (376 MHz, Benzol, 25 °C): $\delta = -37.6$; $^2J(^{19}\text{F}, ^{199}\text{Hg}) = 629$ Hz (entspricht den Literaturdaten^[98])

Elementaranalyse für C_2HgF_6 :

berechnet: C 7,09, F 33,67, Hg 59,24

gefunden:

7.7.2 Trifluormethylsilber AgCF_3

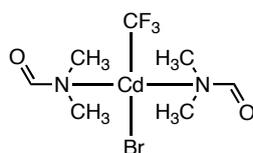
0,257 g (2,02 mmol) Silberfluorid werden in 10 ml frisch getrocknetem Propionitril suspendiert. Dies geschieht zweckmäßigerweise in einem Braunglasgefäß oder in einem anderweitig vor Lichteinfall geschützten Reaktionsgefäß. Anschließend werden 0,3 ml (2,02 mmol) Trifluormethyltrimethylsilan zugegeben. Man kann eine leicht exotherme Reaktion beobachten, in deren Verlauf sich an der Gefäßwand ein Silberspiegel ausbildet. Nach ca. 4 h wird vom Unlöslichen abfiltriert und nach

kurzem Evakuieren zur Entfernung flüchtiger Begleitstoffe ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Die Substanz kann nicht unzersetzt isoliert werden.

Ausbeute: ca. 5 % d. Th. (aus NMR abgeleitet)

^{19}F -NMR: (376 MHz, EtCN, 25 °C): $\delta = -25.19 \text{ }^2\text{J}({}^1\text{H}, \text{Ag}) = 90,2 \text{ Hz}$

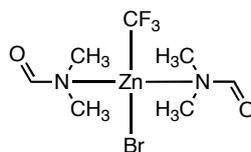
7.7.3 Trifluormethylcadmiumbromid $\text{CF}_3\text{CdBr} \cdot 2 \text{ DMF}$



Cd-Pulver (99,5 %, 100 mesh) wird in eine Schlenkfritte überführt und mit 10 %iger Salzsäure gewaschen, um oberflächliche Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wird mit Wasser und dann mit Diethylether nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. 4,94 g (44 mmol) des so gereinigten Cadmiums werden in ein thermostatisches Schlenkgefäß mit Intensivrückflusskühler überführt und in 10 ml DMF suspendiert. Nun wird auf 0 °C gekühlt. Anschließen gibt man 2 ml (22 mmol) vorgekühltes (hoher Dampfdruck!) Dibromdifluormethan zu. Es tritt sofort eine lebhafte Reaktion auf, die Reaktionsmischung verfärbt sich zunächst gelb und wird dann dunkelbraun. Nach Abklingen der Reaktion wird auf Raumtemperatur erwärmt und vom unverbrauchten Cadmium abfiltriert. Die entstandene Lösung kann entweder direkt weiter verwendet werden, oder man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum um die Substanz als Feststoff zu erhalten. Wird die Lösung direkt weiterverwendet, so wird die Produktkonzentration über die Masse des unverbrauchten Cadmiums berechnet.

^{19}F -NMR (376 MHz, DMF, 25 °C): $\delta = -34.4$ (entspricht den Literaturdaten^[110])

7.7.4 Trifluormethylzinkbromid $\text{CF}_3\text{ZnBr} \cdot 2 \text{DMF}$



Zinkstaub wird in eine Schlenkfritte überführt und mit 10 %iger Salzsäure kurz gewaschen. Anschließend wird mit Wasser und Diethylether nachgewaschen. 2,85 g (44 mmol) des so gereinigten Zinkstaubs werden in thermostatisches Schlenkgefäß mit Intensivrückflusskühler überführt und bei 0 °C mit 2 ml (22 mmol) Dibromdifluormethan versetzt. Die weiteren Schritte erfolgen wie bei der unter 7.7.3 beschriebenen Synthese von Trifluormethylcadmiumbromid.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DMF, 25 °C): $\delta = -44.64$ (entspricht den Literaturdaten^[110])

7.7.5 Trichlormethylmagnesiumchlorid CCl_3MgCl

5 ml einer 2 M-Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid (10 mmol) werden in 15 ml THF gelöst. In einem weiteren Schlenkgefäß werden 0,99 ml Bromtrichlormethan in 4 ml THF gelöst. Beide Lösungen werden in einem Isopropanol/ fl. N_2 -Bad auf – 115 °C gekühlt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird die CBrCl_3 -Lösung zur Grignard-Lösung kannüliert. Nun wird bei – 115 °C für 2 h Stunden gerührt. Dabei treten eine leichte Gelbfärbung sowie eine Trübung durch ausfallendes Produkt auf. Das Produkt kann nicht isoliert werden, da bei höherer Temperatur als der angegebenen sofort Zersetzung eintritt (vgl Literatur von VILLIÉREAS^[116]).

7.7.6 Bis(trichlormethyl)zink $\text{Zn}(\text{CCl}_3)_2$

Die unter 7.7.5 beschriebene Lösung von Trichlormethylmagnesiumchlorid wird bei – 115 °C mit 0,681 g (5 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Die beschriebene Trübung der Lösung verstärkt sich, was auf ausfallendes Magnesiumchlorid zurückzuführen ist. Auch diese Lösung ist stark thermolabil, deswegen kann auch hier keine Produktisolierung erfolgen.

7.8 Umsetzung von Re(VII)-Vorstufen mit Trifluormethylierungsmitteln

7.8.1 Bis(trifluormethylquecksilber)

a) mit Trifluoracetylperhenat

1 g (2,06 mmol) Dirheniumheptaoxid wird in 10 ml THF gelöst. Dazu gibt man 0,29 ml (2,06 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid. Nach ca. 30 min gibt man 1,39 g (4,12 mmol) Bistrifluormethylquecksilber. Man lässt eine Stunde rühren und entnimmt dann eine Probe für ein ^{19}F -NMR. Äußerlich ist keine Veränderung der Reaktionsmischung feststellbar, bis Zersetzung der Re-Vorstufe eintritt.

^{19}F -NMR: (376 MHz, THF, 25 °C): $\delta = -37.6$ ($\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$), 2.24 (TFAReO_3)

b) mit Chlortrioxorhenium

Durchführung wie unter a) beschrieben, allerdings kommt als Ausgangsverbindung Chlortrioxorhenium zum Einsatz, dessen Darstellung in Abschnitt 7.3.7 a) beschrieben ist. Das gewonnene ^{19}F -NMR-Spektrum entspricht dem von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ (s. Abschnitt 7.7.1)

7.8.2 Trifluormethyltrimethylsilan

a) mit Dirheniumheptaoxid

1 g (2,06 mmol) Dirheniumheptaoxid wird in 10 ml THF gelöst. Dazu gibt man 327 μl (2,06 mmol) Trifluormethyltrimethylsilan. Auch nach mehreren Stunden Rührzeit ist keine Veränderung der Reaktionsmischung zu beobachten. Ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt nur das Signal von CF_3SiMe_3 .

^{19}F -NMR: (376 MHz, THF, 25 °C): $\delta = -66.5$

b) mit Chlortrioxorhenium

Durchführung wie unter a) beschrieben, allerdings kommt als Ausgangsverbindung Chlortrioxorhenium zum Einsatz, dessen Darstellung in Abschnitt 7.3.7 a) beschrieben ist. Nach einer Rührzeit von 4 h ist äußerlich keine Veränderung der Reaktionsmischung erkennbar. Ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt

nur das Signal von CF_3SiMe_3 . Nach einer Rührzeit von 24 h findet eine Schwarzfärbung durch Zerfall der Re-Vorstufe statt.

$^{19}\text{F-NMR}$: (376 MHz, THF, 25 °C): $\delta = -66.5$

c) mit Fluortrioxorhenium

0,4 g Dirheniumheptaoxid (0,825 mmol) werden in 5 ml THF gelöst. Dazu gibt man 0,125 g Caesiumfluorid (0,825 mmol). Nach kurzer Zeit lässt sich die Präzipitation von Caesumperrhenat beobachten. In einem Vorversuch wurde außerdem das entstandene FReO_3 in Form eines Addukts nachgewiesen. Man lässt eine Stunde rühren. Sodann filtriert man ab und versetzt das Filtrat mit einem Äquivalent CF_3SiMe_3 . Innerhalb einer Stunde kommt es zur Polymerisation des Lösungsmittels THF sowie deutlicher Schwarzfärbung aufgrund des Zerfalls von FReO_3 .

IR ($\text{FReO}_3 \cdot \text{bipy}$): entspricht den Literaturdaten^[31]

7.8.3 Trifluormethylcadmiumbromid und Trifluormethylzinkbromid

Die Umsetzungen erfolgten mit den bereits beschriebenen Vorstufen Trifluoracetylperhenat (aus Re_2O_7 und TFAA nach literaturbekannten Vorschriften), Chlortrioxorhenium (vgl. Abschnitt 7.3.7), Acetylperhenat (Abschnitt 7.3.9) sowie Dirheniumheptaoxid. Die Umsetzungen erfolgten im Falle von Dirheniumheptaoxid in THF, ansonsten in ACN. Alle Reaktionen wurden bei -30 °C durchgeführt. Zur Überprüfung auf eventuell angefallenes CF_3ReO_3 wurden GC-MS-Messungen durchgeführt, sowie $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren aufgenommen. In allen Experimenten konnte jedoch kein CF_3ReO_3 detektiert werden.

7.8.4 Bistrichlormethylzink

2,42 g Dirheniumheptaoxid (5 mmol) werden in 10 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 34 mg Zinkchlorid (0,25 mmol; 5 mol%) und kühlt anschließend auf -80 °C. Danach versetzt man diese Lösung mit 12 ml der gekühlten Lösung, die aus der in Abschnitt 7.7.6 beschriebenen Synthese hervorgeht. Sofort kommt es zu einer starken Trübung der Reaktionsmischung. Nach einer Stunde bei tiefer Temperatur lässt man auf Raumtemperatur auftauen und filtriert vom Unlöslichen ab. Dieses kann IR-spektroskopisch als Zinkperhenat identifiziert werden. Vom gelb-grünlich

gefärbten Filtrat wird eine Probe entnommen und mittels GC-MS untersucht. Dabei zeigt sich, dass kein Fragment aus dem zu erwartenden Fragmentierungsmuster für CCl_3ReO_3 gefunden werden kann. Zur Hälfte des Filtrats werden dann 1,25 mmol 2,2'-Bipyridin gegeben, worauf es zur Bildung einer geringen Menge Niederschlags kommt. Dieser kann als das Bipyridin-Addukt von Re_2O_7 identifiziert werden. Die andere Hälfte des Filtrats wird im Vakuum eingeeengt. Dabei bildet sich eine schwarze, zähe Masse. Hier kann durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass es sich hauptsächlich um ReO_3 handelt.

7.8.5 Trifluormethylsilber

Man stellt zunächst eine Lösung von 0,1 mmol Chlortrioxorhenium in ACN nach der in Abschnitt 7.3.7 wiedergegebenen Arbeitsvorschrift her. Zu dieser Lösung gibt man die AgCF_3 -Lösung, deren Synthese in Abschnitt 7.7.2 beschrieben ist. Es bildet sich sofort ein voluminöser Niederschlag. Im Verlauf von wenigen Minuten kommt es zu weiterer Trübung. Nach 30 min filtriert man vom Unlöslichen ab. Der Rückstand kann als ein Gemisch von AgCl und AgReO_4 identifiziert werden. Vom Filtrat wird eine Probe entnommen und ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigen sich mehrere Signale, von denen aber aufgrund der chem. Verschiebung keines ad hoc der Zielsubstanz CF_3ReO_3 zugeordnet werden kann. Daher wird eine GC-MS-Messung durchgeführt. Dies zeigt, dass keine Fragmente aus dem zu erwartenden Fragmentierungsmuster gefunden werden können.

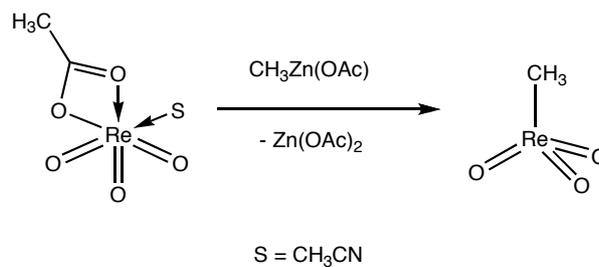
8 Zusammenfassung, Literatur, Anhang

8.1 Zusammenfassung

Neue Syntheseroute zum hochaktiven Katalysator Methyltrioxorhenium

Methyltrioxorhenium hat sich in den letzten zwanzig Jahren als hochaktiver Katalysator zur Verwendung in Oxidationsreaktionen sowie anderen katalytisch geführten Reaktion wie der Olefinmetathese oder der Olefinierung von Carbonylverbindungen etablieren können. Trotz des durchschlagenden Erfolgs den MTO aufgrund seiner hohen Aktivität und seiner universellen Verwendbarkeit feiern konnte, war es doch immer mit dem Makel behaftet, dass zu seiner Herstellung hochgiftige Zinnalkyle verwendet werden mussten, die trotz aufwendiger Reinigungsschritte nicht völlig restlos aus dem Produkt entfernt werden konnten.

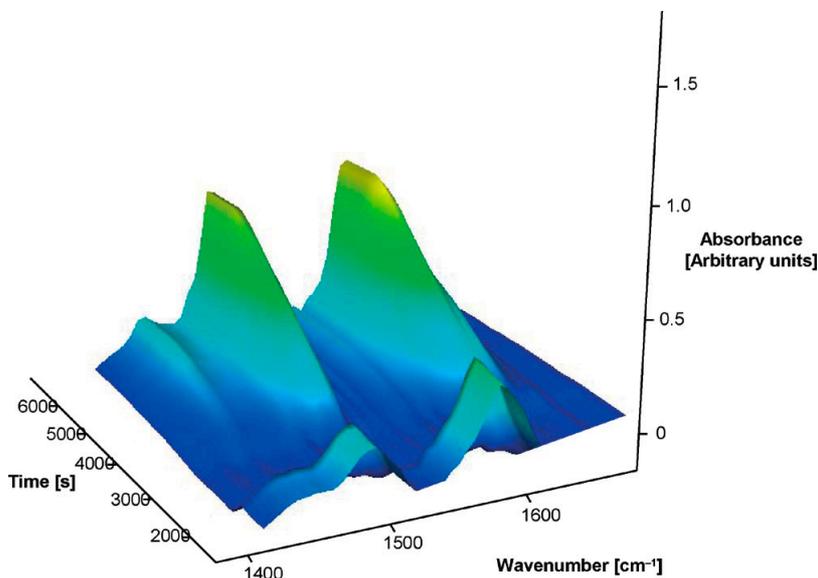
Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine neue, effiziente Route zur Darstellung von **1** gefunden werden. Bislang war es notwendig hochgiftige Zinnorganyle als Methylierungsmittel einzusetzen, wenn hohe Ausbeuten an **1** erzielt werden sollten. Dieser Umstand verhinderte bislang die breite Verwendung von **1** in industriellem Rahmen. Die neue Herstellungsmethode beruht auf der Nutzung des Alkylierungsmittels **7** in Kombination mit der Re-Vorstufe **3 a**.



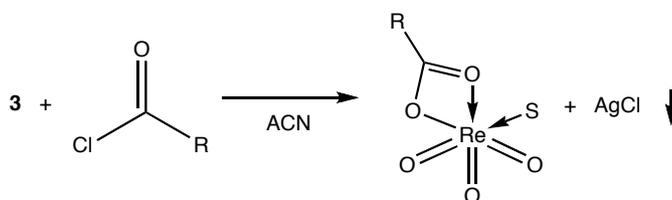
Schema 79: Herstellung von **1** mittels **7** und **3 a**

Diese Methode liefert bei richtig gewählten Bedingungen Ausbeuten von rund 90 % und liegt damit im Bereich der etablierten Methoden aus den Jahren 1988^[12] bzw. 1992^[38]. Zur Etablierung dieser Methode wurden verschiedenste Einflußgrößen studiert, darunter die Wahl der Ausgangsverbindungen, Lösungsmittelleffekte, Reaktionszeit und -temperatur, die Aufarbeitungsmethodik sowie die Bildung von Nebenprodukten. Besonders hilfreich zeigte ich dabei die Analytik mittel ATR-Infrarotspektroskopie. Sie ermöglichte die genauer Untersuchung der Reaktionen in

Echtzeit und lieferte wertvolle Erkenntnisse sowohl bei der Umsetzung zur Zielverbindung MTO, als auch bei der Präparation der Vorstufen und des Alkylierungsmittels MZA.

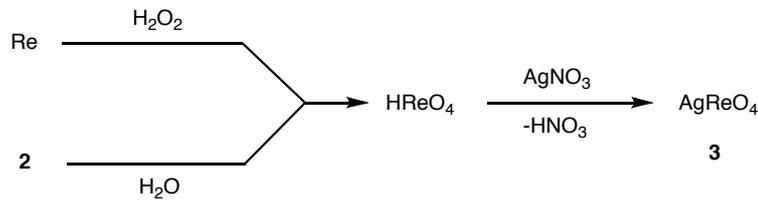


Die Eigenschaften des Alkylierungsmittels Methylzinkacetat wurden hinsichtlich seiner Darstellung, seiner Stabilität sowie seiner Reaktivität untersucht. Im Zuge der Untersuchungen wurde auch eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Acylperrhenaten, die als Ausgangsprodukte für Re(VII)-Verbindungen eine wichtige Rolle spielen, gefunden. Diese beruht auf der Verwendung von Silberperrhenat und Acylchloriden, mit ihr können Acylperrhenate in quantitativer Ausbeute und in hoher Reinheit dargestellt werden, ohne auf das relativ empfindliche (und inzwischen kommerziell nicht mehr erhältliche) Dirheniumheptaoxid zurückgreifen zu müssen. Die Methode ermöglicht es auch, Acylperrhenate darzustellen, die aus sterischen Gründen durch die Umsetzung von Carbonsäureanhydriden mit **2** nicht zugänglich sind.



Alle dargestellten Acylperrhenate konnten durch Derivatisierung als Basenaddukte mit 2,2'-Bipyridin sowohl schwingungsspektroskopisch als auch elementaranalytisch charakterisiert werden. Darüber hinaus ermöglicht die AgReO₄-Methode im Zu-

sammenspiel mit der einfachen Gewinnung von Silberperrhenat aus Re-haltigen Abfällen ein leichtes Re-Recycling. Daraus resultiert eine fast quantitative Nutzung des eingesetzten Rheniums bei der Synthese von **1**.



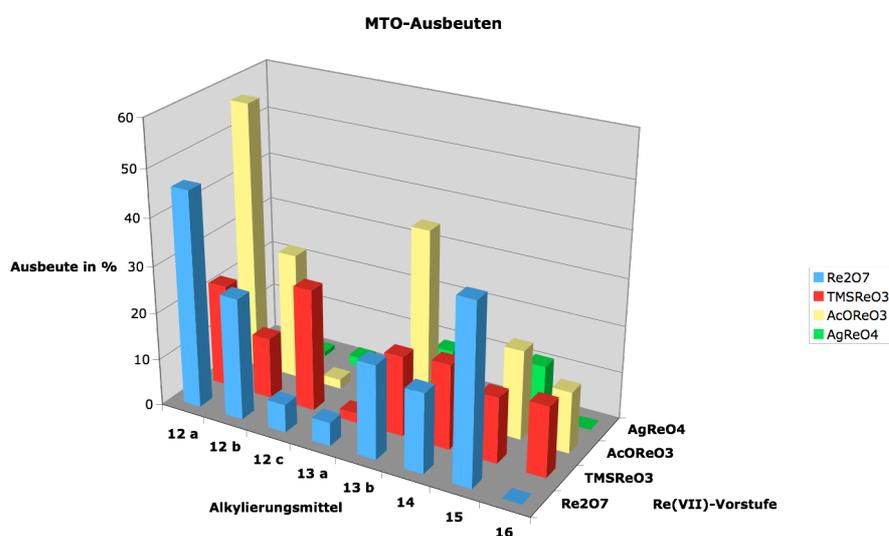
Die Vorteile der AgReO_4 -Methode zeigen sich auch im praktischen Umgang. So ist Silberperrhenat absolut unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und damit ohne Schutzvorkehrungen lagerbar, ganz im Gegensatz zum früher genutzten Dirheniumheptaoxid. Dies erleichtert das Handling ganz enorm. Darüber hinaus tritt beim Lösen im koordinierenden Solvens, ebenfalls im Gegensatz zu Re_2O_7 , keine merkliche Wärmetönung auf. Diese führte in früheren Versuchen oft zu empfindlichen Verlusten an Rhenium. Abschließend kann festgehalten werden, dass es sich bei AgReO_4 um eine ideale Re-Quelle für die Gewinnung von MTO im größeren Maßstab handelt.

Abschließend wurde die neu entwickelte Syntheseroute unter den Gesichtspunkten der Atomeffizienz und der „grünen Chemie“ bewertet. Diese Bewertung ergab, dass eine Atomeffizienz von fast 80 % erzielt werden kann, im Gegensatz zu früheren Methoden, die eine Atomeffizienz von nur rund 40 % aufweisen. Zusammen mit der Tatsache dass MZA ein gefahrlos handhabbares Reagenz ist, sowie dem Umstand, dass keinerlei aufwendig zu entsorgenden Nebenprodukte entstehen bzw. diese einem wirkungsvollen Recycling zugeführt werden können, darf die neu entwickelte Darstellungsmethode für MTO als ein Musterbeispiel der „Green Chemistry“ betrachtet werden.

Untersuchung anderer Alkylierungsmittel in der MTO-Synthese

Die Suche nach günstigen und ungiftigen Methylierungsmitteln wurde auch auf Aluminium- und Boralkyle ausgedehnt. Dies geschah vor dem Hintergrund, dass von ihnen eine Vielzahl bereits literaturbekannt ist und diese in der präparativen Chemie lange etabliert sind. Hauptaugenmerk war, dass die potentiellen Kandidaten durch Alkoxid- oder andere sauerstoffhaltige Liganden in ihrer Reaktivität gegenüber den homoleptischen Verbindungen Trimethylaluminium bzw. Trimethylboran gedämpft

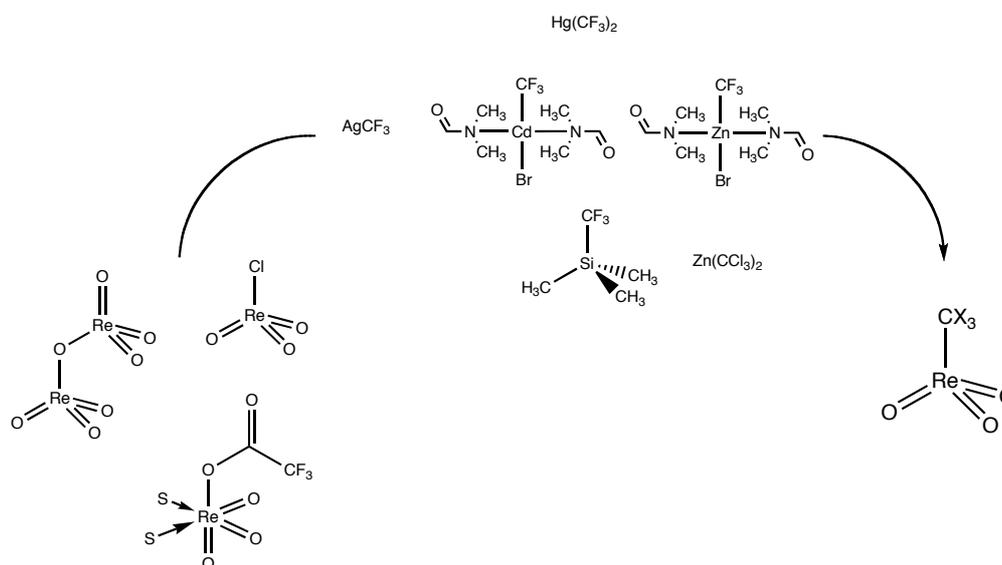
waren. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass bereits subtile Unterschiede in den Strukturen der Methylierungsmittel deutlich unterschiedliche Produktverteilungen zur Folge haben. Dies wurde durch den kombinierten Einsatz von Gaschromatographie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Es zeigte sich, dass in den meisten Fällen neben dem in verschiedenen hohen Anteilen vorhandenen **1** fast immer andere Re-Verbindungen wie Trimethyldioxorhenium und Bis[dimethyl(μ -oxo)oxorhenium(VI)] gebildet werden. Die MTO-Ausbeuten reichen von wenigen Prozent bis hin zu knapp 60 %, mithin aber immer noch deutlich niedriger als bei der Verwendung von **7**.



Verglichen mit den Ausbeuten, die bei der Verwendung von **7** als Methylierungsmittel erzielt werden konnten, sind die Aluminiumverbindungen bislang nicht konkurrenzfähig. Die Ursache dafür ist in der Tatsache zu suchen, dass Aluminiumalkyle generell stärker alkylierend wirken, als die korrespondierenden Zinkorganyle. Daher ist auch durch die Dämpfung der Reaktivität mit Oxo-Liganden keine ausreichende Selektivität zu **1** erzielbar. Im Falle der getesteten Aluminozyklenverbindungen konnte anhand von Kristallstrukturen der Verbindungen bzw. von Derivaten gezeigt werden, warum verschiedene Struktur motive zu unterschiedlichen Produktverteilungen in der Methylierung von reaktiven Rheniumvorstufen führen.

Untersuchungen zur Darstellung von halogenierten MTO-Derivaten

Die Darstellung von halogenierten MTO-Derivaten ist deshalb erstrebenswert, da dadurch eine höhere Lewis-Acidität des Re-Atoms erzielt werden kann, wodurch eine erhöhte Aktivität in der Oxidationskatalyse gegenüber der Stammverbindung Methyltrioxorhenium erwartet werden darf. In theoretischen Rechnungen konnte in letzter Zeit gezeigt werden, dass die Zielverbindung CF_3ReO_3 als thermodynamisch stabil erwartet werden kann. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, dieses lohnende Synthesziel darzustellen. Dazu wurden mehrere Reagenzien, die sich in anderen Bereichen der organischen und metallorganischen Chemie bewährt haben für die Übertragung einer CF_3 -Gruppe auf entsprechende reaktive Rhenium(VII)-Vorstufen erprobt.



Entgegen den Erwartungen führte jedoch keine der durchgeführten Umsetzungen zum gewünschten Produkt. Dies liegt daran, dass kein Reagenz gefunden werden konnte, das über die entsprechende Alkylierungskraft zur Darstellung von CX_3ReO_3 verfügt. Entweder war die alkylierende Wirkung der Reagenzien zu schwach, wie im Falle von CF_3SiMe_3 oder Bis(trifluormethyl)quecksilber, oder aber die alkylierende und damit reduzierende Wirkung war zu stark, wie sich bei den Zn- und Cd-haltigen Alkylierungsmitteln zeigte. Diese überhöhte Reaktivität führte zu unspezifischer Reduktion der Re-Vorstufen, sowie zur Bildung von Perrhenaten, nicht jedoch zur Bildung der gewünschten Zielverbindung. Aus diesem Grund bleiben halogenierte Derivate von MTO weiterhin nicht zugänglich.

8.2 Literaturverzeichnis

- [1] I. Noddack, W. Noddack, *Das Rhenium*, Voss, Leipzig, **1933**; R. Colton, *The Chemistry of Rhenium and Technetium*, Wiley, New York, **1966**
- [2] W. Noddack, I. Tacke, *Naturwissenschaften* **1925**, *13*, 567
- [3] E. Pilgrim, *Die Entdeckung der Elemente*, Stuttgart, **1950**
- [4] R. D. Peacock, *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, **1966**
- [5] J. W. Swensson, *Solar Physics* **1970**, *13*, 25
- [6] V. V. Ivanov, E. M. Poplavko, V. N. Gorokhova, *Geokhimiya* **1967**, 1430
- [7] I. G. Magak'yan, G. O. Pidzhyan, A. S. Faramazyan, *Kompleksn. Ispol'z. Medno-Molibden. Rud.* **1970**, 29
- [8] Metal Bulletin Handbook, (3. Aufl.), Metal Bulletin Ltd., London, 1970
- [9] B. D. McNicol, *J. Catal.* **1977**, *46*, 438 ; C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, *J. Catal.* **1975**, *39*, 249 ; M. F. L. Johnson, V. M. LeRoy, *J. Catal.* **1974**, *35*, 434
- [10] X. Xiaoding, J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 631 ; N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 449 ; R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 1
- [11] G. C. N. Van den Aardweg, R. H. A. Bosma, J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 262 ; R. H. A. Bosma, G. C. N. Van den Aardweg, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 159
- [12] W. A. Herrmann, J. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394
- [13] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339 ; W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 1
- [14] K. Mertis, D. H. Williamson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 607 ; J. F. Gibson, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1093
-

-
- [15] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318
- [16] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 55 ; W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 515; W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 387
- [17] 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, N. E. Gruhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6527
- [18] J. M. Wallis, J. K. Kochi, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 217
- [19] S. Wolowiec, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1215
- [20] K. P. Gable, T. N. Phan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, C5
- [21] W. R. Thiel, R. W. Fischer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, C9
- [22] M. R. Geisberger, Diplomarbeit an der TU München, München, **1994**
- [23] M. R. Geisberger, Dissertation an der TU München, München, **1997**
- [24] J. G. Kuchler, Diplomarbeit an der TU München, München, **1987**
- [25] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, 301 ; D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636
- [26] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574
- [27] C. K. Ingold, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1191
- [28] B. Birgersson, O. Sterner, E. Zimerson, *Chemie und Gesundheit*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**; P. Elstner, R. K. Müller in *Fachlexikon ABC Toxikologie*, (Hrsg.: U. Stephan), Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a. Main, **1985**.
- [29] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1488 ; S. Cai, D. M. Hoffman, D. A. Wierda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 313 ; S. Cai, D. M. Hoffmann, D. A. Wierda, *Organometallics* **1988**, *7*, 2069 ; S. Cai, D. M. Hoffman, D. A. Wierda, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3784
-

- [30] R. W. Fischer, Dissertation an der TU München, München, **1994**
- [31] F. E. Kühn, Dissertation an der TU München, München, **1994**
- [32] W. P. Neumann, *Die organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1967**
- [33] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 459
- [34] E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 171 ; E. Frankland, D. A. Louis, *J. Chem. Soc.* **1880**, *37*, 742
- [35] W. A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C13
- [36] W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. De Meric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185
- [37] W. A. Herrmann, F. F. Kühn, C. C. Romão, H. Tran Huy, M. Wang, R. W. Fischer, P. Kiprof, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 45
- [38] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431
- [39] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431
- [40] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**; R. A. Sheldon in *Aspects of Homogenous Catalysis*, Bd. 4 (Hrsg.: R. Ugo), Reidel, Dordrecht, **1981**; W. J. Mijs, C. R. H. I. DeJonge, *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*, Plenum Press, New York, **1986**
- [41] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1991**, *30*, 1638; J. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1144
- [42] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1157
- [43] H. Tan, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 467
- [44] H. R. Tetzlaff, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 881 ; W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 785
-

- [45] T. H. Zauche, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6827 ; J. H. Espenson, Z. Zhu, T. H. Zauche, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1191 ; W. A. Herrmann, J. P. Zoller, R. W. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 404
- [46] R. W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J. T. Wearing, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 805
- [47] K. A. Vassell, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5491 ; W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13121 ; P. Huston, J. H. Espenson, A. Bakac, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4517
- [48] M. M. Abu-Omar, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 272 ; Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *103*, 87
- [49] W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Möller, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2475; W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Möller, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8281 ; W. Adam, W. A. Herrmann, C. R. Saha-Möller, M. Shimizu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 15 ; Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7728
- [50] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 213
- [51] R. W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J. T. Wearing, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6415
- [52] M. U. Rauch, Dissertation an der TU München, München, **1996**
- [53] O. Pestovsky, R. van Eldik, P. Huston, J. H. Espenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 133 ; J. H. Espenson, M. M. Abu-Omar, *Adv. Chem. Ser.* **1997**, *253*, 99
- [54] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Vokhardt, H. Komber, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1636
- [55] R. Buffon, A. Choplin, M. Leconte, J. M. Basset, R. Touroude, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, L7 ; R. Burron, A. Auroux, F. Lefebvre, M. Leconte, A. Choplin, J. M. Basset, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 287
- [56] A. Salameh, J. Joubert, A. Baudouin, W. Lukens, F. Delbecq, P. Sautet, J. M. Basset, C. Copéret, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2007**, *46*, 3870
- [57] M. F. Schneider, H. Junga, S. Blechert, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13003 ; H. Junga, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3731
-

- [58] A. D. Melaven, J. N. Fowle, W. Brickell, C. F. Hiskey, *Inorg. Synth.* **1950**, 187
- [59] B. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *Chem. Commun.* **1968**, 263
- [60] B. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 436
- [61] L. E. Orgel, *Disc. Farad. Soc.* **1958**, 26, 138 ; A. Magneli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 330 ; J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Advances in Inorg. Chem. Radiochem.* **1960**, 2, 1
- [62] P. Kiprof, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rypdal, H. V. Volden, S. Gundersen, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 655
- [63] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, F. E. Kühn, R. W. Fischer, M. Kleine, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5188
- [64] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, F. E. Kühn, M. Elison, G. Artus, W. Scherer, C. C. Romão, A. Lopes, J.-M. Basset, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4701
- [65] J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1994**, 13, 2560
- [66] E. Einecke, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1932**, 90, 214
- [67] P. Edwards, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2695
- [68] E. Gallei, *Chem. Ing. Tech.* **1972**, 44, 722
- [69] J. C. Maxwell, *A theory of electricity and magnetism*, (2. Aufl.), Dover, New York, 1952
- [70] A. Bruckl, K. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, 65B, 916
- [71] C. J. Wolf, A. F. Clifford, W. H. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4257
- [72] K. Dehnicke, W. Liese, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3959
- [73] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, C. C. Romão, M. Kleine, J. Mink, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 47
- [74] M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2667
- [75] G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1870
-

-
- [76] D. K. Breitinger, C. E. Zybille in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)*, Bd. 5 (Hrsg.: D. K. Breitinger, W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart
New York, **1999**; A. L. Galyer, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 253
- [77] D. Veljanovski, Diplomarbeit an der TU München, München, **2005**
- [78] A. Vithal Ghule, B. Lo, S.-H. Tzing, K. Ghule, H. Chang, Y. C. Ling, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 262
- [79] F. W. Küster, A. Thiel, A. Ruland, Rechentafeln für die chemische Analytik, (105. Aufl.), Walter de Gruyter Verlag, Berlin
New York, 2002
- [80] S. Hirner, Diplomarbeit an der TU München, München, **2004**
- [81] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**
- [82] Sigma-Aldrich Katalog auf
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIAL/209139>, **2008**
- [83] W. A. Herrmann, C. C. Romão, P. Kiprof, J. Behm, M. R. Cook, M. Taillefer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 11
- [84] Homepage der K+S Entsorgungsgesellschaft mbH auf <http://www.ks-entsorgung.com/standorte/neurode.cfm>, **2008**
- [85] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471 ; M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 414
- [86] ABCR Produktkatalog auf
http://shop.abcr.de/product_information.aspx?product_id=55548&second_id=180665, **2008**
- [87] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1988**; P. T. Anastas, L. G. Heine, T. C. Williamson, *Green Chemical Syntheses and Processes*, American Chemical Society, Washington D.C., **2000**
-

- [88] A. M. J. Rost, Dissertation an der TU München, München, **2007**; A. M. J. Rost, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1775
- [89] A. Pietrzykowski, T. Skrok, S. Pasynkiewicz, M. Brzoska-Mizgalski, J. Zachara, R. Anulewicz-Ostrowska, K. Suwinska, L. B. Jerzykiewicz, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 385
- [90] R. A. Stapleton, A. Al-Humydi, J. Chai, B. R. Galan, S. Collins, *Organometallics* **2006**, *25*, 5083
- [91] G. Pohnert, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 406
- [92] M. Lein, A. Hammerl, H. L. Hermann, P. Schwerdtfeger, *Polyhedron* **2007**, *26*, 486
- [93] C. De Meric de Bellefon, W. A. Herrmann, P. Kiprof, C. R. Whitaker, *Organometallics* **1992**, *11*, 1072
- [94] G. Paprott, D. Lentz, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1153
- [95] G. Paprott, S. Lehmann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 727
- [96] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 870
- [97] A. Fischbach, Diplomarbeit an der TU München, München, **2001**
- [98] I. Nowak, M. J. Robins, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 721
- [99] D. Naumann, J. Kischkewitz, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 265
- [100] E. A. Ganja, C. D. Ontiveros, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4535
- [101] D. A. Saulys, J. Castillo, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1619
- [102] R. D. Sanner, J. H. Satcher, Jr., M. W. Droege, *Organometallics* **1989**, *8*, 1498
- [103] R. P. Singh, J. M. Shreeve, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7613
- [104] C. Lamberth, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 586
- [105] D. Huang, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3185
- [106] W. E. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 149
- [107] M. M. Kremlev, A. I. Mushta, W. Tyrra, D. Naumann, H. T. M. Fischer, Y. L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1385
-

-
- [108] W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 189
- [109] B. A. Suvorov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 1401
- [110] D. J. Burton, D. M. Wiemers, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5014
- [111] D. M. Wiemers, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 832 ; J. P. Bouillon, C. Maliverney, R. Merenyi, H. G. Viehe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2147
- [112] M. Masnadi, R. Jamjah, S. Ahmadjo, M. Nekoomanesh, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2006**, *36*, 543 ; A. J. Nielson, J. A. Harrison, C. Shen, J. M. Waters, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1729
- [113] V. Broicher, D. Geffken, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5243 ; V. Broicher, D. Geffken, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 401
- [114] R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2112
- [115] D. P. Cox, J. Terpinski, W. Lawrynowicz, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3216
- [116] J. Villiéras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1520
-

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ida NODDACK-TACKE und Walter NODDACK im Labor _____	1
Abbildung 2: Molybänglanz _____	2
Abbildung 3: Kristallstruktur von Dirheniumheptoxid. Punkte repräsentieren Re- Atome, Ecken der Polyeder O-Atome ^[59] _____	15
Abbildung 4: Projektion der Re ₂ O ₇ -Struktur entlang der kristallographischen Achse b. ^[60] _____	16
Abbildung 5: Ausschnitt aus der Polymerstruktur von 2 mit den von Krebs et al. bestimmten Bindungslängen ^[60] _____	17
Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur des ACN-Addukts von 2 ^[63]	18
Abbildung 7: ORTEP-Darstellung der Kristallstrukturen von 3 a (links) und 3 j (rechts) ^[31, 63] _____	23
Abbildung 8: IR-Verlaufsaufnahme der Synthese von 3 a aus 3 _____	28
Abbildung 9: IR-Verlaufsaufnahme der Synthese von 3 a aus 2 _____	28
Abbildung 10: Strahlengang bei innerer Reflexion; $n_1 > n_2$ ^[68] _____	29
Abbildung 11: Entstehung von stehenden Wellen bei Totalreflexion ^[68] _____	30
Abbildung 12: ATR-Infrarotspektrometer MT reactIR™ iC10 (Quelle: Website der Fa. Mettler-Toledo Intl. Inc.) _____	31
Abbildung 13: TG-Raman-Thermogramme von Zn(OAc) ₂ · 2 H ₂ O in Sauerstoffatmosphäre ^[78] _____	38
Abbildung 14: Verlaufsdiagramm der IR-Untersuchung zur MZA-Synthese _____	40
Abbildung 15: ¹ H-NMR-Spektrum einer Probe aus der MZA-Synthese _____	41
Abbildung 16: Vergleich von IR-Spektren: Authentische Probe von Zn(OAc) ₂ (grün), Filterrückstand aus der MTO-Synthese (blau), Extraktionsrückstand (rot) _____	51
Abbildung 17: IR-Verlaufsaufnahme der Reaktion von 3 a mit 7 _____	52
Abbildung 18: ¹ H-NMR-Spektrum einer Lösung von 15 _____	75
Abbildung 19: Parallelreaktor "Synthesis 1 Liquid" der Fa. Heidolph. In der Abbildung sind die Reaktionsgefäße nicht dargestellt. (Quelle: Website der Fa. Heidolph Instruments GmbH & Co. KG) _____	79
Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von [Cl ₂ Al(μ-OCH ₂ CH ₂ O ⁿ Pr)] ₂ ^[89] _____	82

Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^t\text{Bu})]_2$ ^[89] _____	83
Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OMe})]_2$ ^[89] _____	85
Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OMe})]_2$ ^[89] _____	86
Abbildung 24: ¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung 13 b mit doppeltem Signalsatz	87
Abbildung 25: Auszug aus dem ¹⁹ F-NMR-Spektrum der Umsetzung von 21 mit AgF zu 22 _____	100
Schema 1: Erste Darstellung von Methyltrioxorhenium _____	4
Schema 2: Synthese von Cp*ReO ₃ nach HERRMANN, SERRANO et al. _____	4
Schema 3: Katalytische Darstellung von Cp*ReO ₃ _____	5
Schema 4: Direktalkylierung von 2 nach J. G. KUCHLER _____	5
Schema 5: CpReO ₃ -Synthese mit Zinnreagenz _____	7
Schema 6: Darstellung von Mesityltrioxorhenium _____	8
Schema 7: Auswahl von Organorheniumoxiden, die über die Zinkroute zugänglich sind _____	8
Schema 8: MTO-Synthese nach der Anhydridmethode _____	9
Schema 9: Angenommenes Strukturgleichgewicht bei perhalogenierten Acylperrhenaten _____	9
Schema 10: Übersicht über die Oxidationskatalyse mit MTO und Wasserstoffperoxid _____	10
Schema 11: Von 1 abgeleitete Peroxokomplexe _____	12
Schema 12: Mechanismus der Metathese mit 1 auf Al ₂ O ₃ nach COPÉRET und BASSET ^[56] . Al _S bezeichnet ein Aluminiumatom der Al ₂ O ₃ -Oberfläche. _____	13
Schema 13: Übersicht über die MTO-katalysierten Carbenttransferreaktionen _____	13
Schema 14: Solvensaddukte von 2 _____	18
Schema 15: Addukte von 2 mit zweizähligen Liganden _____	19
Schema 16: Produkte der heterolytischen Spaltung von 2 _____	19
Schema 17: Darstellung eines Organylperrhenylperrhenatkomplexes nach SUNDERMEYER _____	20
Schema 18: Darstellung von Silberperrhenat 3 _____	21

Schema 19: Allgemeine Darstellung von Acylperrhenaten aus 2	23
Schema 20: Synthetisierte Acylperrhenate	25
Schema 21: Synthese von Acylperrhenaten aus 3	26
Schema 22: Weitere Perrhenylester	32
Schema 23: Allgemeine Struktur der bipy-Addukte von Acylperrhenaten	33
Schema 24: Darstellung von 5 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	35
Schema 25: Darstellung von 5 mit ZnCl_2	35
Schema 26: Synthese von MeZnOAc nach COATES und RIDLEY	37
Schema 27: Synthese von 7 aus 8	39
Schema 28: Schlenkgleichgewicht bei Grignardverbindungen	39
Schema 29: Gleichgewicht MZA/Zinkacetat/Dimethylzink	43
Schema 30: Deprotonierung von Acetonitril	45
Schema 31: Aktivierung von Acetonitril nach Shibasaki et al.	45
Schema 32: Postulierter Mechanismus der Methanbildung aus MZA/Acetonitril	46
Schema 33: bipy-Addukt von MTO (1 a)	48
Schema 34: Allgemeine Formel von Acylperrhenaten ohne (li.) oder mit (re.) halogenierten Resten	49
Schema 35: MTO-Synthese aus 3 a und 7	50
Schema 36: Möglicher Mechanismus der Perrhenatbildung bei der MTO-Synthese	53
Schema 37: Umsetzung von 3 h mit 7 ; mögliche Produkte	54
Schema 38: In der MTO-Synthese getestete Acylperrhenate	55
Schema 39: Reaktionssequenz zu 10 und 11 aus Re_2O_7 ^[83]	62
Schema 40: Möglicher Reaktionsweg von Cyanomethylzinkacetat	63
Schema 41: Vergleich der Diels-Alder-Reaktion mit der Gabriel-Synthese im Bezug auf Atomeffizienz. Blau markierte Atome tragen positiv zur Bilanz bei, rot markierte negativ	65
Schema 42: MTO-Synthese nach Kuchler im Lichte der Atomökonomie	65
Schema 43: Anhydrid-Route (alt) unter atomökonomischen Gesichtspunkten	66
Schema 44: Summenreaktion der MTO-Synthese mit 7 , unter Berücksichtigung des $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Recyclings	66
Schema 45: Überblick über die Aluminiumalkoxide aus Alkoxyalkoholen	73
Schema 46: Durch Komproportionierung gewonnen Al-Alkoxide	74
Schema 47: Darstellung von Methylboronsäurepinakolester	75

Schema 48: In den Syntheseversuchen quantifizierte Nebenprodukte: Bis[dimethyl(μ -oxo)rhenium(VI)] 10 (li.) und Trimethyldioxorhenium(VII) 18 (re.)	77
Schema 49: Umsetzung von Re-Vorstufen mit 12 a	79
Schema 50: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^t\text{Bu})]_2$	81
Schema 51: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})]_2$	83
Schema 52: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OMe})]_2$	84
Schema 53: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OMe})]_2$	86
Schema 54: Fluktuation von 13 b in Lösung	87
Schema 55: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $\text{Me}_2\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})$ 14	88
Schema 56: Umsetzung von Re-Vorstufen mit $\text{Me}_2\text{Al}(\text{acac})$ 15	89
Schema 57: Umsetzungen mit MAD 16	90
Schema 58: Umsetzungen mit Methylboronsäurepinakolester	91
Schema 59: Verlauf der Lewis-Aciditäten verschiedener Halogenomethyltrioxorhenium-Verbindungen	95
Schema 60: Von LEIN et al. berechnete perfluorierte Organorhenium(VII)oxide	95
Schema 61: Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{ReO}_3$ nach de Bellefon	96
Schema 62: Synthese von $[(\text{C}_5\text{F}_5^-)]\text{M}^+$ nach SEPPELT et al. (M = Li, Na, K, Cs)	97
Schema 63: Erfolgreicher Syntheseversuch zur Darstellung von CF_3ReO_3 über die Zinnroute	98
Schema 64: Darstellung von 20	99
Schema 65: Synthese eines Ru-Carbenkomplexes mit 21	99
Schema 66: Darstellung von 22 nach TYRRA	100
Schema 67: Mechanismus der Bildung von CF_3MBr aus CF_2Br_2 , M und DMF (mit M = Zn, Cd)	102
Schema 68: Umsetzung von 20 mit 3 j	102
Schema 69: Umsetzung von 20 mit 5	104
Schema 70: geplante Umsetzung von 2 mit 21	104
Schema 71: geplante Umsetzung von 5 mit 21	105
Schema 72: Trifluormethylierung mit 21 und katalytischen Mengen TBAF ^[113]	105
Schema 73: Umsetzung von 2 mit Caesiumfluorid	106
Schema 74: Umsetzung von FReO_3 mit 21	106
Schema 75: geplante Umsetzung von AgCF_3 mit 5 zu CF_3ReO_3	107
Schema 76: Präparation von CCl_3MgCl nach Villiéras	108

Schema 77: Umsetzung zur Bis(trichlormethyl)zink _____	108
Schema 78: Umsetzung von 2 mit Bis(trichlormethyl)zink _____	109
Schema 79: Herstellung von 1 mittels 7 und 3 a _____	149

8.4 Anhang

8.4.1 Veröffentlichte Teile der Dissertation

8.4.1.1 Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

1) W. A. Herrmann, A. M. J. Rost, J. K. M. Mitterpleininger, N. Szesni, S. Sturm, R. W. Fischer, F. E. Kühn; „Kostengünstige, effiziente und umweltfreundliche Synthese des vielseitigen Katalysators Methyltrioxorhenium (MTO)“; *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 7440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2007**, *46*, 7301

2) E. Tosh, J. K. M. Mitterpleininger, A. M. J. Rost, D. Veljanovski, W. A. Herrmann, F. E. Kühn; „Methyltrioxorhenium revisited: improving the synthesis for a versatile catalyst“; *Green Chemistry*, **2007**, *9*, 1296

3) J. K. M. Mitterpleininger, N. Szesni, S. Sturm, R. W. Fischer, F. E. Kühn; „Insights into a new, non toxic and high yielding synthesis of Methyltrioxorhenium (MTO)“; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *25*, 3929

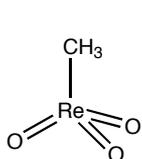
8.4.1.2 Poster

J. K. M. Mitterpleininger, W. A. Herrmann, Poster im Rahmen der IDECAT Konferenz „Concepts, Complexity and Diversity in Catalysis“, Ile de Porquerolles, Frankreich, Mai 2007 („A new efficient and environmentally sound synthesis of the catalyst Methyltrioxorhenium (MTO)“)

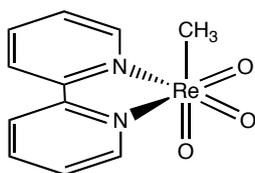
8.4.2 Lebenslauf des Verfassers

Name	Mitterpleininger
Vorname	Josef Karl Michael
Geburtsdatum	09. Januar 1980
Geburtsort	Altötting
Eltern	Josef Martin Mitterpleininger und Alexandra Mitterpleininger, geb. Lenz
Wohnort und Adresse	80807 München, Milbertshofener Str. 59
Familienstand	ledig
Schulbildung	1986 – 1990 Grundschule Töging I 1990 – 1999 Ruperti-Gymnasium Mühldorf a. Inn 1990 Erwerb der allg. Hochschulreife
Studium	Ab WS 1999/2000 Studiengang Chemie (Diplom) an der TU München in Garching. Vordiplom 2001. Diplomhauptprüfung 2004. Diplomarbeit Mai 2004 – Februar 2005 bei Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann
Promotion	Seit April 2005 Promotion bei Prof. Dr. Dr. h. c. mult. W. A. Herrmann

8.4.3 Übersicht über Verbindungsabkürzungen



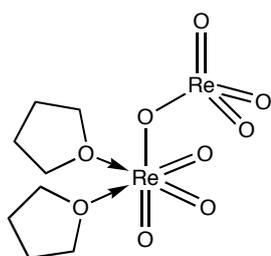
1



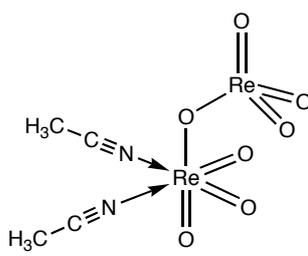
1 a



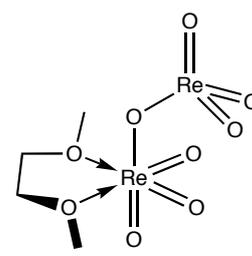
2



2 a



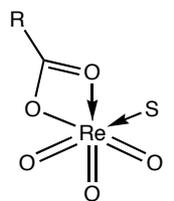
2 b



2 c



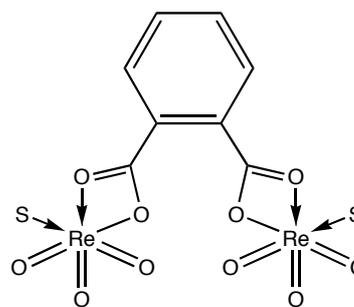
3



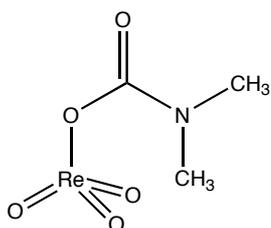
3 j

S = THF, ACN

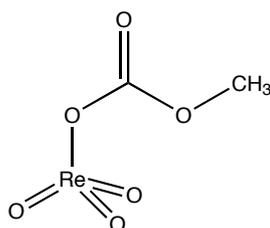
	R
3 a	CH ₃
3 b	Et
3 c	nPr
3 d	nBu
3 e	iPr
3 f	tBu
3 h	Ph
3 i	C ₁₀ H ₇



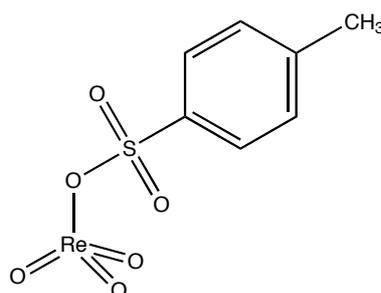
3 g



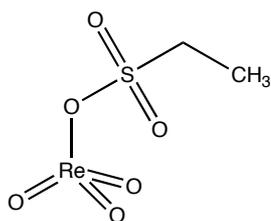
4 a



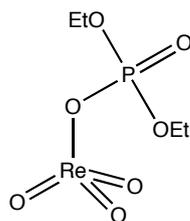
4 b



4 c



4 d



4 e

