

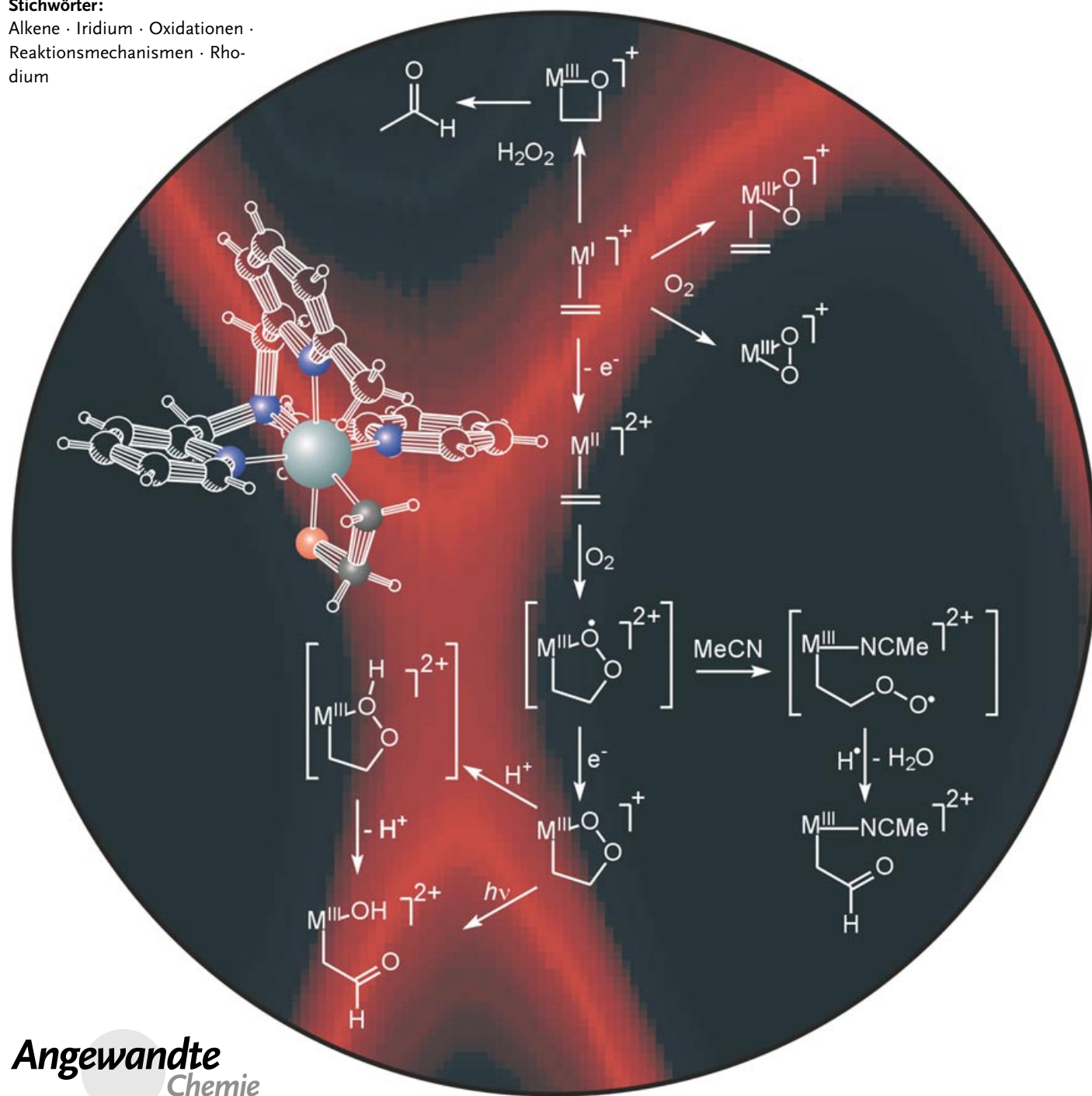
Alkenoxygenierung

# Modellreaktionen für die Rhodium-katalysierte Oxygenierung von Alkenen

Bas de Bruin,\* Peter H. M. Budzelaar und Anton W. Gal

**Stichwörter:**

Alkene · Iridium · Oxidationen ·  
Reaktionsmechanismen · Rhodium



Angewandte  
Chemie

**Die** Oxygenierung der C-H- und C=C-Bindungen von Kohlenwasserstoffen, meist mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$ , ist ein wichtiger industrieller Prozess zur Überführung von Mineralöl in hochwertige Chemikalien. Trotz ihrer enormen wirtschaftlichen Bedeutung (und einer entsprechend intensiven Erforschung der Alkenoxygenierung) sind diese Reaktionen aber bislang nur lückenhaft verstanden. Bereits in den frühen 70er Jahren ist eine Anwendung von Rhodium- und Iridium-komplexen in Alkenoxygenierungen eingehend untersucht worden, und einfache anorganische Salze dieser Metalle erwiesen sich verglichen mit dem traditionellen Wacker-System als weitgehend untauglich. Mit geeigneten Liganden kann andererseits die Oxidation von Alkenen an Rhodium- oder Iridiumkomplexen Schritt für Schritt verfolgt werden. Diese Katalysatoren sind daher zur Untersuchung mechanistischer Details der Substratkoordination und der Bildung von C-O-Bindungen am Metallzentrum besonders geeignet. Mit den erhaltenen Resultaten lassen sich katalytische Reaktionen mit diesen und eventuell auch mit anderen Metallen besser verstehen. Die Kenntnis der Unterschiede zwischen der Rhodium-katalysierten Oxidation und der herkömmlichen Wacker-Oxidation am Palladium könnte zu nützlichen Anwendungen in der Katalyse führen.

## 1. Einleitung

Öllagerstätten sind gewaltige Reservoirs an billigem Rohstoff. Die überwiegende Menge davon wird gegenwärtig allerdings in Form von Treibstoff für Kraftfahrzeuge und Flugzeuge verbrannt. Die Oxidation von Alkenen ist ein Weg, Mineralöl in hochwertige Chemikalien wie Epoxide, Ketone, Aldehyde etc. umzusetzen. In der Tat ist die Oxidation von Kohlenwasserstoffen eines der wichtigsten Verfahren zur Umwandlung dieser Rohstoffklasse in Massenchemikalien. Die oxidative Funktionalisierung von C-H- und C=C-Bindungen ist auch für die Produktion von Feinchemikalien bedeutsam. Naturgemäß ist Sauerstoff (aus der Luft) aus Kostengründen und der leichten Verfügbarkeit wegen ein sehr attraktives Oxidationsmittel. Allerdings sind Oxidationen mit Sauerstoff stets schwierig zu steuern, weshalb häufig andere Oxidationsmittel eingesetzt werden, die wiederum aus Sauerstoff hergestellt wurden. Die umweltfreundlichste und beste Alternative zu  $\text{O}_2$  dürfte Wasserstoffperoxid sein.<sup>[1-4]</sup> Auch Oxidationsmittel wie Periodat und Chromat werden trotz der höheren Kosten und der größeren Umweltbelastung noch eingesetzt, da sie in einigen Fällen effektiver oder selektiver sind. Eine Umweltbelastung kann durch Recycling reduziert werden, der Prozess wird dadurch aber komplexer und teurer. Daher sollten katalytische Oxidationen wann immer möglich mit  $\text{O}_2$  oder wenigstens  $\text{H}_2\text{O}_2$  durchgeführt werden.

Zur Entwicklung entsprechender Verfahren müssen die genauen Mechanismen bekannt sein, nach denen die Kohlenwasserstoffoxidationen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und insbesondere mit  $\text{O}_2$  verlaufen. Oxidationsreaktionen sind außerordentlich exotherm. Auf einen ersten, langsameren Schritt folgt häufig eine

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4237
2. Metallkatalysierte Alkenoxidationen	4237
3. Stöchiometrische Modellreaktionen für katalytische Oxidationen	4241
4. Schlussfolgerungen für Realkatalysen	4247
5. Zusammenfassung	4249

Kaskade schneller Reaktionen zu einem oder mehreren Endprodukten. Der Nachweis von Intermediaten ist dabei kaum möglich, weshalb metallkatalysierte Oxidationen letztlich meist aus Erfahrungen in der Praxis hervorgegangen sind.

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf die Oxidation von Alkenen

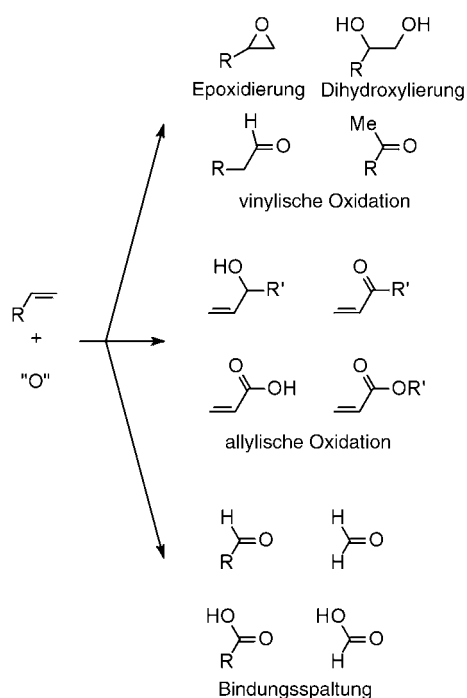
in der Koordinationssphäre eines Metallzentrums, vor allem Rhodium und Iridium. Die katalytische Alkenoxidation mit diesen Metallen wurde in den 70er und 80er Jahren intensiv untersucht, danach ließ das Interesse zugunsten des verwandten Wacker-Prozesses mit Palladium nach. In den letzten zehn Jahren hat man jedoch erkannt, dass mit geeigneten Liganden die Oxidation von Alkenen an Rhodium und Iridium schrittweise beobachtet werden kann. Der Nachweis und die Isolierung stabiler Analoga von Spezies, die vormalig als Intermediate des Katalysezyklus angesehen wurden, ermöglicht es, die damals vorgeschlagenen Mechanismen zu überprüfen. Wir geben zunächst einen kurzen Überblick über die katalytische Alkenoxidation im Allgemeinen und an Rhodium und Iridium im Besonderen. Danach fassen wir den aktuellen Kenntnisstand zu stöchiometrischen Oxidationen zusammen und erörtern schließlich die Konsequenzen dieser Modellstudien für die „reale“ Katalyse.

## 2. Metallkatalysierte Alkenoxidationen

### 2.1. Katalysatoren und Produkte

Die metallkatalysierte Oxidation von Alkenen kann zu vielfältigen organischen Produkten führen (Schema 1 am Beispiel von terminalen Alkenen). Durch Spaltung der

[\*] Dr. B. de Bruin, Dr. P. H. M. Budzelaar, Prof. A. W. Gal  
Metal-Organic Chemistry  
University of Nijmegen  
Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen (Niederlande)  
Fax: (+31)-24-355-3450  
E-mail: bdebruin@sci.kun.nl



**Schema 1.** Produkte metallkatalysierter Oxidationen von Alkenen mit endständigen Doppelbindungen.

Doppelbindung entstehen Aldehyde oder Carbonsäuren. Tritt keine Spaltung ein, kommt es entweder zu einer vinylichen Oxidation (zu Epoxiden, Aldehyden, Ketonen oder Glycolen) oder einer allylischen Oxidation (zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoholen, Ketonen, Estern oder Säuren).

Es ist praktisch unmöglich, die riesige Zahl an Veröffentlichungen über metallkatalysierte Alkenoxidationen hier zu berücksichtigen. Für einen detaillierteren Einblick verweisen wir daher auf Bücher und Übersichtsartikel.<sup>[5–20]</sup> Um die Wichtigkeit des Forschungsgebiets zu verdeutlichen, gehen wir unten aber kurz auf einige bekannte Alkenoxidationsreaktionen ein.

Eine der wichtigsten Oxidationsreaktionen ist die Epoxidierung, die mit Ethen relativ glatt verläuft. Beim industriellen Verfahren werden Sauerstoff als Oxidationsmittel und ein heterogener Silberkatalysator eingesetzt.<sup>[21–23]</sup> Butadien kann in ähnlicher Weise umgesetzt werden.<sup>[24,25]</sup> Die meisten anderen Alkene können mit diesem Ansatz nicht selektiv

oxidiert werden, vermutlich weil die allylische Oxidation bevorzugt ist.<sup>[4,25–28]</sup> Industriell wird in solchen Fällen mit Wasserstoffperoxid oder organischen Hydroperoxiden in Gegenwart eines Molybdän-<sup>[29]</sup> oder (trägerfixierten) Titan-katalysators<sup>[30–34]</sup> epoxidiert. Die wichtigsten Entwicklungen bei Epoxidierungen im Labormaßstab betreffen chirale Reaktionsvarianten wie die Titan-katalysierte Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen mit *t*BuOOH<sup>[35–38]</sup> und Kochi-Jacobsen-Katsuki-Katalysatoren auf der Basis von [Mn(salen)]-Komplexen (salen = Bis(salicylaldehyd)ethylen-diimin) zur enantioselektiven Epoxidierung von Alkenen mit PhIO, NaOCl oder *m*-Chlorperoxybenzoesäure (mCPBA).<sup>[39–44]</sup> Ebenfalls berichtet wurde über achirale Epoxidierungen mit Luft und einem Ru-Katalysator.<sup>[45]</sup>

Eine der wichtigsten industriellen Anwendungen von Epoxiden ist die Synthese von Glycolderivaten. In Gegenwart von z. B. hochvalenten Os- oder Ru-Komplexen sind Glycolderivate auch direkt aus Alkenen zugänglich.<sup>[46,47]</sup> Als Oxidationsmittel können hierbei auch O<sub>2</sub> oder (Hydro)peroxide eingesetzt werden,<sup>[48,49]</sup> das Verfahren ist aber problematisch und wurde bislang nicht in den Großmaßstab übertragen. Asymmetrische Varianten (meist mit Os, einem chiralen Aminliganden als Auxiliar und [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3–</sup> als Oxidationsmittel)<sup>[50,51]</sup> sind wegen ihrer möglichen Anwendung in Synthesen von Pharmazeutika, bei denen die Kosten des Oxidationsmittels und Umweltbelastungen eine geringere Rolle spielen, eingehend untersucht worden.

Der Wacker-Prozess, d. h. die Pd/Cu-katalysierte Oxidation von Ethen mit O<sub>2</sub> zu Acetaldehyd,<sup>[52,53]</sup> ist wahrscheinlich die am besten untersuchte katalytische Alkenoxidation. Mit höheren Alkenen liefert diese Reaktion allerdings hauptsächlich Ketone. Mit Rh oder Ir statt Pd werden zwar ähnliche Produkte erhalten, die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit und die schnellere Desaktivierung beeinträchtigen aber die industrielle Anwendbarkeit.

Die allylische Oxidation geht gewöhnlich mit Radikalkettenmechanismen einher. Der Prozess kann durch Metallatome initiiert werden, schreitet dann aber meist weit entfernt vom Metallzentrum fort. Diese Art von Oxidation ist häufig unselektiv und tritt oft als unerwünschte Nebenreaktion auf.

Schließlich führt die Alkenoxidation mit einer Vielzahl von Oxidationsmitteln und hochvalenten Ru-Katalysatoren (z. B. RuO<sub>4</sub>) fast immer zur Spaltung der Doppelbindung.<sup>[54–56]</sup> Abhängig vom Substitutionsgrad der Doppelbindung entstehen dabei Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren. Auch in



Bas de Bruin, geboren 1971 in Arnheim, studierte Chemie an der Universität Nimwegen und promovierte dort 1999 bei Prof. Anton W. Gal mit einer Arbeit zur Oxygenierung von Rhodium-Alken-Komplexen. Als Alexander-von-Humboldt-Stipendiat (1999–2000) untersuchte er in der Arbeitsgruppe von Prof. Karl Wieghardt am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie (Mülheim an der Ruhr) Übergangsmetallkomplexe mit Pyridin-2,6-diimin-Liganden. Anschließend wechselte er zurück an die Universität Nimwegen.



Peter H. M. Budzelaar studierte Chemie in Utrecht und promovierte dort 1983 bei Prof. G. J. M. van der Kerk. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. Paul von Ragué Schleyer in Erlangen und einem Forschungsjahr an der Universität Eindhoven wechselte er zu Shell Research, Amsterdam, in die Arbeitsgruppe „Homogene Katalyse“ von Piet van Leeuwen. 1996 schloss er sich der Arbeitsgruppe von Prof. Anton W. Gal in Nimwegen an.

Gegenwart einiger Rh- und Ir-Katalysatoren wurden Spaltungen beobachtet.<sup>[57,58]</sup>

## 2.2. Allgemeines zu Mechanismen

Zumindest prinzipiell können für metallkatalysierte Alkenoxidationen drei Typen von Mechanismen unterschieden werden:

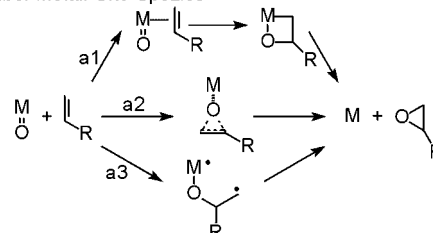
- 1) Autoxidationen, die an einem Metallzentrum initiiert werden, dann aber durch einen Radikalkettenmechanismus weit vom Metallzentrum entfernt fortschreiten.
- 2) Sauerstoffübertragungen vom Oxidationsmittel auf das Alken ohne direkte Metall-Alken-Wechselwirkung. Dieser Verlauf wird bei Oxidationen in Gegenwart von Komplexen früher und mittlerer Übergangsmetalle angenommen. Beispiele sind Mo-<sup>[59–62]</sup> und Ti-katalysierte<sup>[63–65]</sup> Epoxidierungen und Dihydroxylierungen mit OsO<sub>4</sub>.<sup>[66–68]</sup>
- 3) Oxygenierung eines Alkens in der Koordinationssphäre eines Metallzentrums. Zu erwarten ist dieser Mechanismus vor allem für späte Übergangsmetalle, die relativ starke Bindungen zu Alkenen ausbilden. Die Wacker-Oxidation fällt sicher in diese Kategorie.

Ein Auftreten radikalischer Mechanismen kann häufig aus der (Un)Selektivität der Reaktion abgeleitet werden. Eine Unterscheidung zwischen den beiden anderen Typen ist häufig schwieriger.

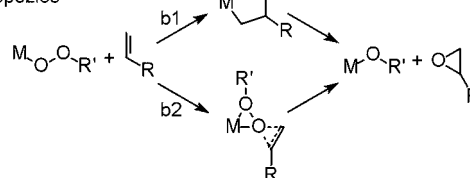
Für zwei wichtige Reaktionen, die Epoxidierung und die Ketonbildung, sind in Schema 2 alternative Mechanismen formuliert. Für die Epoxidierung an Mn wurden die Entstehung von Metallaoxetanen (Schritt a1; Typ 3)<sup>[69]</sup> und eine direkte Übertragung (Schritt a2 oder a3, Typ 2) angenommen;<sup>[70]</sup> der genaue Mechanismus ist noch umstritten.<sup>[71,72]</sup> Bei frühen Übergangsmetallkatalysatoren in hohen Oxidationsstufen (saure Metallzentren) wurden für Epoxidierungen eine Alkeninsertion in die Metall-Sauerstoff-Bindung des Alkylperoxo- oder Hydroperoxokomplexes<sup>[15]</sup> (Schritt b1) oder eine Sauerstoffübertragung durch nucleophilen Angriff des Alkens an der elektronenarmen Peroxoeinheit<sup>[16]</sup> vorgeschlagen (Schritt b2, analog zur Epoxidierung mit organischen Peroxosäuren). Rechnungen und spektroskopische Untersuchungen weisen eindeutig auf Schritt b2 hin.<sup>[59–65]</sup> Die Alkenoxygenierung in Gegenwart später Übergangsmetalle verläuft wahrscheinlich anders. Beispielsweise wird für die Pt-katalysierte Epoxidierung von Alkenen mit Wasserstoffpero-

### Epoxidierung

#### a) über Metall-Oxo-Spezies

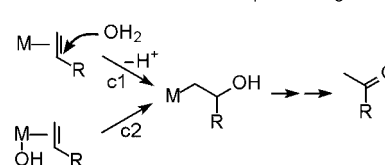


#### b) über Metall-Hydroperoxo- oder Metall-Alkylperoxo-Spezies

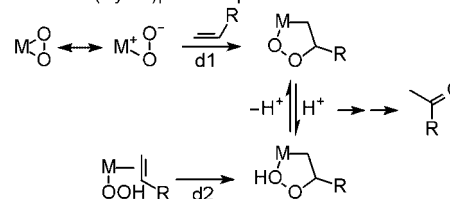


### Keton- und Aldehydbildung

#### c) durch metallinduzierten nucleophilen Angriff



#### d) über Metall-(Hydro)peroxo-Spezies



**Schema 2.** Mögliche Mechanismen bei der Oxidation von Alkenen zu Epoxiden (a, b) und Ketonen (c, d).

xid eine Aktivierung sowohl des Alkens als auch des Oxidationsmittels angenommen. Koordination steigert die Elektrophilie des Alkens, und Deprotonierung erhöht die Nucleophilie von Wasserstoffperoxid (Schema 2, Schritt d2).<sup>[13]</sup>

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns vor allem auf Reaktionen des Typs 3 (insbesondere Ketonbildung) und hierfür entwickelte stöchiometrische Modelle. Wacker-Reaktionen werden stets als Typ-3-Reaktionen formuliert. Der Schlüsselschritt bei der Bildung der C-O-Bindung in der klassischen Wacker-Katalyse ist ein *intermolekularer* nucleophiler Angriff von Wasser (oder Hydroxid-Ionen) auf ein koordiniertes Alken (Schema 2, Schritt c1). Allerdings sind auch *intramolekulare* nucleophile Angriffe (Schritt c2) gut dokumentiert,<sup>[73]</sup> und in einigen Fällen laufen beide Mechanismen nebeneinander ab. Der Begriff „Wacker-Reaktion“ wird auch in einem allgemeineren Sinne bei nucleophilen Angriffen auf Alkene verwendet, die durch Koordination an ein Übergangsmetall aktiviert sind. Für die in Abschnitt 2.3 beschriebenen Rh- und Ir-katalysierten Reaktionen wurden hauptsächlich Verläufe gemäß den Schritten b1, c2, d1 und d2 (Schema 2), entsprechend Typ 3 postuliert.



Anton W. Gal, geboren 1950, studierte Chemie an der Universität Nimwegen und promovierte dort 1977 bei Prof. J. J. Steggerda. Von 1978 bis 1994 war er Projektleiter und technischer Direktor bei Shell. Zu seinen Aufgabenfeldern gehörten die Alken- und Alkinmetathese mit Komplexen früher Übergangsmetalle, hochreine Salze früher Übergangsmetalle, Submikron-Edelmetall- und Edelmetalloxidpulver und reine Metallalkylverbindungen für die Elektronik. Seit 1994 ist er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Nimwegen.

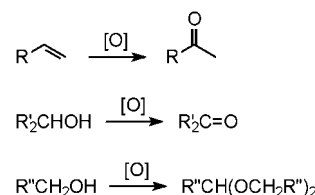
### 2.3. Katalytische Oxidationen an Rhodium- und Iridiumzentren

Ähnlich wie Pd-Komplexe, wenn auch weniger gut bekannt, können Rh- und Ir-Katalysatoren in Alkenoxidationen mit  $O_2$  und  $H_2O_2$  eingesetzt werden,<sup>[11,15,74–76]</sup> wobei Rh im Allgemeinen effektiver ist. Die meisten dieser Reaktionen laufen in homogener Phase in organischen Lösungsmitteln ab; auch über Rhodiumkatalysatoren auf Trägermaterialien (Aluminiumoxid, Siliciumdioxid) wurde vereinzelt berichtet.<sup>[77–79]</sup> Die Oxidation von terminalen Alkenen führt fast immer zu Methylketonen, die von internen Alkenen zu Epoxiden, Allylalkoholen, Ethern oder Ketonen. Der Verlauf Rhodium-katalysierter Oxidationen ist komplex, und mehrere Mechanismen für unterschiedliche Katalysatoren und Reaktionsbedingungen sind vorgeschlagen worden, darunter ein Verlauf analog zur Wacker-Reaktion,<sup>[80]</sup> die Reaktion eines Metallperoxids mit dem Alken zu einem Peroxometallacyclus,<sup>[81–86]</sup> die intermediäre Bildung eines Hydroperoxo- oder Alkylperoxokomplexes, der mit dem Alken reagiert,<sup>[87–90]</sup> und schließlich die anfängliche Bildung eines  $\pi$ -Allyl-Komplexes.<sup>[81]</sup> Bei frühen Untersuchungen der Alkenoxidation mit Rh- und Ir-Peroxo-Komplexen wurden radikalische Mechanismen nachgewiesen.<sup>[91–93]</sup> Es ist zweckmäßig, zwischen Oxidationen in Alkoholen (den am häufigsten eingesetzten und günstigsten Lösungsmitteln) und in aprotischen Lösungsmitteln zu unterscheiden.<sup>[89]</sup>

#### 2.3.1. Alkenoxidation in Alkoholen

In oxidierbaren Alkoholen können Rh-Komplexe, mit oder ohne Cokatalysatoren, die  $O_2$ -Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd und von terminalen Alkenen zu Ketonen katalysieren. Die einfachste und am häufigsten eingesetzte Katalysatorvorstufe ist  $RhCl_3 \cdot xH_2O$ . Ausgelöst wird die Reaktion offenbar durch eine Reduktion zu  $Rh^I$  (oder, damit äquivalent, einem  $Rh^{III}$ -Hydrid), gewöhnlich durch das Lösungsmittel. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt entscheidend von der Chloridkonzentration ab, ein Cl/Rh-Verhältnis von ca. 2 ist optimal. Der häufig eingesetzte Kupfer-Cokatalysator hat unter anderem die Funktion, überschüssige Chloridionen in Form von unlöslichem  $Cu^I Cl$  zu entfernen. Wasser im Überschuss inhibiert die Reaktion.<sup>[98]</sup> Möglicherweise blockieren Chloridionen und Wasser im Reaktionsverlauf Koordinationsstellen am  $Rh^{III}$ -Zentrum.

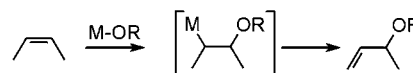
Bei der Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd tritt gewöhnlich keine Cooxidation des Lösungsmittels ein,<sup>[94]</sup> und die Reaktion kann sogar in Wasser geführt werden.<sup>[80]</sup> Bei den meisten Untersuchungen zum Mechanismus Rh-katalysierter Alkenoxidationen sind allerdings höhere Alkene, meist 1-Hexen oder 1-Octen, eingesetzt worden. In diesen Fällen wird mit dem Rh-Katalysator, aber ohne Cokatalysator die Ketonbildung von einer ungefähr äquivalenten Cooxidation des Lösungsmittels begleitet (Schema 3); beide Oxidationsprozesse tragen zum Gesamt- $O_2$ -Verbrauch bei.<sup>[87,95–97]</sup> Interessanterweise wird in Gegenwart eines Kupfer-Cokatalysators die Oxidation des Lösungsmittels unterdrückt, und die gesamte  $O_2$ -Menge wird in der Alkenoxidation verbraucht.<sup>[87,98]</sup> Zudem wird die Reaktion stark



**Schema 3.** Oxidation von Alkenen zu Ketonen und Cooxidation von Alkoholen (Lösungsmittel).<sup>[90]</sup>

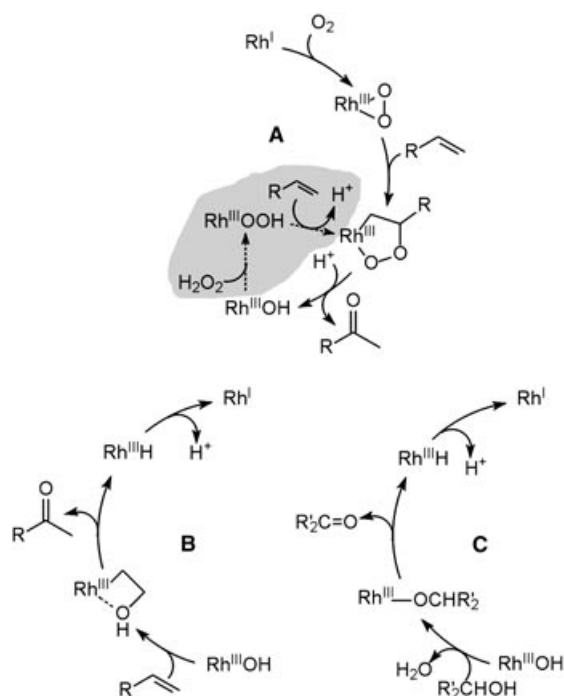
beschleunigt, die Umsätze können binnen 4 h an die 100 % bei über 98 % Selektivität erreichen.

Die Oxidation von 1,5-Cyclooctadien liefert überwiegend das Monooxygenierungsprodukt 4-Cycloocten-1-on.<sup>[89]</sup> Interne Monoalkene sind weitaus weniger reaktiv als terminale Alkene und können außer zu Ketonen auch zu Allyl-ethern oder -alkoholen reagieren. Als Mechanismus wurde eine Allylaktivierung vorgeschlagen,<sup>[98]</sup> allerdings deuten Isotopenmarkierungsexperimente (in aprotischen Systemen) und Produktverteilungen eher auf einen Sauerstoffangriff auf ein Vinyl-C-Atom mit anschließender  $\beta$ -Eliminierung hin (Schema 4).<sup>[99]</sup>



**Schema 4.** Bildung von Allylalkoholen und -ethern aus internen Alkenen.<sup>[99]</sup>

Aus den Originalpublikationen ergibt sich kein eindeutiges mechanistisches Schema. Aufgrund der Beobachtung, dass (in Gegenwart von Kupfer-Cokatalysator) beide Sauerstoffatome von  $O_2$  zur Ketonbildung beitragen, schlugen Mimoun et al. ursprünglich einen zweiteiligen Katalysezyklus bestehend aus einem „Peroxidteil“ (**A**) und einem „Wacker-Teil“ (**B**) vor (Schema 5).<sup>[98]</sup> Zusammengenommen ergibt sich aus beiden Teilen ein vollständiger Katalysezyklus. Nur mit Rh-Katalysator (also ohne Kupfer-Cokatalysator) trägt allerdings nur eines der Sauerstoffatome zur Oxidation der endständigen Doppelbindung bei, das zweite oxidiert das Lösungsmittel Alkohol. Der Zyklus **A** + **B** ist daher ausgeschlossen. Drago et al. ersetzten dementsprechend den Wacker-Teil **B** durch einen Reaktionsteil für die Cooxidation des Lösungsmittels (**C** in Schema 5),<sup>[87]</sup> sodass sich die Gesamtreaktion **A** + **C** ergibt. Zur Erklärung der ausbleibenden Cooxidation des Lösungsmittels beim Rh/Cu-System nahmen die Autoren an, dass Kupfer auf ungeklärte Weise in die Reaktion **B** eingreift, sodass in Gegenwart von Kupfer der Zyklus **A** + **B** durchlaufen wird. Aufgrund der ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidationen mit  $O_2$  und  $H_2O_2$  in Gegenwart von Rh/Cu-Katalysator wurde vorgeschlagen, dass im Verlauf der Reaktion freies  $H_2O_2$  (möglicherweise an  $Cu^I$  gebildet) als Intermediat auftritt (siehe den  $H_2O_2$ -Nebenzyklus in Teil **A** von Schema 5). Allerdings beobachteten Bregeault et al. weitaus niedrigere Geschwindigkeiten mit  $H_2O_2$ <sup>[89]</sup> und schlossen eine Beteiligung von freiem  $H_2O_2$  aus. Von diesem Punkt abgesehen stimmt das von Bregeault et al. vorgeschlagene Schema mit den in Schema 5 dargestellten Zyklen weitgehend überein; die



**Schema 5.** Vereinfachte Darstellung<sup>[100]</sup> der Teilreaktionszyklen der Rh-katalysierten Alkenoxydation. **A:** Peroxidbildung, **B:** Wacker-Reaktion, **C:** Cooxidation des Lösungsmittels. Die Mechanismen beruhen auf Vorschlägen von Mimoun et al.<sup>[98]</sup> und Drago et al.<sup>[87]</sup> Die grau unterlegte Reaktionsfolge in Teil A ist der von Drago et al. formulierte „H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Nebenkreislauf“.

unterstützende Funktion des Kupfer-Cokatalysators, die zur Bevorzugung des Halbzyklus **B** gegenüber **C** führt, bleibt unklar.

### 2.3.2. Aprotische Systeme

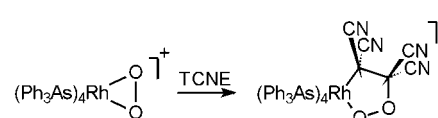
Bei Rhodium- und Iridium-katalysierten Oxidationen von Alkenen durch O<sub>2</sub> ist generell ein weiteres Reduktionsmittel erforderlich. Die einzige Ausnahme hierzu sind die im vorigen Abschnitt beschriebenen Rh/Cu-Cokatalysatoren. Alkohole sind als Coreduktionsmittel besonders geeignet. Über die Cooxidation von Alkenen und Phosphanen<sup>[84,85,101]</sup> oder H<sub>2</sub><sup>[88]</sup> wurde ebenfalls berichtet.

Die Oxidation von Alkenen mit O<sub>2</sub> in aprotischen Medien wie Benzol wurde meist in Gegenwart von Phosphan- oder Arsankomplexen untersucht. Die Oxidation kann in Bezug auf Rh katalytisch verlaufen, ohne geeignetes Coreduktionsmittel ist die Reaktion allerdings stets von einer Oxidation der Liganden (meist 1–3 Mol des Liganden pro Mol Alken) begleitet. Dabei ist nicht immer klar, ob die beiden Oxidationsprozesse gekoppelt sind oder nur nebeneinander ablaufen. Die Umsätze sind im Allgemeinen weit niedriger als in Alkoholen, sodass diese Reaktionen kaum noch als katalytisch aufgefasst werden können. Die Sauerstoffatome der Ketogruppe stammen aus dem Disauerstoff<sup>[102]</sup> und nicht aus Wasser, wie es bei einer Wacker-Oxidation zu erwarten wäre.

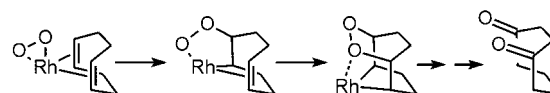
Die katalytische Oxidation von 1,5-Cyclooctadien liefert selektiv 1,4-Cyclooctandion, während in Alkohol wie beschrieben das Monooxygenierungsprodukt entsteht (siehe

Abschnitt 2.3.1). Beide Sauerstoffatome eines Produktmoleküls stammen aus dem selben Sauerstoffmolekül, weshalb das intermediäre Auftreten von freiem 4-Cycloocten-1-on ausgeschlossen wurde.<sup>[86,103]</sup> Somit liegt hier der seltene Fall einer direkten Alken-Dioxygenierung vor. Die Reaktion verläuft relativ langsam, als Nebenreaktion tritt Ligandenoxidation auf.

Als Intermediate bei diesen aprotischen Oxidationen wurden Metalladioxolane vorgeschlagen. Gestützt wird diese Annahme durch die Isolierung eines Metalladioxolans bei der Reaktion von [Rh(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> mit Tetracyanethylen (Schema 6).<sup>[104]</sup> Die Bildung von 1,4-Cyclooctandion könnte auch über ein Metalladioxolan-Intermediat verlaufen (Schema 7).<sup>[86]</sup>



**Schema 6.** Bildung eines Metalladioxolans aus einem O<sub>2</sub>-Komplex und Tetracyanethylen (TCNE).<sup>[104]</sup>



**Schema 7.** Vorgeschlagener Mechanismus der Dioxygenierung von Cyclooctadien.<sup>[86]</sup>

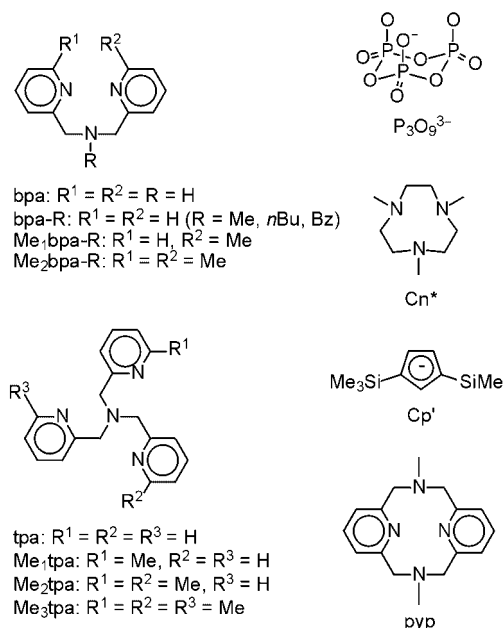
## 3. Stöchiometrische Modellreaktionen für katalytische Oxidationen

Aus der bisherigen Diskussion lässt sich erkennen, dass Rhodium- und Iridium-katalysierte Alkenoxygenierungen hauptsächlich als Insertion eines Alkens in eine Metall-Peroxo-Bindung und/oder im Sinne einer Wacker-Reaktion beschrieben wurden. Dies schließt ein, dass sowohl der Disauerstoff oder das Peroxid wie auch das Alken durch das Metall aktiviert werden. Daher wäre zu erwarten, dass Untersuchungen stöchiometrischer Reaktionen definierter Rhodium- und Iridium-Alken-Komplexe mit O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Aufschluss über Rh- und Ir-Katalysatorsysteme geben. Wir gehen im Folgenden auf Modellreaktionen für die Oxygenierung von Alkenkomplexen ein. Über einige Peroxo-<sup>[106,107]</sup> und Hydroperoxokomplexe<sup>[108–111]</sup> von Rhodium wurde berichtet, einschließlich eines kristallographisch charakterisierten Hydroperoxorhodium(III)-Komplexes, der durch Reaktion eines Rhodium(I)-Komplexes mit O<sub>2</sub> und H<sup>+</sup> erhalten wurde.<sup>[108]</sup> Über ein ähnliches Thema, die Bindung und Aktivierung von Disauerstoff an Cobalt, berichteten Bianchini und Zoellner in einem Übersichtsartikel.<sup>[105]</sup>

### 3.1. Oxygenierung von Cyclooctadienkomplexen

Eine Reihe von Produkten der Oxygenierung von M<sup>I</sup>-Cyclooctadien(cod)-Komplexen mit mehrzähligen oxidati-

onsbeständigen („unschuldigen“) Liganden (Schema 8) wurde charakterisiert. Die Oxygenierung der  $M^I(\text{cod})$ -Einheit wird durch die Ligandenumgebung beeinflusst. Beispielsweise führt die Oxidation der Komplexe  $[(\text{cod})M^I(\mu-$

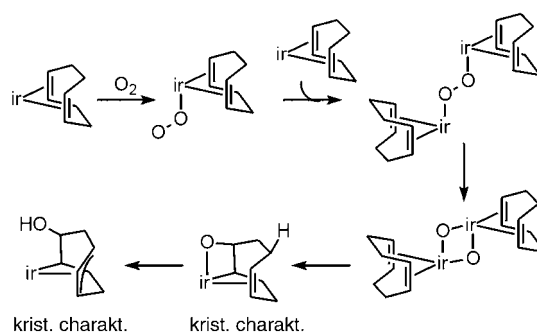


Schema 8. Bei stöchiometrischen Oxidationen eingesetzte Liganden.

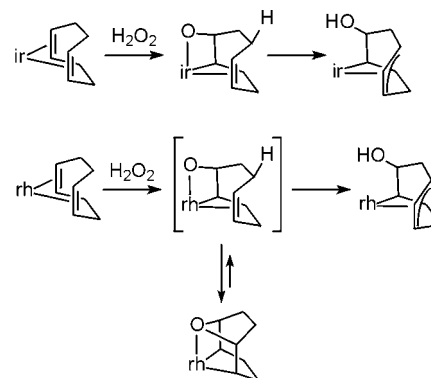
$\text{Cl})_2]$  durch Luft nicht zur Oxygenierung von cod. Der Rhodiumkomplex ist luftstabil, während der entsprechende Iridiumkomplex langsam zum zweikernigen Oxohydroxo-Komplex  $[\text{Ir}^{\text{III}}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})]$  reagiert.<sup>[112]</sup> Im Unterschied dazu eliminiert der Komplex  $[(\text{cod})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H})(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})_2]$ , das HCl-Addukt von  $[(\text{cod})\text{Ir}^I(\mu\text{-Cl})_2]$ , bei der Reaktion mit  $\text{O}_2$  4-Cyclooctenon und wird dadurch zu einem Katalysator für die Oxidation von Cycloocten mit  $\text{O}_2/\text{H}_2$ .<sup>[88]</sup> Als Intermediat wurde der Komplex  $[(\text{cod})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{OOH})]$  postuliert.

Klemperer et al. beschrieben die Synthese und kristallographische Charakterisierung eines 2-Iridaoxetans, erhalten durch stöchiometrische Oxidation des Trimetaphosphatkomplexes  $[(\text{P}_3\text{O}_9)\text{Ir}^I(\text{cod})]^{2-}$  durch  $\text{O}_2$ .<sup>[113]</sup> Die Verbindung erwies sich als instabil und wandelte sich in ein Hydroxyalkylallyl um. Als Mechanismus für die Oxetanbildung wurde, hauptsächlich anhand volumetrischer Gasaufnahmemessungen, eine Aktivierung von  $\text{O}_2$  durch zwei Ir<sup>I</sup>-Zentren vorgeschlagen (Schema 9).

Ähnliche Rhodium- und Iridiumkomplexe wurden von uns sowie Flood et al. durch Oxygenierung von  $[(\text{N}_3\text{-Ligand})\text{M}^I(\text{cod})]^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten (Schema 10).<sup>[114–116]</sup> Bei den Rhodiumkomplexen inseriert die zweite Doppelbindung von cod im vermuteten 2-Metallaoxetan schnell in die Rh-O-Bindung unter Bildung von Tetrahydrofuranderivaten (vergleiche hierzu die zweite Insertion in Schema 7). Diese Reaktion ist offenbar reversibel; die Hydroxyalkylallyle bilden sich wahrscheinlich durch Abstraktion eines Protons in Allylstellung durch das Sauerstoffatom des Intermediats 2-Rhodafoxetan. Die analogen 2-Iridaoxetane sind bei Raum-



Schema 9. Vorgeschlagener Mechanismus der Oxygenierung von  $[(\text{P}_3\text{O}_9)\text{Ir}(\text{cod})]^{2-}$  durch Zweikernaktivierung von  $\text{O}_2$ ;  $\text{ir} = [(\text{P}_3\text{O}_9)\text{Ir}]^{2-}$ .<sup>[113]</sup>



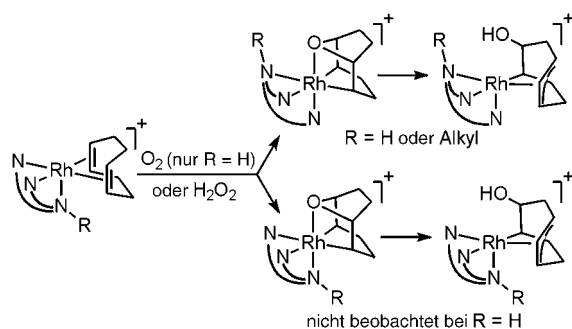
Schema 10. Oxygenierung von  $[\text{Cn}^*\text{M}^I(\text{cod})]^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{ir} = [\text{Cn}^*\text{Ir}]^+$ ,  $\text{rh} = [\text{Cn}^*\text{Rh}]^+$ .<sup>[114–116]</sup>

temperatur stabil, wandeln sich aber beim Erhitzen in Hydroxyalkylallyle um.

Die Oxidation von  $[(\text{Cn}^*)\text{M}^I(\text{cod})]^+$  liefert lediglich ein einziges Metallaoxetan oder THF-Derivat. Bei der Oxidation von  $[(\text{bpa-R})\text{Rh}^I(\text{cod})]^+$  entstehen hingegen zwei isomere THF-Derivate, aus denen sich je ein Hydroxyalkylallyl-Komplex bildet (Schema 11).<sup>[115]</sup> Bei der Oxidation von  $[(\text{bpa-R})\text{Ir}^I(\text{cod})]^+$  können drei Oxetanisomere entstehen, von denen zwei auch nachgewiesen wurden; diese zerfallen zu den erwarteten Hydroxyalkylallylen.<sup>[117]</sup>

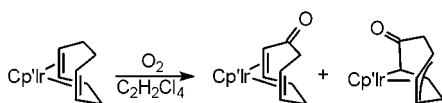
Die Oxidation von  $[(\text{bpa})\text{Rh}(\text{cod})]^+$  führt mit  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu den gleichen Produkten und verläuft säurekatalysiert.<sup>[115]</sup> 75 % des Gesamtausgangsmaterials wird zu im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachgewiesenen diamagnetischen Produkten umgesetzt (Schema 11), der Rest sind NMR- und EPR-inaktive Nebenprodukte. Volumetrischen Messungen zufolge wurde 1 Mol  $\text{O}_2$  pro Mol Ausgangsverbindung verbraucht,<sup>[115]</sup> verglichen mit 0.5 Mol beim Ir-Komplex von Klemperer et al.<sup>[113]</sup> Im Falle des Rh-Komplexes ist der Verbleib des zweiten O-Atoms unbekannt, möglicherweise wird es in eines der Nebenprodukte eingebaut. Auch das Lösungsmittel, Dichlormethan, könnte beteiligt sein, denn in Acetonitril oder Aceton ist die Reaktion weniger selektiv.

Damit möglicherweise zusammenhängend berichteten Klemperer et al. über eine Reaktion, bei der das Lösungsmittel die Oxygenierung von  $[\text{M}^I(\text{cod})]$ -Komplexen mit  $\text{O}_2$  entscheidend beeinflusst. Die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^I(\text{cod})]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-1,3-C}_5\text{H}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) mit  $\text{O}_2$  in 1,1,2,2-Tetrachlor-



**Schema 11.** Oxygenierung von  $[(\text{bpa-R})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})]^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$ .<sup>[115]</sup>

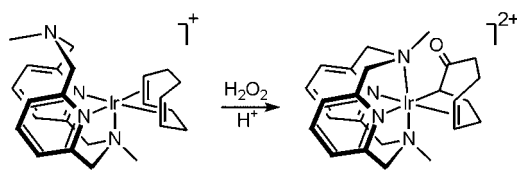
ethan (TCE) bei 75 °C liefert eine Mischung eines Oxocyclooctadiens und eines Oxoalkylallyls (Schema 12).<sup>[118]</sup> In diesem Lösungsmittel steigt die Reaktionsgeschwindigkeit



**Schema 12.** Oxygenierung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})]$  mit  $\text{O}_2$  in 1,1,2,2-Tetrachlor-ethan.<sup>[118]</sup>

bei der Zugabe von *t*BuOOH deutlich, während in anderen Lösungsmitteln *t*BuOOH nicht mit  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})]$  reagiert. Klemperer et al. führten die Beschleunigung der Reaktion auf die Bildung von TCE-Radikalen durch Reaktion von *t*BuOOH mit TCE zurück. Die Autoren postulierten einen radikalischen Autoxidationsmechanismus einschließlich der Bildung der Radikale  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\cdot$ ,  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{O}\cdot$  und  $\text{Cl}\cdot$ , die Allylwasserstoffatome aus dem  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})]$ -Komplex abstrahieren können. Die Allylradikale könnten dann mit  $\text{O}_2$  reagieren und anschließend ein Wasserstoffatom aus dem Lösungsmittel abstrahieren und so den Kreislauf der oxidativen Kettenreaktion schließen. Der Nachweis von Produkten einer (partiellen) allylischen Oxidation stützt die Annahme einer radikalischen Reaktion. Die Produkte könnten aber auch durch vinyliche Oxidation und Verschiebung der Doppelbindung entstehen (Schema 4). Um zu klären, an welcher Stelle der Sauerstoff angreift, wären Isotopenmarkierungsexperimente erforderlich. Bei den meisten anderen hier beschriebenen Modellreaktionen entstehen ausschließlich Produkte einer vinylichen Oxidation.

Die Oxidation von  $[(\text{pyp})\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})]^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Überschuss in Gegenwart von 1 Äquivalent  $\text{HBF}_4$  liefert einen Oxocyclooctenylkomplex (Schema 13). Dieser ist zwar das Produkt einer vinylichen Oxidation, enthält aber Merkmale

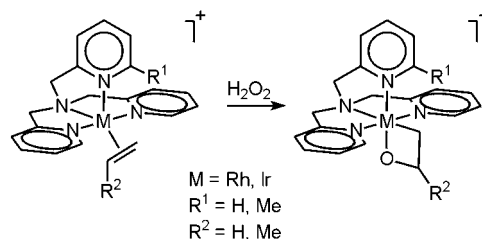


**Schema 13.** Oxygenierung von  $[(\text{pyp})\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})]^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[119]</sup>

der von Klemperer et al. beobachteten Allyloxocyclooctadiene und Oxoalkylallyle. Die Oxidation von  $[(\text{pyp})\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})]^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  läuft unter milderen Bedingungen ab (MeOH, Raumtemperatur), aus dem Lösungsmittel entstehende Radikale sind daher unwahrscheinlich. Als Mechanismus wurde die Oxidation eines 2-Iridaoxetan-Intermediats mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorgeschlagen (siehe Abschnitt 3.2).<sup>[119]</sup>

### 3.2. Monoxygenierung von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen mit Ethen- und Propenliganden durch $\text{H}_2\text{O}_2$

Komplexe des Typs  $[(\text{N}_4\text{-Ligand})\text{M}^{\text{I}}(\text{Ethen})]^+$  können mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  glatt zu unsubstituierten 2-Metalla(III)-oxetanen oxidiert werden, sofern der Ligand nicht zu raumerfüllend ist (Schema 14).<sup>[114,120,121]</sup> Mit tpa und  $\text{Me}_1\text{tpa}$  als  $\text{N}_4$ -Liganden



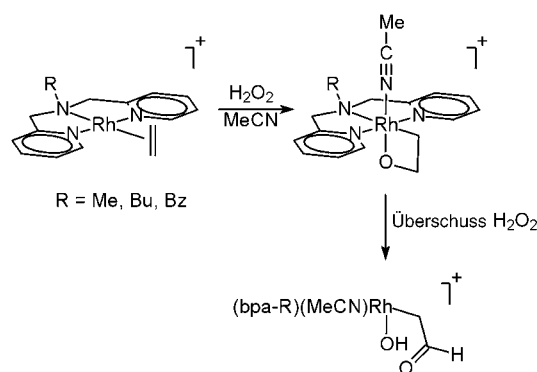
**Schema 14.** Oxygenierung von  $[(\text{tpa})\text{M}^{\text{I}}(\text{Alken})]^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[114,120,121]</sup>

verläuft die Reaktion problemlos, nicht aber mit  $\text{Me}_2\text{tpa}$  und  $\text{Me}_3\text{tpa}$ ; in diesen beiden Fällen werden komplexe Gemische von Produkten erhalten, von denen einige paramagnetisch sind. Gleichmaßen liefert die Oxidation von  $[(\text{Me}_n\text{tpa})\text{M}^{\text{I}}(\text{Propen})]^+$  4-Methyl-2-metallaoxetane. Diese Reaktion ist allerdings nur mit tpa-Komplexen selektiv.<sup>[121]</sup> Die Selektivität nimmt mit steigendem *n* ab, bei *n* = 2 und 3 werden fast keine Metallaoxetane mehr gebildet. Propen koordiniert weit weniger fest als Ethen und könnte daher in einem frühen Stadium des Oxidationsprozesses relativ leicht abgespalten werden. Alle Reaktionen liefern stereoselektiv ausschließlich das Isomer, in dem sich das Oxetansauerstoffatom in *cis*-Stellung zum Aminstickstoffatom befindet.

In Gegenwart eines Donor-Lösungsmittels (MeCN) können auch quadratisch-planare Komplexe vom Typ  $[(\text{N}_3\text{-Ligand})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  oxidiert werden – auch hier nur wenn der  $\text{N}_3$ -Ligand nicht zu sperrig ist (bpa-R reagiert,  $\text{Me}_2\text{bpa-R}$  nicht). Es entsteht  $[(\text{bpa-R})(\text{MeCN})\text{Rh}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$  mit einem labilen MeCN-Liganden (Schema 15).<sup>[122]</sup>

Die Ergebnisse einer theoretischen Studie<sup>[123]</sup> stützen die frühere Annahme,<sup>[115]</sup> dass der plausibelste Reaktionspfad für die Oxygenierung eine heterolytische Spaltung der O-O-Bindung des Peroxids bei der Annäherung an das Metallzentrum ist, wobei formal eine  $\text{OH}^+$ -Gruppe auf  $\text{Rh}^{\text{I}}$  übertragen wird. Daran schließt sich demnach ein intramolekularer nucleophiler Angriff der am Metallzentrum gebundenen OH-Gruppe an das koordinierte Alken an. Die O-O-Spaltung wird durch Bildung von Wasserstoffbrücken zum entstehenden  $\text{OH}^-$ -Ion (durch ein Wassermolekül des Lösungsmittels oder eine NH-Gruppe eines Liganden) stark

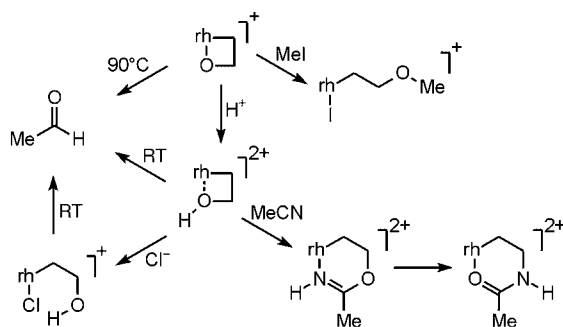




**Schema 15.** Oxygenierung von  $[(bpa-R)M^I(Alken)]^+$  mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Acetonitril.<sup>[122]</sup>

erleichtert. Diesem Mechanismus wurde der Vorzug gegeben vor einer konzertierten Übertragung der distalen OH-Gruppe eines koordinierten  $H_2O_2$ -Moleküls auf das Alken oder einer Deprotonierung der am Metallatom gebundenen OH-Gruppe zu einer endständigen Oxo-Gruppe vor der Oxetanbildung.

Die durch  $N_4$ -Liganden koordinierten Metallaoxetane sind unerwartet stabil.  $[(tpa)Rh^{III}(CH_2CH_2O)]^+$  zersetzt sich erst beim Erhitzen auf  $90^\circ C$  unter Eliminierung von Acetaldehyd, der entsprechende Ir-Komplex ist noch unreaktiver und zersetzt sich erst bei etwa  $150^\circ C$  in Dimethylsulfoxid (DMSO). Das Komplexion  $[(tpa)Rh^{III}(CH_2CH(Me)O)]^+$  eliminiert beim Erwärmen ( $80^\circ C$ , DMSO) Aceton. Durch eine Schwächung der Rh-O-Bindung durch Protonierung oder Alkylierung des Sauerstoffatoms der 2-Rhodaaxetan-Einheit werden diese Vierringverbindungen aktiviert. Eine solche Aktivierung führt zur Eliminierung von Acetaldehyd oder der Reaktion mit anderen Substraten (Schema 16).<sup>[120,124]</sup>



**Schema 16.** Aktivierung von 2-Metallaoxetanen durch Protonierung und Alkylierung des Sauerstoffatoms; rh = (tpa)Rh.<sup>[120,124]</sup>

Labile Liganden vermindern die Stabilität der Oxetane. Die Komplexe  $[(bpa-R)(MeCN)Rh^{III}(CH_2CH_2O)]^+$  ( $R = Me, Bu, Bz$ ) spalten schon bei Raumtemperatur Acetaldehyd ab; vermutlich initiiert die Abspaltung von MeCN die Zersetzung. Die Eliminierung von Acetaldehyd umfasst als Teilschritt eine reduktive Eliminierung. Die Zersetzung von  $[(bpa-R)(MeCN)Rh^{III}(CH_2CH_2O)]^+$  in  $CH_2Cl_2$  in Gegenwart von Ethen führt dabei nahezu quantitativ zu  $[(bpa-R)(MeCN)Rh^I(Ethen)]^+$ .<sup>[122]</sup> Das System durchläuft also

einen Katalysezyklus, wobei allerdings Oxygenierung und Eliminierung in unterschiedlichen Lösungsmitteln ablaufen. Versuche zur Eintopf-Oxygenierung von Ethen zu Acetaldehyd in MeCN mit  $H_2O_2$  und  $[(bpa-R)(MeCN)Rh^I(Ethen)]^+$  ließen keine echte katalytische Aktivität erkennen.

Bei der Umsetzung von  $[(bpa-Bz)(MeCN)Rh^{III}(CH_2CH_2O)]^+$  mit überschüssigem  $H_2O_2$  wird eine Weiteroxidation zum intermediären  $\beta$ -Oxoethyl-Komplex  $[(bpa-Bz)(MeCN)Rh^{III}(OH)(CH_2C(O)H)]^+$  beobachtet (Schema 15).<sup>[122]</sup> Diese „Überoxidation“ von 2-Metallaoxetanen mit  $H_2O_2$  ist wahrscheinlich eng mit der Bildung eines Oxocyclooctenylkomplexes bei der Oxidation von  $[(pyp)Ir^I(cod)]^+$  mit überschüssigem  $H_2O_2$  verwandt (Schema 13).<sup>[119]</sup>

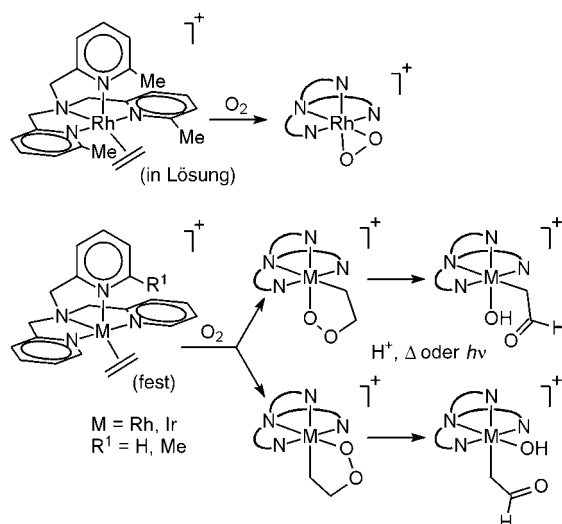
### 3.3. Dioxygenierung von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Ethen-Komplexen mit $O_2$

Wie im vorigen Abschnitt geschildert wurde, führt die Oxygenierung von Rh- und Ir-Alken-Komplexen (Alken = cod, Ethen, Propen) mit  $H_2O_2$  meist zur selektiven Bildung von 2-Metallaoxetanen, unabhängig vom Alkensubstrat oder vom  $\sigma$ -Donor-Hilfsliganden. In den Fällen, in denen die Oxygenierung von  $[M^I(cod)]$ -Komplexen mit  $O_2$  ausgeführt werden kann (d.h. bei  $[(P_3O_9)Ir^I(cod)]^{2-}$  und  $[(bpa)Rh^I(cod)]^+$ ), werden ebenfalls 2-Metallaoxetane gebildet. Welche Produkte bei der Oxygenierung von  $[(N\text{-Ligand})M^I(Ethen)]^+$ -Komplexen ( $M = Rh, Ir$ ) mit  $O_2$  entstehen, hängt dagegen stark vom Metall und vom N-Liganden ab.

In den meisten Fällen führt die Oxygenierung von Rh- und Ir-Ethen-Komplexen mit  $O_2$  zu Dioxygenierungsprodukten und nicht zu 2-Metallaoxetanen. Es gibt aber eine Ausnahme: Bei der Oxygenierung von  $[(Me_3tpa)Ir^I(Ethen)]^+$  mit  $O_2$  in  $CH_2Cl_2$  wird das gleiche 2-Iridaoxetan gebildet wie bei der Oxygenierung mit  $H_2O_2$  (Schema 14). Die Ausbeute ist mit ca. 14 % allerdings sehr niedrig; die anderen, z.T. paramagnetischen Reaktionsprodukte wurden nicht identifiziert.<sup>[117,125]</sup> Diese Reaktion, sowie auch die Umsetzung von  $[(bpa-R)Rh^I(cod)]^+$  mit  $O_2$  (Schema 11), könnte über in situ gebildete (Hydro)peroxide verlaufen.<sup>[115,116,126]</sup>

Laut NMR-Spektroskopie verlieren in Lösung sämtliche  $[(N\text{-Ligand})Rh^I(Ethen)]^+$ -Komplexe beim Kontakt mit  $O_2$  Ethen. Wahrscheinlich wird Ethen durch  $O_2$  substituiert, die resultierenden Peroxide sind in den meisten Fällen aber sehr reaktiv. Die Folgereaktionen verlaufen unselektiv, und die Produkte konnten nicht bestimmt werden. Hingegen entsteht aus  $[(Me_3tpa)Rh^I(Ethen)]^+$  bei Reaktion mit  $O_2$  selektiv  $[(Me_3tpa)Rh^{III}(O_2)]^+$  (Schema 17).<sup>[126]</sup> Anscheinend verhindert die sterische Abschirmung der Peroxogruppe durch die Methylgruppen des Liganden  $Me_3tpa$  eine Weiterreaktion.

Im Festkörper wandeln sich  $[(N_4\text{-Ligand})Rh^I(Ethen)]^+$ -Komplexe dagegen ohne Verlust von Ethen selektiv in die 3-Rhodaioxolane  $[(N_4\text{-Ligand})Rh^{III}(CH_2CH_2OO)]^+$  um (Schema 17).<sup>[127,128]</sup> Die Produktbildung wird von der Entstehung eines persistenten EPR-Signals begleitet.<sup>[125]</sup> Abhängig vom Gegenion (und damit von der Packung im Kristall) variiert das Verhältnis der beiden möglichen Isomere. Wie bei den Umsetzungen mit  $H_2O_2$  in Lösung wird ein glatter Verlauf der Festkörper-Gas-Reaktion nur mit den sterisch

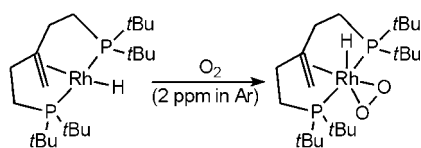


**Schema 17.** Dioxygenierung von  $[(tpa)M'(Ethen)]^+$  mit  $O_2$ : unterschiedlicher Verlauf in Lösung und bei einer Festkörper-Gas-Reaktion.<sup>[127, 128]</sup>

weniger anspruchsvollen  $N_4$ -Liganden pyp, tpa und  $Me_1tpa$  beobachtet, nicht aber mit  $Me_2tpa$  und  $Me_3tpa$ ; in diesen Fällen tritt keine Reaktion ein. Analoge Festkörper-Gas-Reaktionen wurden für die entsprechenden tpa- und  $Me_1tpa$ -Iridium(I)-Ethen-Komplexe beobachtet, es entstehen 3-Irida-1,2-dioxolane.

Die thermische oder photochemische Aktivierung oder Protonierung dieser 3-Metalla(III)-1,2-dioxolane führt nicht zur Eliminierung oxygenierter organischer Produkte. Stattdessen werden stabile Hydroxy-β-oxoethyl-Komplexe gebildet,<sup>[128, 129]</sup> die auch bei (mäßigem) Erwärmen keine organischen Produkte freisetzen. Bei längerer Belichtung dieser Verbindungen tritt unselektive Zersetzung ein. Versuche zur Umsetzung der Hydroxy-β-oxoethyl-Komplexen mit Säuren lieferten kein Acetaldehyd, sondern führten zur Protonierung der gebundenen Hydroxygruppe zu einem Wasserliganden. Diese Hydroxy- oder Aqua-β-oxoethyl-Komplexe reagieren nicht mit Alkenen.

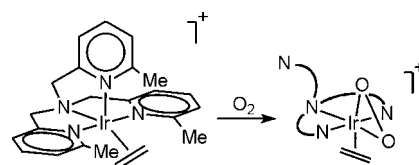
Die Abspaltung von Ethen in Lösung bei der Reaktion des Rhodium-Ethen-Komplexes mit  $O_2$  muss aus der sehr geringen Affinität der  $Rh^{III}$ -Ionen für Alkene resultieren. Eine Alken-Abspaltung kann durch Chelatisierung verhindert werden, wie durch die selektive Oxygenierung einiger  $Rh(cod)$ -Komplexe belegt wurde (siehe Abschnitt 3.1). Ähnlich entsteht aus dem neutralen quadratisch-planaren Hydridorhodium(I)-Komplex  $[(CH_2=C(CH_2CH_2PrBu)_2)Rh^I(H)]$  bei Umsetzung mit  $O_2$  ein Hydridoalkenperoxo-Komplex (Schema 18).<sup>[130]</sup> Die selektive Reaktion erfordert eine längere Reaktionszeit mit einer sehr verdünnten Mischung



**Schema 18.** Dioxygenierung von  $[(CH_2=C(CH_2CH_2PrBu)_2)Rh^I(H)]$  mit verdünntem  $O_2$ .<sup>[124]</sup>

(2 ppm) von  $O_2$  in Ar; die Umsetzung mit konzentriertem  $O_2$  führt zu unselektiver Zersetzung.

Ethen wird von  $Ir^{III}$  stärker gebunden als von  $Rh^{III}$ , und nach Reaktion von  $Ir^I$ -Ethen-Komplexen mit  $O_2$  in Lösung wurden einige Peroxoethenkomplexe isoliert. Bereits 1973 hatten van der Ent und Onderdelinden aufgrund spektroskopischer Studien die Bildung von  $[(PPh_3)_2(Cl)Ir^{III}(O_2)(Ethen)]$  aus  $[(PPh_3)_2(Cl)Ir^{III}(Ethen)_2]$  und  $O_2$  vorgeschlagen.<sup>[131, 132]</sup> Dreißig Jahre später wurden  $[(Me_2bpa-Me)Ir^{III}(O_2)(Ethen)]^+$  (kristallographisch charakterisiert) und  $[(\kappa^3-Me_3tpa)Ir^{III}(O_2)(Ethen)]^+$  durch Umsetzung von vierfach koordiniertem  $[(Me_2bpa-Me)Ir^I(Ethen)]^+$  bzw. fünffach koordiniertem  $[(Me_3tpa)Ir^I(Ethen)]^+$  mit  $O_2$  in  $CH_2Cl_2$  synthetisiert (Schema 19).<sup>[126]</sup> Die Ausbeute betrug nur 25 %, der Rest



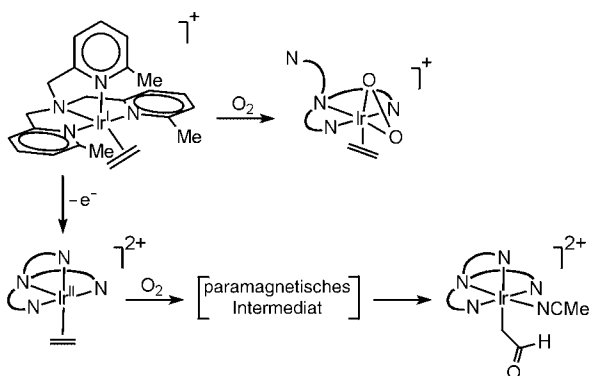
**Schema 19.** Dioxygenierung von  $[(Me_3tpa)Ir^I(C_2H_4)]^+$  mit  $O_2$ .<sup>[126]</sup>

waren nicht identifizierte paramagnetische, EPR-inaktive Produkte. Die Umsetzungen von  $O_2$  mit Iridium(I)-Ethen-Komplexen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden (tpa,  $Me_1tpa$ ) verlaufen noch weniger selektiv.

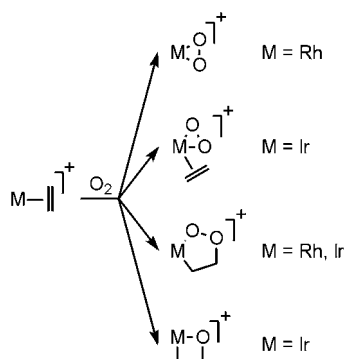
### 3.4 Reaktionen paramagnetischer Iridium(II)-Ethen-Komplexe mit $O_2$

Obwohl nahezu alle bislang beschriebenen Oxidationen als „closed shell“-Reaktionen von Verbindungen mit geschlossenen Elektronenschalen beschrieben werden können, bei denen das Metallatom zwischen den Low-Spin-Zuständen  $M^I$  und  $M^{III}$  wechselt, haben wir bei Oxidationen mit  $O_2$  häufig Paramagnetismus nachgewiesen. Aus diesem Grund haben wir untersucht, ob bei diesen Reaktionen Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl auftreten.

Bei der Oxidation von  $[(Me_3tpa)Ir^I(Ethen)]^+$  mit Ferrocenium-Ionen wurde der stabile einkernige Komplex  $[(Me_3tpa)Ir^{II}(Ethen)]^{2+}$  erhalten.<sup>[133]</sup> Bezüglich der Reaktivität gegen  $O_2$  unterscheidet sich dieser Komplex stark von der  $Ir^I$ -Vorstufe, die den Alkenperoxokomplex  $[(\kappa^3-Me_3tpa)Ir(Ethen)(O_2)]^+$  liefert (Schema 20). Aus dem  $Ir^{II}$ -Komplex wurde dagegen hauptsächlich (ca. 70 % der nachgewiesenen diamagnetischen Produkte) das Produkt einer C-O-Verknüpfung,  $[(Me_3tpa)Ir^{III}(MeCN)(CH_2C(O)H)]^{2+}$ , gebildet. Die Reaktion verläuft über ein paramagnetisches, EPR-spektroskopisch nachweisbares Intermediat, bei dem es sich vermutlich um eine Superoxoverbindung des Typs  $[Ir^{III}(Ethen)(O_2^{\cdot-})]$  oder eine Superoxoethylverbindung des Typs  $[Ir^{III}(CH_2CH_2OO^{\cdot})]$  handelt. Unabhängig vom genauen Reaktionsverlauf scheint klar zu sein, dass paramagnetische Intermediate bei der C-O-Verknüpfung von Alkenen mit  $O_2$  ausgehend von diamagnetischen Komplexen eine Rolle spielen.



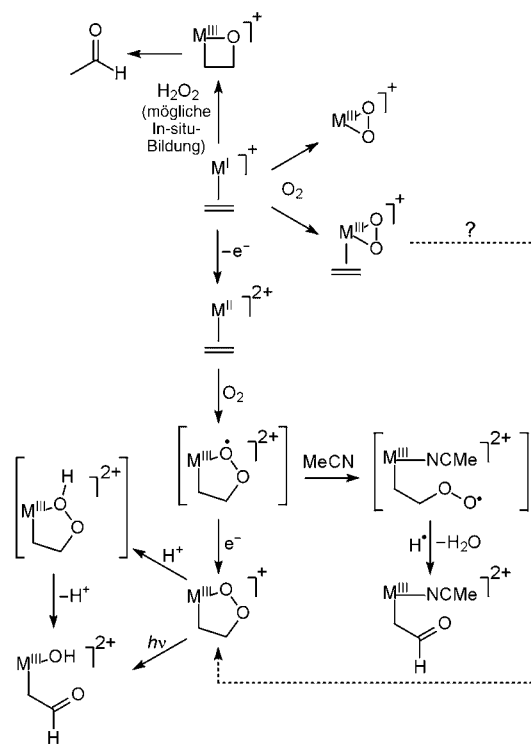
**Scheme 20.** O<sub>2</sub> koordiniert an [(Me<sub>3</sub>tpa)Ir<sup>I</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> (oben), bildet zu [(Me<sub>3</sub>tpa)Ir<sup>II</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup> aber eine C-O-Bindung aus (unten).<sup>[133]</sup>



**Scheme 21.** Unterschiedliche Verläufe der Oxygenierung von M<sup>I</sup>-Ethen-Komplexen mit O<sub>2</sub>.

Im Folgenden betrachten wir die Produktvielfalt bei Reaktionen von Rh- und Ir-Ethen-Komplexen mit O<sub>2</sub> (Schema 21). Die Bildung von diamagnetischen Peroxokomplexen (Austausch von Ethen gegen O<sub>2</sub>) und Peroxoalkenkomplexen (Austausch z.B. eines tpa-Arms gegen O<sub>2</sub>) erfordert nicht mehr als eine Spinumkehr des Triplett-O<sub>2</sub>. Die Bildung von Metallaoxetanen lässt sich am einfachsten mit einem Auftreten von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- oder (Hydro)peroxid-Intermediate erklären; ein solcher Reaktionsverlauf verlangt keine Intermediate mit ungerader Elektronenzahl. Bei der Bildung von Metalladioxolanen ist das Auftreten von M<sup>II</sup>-Intermediate dagegen wahrscheinlicher. Orientierende Rechnungen<sup>[121]</sup> lassen darauf schließen, dass eine C-O-Verknüpfung bei diamagnetischen *mer*-[(bpa)M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>-Komplexen schwierig ist, bei diesen Komplexen scheint auch tatsächliche keine spontane C-O-Verknüpfung aufzutreten.<sup>[126]</sup> Eine Oxidation von [(tpa)M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> im Festkörper sollte unter Ablösung des basalen tpa-Arms und anschließender Koordination von O<sub>2</sub> zur Bildung des stabilen Komplex-Ions *mer*-[(κ<sup>3</sup>-tpa)M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> führen.<sup>[134]</sup> Rechnungen weisen auch darauf hin, dass eine C-O-Verknüpfung im Komplex *fac*-[(κ<sup>3</sup>-tpa)M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> weitaus einfacher wäre, dies würde aber zunächst die ungünstigere Dissoziation des apicalen tpa-Arms erfordern.

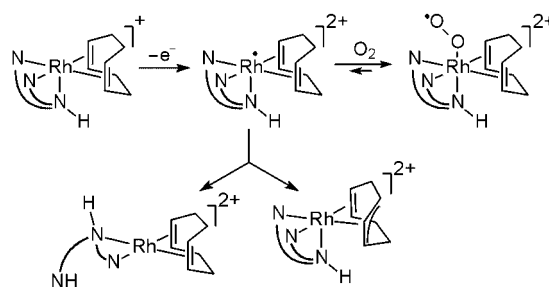
Da diese diamagnetischen Reaktionspfade nicht sehr wahrscheinlich sind und eine Alken-O<sub>2</sub>-Verknüpfung an Ir<sup>II</sup>-Zentren leicht eintritt, muss das Auftreten von M<sup>II</sup>-Interme-



**Scheme 22.** Mögliche Verkettungen der Reaktionen von Rh- und Ir-Alken-Komplexen mit O<sub>2</sub>. Verbindungen in eckigen Klammern wurden nicht isoliert.

dien bei Festkörper-Gas-Reaktionen in Betracht gezogen werden. Ein möglicher Reaktionsweg ist die anfängliche Bildung von Spuren eines M<sup>II</sup>-Komplexes, z.B. durch Oxidation an der Kristalloberfläche. Dieser Komplex könnte Sauerstoff binden, anschließend eine C-O-Kupplung eingehen und dann einen benachbarten M<sup>I</sup>-Komplex oxidieren, was zu einer Festkörper-Kettenreaktion führen würde. Bislang ist dieser Mechanismus aber rein spekulativ. Schema 22 fasst zusammen, wie die Reaktionen aus Schema 21 miteinander verknüpft sein könnten.

Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl gehen nicht in allen Fällen bereitwillig C-O-Kupplungen ein. Isolierte [(bpa)Rh<sup>II</sup>(cod)]<sup>2+</sup>-Komplexe binden in Aceton O<sub>2</sub>, der entstehende Superoxo-Rh<sup>III</sup>-Komplex zerfällt aber zum gleichen Gemisch nichtoxygenierter Produkte, wie es bei der Disproportionierung von [(bpa)Rh<sup>II</sup>(cod)]<sup>2+</sup> in Abwesenheit von O<sub>2</sub> erhalten wird (Schema 23).<sup>[135]</sup> Die O<sub>2</sub>-Aufnahme



**Scheme 23.** Reversible Oxygenierung und irreversible Disproportionierung von [(bpa)Rh<sup>II</sup>(cod)]<sup>2+</sup>.<sup>[135]</sup>

durch  $\text{Rh}^{\text{II}}$  ist folglich reversibel und die Bildung der C-O-Bindung sehr viel langsamer als die Disproportionierung.

### 3.5. Aussagen der stöchiometrischen Modellreaktionen

Wir fassen im Folgenden die wichtigsten Ergebnisse aus obigen Abschnitten zusammen und hoffen, dass diese eine allgemeine Aussagekraft haben und damit für die Diskussion katalytischer Oxidationen im nächsten Abschnitt relevant sind.

- Die Oxidation von  $\text{M}^{\text{I}}$ -Alken-Fragmenten mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt häufig zur schnellen Bildung von 2-Metalla(III)-oxetanen. Diese eliminieren bei Protonierung oder durch Abspaltung eines Liganden leicht  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{R}$ , ähnlich wie bei der reduktiven Eliminierung von Palladium(II)- $\beta$ -hydroxoalkyl-Verbindungen bei der Wacker-Oxidation von Alkenen.
- Obwohl die Knüpfung einer C-O-Bindung durch Kuppelung eines Hydroxoliganden mit einem Alkenliganden an einem  $\text{M}^{\text{III}}$ -Zentrum unkompliziert erscheint, reagieren koordinativ gesättigte  $\text{M}^{\text{III}}$ -Hydroxokomplexe (wie die Hydroxy- $\beta$ -oxoethyl-Komplexe in Schema 17) nicht mit zugesetztem Alken.
- Koordinativ gesättigte  $\kappa^2$ -Peroxokomplexe reagieren nicht mit freien Alkenen. Sogar für  $\kappa^2$ -Peroxoalkenkomplexe kann es schwierig sein, die Energiebarriere zur C-O-Verknüpfung zu überwinden.
- Metallionen  $\text{M}^{\text{III}}$ , insbesondere  $\text{Rh}^{\text{III}}$ , haben eine sehr niedrige Affinität für Alkene. Bei der Umsetzung von  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Alken-Komplexen mit  $\text{O}_2$  verläuft die Abspaltung des Alkens häufig schneller als die Knüpfung der C-O-Bindung. Dieses Problem könnte umgangen werden, indem man die Oxygenierung von  $\text{M}^{\text{I}}$ -Alken-Komplexen so steuert, dass intermediär  $\text{M}^{\text{II}}$ -Alkenverbindungen mit ungerader Elektronenzahl entstehen.
- 3-Metalla-1,2-dioxolane wurden bislang nur bei Festkörper-Gas-Reaktionen erhalten. Der fehlende Nachweis in Lösung könnte durch die genannten Faktoren begründet sein. Die thermische, photochemische oder protonenunterstützte Zersetzung von 3-Metalla-1,2-dioxolan-Modellkomplexen liefert stabile  $\beta$ -Oxoethyl-Komplexe  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H})]$ , die offenbar nicht bereitwillig Acetaldehyd freisetzen.  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Enolate liefern bei Protolysen das freie Keton,<sup>[136]</sup> Rh-C-Bindungen sind aber im Allgemeinen stärker als Co-C-Bindungen.

## 4. Schlussfolgerungen für Realkatalysen

### 4.1. Rh-katalysierte Oxidationen

Viele der in Abschnitt 3 vorgestellten Komplexe sind mit den bei katalytischen Oxidationen vermuteten Spezies verwandt (Teilzyklen **A**, **B**, **C** in Schema 5 und Varianten davon). Wir versuchen nun, die stöchiometrische mit der katalytischen Chemie zu verknüpfen, viele Aussagen in diesem Abschnitt bleiben aber vorerst spekulativ.

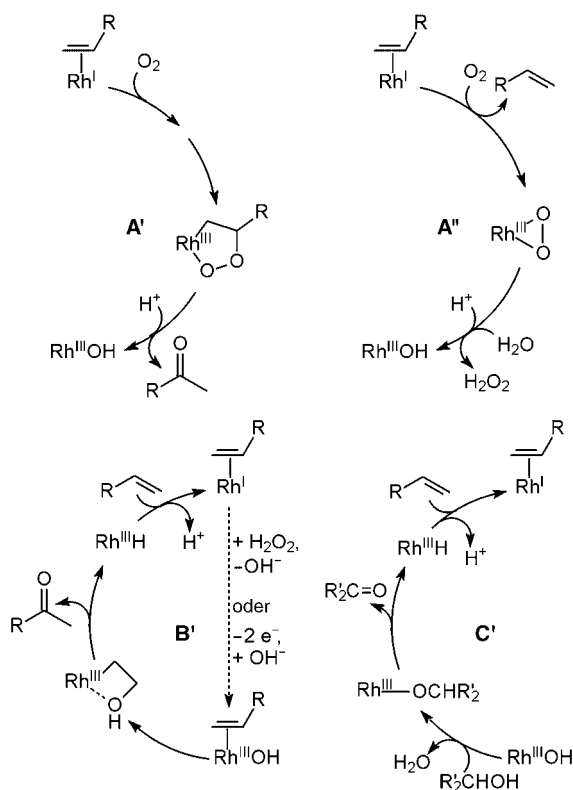
#### 4.1.1. „Wacker“-Schritte

Nach experimentellen und theoretischen Befunden zur Oxidation von  $[(\text{N}_4\text{-Ligand})\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Komplexen verläuft der intramolekulare Angriff von  $\text{OH}^-$ -Ionen auf Alkene glatt und schnell. Die gebildeten (protonierten)  $\text{M}^{\text{III}}$ -Oxetane zersetzen sich leicht zu Aldehyden und  $\text{M}^{\text{I}}$ -Ionen. Die Annahme einer Reaktionsstufe, die einer intramolekularen Wacker-Oxidation entspricht, ist daher bei katalytischen Oxidationen wohlbegründet. Die einzige offene Frage ist, wie das Alken in die Koordinationssphäre des Metallatoms eintritt. Wegen der niedrigen Affinität von  $\text{M}^{\text{III}}$ -Ionen für Alkene und der Inertheit oktaedrischer  $\text{M}^{\text{III}}$ -Einheiten sollte die Alkenkoordination an  $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})$ -Zentren schwierig sein.<sup>[137]</sup> Eine Wacker-Oxidation des am stärksten koordinierenden und am leichtesten oxidierbaren Alkens Ethen (in den oxidationsresistenten Lösungsmitteln Wasser und Methanol) tritt zwar ein, ist aber recht langsam.<sup>[80,94]</sup> Mit höheren Alkenen dürfte die Reaktion noch langsamer sein. Die stöchiometrischen Modellverfahren „lösen“ dieses Problem durch In-situ-Erzeugung von  $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})$ -Spezies in Gegenwart von koordiniertem Alken durch Oxidation von  $\text{M}^{\text{I}}$ -Alken-Komplexen. Falls diese Interpretation zutrifft, wäre dies eine Erklärung dafür, warum der „Wacker“-Teil **B** (Schema 5) normalerweise nicht durchlaufen wird, während die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation von Alkenkomplexen, bei der vermutlich der gleiche Typ von nucleophilem Angriff stattfindet, möglich ist (Schema 24, Teil **B'**).

Über eine Variante des „Wacker“-Angriffs, bei der der Ethenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  mit dem Hydroxid  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\text{OH})]$  zu  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]$  reagiert, wurde berichtet.<sup>[138]</sup> Der Reaktionsverlauf ist im Grunde äquivalent mit dem Angriff eines freien Hydroxid-Ions auf einen koordinierten Alkenliganden.

#### 4.1.2. „Peroxid“-Schritte

Die stöchiometrischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die C-O-Kupplung eines koordinierten Alkenliganden mit einem koordinierten Peroxoliganden nicht immer glatt verläuft. Das Auftreten paramagnetischer Intermediate sollte daher in Betracht gezogen werden. Wie der Mechanismus auch sein mag: Aus den stöchiometrischen Studien wie auch aus den katalytischen Umsetzungen in aprotischen Medien geht klar hervor, dass solche Kupplungen möglich sind. Die Experimente belegen aber auch, dass eine Verdrängung von Alkenliganden durch den Sauerstoff als Konkurrenzreaktion auftritt und dass glatte C-O-Kupplungen ohne besondere Vorkehrungen (z. B. Festkörper-Gas-Reaktionen) schwierig sind. Wir nehmen für den Moment an, dass eine Alken- $\text{O}_2$ -Reaktion innerhalb der Koordinationssphäre abläuft. Die O-O-Bindung in den gebildeten Metalladioxolanen (Schema 24, Teilzyklus **A'**) wird leicht gespalten, und es entstehen Hydroxy- $\beta$ -oxoalkyl-Verbindungen. Diese erwiesen sich bei stöchiometrischen Reaktionen als relativ stabil, möglicherweise wegen des starren Gerüsts des  $\text{N}_4$ -Liganden. Dies könnte allerdings bei den Komplexen, die in Realkatalysen eingesetzt werden, nicht zutreffen. Hier sind auch Zersetzungen über kompliziertere Reaktionswege vorstellbar, z. B.



**Schema 24.** Modifizierter Vorschlag für die Mechanismen von Rh-katalysierten Alkenoxygenierungen. Reine Rh-Katalyse: Teilzyklen **A'** + **C'** oder **A''** + **B'** + **C'**; Rh/Cu-Cokatalyse: nur **B'**; Cu<sup>I</sup> erzeugt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ähnlich wie Rh<sup>I</sup> bei **A''**), das das erste Molekül Rh<sup>I</sup>-Alken-Komplex oxidiert (**B'**, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Variante), Cu<sup>II</sup> oxidiert dann das zweite Molekül (**B'**, -2e<sup>-</sup>-Variante).<sup>[100]</sup>

Reduktion zu einem Hydrido-β-oxoalkyl-Komplex und anschließende reduktive Eliminierung eines Ketons. Über die reduktive Keton-Eliminierung von [(P<sub>4</sub>-Ligand)-Rh<sup>III</sup>(H)(CH<sub>2</sub>C(O)R)]<sup>+</sup> (entstanden durch Reaktion von Rh<sup>I</sup> mit Epoxiden) wurde berichtet.<sup>[139]</sup> Methylketone sind für uns die plausibelsten organischen Endprodukte solcher β-Oxoalkyl-Verbindungen (C-Enolate).

Formal liefert eine Protolyse der Rh-C-Bindung eines Enolats das Keton und ein dreiwertiges Metallzentrum M<sup>III</sup>. Da die Koordinationssphäre des Metallatoms nun kein Alkenmolekül mehr enthält, kann das Rh<sup>III</sup>-Ion nur vom Lösungsmittel zu Rh<sup>I</sup> reduziert werden (Schema 24, Teilzyklus **C'**). Dies würde die Cooxidation des Lösungsmittels bei reinen Rh-Katalysen (d. h. ohne Cokatalysator) erklären.

In protischen Medien ist die Protonierung des Peroxoliganden zu einer Hydroperoxogruppe wahrscheinlich. Wie OH<sup>-</sup>-Ionen sollten auch OOH<sup>-</sup>-Ionen jedes Alkenmolekül in der Koordinationssphäre leicht angreifen können, wobei protonierte Metalladioxolane entstehen („protonierte“ Variante von Teilzyklus **A'** in Schema 24), die schnell zu β-Oxoalkylderivaten umlagern.

Diese Überlegungen führen für rein Rhodium-katalysierte Oxidationen zu einem Mechanismus, der aus den Teilzyklen **A'** (Alkenoxygenierung) und **C'** (Cooxidation des Lösungsmittels) besteht (Schema 24). Es ist auch ein alternativer Mechanismus vorstellbar, bei dem das O<sub>2</sub>-Molekül

das Alken unter Bildung eines alkenfreien Rh<sup>III</sup>-Peroxid-Komplexes aus dem Rh<sup>I</sup>-Komplex verdrängt. Aus dem Peroxidkomplex könnte eine alkenfreie Rh<sup>III</sup>-Spezies entstehen (die ein Lösungsmittelmolekül oxidiert) sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das den Alkenliganden eines zweiten Rh<sup>I</sup>-Alken-Komplexes zum Aldehyd oxidiert. Dieser alternative Zyklus besteht somit aus den Teilzyklen **A''** (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung), **B'** (Reaktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und **C'** (Cooxidation des Lösungsmittels). Wegen der schwierigen C-O-Verknüpfung, die im Teilzyklus **A'** erforderlich ist, und weil wir aus [M<sup>III</sup>(OH)(CH<sub>2</sub>CHO)]-Komplexen kein Acetaldehyd erhielten, favorisieren wir gegenwärtig diesen alternativen Mechanismus.

#### 4.1.3. Kupfer-Cokatalyse

Wie bereits erwähnt, lässt sich anhand der gegenwärtig verfügbaren Informationen nicht erklären, wie der Kupfer-Cokatalysator die Wacker-Oxidation (Schema 5, **B**) gegenüber der Lösungsmitteloxidation (Schema 5, **C**) begünstigt. Aufbauend auf den Vorschlägen von Drago et al.<sup>[87]</sup> spekulieren wir, dass Cu<sup>I</sup> die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> effizienter vermittelt als Rh<sup>I</sup>.<sup>[140]</sup> Demnach liefern Cu<sup>I</sup>-Ionen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das einen Rh<sup>I</sup>-Alken-Komplex zu Oxetan und Wasser oxidiert (analog zur stöchiometrischen Reaktion **B'** in Schema 24, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Variante). Die Zersetzung des Oxetans führt zu einem Keton und zur erneuten Bildung des Rh<sup>I</sup>-Alken-Komplexes. Dieser wird durch Cu<sup>II</sup> oxidiert, bindet ein OH<sup>-</sup>-Ion aus Wasser und oxidiert ein zweites Alkenmolekül zu einem Oxetan und weiter zum Keton (**B'**, -2e<sup>-</sup>-Variante). Der entscheidende Unterschied zu früheren Vorschlägen besteht darin, dass das Alkenmolekül wegen der Inertheit und niedrigen Alkenaffinität dreiwertiger Metallatome am Metallzentrum koordiniert sein muss *bevor* dieses zu einem M<sup>III</sup>-Zentrum oxidiert wird. Hierin liegt auch der Hauptunterschied zur Wacker-Reaktion mit Pd/Cu, bei der der Pd<sup>II</sup>-Komplex leicht Liganden austauscht und eine hinreichende Affinität für Alkene hat.

Drago et al. berichteten,<sup>[87]</sup> dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Alkenoxidation ähnlich effizient ist wie O<sub>2</sub>, wohingegen Bregeault et al. weit niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestimmten.<sup>[89]</sup> Ein Grund für diese Diskrepanz könnten unterschiedliche Reaktionsbedingungen sein. Drago et al. verwendeten sehr niedrige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen bei hohen Alken/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verhältnissen. Unter diesen Bedingungen erscheint eine Rückbildung des Rh<sup>I</sup>-Alken-Komplexes in Teilzyklus **B'** (Schema 24) plausibel. Bei höheren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen dürfte Rh<sup>I</sup> zu Rh<sup>III</sup> reoxidiert werden, bevor das Metallatom ein Alkenmolekül binden kann, was eine Alkenoxidation verhindert. Dies könnte die Ergebnisse von Bregeault et al. erklären, leider geben die Autoren keinerlei experimentelle Details an. Dass wir bei der Umsetzung von [(bpa-R)(MeCN)Rh<sup>I</sup>(Ethen)]<sup>+</sup> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keine echte Katalyse beobachtet haben (Abschnitt 3.2), könnte ebenfalls hierauf zurückzuführen sein. Die In-situ-Bildung niedriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen könnte ein wichtiges Merkmal bei den katalytisch ablaufenden Reaktionen sein.

Selbst wenn unsere Annahmen stimmen: Das letzte Wort zu Rh-katalysierten Alkenoxidationen ist damit noch nicht gesprochen. Beispielsweise ist die Rolle von Cu im Rh<sup>I</sup>/Rh<sup>III</sup>-

Redoxsystem (mögliche Bildung von  $\text{Rh}^{\text{II}}$ -Spezies) und bei der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (möglicherweise konzertiert mit Rh) nicht hinreichend geklärt. Aus unseren Befunden geht auch hervor, dass die C-O-Verknüpfung im Teilzyklus A', sofern sie überhaupt eintritt, nicht glatt verläuft und  $\text{Rh}^{\text{II}}$ -Intermediate beteiligt sein könnten.

#### 4.2. Metallaoxetane und Metalladioxolane

Wie unsere Studien zu stöchiometrischen Reaktionen zeigen, können Metallaoxetane stabil sein, sodass sie als Intermediate in katalytischen Reaktionen in Betracht zu ziehen sind. Ihre Beteiligung an intramolekularen Reaktionen des Wacker-Typs ist wahrscheinlich oder zumindest möglich. Metallaoxetane sind zwar häufiger als Intermediate bei katalytischen Epoxidierungen vorgeschlagen worden, wir haben aber keinerlei Anzeichen für die Bildung von Epoxiden aus Metallaoxetanen gefunden. Epoxide weisen eine sehr viel höhere Ringspannung auf als Metallaoxetane. Für die thermodynamisch begünstigte reduktive Eliminierung eines Epoxids wäre ein Metall in einem ungewöhnlich hohen Oxidationszustand erforderlich.  $\text{Rh}^{\text{III}}$  und  $\text{Ir}^{\text{III}}$  kommen hier wahrscheinlich nicht infrage, und entsprechend führt die oxidative Addition eines Epoxids an  $\text{Rh}^{\text{I}}$  auch zur Bildung eines 2-Rhoda(III)-oxetans,<sup>[142]</sup> die reduktive Eliminierung (der mikroskopisch reversible Schritt) scheint in diesem Fall also einen höheren Energieaufwand zu erfordern.

Metallaoxetane zeigen generell ein interessantes Reaktionsverhalten. Wie für ein Alkoxid zu erwarten, ist das Sauerstoffatom sehr nucleophil. Elektrophile bewirken daher eine leichte Ringöffnung, und unter anschließender  $\beta$ -Eliminierung können Aldehyde freigesetzt werden. Die meisten Metallaoxetane, über die berichtet wurde, sind durch geometrische Faktoren oder durch Fehlen von  $\beta$ -Wasserstoffatomen stabilisiert.<sup>[141–152]</sup> Wie aus der in Schema 16 gezeigten Reaktion mit Acetonitril hervorgeht, sind auch komplexere Verläufe möglich. Die leichte Entstehung von Metallaoxetanen durch einen nucleophilen Angriff innerhalb der Koordinationssphäre von Rh und Ir lässt vermuten, dass auch andere Metalle infrage kommen. Tatsächlich wurde aus einem  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-}\mu^3\text{-Oxo-Komplex}$  und Norbornen kürzlich ein Platinaoxetan erhalten.<sup>[152]</sup>

Die Bildung von Metalladioxolanen scheint dagegen weitaus schwieriger zu sein. Wir konnten bislang nicht die Entstehung von Metalladioxolanen in Lösung nachweisen, an ihrer Bildung dürften somit ein oder mehrere hoch reaktive Intermediate beteiligt sein. Metalladioxolane scheinen sich auch stets zu  $\beta$ -Oxoalkylverbindungen zu zersetzen und könnten daher Intermediate bei der Entstehung von Ketonen aus Alkenen sein.

#### 5. Zusammenfassung

Die Chemie der Oxidationsreaktionen bleibt spannend. Die Untersuchung stöchiometrischer Reaktionen hat funktionale Modellsysteme für nahezu alle Schritte katalytischer Oxidationen geliefert, wenngleich keines der Modelle einen

vollen Katalysekreislauf abbilden kann. Dies kann an der Starrheit der Liganden liegen, die zu stabileren, weniger reaktiven Intermediaten führt und die Zahl möglicher Reaktionspfade einschränkt. Das Wechselspiel von Modellreaktionen und Katalyse liefert neue Hypothesen, die noch näher zu untersuchen sind. Dazu gehört insbesondere das mögliche Auftreten paramagnetischer Verbindungen bei Reaktionen, die auf den ersten Blick einfache Umsetzungen von Verbindungen mit geschlossenen Elektronenschalen zu sein scheinen. Festkörper-Gas-Reaktionen eröffnen neue Möglichkeiten für Umsetzungen mit reaktiven Intermediaten. Schließlich könnte die Annahme, dass es für die Oxidation eines Alkens erforderlich ist, einen Komplex zu oxidieren, bei dem das Alken schon an das Metallzentrum koordiniert ist, zu neuen Katalyseverfahren führen.

Eingegangen am 26. August 2003 [A629]

Online veröffentlicht am 7. Juli 2004

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* **2003**, 1977.
- [2] C. W. Jones, *Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**.
- [3] *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide* (Hrsg.: G. Strukul), Kluwer, Dordrecht, **1992**.
- [4] Auch Ozon ( $\text{O}_3$ ) ist in Betracht zu ziehen: T. Berndt, O. Böge, J. Heintzenberg, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 2870.
- [5] D. H. R. Barton, *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Plenum, New York, **1993**.
- [6] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1401.
- [7] R. S. Drago, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 185.
- [8] R. A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today* **1994**, 19, 215.
- [9] R. S. Drago, R. H. Beer, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 359.
- [10] T. G. Spiro, *Metal Ion Activation of Dioxygen*, Wiley, New York, **1980**.
- [11] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [12] I. I. Moiseev, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 127, 1.
- [13] G. Strukul, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1198.
- [14] E. I. Becker, M. Tsutsui, *Organometallic Reactions*, Bd. 3, Wiley, New York, **1972**.
- [15] H. Mimoun in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson), Elsevier, Amsterdam, **1987**, Kap. 61.3.
- [16] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
- [17] J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 79 (*Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous, and Industrial Catalysis*).
- [18] Z. Li, C. G. Xia, *Prog. Chem.* **2002**, 14, 384.
- [19] I. C. W. E. Arends, R. A. Sheldon, *Top. Catal.* **2002**, 19, 133.
- [20] J. M. Takacs, X. T. Jiang, *Curr. Org. Chem.* **2003**, 7, 369.
- [21] M. A. Barteau, R. J. Madix in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: D. A. King, D. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **1982**, S. 95.
- [22] R. A. van Santen, H. P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.* **1987**, 35, 265.
- [23] W. M. H. Sachtler, C. Backx, R. A. van Santen, *Catal. Rev.* **1981**, 23, 127.
- [24] M. A. Barteau, *Top. Catal.* **2003**, 22, 3.
- [25] J. R. Monnier, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 73.
- [26] Belege für die Abstraktion von Wasserstoffatomen in Allylstellung: W. X. Huan, J. M. White, *Catal. Lett.* **2002**, 84, 143.

- [27] Für die Oxidation von Propen zu Propylenoxid an Silber-Katalysatoren wurden Selektivitäten bis zu ca. 30% ermittelt: J. Q. Lu, M. F. Luo, H. Lei, C. Li, *Appl. Catal. A* **2002**, 237, 11.
- [28] Über die Epoxidierung von Propen mit O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischungen an heterogenen Gold-Katalysatoren wurde berichtet; dabei wird in situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet. Siehe z.B. A. K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **2003**, 240, 243.
- [29] R. Landau, G. A. Sullivan, D. Brown, *CHEMTECH* **1979**, 602.
- [30] R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **1980**, 7, 107.
- [31] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (Enichem), US Pat. 4410501, **1983** [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 206272k].
- [32] B. Notari, *Catal. Today* **1993**, 18, 163.
- [33] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, 37, 413.
- [34] Ein Highlight hierzu: R. Murugavel, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 477.
- [35] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974.
- [36] R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 389.
- [37] R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**, S. 103.
- [38] T. Katsuki, V. S. Martin, *Org. React.* **1996**, 48, 1.
- [39] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2309.
- [40] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1055.
- [41] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801.
- [42] E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**, S. 159.
- [43] T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 87.
- [44] P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 974.
- [45] J. T. Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5790.
- [46] T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, V. W.-F. Tai, I. H. F. Chung, Q. Jiang, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 50.
- [47] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2312.
- [48] C. Döbler, G. Mehlretter, M. Beller, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3026.
- [49] C. Döbler, G. Mehlretter, U. Sundermeier, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10289.
- [50] M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 187.
- [51] H. C. Kolb, M. S. van Nieuwenhuize, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483.
- [52] R. Jira, W. Blay, G. Grimm, *Hydrocarbon Process.* **1976**, 55, 97.
- [53] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**, S. 1196, zit. Lit.
- [54] R. Rappo, A. Becker, *Isr. Res. Council. Bull. A* **1956**, 5, 300.
- [55] D. G. Lee, V. S. Chang, S. Helliwell, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3644.
- [56] D. G. Lee, S. Helliwell, V. S. Chang, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3646.
- [57] K. Takao, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 1153.
- [58] K. Takao, M. Wayaku, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 3898.
- [59] I. V. Yudanov, C. Di Valentin, P. Gisdakis, N. Rösch, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 158, 189.
- [60] D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10101.
- [61] D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2314.
- [62] D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1819.
- [63] a) Y.-D. Wu, D. K. W. Lai, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 673; b) Y.-D. Wu, D. K. W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11327.
- [64] I. V. Yudanov, P. Gisdakis, C. Di Valentin, N. Rösch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2135.
- [65] Auswahl experimenteller Belege für die Katalyse von Alken-epoxidierungen mit frühen Übergangsmetallen über Schritt b2 in Schema 2: a) A. M. Al-Aljouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243; b) A. M. Al-Aljouni, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3969; c) H. Tan, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 467; d) F. E. Kühn, A. M. Santos, P. W. Roesky, E. Herdtweck, S. Scherer, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, C. Di Valentin, N. Rösch, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3603.
- [66] U. Pidun, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2817.
- [67] S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11660.
- [68] M. Torrent, L. Q. Deng, M. Duran, M. Sola, T. Ziegler, *Organometallics* **1997**, 16, 13.
- [69] C. Linde, M. Arnold, P.-O. Norrby, B. Åckermark, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1723.
- [70] N. S. Finney, P. J. Pospisil, S. Chang, M. Palucki, R. G. Konsler, K. B. Hansen, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1720.
- [71] T. Linker, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2060.
- [72] Eine neuere theoretische Studie hierzu: L. Cavallo, H. Jacobsen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 892.
- [73] Siehe z.B. „Monoolefin and Acetylene Complexes of Palladium“: P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 357.
- [74] R. S. Dickson, *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, Reidel, Dordrecht, **1985**, Kap. 5.
- [75] E. S. Gore, *Stud. Inorg. Chem.* **1991**, 11 (Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments).
- [76] J. T. Groves in *Metal Ion Activation of Dioxygen* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1980**.
- [77] J. W. McMillan, H. E. Fischer, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4014.
- [78] J. Schwartz, J. W. McMillan, H. E. Fischer, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 443.
- [79] K. Takahashi, M. Yamaguchi, T. Shido, H. Ohtani, K. Isobe, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1301.
- [80] B. R. James, M. Kastner, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 1698.
- [81] H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2389.
- [82] F. di Furia, G. Modena, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1853.
- [83] O. Bortolini, F. di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *J. Mol. Catal.* **1984**, 22, 313.
- [84] C. Dudley, G. Read, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 5273.
- [85] G. Read, P. J. C. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 883.
- [86] G. Read, M. Urgelles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1591.
- [87] R. S. Drago, A. Zuzich, E. D. Nyberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2898.
- [88] M. A. Atlay, M. Preece, G. Strukul, B. R. James, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 406.
- [89] M. Faraj, J. Martin, C. Martin, J.-M. Bregeault, *J. Mol. Catal.* **1985**, 31, 57.
- [90] M. Bressan, F. Morandini, A. Morvillo, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, 139.
- [91] J. E. Lyons, J. O. Turner, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2903.
- [92] J. E. Lyons, J. O. Turner, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2881.
- [93] A. Fusi, R. Ugo, F. Fox, A. Pasini, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 417.
- [94] R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 722.
- [95] M. Bressan, F. Morandini, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, C8.

- [96] A. Morvillo, M. Bressan, *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 63.
- [97] C. Martin, M. Faraj, J. Martin, J.-M. Bregeault, J. Mercier, J. Fillaux, P. Dizabo, *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 201.
- [98] H. Mimoun, M. M. P. Machirant, I. S. de Roch, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5437.
- [99] G. Read, J. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1313.
- [100] Die Peroxide und Metalladioxolane in Teilzyklus A von Schema 5 und den Teilzyklen A' und A'' von Schema 24 wurden der Einfachheit halber unprotoniert abgebildet. In der Literatur wurden Mechanismen mit protonierten und mit unprotonierten Verbindungen beschrieben. Unsere Schemata sind nicht als eine Favorisierung der unprotonierten Varianten zu verstehen.
- [101] L. Carlton, G. Read, *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 133.
- [102] R. Tang, F. Mares, N. Neary, D. E. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 274.
- [103] L. Carlton, G. Read, M. Urgelles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 586.
- [104] F. Igersheim, H. Mimoun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 559.
- [105] C. Bianchini, R. W. Zoellner, *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, *44*, 263.
- [106] Siehe z. B. C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, G. Scapacci, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3371.
- [107] M. Aresta, I. Tommassi, E. Quaranta, C. Fragale, J. Mascetti, M. Tranquille, F. Galan, M. Fouassier, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4254.
- [108] D. Carmona, M. P. Lamata, J. Ferrer, J. Modrego, M. Perales, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 575.
- [109] H. L. Roberts, W. R. Symes, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1450.
- [110] H. Suzuki, S. Matsuura, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 247.
- [111] A. Morvillo, M. Bressan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 337.
- [112] F. A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 153.
- [113] V. W. Day, W. G. Klemperer, S. P. Lockledge, D. J. Main, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2031.
- [114] B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. J. J. M. Donners, B. E. C. Christiaans, P. P. J. Schlebos, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. L. Spek, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2064.
- [115] B. de Bruin, J. A. Brands, J. J. J. M. Donners, M. P. J. Donners, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, A. L. Spek, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2921.
- [116] T. C. Flood, M. Iimura, J. M. Perotti, A. L. Rheingold, T. E. Concolino, *Chem. Commun.* **2000**, 1681.
- [117] R. J. N. A. M. Kicken, Dissertation, University of Nijmegen, **2001**.
- [118] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3119.
- [119] T. Sciarone, J. Hoogboom, P. P. J. Schlebos, P. H. M. Budzelaar, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 457.
- [120] B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. A. W. Verhagen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 298.
- [121] M. Krom, Dissertation, University of Nijmegen, **2003**.
- [122] B. de Bruin, J. A. W. Verhagen, C. H. J. Schouten, A. W. Gal, D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 416. Die Konfiguration des bpa-R-Liganden (*mer* oder *fac*) im über-oxidierten Produkt konnte nicht bestimmt werden.
- [123] P. H. M. Budzelaar, A. N. J. Blok, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2385.
- [124] B. de Bruin, M. J. Boerakker, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 219.
- [125] B. de Bruin, T. P. J. Peters, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [126] B. de Bruin, T. P. J. Peters, J. B. M. Wilting, S. Thewissen, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2671.
- [127] M. Krom, R. G. E. Coumans, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2106.
- [128] M. Krom, T. P. J. Peters, R. G. E. Coumans, T. J. J. Sciarone, J. Hoogboom, S. I. ter Beek, P. P. J. Schlebos, J. M. M. Smits, R. de Gelder, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1072.
- [129] M. Krom, R. G. E. Coumans, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 576.
- [130] A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 1773.
- [131] H. van Gaal, H. G. A. M. Cuppers, A. van der Ent, *Chem. Commun.* **1970**, 1694.
- [132] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 203.
- [133] B. de Bruin, T. P. J. Peters, S. Thewissen, A. N. J. Blok, J. B. M. Wilting, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2138.
- [134] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.
- [135] D. G. H. Hetterscheid, B. de Bruin, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Organometallics* **2003**, *22*, 3022.
- [136] T. M. Vickrey, R. N. Katz, G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7248.
- [137] Dies ist ein wichtiger Unterschied zu den typischen „Wacker“-Metallen Pd<sup>II</sup> und Pt<sup>II</sup>, deren koordinative Umgebung labiler ist und die eine größere Affinität für Alkene haben, sodass Mechanismen, bei denen das Alken erst nach der Bildung der M-O-Bindung an das M<sup>II</sup>-Metallzentrum koordiniert, wahrscheinlicher sind. Siehe z. B. Lit. [152].
- [138] J. C. M. Rittner, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2580.
- [139] D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 221.
- [140] Ein „gemeinsamer“ Mechanismus für Rh-Katalysen mit und ohne Cu-Cokatalysator ist zwar attraktiv, wir müssen uns aber vergegenwärtigen, dass auch unterschiedliche Mechanismen „zufällig“ zu den gleichen Endprodukten führen können. Ketone sind nahezu unabänderlich die Endprodukte von Alkenoxidationen und können auf vielfältigen Reaktionswegen entstehen.
- [141] A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6411.
- [142] M. J. Calhorda, A. M. Galvão, C. Ünaleroğlu, A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 3316.
- [143] J. Bakos, Á. Orosz, S. Cserépi, I. Tóth, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 85.
- [144] R. Schlodder, J. A. Ibers, M. Lenarda, M. Graziani, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6893.
- [145] M. Lenarda, N. B. Pahor, M. Calligaris, M. Graziani, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 279.
- [146] D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2031.
- [147] J. C. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3234.
- [148] J. C. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 3344.
- [149] S. Baba, T. Ogura, S. Kawaguchi, H. Tokunan, Y. Kai, N. Kashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 910.
- [150] L. Pandolfo, G. Paiaro, G. Valle, P. Ganis, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 65.
- [151] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 817.
- [152] E. Szuromi, H. Shan, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *125*, 10522.