

DOI: 10.1002/ange.200501615

Rhodiumvermittelte Bildung von Peroxiden aus Disauerstoff: Isolierung von Hydroperoxo-, Silylperoxo- und Methylperoxo-Intermediaten**

Marcel Ahijado, Thomas Braun,* Daniel Noveski,
Nikolaus Kocher, Beate Neumann, Dietmar Stalke und
Hans-Georg Stammer

Peroxo- und Hydroperoxo-Übergangsmetallkomplexen wird eine zentrale Rolle als Intermediate in verschiedenen Oxygenierungsprozessen zugeschrieben, z. B. in der katalytischen Oxidation von Olefinen, bei der Bildung von Peroxiden oder in Cytochrom-P450-vermittelten Reaktionen.^[1,2] Ein Hydroperoxoligand wurde auch in Oxyhämyerthrin gefunden, das nach der Bindung von Disauerstoff an den Nicht-Häm-Sauerstoffträger Hämyerthrin entsteht.^[3] Die Sauerstoffatome von η^2 -gebundenen Peroxoliganden an elektronenreichen Übergangsmetallen sind in der Regel nucleophil.^[4] Dieses Reaktionsverhalten spiegelt sich in der Bildung von Wasserstoffperoxid oder Tritylperoxid aus η^2 -Peroxo-Komplexen und den entsprechenden Elektrophilen wider (Trityl = Triphenylmethyl).^[4–6] Hydroperoxo- oder Alkylperoxokomplexe werden als Intermediate in diesen Reaktionen diskutiert, jedoch gibt es kaum Beispiele für ihre Identifizierung.^[4,7] Die Umwandlung des koordinierten Disauerstoffs in einen OOR-Liganden (R = Alkyl, H) ist ein Schlüsselschritt in diesen Transformationen, aber selbst Modellreaktionen für die Bildung von Hydroperoxo- oder Alkylperoxospezies aus Disauerstoff sind selten.^[2a,4,7–9] Stahl et al. haben durch Protonierung eines Palladiumcarben- η^2 -Peroxo-Komplexes mit Essigsäure eine η^1 -Hydroperoxo-Verbindung erzeugt, die unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid weiter protoniert werden konnte.^[7] Der η^1 -Hydroperoxo-Komplex und sein ¹⁸O-markiertes Isotopologes wurden unter anderem durch Vergleich ihrer massenspektrometrischen Daten mit berechneten Spektren charakterisiert. Otsuka et al. berichteten über die Reaktion von $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PR}_3)_2]$ (R = Ph, Cy) mit BrCPh_3 zu den Tritylperoxokomplexen $[\text{PtBr}(\text{OOCPh}_3)(\text{PR}_3)_2]$.^[4] Durch

[*] M. Ahijado, Dr. T. Braun, D. Noveski, B. Neumann,
Dr. H.-G. Stammer
Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6026
E-mail: thomas.braun@uni-bielefeld.de

Dr. N. Kocher, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt. Wir danken Professor P. Jutzi für seine Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

die sterisch anspruchsvolle Tritylgruppe sind die Verbindungen vermutlich kinetisch stabilisiert, sie können aber in $\text{Ph}_3\text{COOCPh}_3$ umgewandelt werden. Moro-oka et al. gelang die Protonierung eines Rhodium- η^2 -Peroxo-Komplexes mit Pyrazol.^[9] Sie zeigten, dass die erhaltene Hydroperoxospezies durch eine Wasserstoffbrücke eines Pyrazolliganden zum β -Sauerstoffatom des Hydroperoxoliganden stabilisiert ist, ihre Reaktivität beschrieben sie aber nicht.

Hier berichten wir über die sequenzielle Umwandlung von molekularem Sauerstoff sowohl in Wasserstoffperoxid als auch in Silyl- und Methylperoxide über η^1 -Hydroperoxo-, η^1 -Silylperoxo- bzw. η^1 -Methylperoxo-Komplexe als Zwischenstufen. Dabei gelang nicht nur zum ersten Mal die Isolierung von intermediären Komplexen mit einem OOSiMe_3 - oder OOMe -Liganden, sondern auch erstmals eine Charakterisierung der η^1 -Silylperoxo- und η^1 -Methylperoxo-Verbindungen durch IR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse. Der stabilisierende Effekt eines Tetrafluorpyridylliganden am Rhodium^[10] ermöglichte vermutlich die Isolierung der Intermediate.

An Luft oder Sauerstoff bildet sich in einer Hexanlösung des Tetrafluorpyridylkomplexes **1**^[10] innerhalb weniger Stunden die Disauerstoffverbindung **2a** (Schema 1). Auf gleiche Weise ergibt die Reaktion von **1** mit $^{18}\text{O}_2$ den Peroxokomplex *trans*- $[\text{Rh}(^{18}\text{O}_2)(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$ (**2b**). Selke et al. berichteten über die Synthese des bei Raumtemperatur instabilen Komplexes *trans*- $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit Singulett-Sauerstoff.^[11] Im Unterschied zu dieser Reaktion ist die Bildung von **2a** und **2b** spinverboten und benötigt einen Triplett-Singulett-Übergang entlang der Reaktionskoordinate.^[12] Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2a** zeigt vier Signale für den Tetrafluorpyridylliganden; dies weist auf eine gehinderte Rotation hin (Tabelle 1).^[10] Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von 87 Hz im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt auf einen Rhodium(III)-Komplex schließen. Im IR-Spektrum der Verbindung **2a** wird eine Absorptionsbande bei 852 cm^{-1} detektiert. Da diese Bande für das ^{18}O -markierte Isotopologe

Tabelle 1: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten.^[a]

2a: ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -98.1$ (m, 1 F), -98.6 (m, 1 F), -107.6 (m, 1 F), -117.3 ppm (m, 1 F); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.6$ ppm (d, $J_{\text{P,Rh}} = 87$ Hz).

3: ^{1}H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 7.35$ ppm (br. s, OOH); ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -96.1$ (m, 1 F), -97.8 (m, 1 F), -115.3 (m, 1 F), -120.4 ppm (m, 1 F); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 17.8$ ppm (d, $J_{\text{P,Rh}} = 87$ Hz).

4: ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -95.3$ (m, 1 F), -97.6 (m, 1 F), -110.3 (m, 1 F), -112.3 ppm (m, 1 F); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 15.3$ ppm (dd, $J_{\text{P,Rh}} = 80$, $J_{\text{P,F}} = 4$ Hz).

5a: ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -97.8$ (m, 1 F), -99.3 (m, 1 F), -114.2 (m, 1 F), -118.1 ppm (m, 1 F); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 18.7$ ppm (d, $J_{\text{P,Rh}} = 87$ Hz); ^{29}Si -NMR (119.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 26.5$ ppm (s).

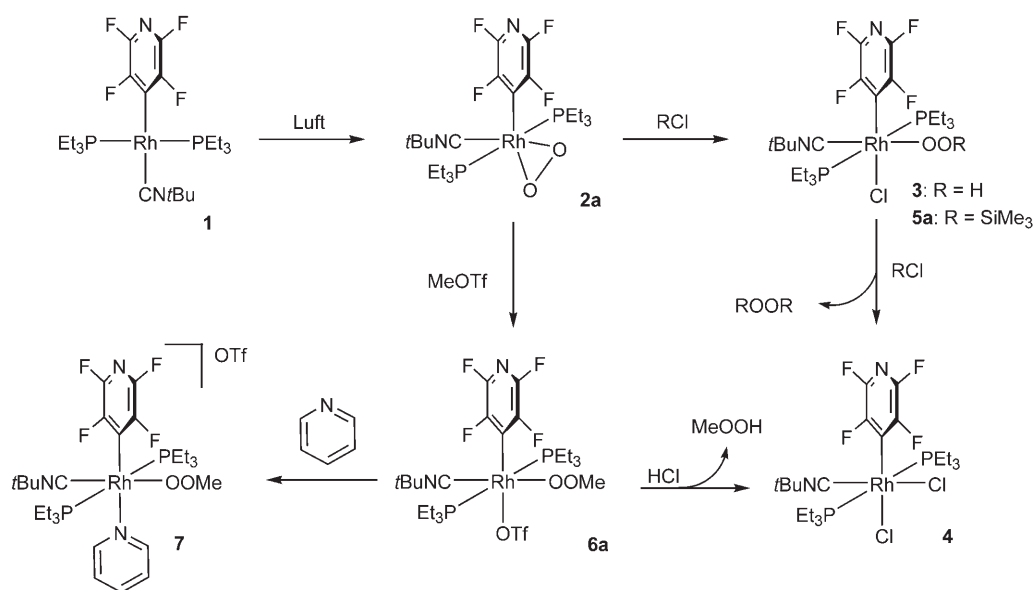
6a: ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 3.64$ ppm (s, 3 H, OCH_3); ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -77.5$ (s, 3 F, CF_3), -95.9 (m, 1 F, CF), -97.9 (m, 1 F, CF), -115.2 (m, 1 F, CF), -120.0 ppm (m, 1 F, CF); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 20.4$ ppm (dd, $J_{\text{P,Rh}} = 86$, $J_{\text{P,F}} = 4$ Hz).

7: ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 3.69$ ppm (s, 3 H, OCH_3); ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -75.7$ (s, 3 F, CF_3), -94.7 (m, 1 F, CF), -96.0 (m, 1 F, CF), -110.1 (m, 1 F, CF), -116.0 ppm (m, 1 F, CF); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 12.8$ ppm (d, $J_{\text{P,Rh}} = 85$ Hz).

[a] Aufgenommen bei 300 K. Messfrequenzen: ^1H -NMR 500 MHz, ^{19}F -NMR 470.4 MHz, ^{31}P -NMR 202.4 MHz. [b] Aufgenommen bei 213 K.

2b zu 805 cm^{-1} verschoben ist, kann sie eindeutig der O-O-Streckschwingung des η^2 -Peroxo-Liganden zugeordnet werden.^[9,13] Die Wellenzahldifferenz von $\Delta\tilde{\nu} = 47\text{ cm}^{-1}$ entspricht den Vorhersagen eines einfachen Modells für einen zweiatomigen harmonischen Oszillator.^[14]

Abbildung 1 zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **2a** im Festkörper.^[15] Wird der Disauerstoff als zweizähliger Ligand betrachtet, so ergibt sich ein verzerrt-oktaedrischer Komplex. Eine alternative Sichtweise weist dem Disauerstoff nur eine Koordinations-



Schema 1. Synthese und Reaktivität von Rhodium-Peroxo-Verbindungen. **2b**, **5b** und **6b** sind die ^{18}O -Isotopologen von **2a**, **5a** bzw. **6a**.

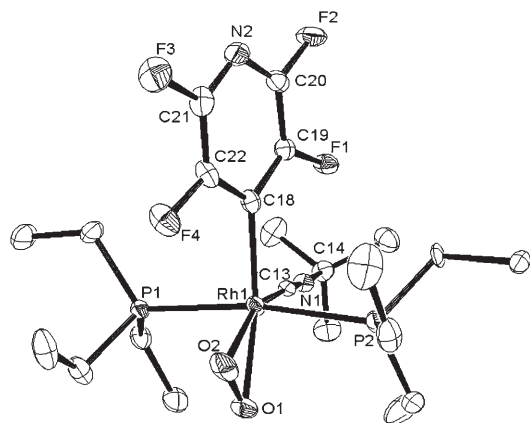


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-O1 2.0332(16), Rh1-O2 2.0147(16), O1-O2 1.452(3); O1-Rh1-O2 42.05(7), C13-Rh1-O2 144.08(8), C18-Rh1-O2 110.63(8).

stelle zu, woraus eine trigonal-bipyramidale Struktur mit den Phosphanliganden in den axialen Positionen abzuleiten ist. Der O-O-Abstand von 1.452(3) Å ist genauso groß wie in *cis*-[Rh(CF₃)(O₂)(CNXy)₂(PPh₃)] (1.438(3) Å, Xy = 2,6-Me₂C₆H₃) und liegt in dem für andere Rhodium-η²-Peroxo-Komplexe gefundenen Bereich.^[16]

Versetzt man **2a** mit einer Lösung von HCl in Et₂O, so erhält man die Dichloroverbindung **4** und H₂O₂ (Schema 1). Tieftemperatur-NMR-Experimente bei 213 K belegen, dass zunächst **3** gebildet wird. Ein breites Signal im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 7.35 ppm kann dem Hydroperoxoliganden zugeordnet werden. Diese Resonanz verschwindet, wenn **2a** mit DCl anstelle von HCl umgesetzt wird. Komplex **3** reagiert bei 273 K mit weiterem HCl zu H₂O₂ und **4**. Ist kein weiteres HCl vorhanden, so beobachtet man die langsame Reaktion zu **2a** und **4**. Die Bildung von **3** aus **2a** und HCl ist folglich reversibel, und bei der Rückreaktion freigesetztes HCl kann mit noch vorhandenem **3** zu **4** und H₂O₂ reagieren.

Verbindung **3** ist auch im Festkörper oberhalb von 273 K nicht stabil, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten jedoch aus einer THF/Hexan-Lösung bei 193 K erhalten werden.^[15] Die Molekülstruktur von **3** im Festkörper zeigt, dass sich der η¹-gebundene Hydroperoxoligand in *trans*-Stellung zum Isocyanidliganden befindet (Abbildung 2). Inter-molekulare Wasserstoffbrücken der Hydroperoxoliganden sind ein guter Hinweis auf das Vorliegen einer OOH-Gruppe. Diese Wechselwirkungen führen zur Aggregation zu Dimeren mit intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen von 2.680 Å (Abbildung S1, Hintergrundinformationen). Der intra-molekulare Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 1.488(3) Å ist größer als in Komplex **2a**, aber vergleichbar mit dem O-O-Abstand in H₂O₂ (1.461(3) Å).^[17] Bislang wurden nur sehr wenige Übergangsmetallkomplexe mit einem η¹-gebundenen OOH-Liganden strukturell charakterisiert, z. B. die Rhodiumverbindungen [(η⁵-C₅Me₅)Ir(μ-pz)₃Rh(OOH)(dppe)]BF₄ und [Tp^{iPr}Rh(OOH)(pz)(pzH)] (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan, pzH = Pyrazol, Tp^{iPr} = Hydrotris(3,5-diisopropylpyrazolyl)borato).^[9,18]

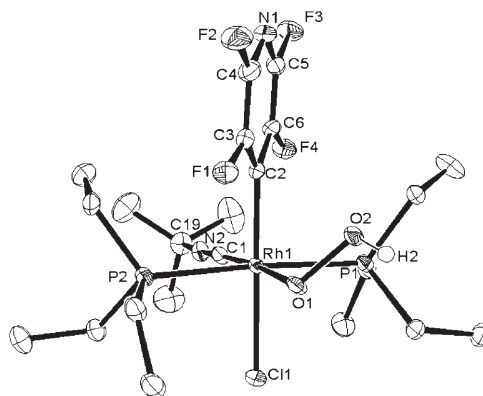


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-O1 2.025(2), O1-O2 1.488(3); Rh1-O1-O2 110.31(17).

Die Reaktionen von **2a** oder **2b** mit Me₃SiCl bei 213 K führen zu den Silylperoxokomplexen **5a** und **5b** (Schema 1). Nach Temperaturerhöhung auf 273 K bilden sich langsam **4** und Bis(trimethylsilyl)peroxid, das durch Vergleich der NMR-Daten mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. Die Charakterisierung von **5a** erfolgte IR-spektroskopisch sowie anhand seiner NMR-Daten (Tabelle 1). Eine Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 901 cm⁻¹ weist auf das Vorliegen einer OOSiMe₃-Einheit hin (Abbildung 3).^[19]

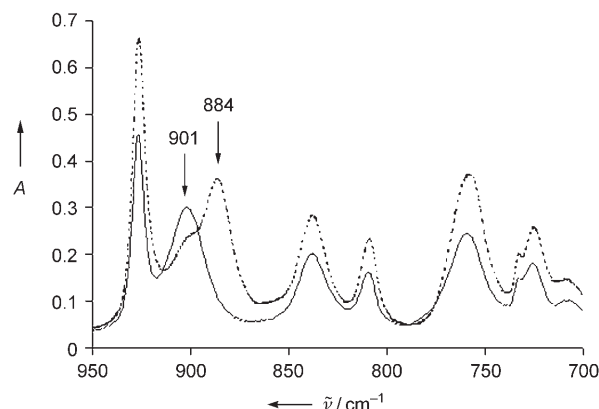


Abbildung 3. Ausschnitt aus den IR-Spektren (ATR) von **5a** (—) und **5b** (----).

Dieses Signal verschiebt sich für das Isotopologe **5b** zu 884 cm⁻¹. Für die Konfiguration am Rhodium in **5a** und **5b** nehmen wir eine *trans*-Anordnung des Isocyanid- und Silylperoxoliganden an, wie sie in **3** gefunden wurde. Unseres Wissens sind die Komplexe **5a** und **5b** die ersten eindeutig charakterisierten Übergangsmetall-Silylperoxo-Verbindungen.^[20]

Die Zugabe von MeOTf zu einer Lösung von **2a** oder **2b** in Toluol führt zu den Methylperoxoverbindungen **6a** und **6b**. Eine schwache Absorptionsbande bei 1004 cm⁻¹ im IR-Spektrum von **6b** kann der ¹⁸O¹⁸OMe-Einheit zugeordnet werden. Diese hohe Frequenz ist möglicherweise auf eine

Kopplung der O-O-Streckschwingung mit einer Deformationschwingung zurückzuführen. Die entsprechende Absorptionsbande in **6a** ist anscheinend von einer sehr starken, breiten Bande des Triflatoliganden bei 1025 cm^{-1} überlagert. Die postulierte Struktur für **6a** wird zusätzlich durch Reaktivitätsuntersuchungen gestützt: So bildet **6a** mit Pyridin den kationischen Methylperoxokomplex **7** (Schema 1). Eine Röntgenstrukturanalyse^[15] macht deutlich, dass der Methylperoxoligand im Kation von **7** in *trans*-Stellung zum Isocyanid angeordnet ist, wie es für die Hydroperoxogruppe in **3** der Fall ist (Abbildung 4). Daher nehmen wir eine vergleichbare

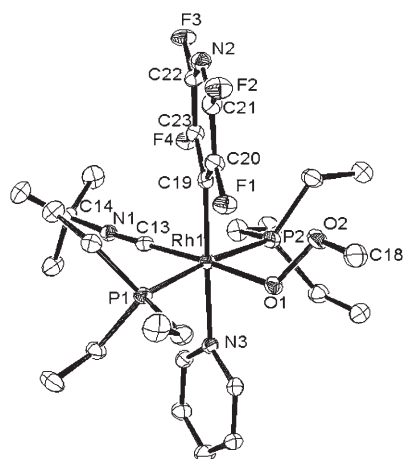


Abbildung 4. Struktur des Kations in **7** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-O1 2.0196(14), O1-O2 1.479(2), O2-C18 1.412(3); Rh1-O1-O2 111.55(10), O1-O2-C18 104.32(16).

Konfiguration am Rhodium für **6a** an. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand ist mit $1.479(2)\text{ Å}$ genauso groß wie in **3**. Vor kurzem berichteten Moro-oka et al. über die Struktur eines Palladium-Komplexes mit $\{\text{PdOO}t\text{Bu}\}$ -Einheit im Festkörper.^[18c] Die Strukturdaten zweier Platinverbindungen mit einem $\text{OO}i\text{Pr}$ - bzw. einem $\text{OO}t\text{Bu}$ -Liganden wurden schon früher veröffentlicht.^[21] Zwar haben UV- oder NMR-Daten bereits Hinweise auf die Existenz von Übergangsmetall-Methylperoxo-Komplexen gegeben, doch konnte die OOMe-Einheit unseres Wissens in keiner dieser Verbindungen durch IR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.^[22] Ausgehend von Komplex **6a** sind auch organische Peroxide zugänglich. So führt das Versetzen einer Lösung der Triflatoverbindung **6a** mit einem Überschuss an HCl zur Bildung von Komplex **4** und dem Peroxid MeOOH , das durch Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. Im NMR-Experiment läuft die Umwandlung quantitativ ab. Wir vermuten, dass die Reaktion über den Triflatokomplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{OTf})(4\text{-C}_3\text{F}_4\text{N})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PET}_3)_2]$ als Zwischenstufe verläuft, der leicht in die Dichloroverbindung **4** überführt wird.

Ein η^1 -Hydroperoxo-Komplex, und erstmals auch eine η^1 -Silylperoxo- und eine η^1 -Methylperoxo-Verbindung, konnten IR-spektroskopisch oder röntgenstrukturanalytisch charak-

terisiert werden. Die Komplexe wurden als Intermediate in der rhodiumvermittelten Bildung von Peroxiden aus molekularem Sauerstoff isoliert; sie entstehen in NMR-Experimenten quantitativ. Die selektive Synthese von **3**, **5a** und **6a** bietet einen Weg zur kontrollierten Herstellung von Alkylhydroperoxiden und möglicherweise auch Dialkylperoxiden oder Alkylsilylperoxiden. Der stabilisierende Effekt des Tetrafluorpyridylliganden mit seinen π -Acceptoreigenschaften könnte der Hauptgrund für die Stabilität der Rhodium- η^1 -Peroxo-Komplexe sein.^[10] Diese Stabilisierung ermöglicht es, die Reaktivität der Peroxospezies zu steuern, und ist gleichzeitig für die Selektivität der Reaktionen entscheidend. Bemerkenswerterweise verlaufen die Reaktionen trotz der Anwesenheit von Phosphanen und einem anionischen Kohlenstoffliganden unter sehr milden Bedingungen und äußerst effizient, denn weder die Phosphane noch der metallgebundene Tetrafluorpyridylligand werden oxyniert.

Eingegangen am 11. Mai 2005,
veränderte Fassung am 5. Juli 2005
Online veröffentlicht am 6. Oktober 2005

Stichwörter: Fluorierte Liganden · Oxygenierungen · Peroxide · Peroxokomplexe · Rhodium

- [1] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York **1981**; b) B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980; c) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Colther, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841–2887; d) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112–6136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932–5954; e) J.-M. Brégaault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289–3302; f) A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759–805; g) M. R. Bukowski, H. L. Halfen, T. A. van den Berg, J. A. Halfen, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 590–593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 584–587.
- [2] Beispiele: a) M. Krom, T. P. J. Peters, R. G. E. Coumans, T. J. J. Sciarone, T. V. J. Hoogboom, S. I. ter Beek, P. J. P. Schlebos, J. M. M. Smits, R. de Gelder, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1072–1087; b) H. Mimoun in *The Chemistry of Peroxides* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester **1985**, S. 463–482; c) C. W. Dudley, G. Read, P. J. C. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1926–1931; d) T. Nishimura, N. Kakiuchi, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 1915–1918; e) F. Igersheim, H. Mimoun, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 711–713; f) G. Read, *J. Mol. Cat.* **1988**, *44*, 15–33.
- [3] a) I. M. Klotz, D. M. Kurtz, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 16–22; b) A. K. Shiemke, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4951–4956; c) R. E. Stenkamp, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 715–726.
- [4] Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5832–5839.
- [5] H. F. Haarman, F. R. Bregman, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 979–985.
- [6] a) S. Bhaduri, L. Casella, R. Ugo, P. R. Raithby, C. Zuccaro, M. B. Hurthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1624–1629; b) S. Muto, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2587–2589; c) S. Muto, K. Tasaka, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2493–2494; d) S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, M. Miki, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3761–3767; e) S. S. Stahl, J. L. Thorman, R. C. Nelson, M. A. Kozee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7188–7189; f) S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3480–3501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400–3420; g) B. A. Steinhoff, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*,

- 11268–11278; h) D. R. Jensen, M. J. Schultz, J. A. Mueller, M. S. Sigman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3940–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3810–3813.
- [7] M. M. Konnick, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10212–10213.
- [8] a) A. Morvillo, M. Bressan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 337–343; b) H. Suzuki, S. Matsuura, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 247–258.
- [9] a) Y. Takahashi, M. Hashimoto, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3259–3262; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3074–3077.
- [10] D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammer, H.-G. Stammer, *Dalton Trans.* **2004**, 4106–4119.
- [11] D. G. Ho, R. Ismail, N. Franco, R. Gao, E. P. Leverich, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. Selke, *Chem. Commun.* **2002**, 570–571.
- [12] C. R. Landis, C. M. Morales, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16302–16303.
- [13] A. Nakamura, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2058–2064.
- [14] S. Pinchas, I. Laulicht, *Infrared Spectra of Labeled Compounds*, Academic Press, New York, **1971**, S. 238.
- [15] Kristallstrukturanalyse von **2a**: $C_{22}H_{39}F_4N_2O_2P_2Rh$, $M = 604.40$, Kristallabmessungen $0.24 \times 0.20 \times 0.09 \text{ mm}^3$; monoklin; $C2/c$; $a = 19.080(1)$, $b = 10.283(1)$, $c = 28.402(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.86(1)^\circ$, $Z = 8$, $V = 5490.2(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.462 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100(2) \text{ K}$, 51638 Reflexe gemessen, davon 6294 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0448$); Nonius-KappaCCD-Diffraktometer; Multi-Scan-Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.8337/0.9326), $\mu = 0.787 \text{ mm}^{-1}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELX-97).^[23] R_1 , wR_2 (Werte für alle Daten): 0.0564, 0.0680; R_1 , wR_2 (Werte für 4675 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$): 0.0305, 0.0590; Reste elektronendichte 0.953/–0.536 e \AA^{-3} ; Fehlordnung eines Triethylphosphanliganden auf zwei Positionen (89:11). – **3·3THF**: $C_{34}H_{64}ClF_4N_2O_5P_2Rh$, $M = 857.17$, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$; monoklin; $P2_1/c$; $a = 11.7262(8)$, $b = 15.3427(11)$, $c = 22.9453(17) \text{ \AA}$, $\beta = 101.6470(10)^\circ$, $Z = 4$, $V = 4043.1(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.408 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max.}} = 52.08^\circ$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100(2) \text{ K}$, 30127 Reflexe gemessen, davon 8265 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0420$); Bruker-Smart-Apex-Diffraktometer ausgestattet mit Tieftemperaturvorrichtung;^[24] empirische Absorptionskorrektur mit SADABS 2.05^[25] (min./max. Transmission 0.7466/0.9800), $\mu = 0.626 \text{ mm}^{-1}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert.^[23] Die Wasserstoffatome wurden berechnet und mit dem Reitermodell verfeinert. R_1 , wR_2 (Werte für alle Daten): 0.0642, 0.1191; R_1 , wR_2 (Werte für 7278 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$): 0.0554, 0.1155; Reste elektronendichte 1.694/–1.182 e \AA^{-3} . – **7**: $C_{20}H_{47}F_7N_3O_5P_2RhS$, $M = 847.61$, Kristallabmessungen $0.23 \times 0.17 \times 0.06 \text{ mm}^3$; monoklin; $P2_1/n$; $a = 11.28100(10)$, $b = 19.9970(2)$, $c = 16.1900(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94.3620(8)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3641.66(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.546 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100(2) \text{ K}$, 66078 Reflexe gemessen, davon 8333 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.059$); Nonius-KappaCCD-Diffraktometer; Multi-Scan-Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.8573/0.9597), $\mu = 0.691 \text{ mm}^{-1}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELX-97).^[23] R_1 , wR_2 (Werte für alle Daten): 0.0435, 0.0747; R_1 , wR_2 (Werte für 6844 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$): 0.0310, 0.0696; Reste elektronendichte 0.980/–0.582 e \AA^{-3} . CCDC-265303, -271512 und -265304 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] a) J. Vicente, J. Gil-Rubio, J. Guerrero-Leal, D. Bautista, *Organometallics* **2004**, *23*, 4871–4881; b) K. Osakada, K. Hataya, T. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2360–2365; c) M. J. Bennett, P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1581–1589; d) V. Circu, M. A. Fernandes, L. Carlton, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1775–1778.
- [17] J.-M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1298–1303.
- [18] a) V. V. Rostovtsev, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3608–3619; b) I. A. Guzei, A. Bakac, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2390–2393; c) D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11900–11901; d) 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**, 575–576; e) T. Miyaji, M. Kujime, S. Hikichi, Y. Moro-oka, M. Akita, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5286–5295.
- [19] Y. L. Fan, R. G. Shaw, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2410–2412.
- [20] Die Existenz der Platin-Silylperoxo-Komplexe $\text{cis-[PtCl(OOSiR}_3\text{)(PPh}_3\text{)}_2]$ ($R = \text{Me, Ph}$) bei niedrigen Temperaturen wurde auf der Grundlage von ^{31}P -NMR-Daten postuliert: H. Kurosawa, T. Achiha, H. Kajimaru, I. Ikeda, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 271–277.
- [21] a) G. Strukul, R. A. Michelin, J. D. Orbell, L. Randaccio, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3706–3713; b) G. Ferguson, P. K. Monaghan, M. Parvez, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1669–1674.
- [22] a) R. D. Arasasingham, A. L. Balch, L. Latos-Grazynski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5846–5847; b) T. Szymanska-Buzar, J. Paál-Lukács, P. Sándor, I. P. Hajdu, D. Gál, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 249–255; c) C. Giannotti, C. Fontaine, B. Septe, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 107–124; d) A. Sauer, H. Cohen, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4578–4581; e) eine Magnesiumverbindung mit einem Methylperoxoliganden wurde beschrieben: R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3662–3663.
- [23] a) SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**; b) G. M. Sheldrick, SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**; c) G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Sigli, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, *52*, C-79.
- [24] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171.
- [25] G. M. Sheldrick, SADABS 2.05, Program for Area Detector Absorption Correction, Universität Göttingen, **2002**.