

## Homogene Katalyse

# Kohlenstoffzentrierte Reaktivität von Carbodiphosphoran Liganden ermöglicht nicht-unschuldige Redoxaktivität, Ligand-Ligand-Kooperation und Duale-Bindungsaktivierungen

Philipp Schatz<sup>+</sup>, Weiqin Xu<sup>+</sup>, Sebastian Rynek<sup>+</sup>, Leon Maser, Niels Heise, Olaf Fuhr, Dieter Fenske, Haleh Hashemi Haeri, Dariush Hinderberger, Matthias Vogt,<sup>\*</sup> und Robert Langer<sup>\*</sup>

**Abstract:** Koordinierte Liganden sind in der Regel nicht mehr nukleophil und nicht in die Redox-Prozesse von Metallkomplexen involviert. In diesem Manuskript berichten wir über das Vorliegen beider Eigenschaften in koordinierten Carbodiphosphoranen (CDP), was zu bisher unbekanntem, kohlenstoffzentrierten Reaktivitätsmustern führt: Ein CDP-basierender Rhodium-Pinzetten-Komplex ermöglicht dabei die Spaltung von zwei C–Cl-Bindungen in geminalen Dichloriden durch zwei aufeinanderfolgende, S<sub>N</sub>2-artige oxidative Additionsschritte, was zur Bildung eines stabilisierten Carben-Fragments führt. In Anwesenheit eines geeigneten Reduktionsmittels kann das Carben-Fragment in einer katalytischen Reaktion in Olefine oder Hydrodehalogenierungsprodukte überführt werden. Die entwickelte Methode kann auch zur Umwandlung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) wie CH<sub>2</sub>ClF in Fluormethan und Methan verwendet werden. Der stark nucleophile Charakter der koordinierten CDPs spiegelt sich auch in dem geringen Oxidationspotenzial wider, was die Bildung von Radikalen begünstigt und zu einem einzigartigen kationischen Kohlenstoff-zentrierten radikalischen CDP-Liganden führt. Dieses kohlenstoffzentrierte Radikal ist in der Lage Wasserstoff durch das kooperative Zusammenspiel mit einem weiteren Liganden zu aktivieren.

## Einleitung

Fortschritte bei der Entwicklung funktionaler Liganden, die in der Lage sind, bei Elementarschritten in katalytischen Reaktionen oder in Bindungsaktivierungsreaktionen mitzuwirken,

[\*] P. Schatz,<sup>+</sup> S. Rynek,<sup>+</sup> L. Maser, Dr. N. Heise, Dr. H. H. Haeri, Prof. Dr. D. Hinderberger, Dr. M. Vogt, Prof. Dr. R. Langer  
Institute of Chemistry, Faculty of Natural Science II  
Martin Luther University Halle-Wittenberg  
Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle(Saale), Germany  
E-mail: matthias.vogt@chemie.uni-halle.de  
robert.langer@chemie.uni-halle.de

Dr. W. Xu<sup>+</sup>  
Chemistry Department  
Guangdong University of Education  
Guangzhou 510303, PR China

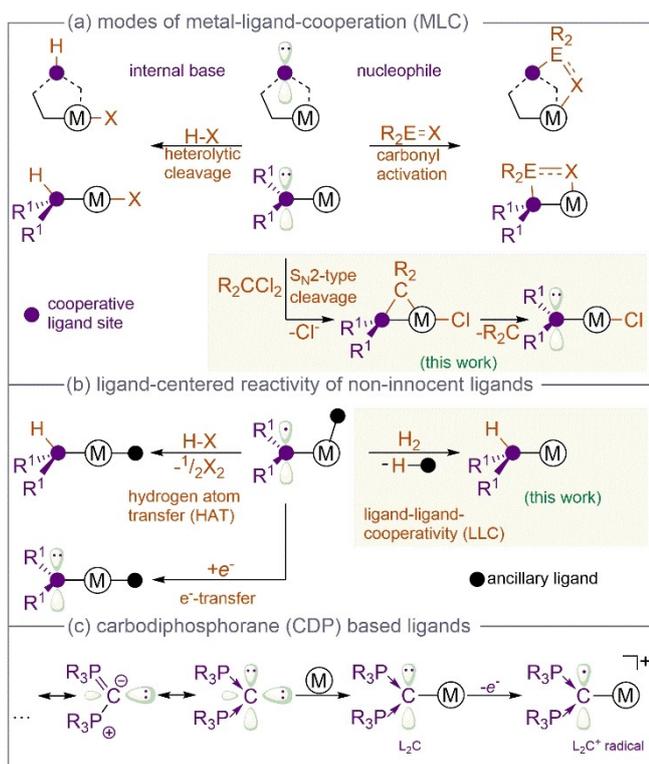
Dr. O. Fuhr, Prof. Dr. D. Fenske  
Institut für Nanotechnologie (INT) and Karlsruhe Nano Micro  
Facility (KNMFi)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe, Germany

Dr. O. Fuhr, Prof. Dr. D. Fenske  
Lehn Institute of Functional Materials (LIFM), School of Chemistry  
Sun Yat-Sen University  
Guangzhou 510000, PR China

[<sup>+</sup>] P. S., S. R. and W. X. haben zu gleichen Teilen beigetragen.

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

haben zu einer bedeutenden Entwicklung neuartiger und nachhaltiger Reaktionen geführt, welche dabei aktuelle Herausforderungen in der Chemie mit Relevanz zu globalen gesellschaftlichen Fragen adressieren.<sup>[1]</sup> Dieses kooperative Verhalten von Metall und Ligand wird am häufigsten bei Liganden beobachtet, die als interne Base (Abb. 1a) die heterolytische Spaltung einer Element-Wasserstoff-Bindung unterstützen, ohne dass eine Änderung des formalen Oxidationszustands des Metalls erforderlich ist, und die in ihrer protonierten Form als Donor für Wasserstoff-Brückenbindungen agieren.<sup>[1,2]</sup> In selteneren Fällen können diese kooperativen Liganden als Nucleophile reagieren und ungesättigte Moleküle und funktionelle Gruppen, wie SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Aldehyde, Nitrile oder Isonitrile, aktivieren. Diese aktivierten, Liganden-gebundenen Substrate können in einigen wenigen Fällen weiter in einer katalytischen Reaktion umgewandelt werden.<sup>[3]</sup> Beispiele für kooperative Gruppen, die sowohl direkt an ein Metallzentrum koordiniert - oder in näherer Umgebung jedoch unkoordiniert vorliegen, sind für zahlreiche Übergangsmetallkomplexe sowie für Metalloenzyme wie Hydrogenasen dokumentiert.<sup>[3–8]</sup> Obwohl die Basizität, die Nucleophilie und das Redoxpotential koordinierter Liganden miteinander verknüpfte Eigenschaften sind, werden häufig scheinbar bevorzugte Reaktivitätsmuster für einen bestimmten Typ von Liganden beobachtet. In diesem Zusammenhang kann die Fähigkeit von Liganden oder Donorgruppen verschiedene Redoxzustände in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen einzunehmen, neuartige Reaktionswege ermöglichen (Abb. 1b) und ist ein etabliertes Konzept in Enzymen wie der Galaktoseoxidase.<sup>[9–12]</sup> Neben typischen redoxaktiven Ligandenmotiven, wie



**Abbildung 1.** (a) Bekannte und neue Formen von Metall-Ligand-Kooperativität. (b) Typische Reaktivität von nicht unschuldigen Liganden im Vergleich zu den in diesem Manuskript beschriebenen Ligand-Ligand-Kooperativität. (c) Ausgewählte Resonanzstrukturen von CDPs, ihre Metallkoordination und anschließende Oxidation.

NO, O<sub>2</sub>, 1,2-Dithiole, 1,2-Dioxole, 1,2-Diketone, 1,2-Diimine oder Iminopyridine,<sup>[6–8,13–17]</sup> wurden auch Liganden, die in der metallorganischen Chemie und homogenen Katalyse häufig als Zuschauerliganden eingesetzt werden, hinsichtlich ihrer Redoxaktivität als „nicht unschuldig“ diskutiert.<sup>[18]</sup> In vielen Fällen ist die Reaktivität dieser ligandenzentrierten Radikale auf Wasserstoffatomtransfer-, Redox- oder interne Elektronentransfer-Schritte zu einem Reaktanten in der Metallkoordinationssphäre, beschränkt. Die meisten Beispiele für Metall-Ligand-kooperative und nicht unschuldige Liganden basieren dabei auf Heteroatomen. Obwohl kohlenstoffbasierte Liganden wie Carbene vielseitige Ligandenmotive in der homogenen Katalyse, Koordinations- und metallorganischen Chemie sind, welche auch zur Stabilisierung ungewöhnlicher und schwer fassbarer Verbindungen in der Hauptgruppenelementchemie verwendet werden können,<sup>[19–24]</sup> unterscheidet sich ihre elektronische Struktur und sie reagieren in der Regel nicht als interne Base oder koordiniertes Nukleophil. Ihr nicht unschuldiges Verhalten und Redoxaktivität wurde jedoch wiederholt diskutiert.<sup>[25–29]</sup>

Kohlenstoffbasierte Liganden analog zu den in Abb. 1a dargestellten kooperativen und nicht-unschuldigen Liganden sind Carbone, welche durch zwei freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom und zwei stabilisierende Donor-Substituenten, wie Phosphanen in Carbodiphosphoranen (CDPs) oder zwei Carben-Substituenten im Fall von Carbodi-

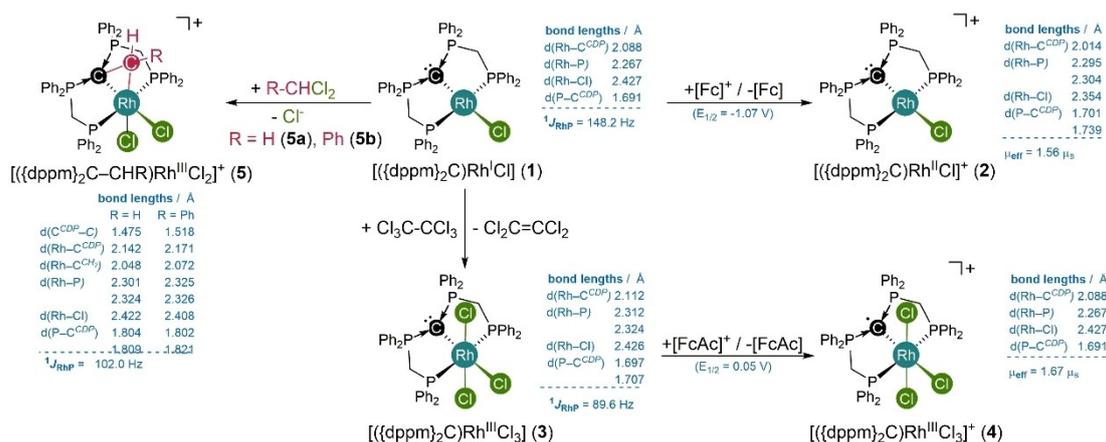
carbenen (CDCs) gekennzeichnet sind.<sup>[30–37]</sup> Sie werden deshalb auch häufig als Kohlenstoff(0)-Verbindungen<sup>[38–41]</sup> beschrieben, welche als neutrale, stark Elektronen-donierende Liganden mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Eigenschaft wirken können (Abb. 1c).<sup>[32,42–51]</sup> Diese Bindungseigenschaften führen beispielsweise zu hochreaktiven und katalytisch aktiven CDP-Hauptgruppenelement-Verbindungen.<sup>[52,53]</sup>

In Analogie zu den bahnbrechenden Arbeiten von Grützmacher und Mitarbeitern über Aminyl-Radikal-Liganden<sup>[54]</sup> sowie der kürzlich nachgewiesenen Redox-Aktivität von CDCs in der Koordinationssphäre hoch-oxidierten Metallzentren<sup>[55,56]</sup> berichten wir hier über eine ungewöhnliche und bevorzugt Liganden-basierte Reaktivität des kohlenstoffzentrierten Radikals in einer CDP-Gruppe, die durch Kooperation des CDP-Radikals mit einem Hilfsliganden sogar die Spaltung unpolare Reaktanten wie H<sub>2</sub> ermöglicht. Darüber hinaus steht die leichte Oxidierbarkeit des CDP-Liganden im Einklang mit dem starken nukleophilen Charakter des koordinierten (nicht oxidierten) CDP-Kohlenstoffatoms. Im Folgenden berichten wir über die Kombination einer metallbasierten Bindungsaktivierung, gefolgt von einem Liganden-basierten, zweiten Bindungsaktivierungsschritt. Eine solche Zweifach-Bindungsaktivierung ist bisher beispiellos und führt unter katalytischen Bedingungen zu unterschiedlichen Olefinierungs- und Hydrodehalogenierungsprodukten.

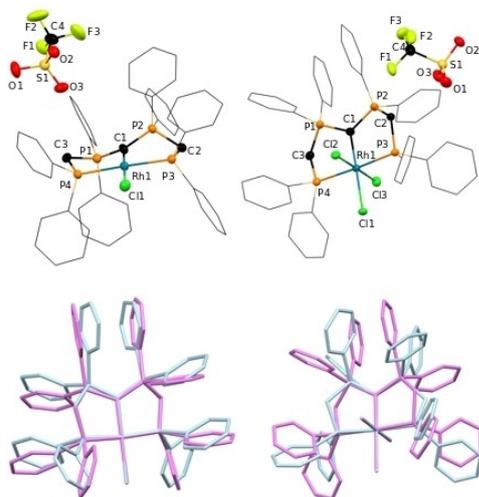
## Ergebnisse und Diskussion

**Synthese und Redoxchemie** Inspiriert von den grundlegenden Arbeiten über Rhodiumkomplexe, die einen dreizähligen Liganden mit einem zentralen Aminyl-Radikal enthalten,<sup>[57–60]</sup> synthetisierten wir den Rhodiumkomplex **1** mit einem CDP-basierten Pinzettenliganden, wobei wir eine für andere Übergangsmetalle bereits etablierte Strategie verfolgten.<sup>[61–64]</sup> Entsprechend einer quasi-reversiblen Ein-Elektronen-Oxidationswelle bei einem relativ niedrigem Potential (–1.07 V vs. Ferrocen/Ferrocenium Fc/Fc<sup>+</sup> Redoxpaar, Abb. S21) im Cyclovoltammogramm wird der Rhodium(I)-Komplex  $[(dppm)_2C]RhCl$  (**1**) bereits durch Ferrocenium-Salze in THF bereitwillig zu dem kationischen Komplex  $[(dppm)_2C]RhCl^+$  (**2**, Schema 1) oxidiert. Eine selektive Zwei-Elektronen-Oxidation von **1** zu dem diamagnetischen Rhodium(III)-Trichlorido-Komplex  $[(dppm)_2C]RhCl_3$  (**3**) und Tetrachlorethylen wird durch die Verwendung von Hexachlorethan erreicht. Bemerkenswerterweise zeigt das Cyclovoltammogramm von **3** ebenfalls eine reversible Oxidationswelle bei einem vergleichsweise niedrigen Potential von +0,05 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> (Abb. S31), und die Verwendung eines geeigneten Oxidationsmittels, wie eines Acetylferroceniumsalses, führt tatsächlich zu einer sauberen Ein-Elektronen-Oxidation und der Bildung von  $[(dppm)_2C]RhCl_3^+$  (**4**).

Die Molekülstrukturen der Komplexe **1–5** wurden mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (scXRD) bestimmt, welche den Erhalt der prinzipiellen Konnektivität der Atome innerhalb des Molekülgerüsts vor und nach der jeweiligen Ein-Elektronen-Oxidation von **1** und **2** zu **3** bzw. **4** bestätigte (Abb. 2). In beiden Fällen führt die Oxidation zu einer Verkürzung der Rh–C- und der Rh–Cl-Bindung sowie zu



**Scheme 1.** Darstellung von Carbodiphosporan-basierten Rhodium-Pinzetten-Komplexen und deren Reaktivität, inkl. strukturellen und spektroskopischen Merkmalen der vollständig charakterisierten Komplexe 1–5.



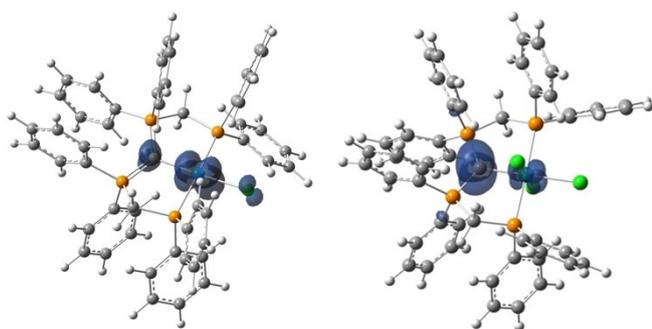
**Abbildung 2.** Oben: Molekülstrukturen von **2** (links) und **4** (rechts) im Festkörper (thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und Phenylringe sind durch Liniengerüste angedeutet). Unten links: Überlagerte Molekülgerüste von **1** (violett) und **2** (blau). Unten rechts: **3** (violett) und **4** (blau). Gegenionen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

einer Verlängerung der beiden P–C<sup>CDP</sup>-Bindungen, was auf eine verringerte Ladungsdelokalisierung des CDP-Rückgrats nach der Oxidation hinweist. Bemerkenswert ist, dass das CDP-Kohlenstoffatom in allen Komplexen in einer streng trigonal-planaren Umgebung verbleibt (**1–4**, siehe überlagerte Strukturen in Abb. 2, unten).

Die terminalen PPh<sub>2</sub>-Gruppen in **1** geben Anlass zu einer Dublett von Triplets Resonanz im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum mit einer <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub>-Kopplungskonstante von 148.4 Hz, was einen typischen Wert für Rhodium(I)-Komplexe darstellt, während Komplex **3** eine kleinere Kopplungskonstante von 89.6 Hz aufweist, was den geringeren s-Orbitalanteil in Rhodium(III)-Komplexen widerspiegelt.<sup>[65]</sup> Die oxidierten Komplexe **2** und **4** zeigen keine Resonanz in den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektren sowie

breite, paramagnetisch verschobene Resonanzen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum. Die Bestimmung der magnetischen Momente mittels Evans' NMR-spektroskopischer Methode in Lösung von THF-*d*<sub>8</sub> (**3**) und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**4**) ergab magnetische Momente von 1,54  $\mu_B$  für **2** und 1,67  $\mu_B$  für **4**, was im Einklang mit einem ungepaarten Elektron ist und nahe an dem Wert der Spin-Only-Näherung liegt.

**EPR-Spektroskopie und quantenchemische Untersuchungen** Weitere Erkenntnisse zur strukturellen Identität der Komplexe **2** und **4** sowie zur Natur der Radikale in diesen Verbindungen wurden durch quantenchemische Untersuchungen mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf  $\omega$ B97X–D/def2-TZVPP Niveau gewonnen. Die bei der Oxidation von **1** und **3** beobachteten strukturellen Veränderungen werden in den optimierten Geometrien gut wiedergegeben. Die höchstbesetzten Molekülorbitale (HOMOs) in **1** und **3** werden am besten als eine antibindende  $\pi$ -Wechselwirkung der p-Orbitale am CDP-Kohlenstoffatom und dem Chloridoliganden in *trans*-Position mit einem d-Orbital des zentralen Rhodiumatoms beschrieben. Das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) nach der Oxidation weist im Wesentlichen eine ähnliche Form wie die jeweiligen HOMOs in **1** und **3** auf, jedoch sind bei **2** und **4** signifikante Unterschiede im Hinblick auf den Beitrag der verschiedenen Atomorbitale festzustellen. Im Fall von Komplex **2** wird eine Spindichte von  $\rho = 0.09$  am CDP-Kohlenstoffatom berechnet, während die Spindichte am zentralen Rhodiumatom mit  $\rho = 0.81$  wesentlich größer ist, was die Beschreibung als Rhodium(II)-Metallradikal-Komplex nahelegt. Im Gegensatz dazu ist am CDP-Kohlenstoffatom in Komplex **4** eine wesentlich größere Spindichte lokalisiert ( $\rho = 0.62$ ), während die Spindichte am zentralen Rhodiumatom ( $\rho = 0.18$ ) und am benachbarten Chloridoliganden ( $\rho = 0.01$ ) deutlich reduziert ist im Vergleich zu **2**. Aus den berechneten Spindichtewerten  $\rho$  und der entsprechenden Darstellung der Spindichteverteilung (Abb. 3 und Tabelle S13) wird ersichtlich, dass das ungepaarte Elektron hauptsächlich am CDP-Kohlenstoffatom lokalisiert ist, mit einer geringfügigen Ladungsdelokalisierung zu den gebundenen Phosphinsubstituenten ( $\Sigma\rho = 0.14$ ). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Beschrei-



**Abbildung 3.** Berechnete Spindichteverteilung in **2** (links) und **4** (rechts),  $S = \frac{1}{2}$ , der Wert der Isofläche beträgt 0.005,  $\omega$ B97X–D/def2-TZVPP).

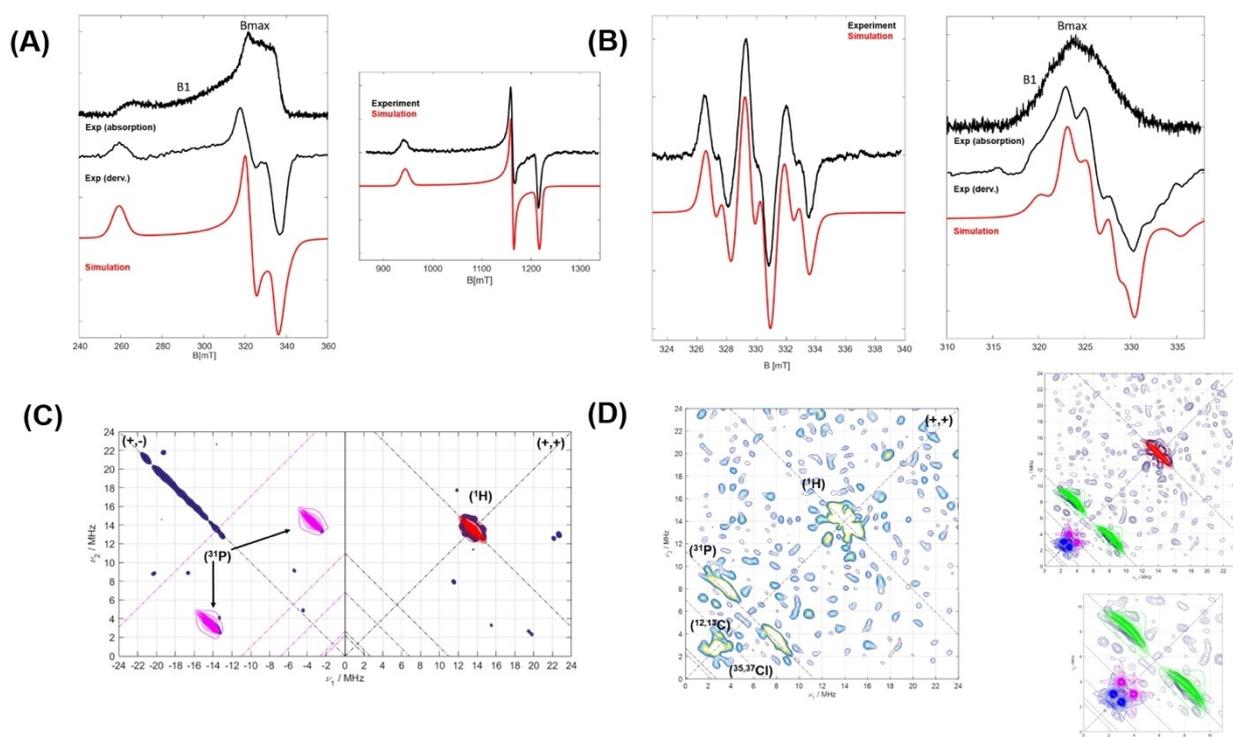
bung von Komplex **4** als Rhodium(III)-Komplex mit einem ligandenzentrierten Radikal auf Kohlenstoffbasis.

Daraufhin wurden EPR-spektroskopische Messungen durchgeführt, um weitere experimentelle Einblicke in die Natur der Radikalkomplexe **2** und **4** zu gewinnen. Das X-Band-Absorptionsspektrum von Komplex **2** zeigt ein Signal in einem breiten Spektralbereich ( $\sim 120$  mT), welches auf eine lokalisierte Spindichte am zentralen Rhodiumatom hinweist (Abb. 4A links). EPR-Messungen bei höherer Frequenz

(34 GHz, Q-Band, Abb. 4A rechts) ergaben ein hochaufgelöstes Spektrum mit ausgeprägter Rhombizität.

Das CW-EPR–X-Band-Spektrum von Komplex **4** bei Raumtemperatur zeigt eine deutliche Aufspaltung (Abb. 4B links) durch Kopplungen zu zwei  $^{31}\text{P}$ -Kernen ( $A(^{31}\text{P}) = 74$  und  $75$  MHz) sowie zu dem zentralen Rhodiumatom ( $A(^{103}\text{Rh}) = 27$  MHz), was mit der berechneten Spin-Delokalisierung (Abb. 3) übereinstimmt. Die X-Band-EPR-Messung des Elektronen-Spin-Echos (ESE) von **4** bei tiefer Temperatur (30 K, Abb. 4B rechts) ergab ein Spektrum mit einem Signal von nur  $\sim 20$  mT Breite, das im Vergleich zu dem von Komplex **2** deutlich schmaler ist. Das schmale Signal in den EPR-Spektren von **4** in Kombination mit der kleinen  $^{103}\text{Rh}$ -Hyperfeinkopplungskonstante (27 MHz) deutet stark auf die Anwesenheit eines organischen, nur teilweise delokalisierten Radikals in **4** hin.

ESEEM-Messungen (Electron Spin Echo Envelope Modulation) von **2** und **4** wurden bei zwei verschiedenen Feldpositionen  $B_{\text{max}}$  und  $B_1$  (Hoch- und Mittelfeld, entsprechend  $g_x$  und  $g_y$ , planare Beiträge, siehe Abb. 4) durchgeführt, um Kopplungen des ungepaarten Elektrons mit verschiedenen Arten von Kernen detektieren, die dann durch 2D-Hyperfein-Sublevel-Korrelationsexperimente (HYSCORE) weiter analysiert wurden.

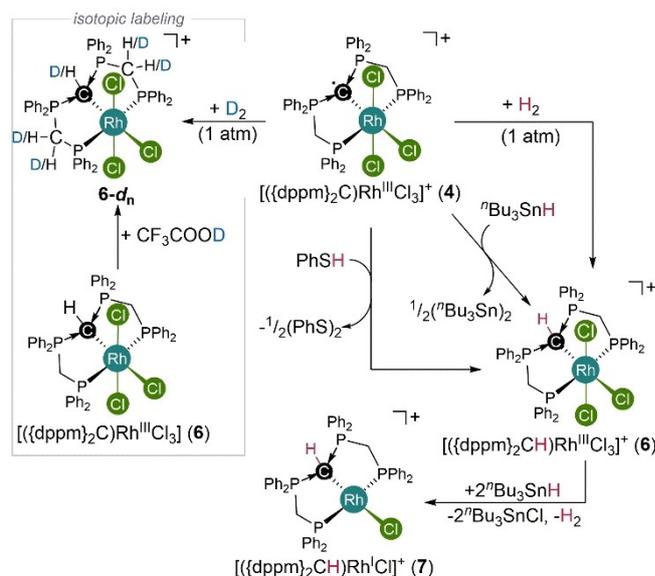


**Abbildung 4.** (A) Tieftemperatur-EPR-Spektren von Komplex **2** bei verschiedenen Frequenzen (links: X-Band (9.4GHz) bei 20 K / rechts: Q-Band (33,9 GHz) bei 50 K). Entsprechende Feldpositionen für ESEEM- und HYSCORE-Experimente sind als  $B_{\text{max}}$  und  $B_1$  dargestellt. (B) X-Band-CW-EPR-Spektrum von Komplex **4** bei Raumtemperatur (links) und Echo-detektiertes Spektrum bei 50 K (rechts). (C) HYSCORE-Spektrum von **2** bei  $B_{\text{max}}$  und 20 K (experimentelle Daten sind in Marineblau dargestellt, Simulationen in Rot für  $^1\text{H}$ - und Magenta für  $^{31}\text{P}$ -Kerne). (D) HYSCORE-Spektrum von **4**, gemessen bei  $B_1$  und 30 K (links) und entsprechende Simulation des Spektrums rechts (oberes Feld) mit einer vergrößerten Darstellung für niederfrequente Kerne (unteres Feld). Die Simulationen für  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{35,37}\text{Cl}$ -Kerne sind in Rot, Grün, Magenta bzw. Blau dargestellt.

Das hochaufgelöste HYSKORE-Spektrum von **2**, gemessen bei  $B_{\max}$ , zeigt sowohl schwach als auch stark gekoppelte Kerne (Abb. 4C): Im Quadranten (+, +), der auf schwache Kopplungen hinweist, werden Matrixprotonen beobachtet, für die Simulationen auf zwei inäquivalente Protonen mit Hyperfeinkopplungen von  $A=[1, -3, 1]$  und  $[-3, 1, 1]$  MHz hindeuten. Die beobachteten stark gekoppelten Signale im (+, -)-Quadranten um die  $^{31}\text{P}$ -Larmor-Frequenz konnten mit einer eher isotropen Hyperfeinkopplung von  $A=[16, 18, 21]$  MHz gut simuliert werden. Der Grat entlang der diagonalen Linie des (+, -)-Quadranten ist das Ergebnis unvollkommenen Phasenwechsels. Das HYSKORE-Spektrum von **2** bei  $B_1$  zeigt nur die Matrixprotonen (Abb. S11).

Das HYSKORE-Spektrum von **4** bei  $B_{\max}$  bestätigt ebenfalls die Anwesenheit von Matrixprotonen sowie von Phosphor- und Chlorkernen im schwach gekoppelten Quadranten (Abb. S13). Darüber hinaus werden schwach gekoppelte Phosphorkerne mit einem deutlich reduzierten  $A(^{31}\text{P})$  von  $[1.8, 1]$  MHz beobachtet. Auch das Vorhandensein eines Chlorkerns mit geringem  $A(^{35,37}\text{Cl})=[0.1, 1.0, -0.10]$  MHz und quadrupolarer Kopplung von  $Q(^{35,37}\text{Cl})=[4, -1, -1]$  MHz wird durch die Simulationen gut wiedergegeben. Bei  $B_1$  (Position in der Ebene) zeigt das gemessene HYSKORE-Spektrum (Abb. 4D) ein Signal, das von einem  $^{13}\text{C}$ -Kern stammt, zusätzlich zu den entsprechenden Signalen von  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{35,37}\text{Cl}$ . Die Beobachtung von Signalen, die von Hyperfeinkopplungen zu  $^{13}\text{C}$ -Kernen stammen, ist in Anbetracht der geringen natürlichen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$  (1,07 %) im Einklang mit der vorherrschenden organischen Natur des Radikals in **4** und deutet auf eine signifikante Konzentration der Spindichte am CDP-Kohlenstoffatom hin.

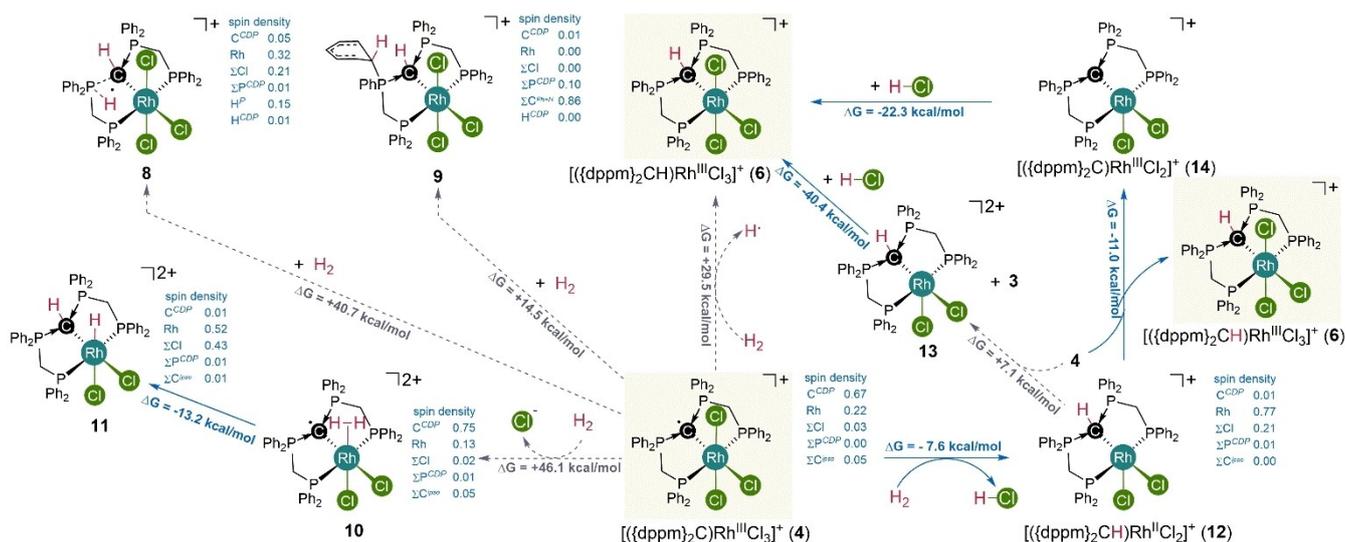
**Reaktivitätsstudien** Auf Grundlage der spektroskopischen und quantenchemischen Untersuchungen sollte aufgeklärt werden, ob sich der Kohlenstoff-zentrierte Radikalcharakter auch in der Reaktivität von Komplex **4** widerspiegelt (Schema 2). Die Reaktion von Komplex **4** mit Thiophenol (PhSH) kann mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Abb. S67) und führt zu einem selektiven Wasserstoffatomtransfer (HAT) und zur Bildung des Rhodium(III)-Komplexes **6**. Das gemäß Schema 2 gebildete Disulfid PhSSPh wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) dabei eindeutig nachgewiesen (Abb. S68). Bemerkenswert ist, dass der Rhodium(III)-Komplex **3** mit geschlossener Schale nicht mit PhSH reagiert, was zusätzlich die Liganden-basierte Reaktivität verdeutlicht. In diesem Zusammenhang können CDP-basierte Liganden im Hinblick auf ihre Redox-Eigenschaften sowie der daraus resultierende Reaktivität als neutrale Analoga zu den von Iluc berichteten Carbanion-basierten Pinzettenkomplexen angesehen werden.<sup>[66,67]</sup> Die Reaktion von **4** mit  $^n\text{Bu}_3\text{SnH}$  verläuft auf ähnliche Weise und führt zunächst zur Bildung von Komplex **6** und  $^n\text{Bu}_3\text{Sn-Sn}^n\text{Bu}_3$ , die mit Hilfe von  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden können (Abb. S70 und S71). Unerwarteterweise reagiert der Komplex **6** langsam mit überschüssigem  $^n\text{Bu}_3\text{SnH}$  weiter und bildet den diamagnetischen Rhodium(I)-Komplex **7**. Die Bildung von **7** lässt sich dabei durch eine anfängliche Reaktion von Komplex **6** in einem Wasserstoffatomtransfer (HAT) erklären, gefolgt von einem Chlorido-/Hydrido-Ligandenaustausch und einer abschließenden reduktiven Eliminierung von



**Scheme 2.** Rechts: Liganden- und anschließende metallbasierte Reaktivität von Rhodium(III)-Komplex **4** mit einem oxidierten Carbodiphosphoran-basierten Pinzettenliganden. Links: Isotopenmarkierungsexperimente.

Diwasserstoff, was zur Bildung von Komplex **7** führt. Da Komplex **3** selbst nicht mit  $^n\text{Bu}_3\text{SnH}$  reagiert, kann eine anfängliche Reduktion von **4** als Reaktionsweg für die Bildung von **6** und **7** ausgeschlossen werden. Insgesamt weisen die beobachteten Reaktivitätsmuster eindeutig darauf hin, dass selbst in Gegenwart vergleichbar reaktiver Hilfsliganden wie Chlorido-Liganden die CDP-basierte Reaktivität dominiert und vor einer Reaktion in der Koordinationssphäre des Metallzentrums beobachtet wird. Bemerkenswert ist, dass Komplex **4** auch selektiv mit  $\text{H}_2$  zu Komplex **6** reagiert, was unseres Wissens nach eine noch nie dagewesene Reaktivität für einen nicht unschuldigen Liganden darstellt. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass zwar unkoordinierte Carbene und freie organische Radikale in der Lage sind,  $\text{H}_2$  zu aktivieren, jedoch diese Fälle extrem selten sind.<sup>[68,69]</sup>

**Mechanistische Untersuchungen – Ligand-Ligand-Kooperativität** Um weitere Einblicke in diese ungewöhnliche Reaktivität zu gewinnen, wurden in quantenchemischen Untersuchungen unter Verwendung von Dichtefunktionaltheorie (B97D3/def2-TZVP/SMD $\{\text{CH}_2\text{Cl}_2\}$ ) verschiedene Reaktionswege für die Aktivierung von  $\text{H}_2$  durch **4** betrachtet. Die gesamte  $\text{H}_2$ -Aktivierung ( $2 \times \mathbf{4} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \times \mathbf{6}$ ) ist exergonisch ( $\Delta G = -40,9$  kcal/mol), aber die anfängliche Erzeugung eines Äquivalents **6** und eines solvatisierten Wasserstoffatoms ist thermodynamisch ungünstig ( $\Delta G = +29,5$  kcal/mol) und scheint kein günstiger Reaktionspfad zu sein (Schema 3). Ähnliche Ergebnisse wurden für die anfängliche Spaltung von  $\text{H}_2$  über die  $\text{P} \rightarrow \text{C}$ -Bindung (**8**,  $\Delta G = +40,7$  kcal/mol) sowie für die  $\text{H}_2$ -Spaltung mit Wasserstoffatomtransfer (HAT) zu einem der phosphorgebundenen Phenylringe (**9**,  $\Delta G = +14,5$  kcal/mol) berechnet, der sich vormals als operabler  $\text{H}_2$ -Aktivierungsweg für borhaltige Radikale erwiesen hat.<sup>[70]</sup> Die anfängliche Substitution eines Chlorid-Liganden in **4** durch einen Diwasserstoff-Liganden zum dikationischen Komplex **10** ist



**Scheme 3.** Relative Stabilität potenzieller Zwischenstufen für die Aktivierung von  $\text{H}_2$  durch Komplex **4**, berechnet unter Verwendung von Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf B97D3/def2-TZVP/SMD( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Niveau.

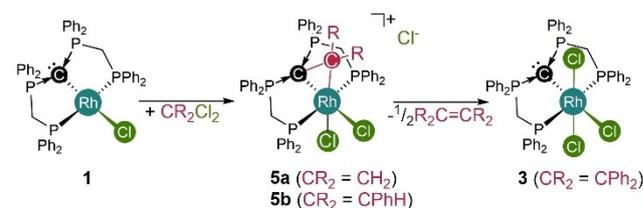
ebenfalls ungünstig ( $\Delta G = +46,1$  kcal/mol), auch wenn der folgende Aktivierungsschritt mit  $\Delta G = -13,2$  kcal/mol (**10**→**11**) günstig ist.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden Isotopenmarkierungsexperimente durchgeführt, um die Zugänglichkeit der in Betracht gezogenen, berechneten Reaktionspfade zu beleuchten (Schema 2). Insbesondere die Reaktion von Komplex **4** mit  $\text{D}_2$  anstelle von  $\text{H}_2$  führt zur selektiven Bildung von **6-d<sub>n</sub>** mit partiellem Deuteriumeinbau am protonierten CDP-gebundenen Wasserstoffatom sowie an den  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Pincer „Arme“. Für die  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppen konnte jedoch kein Deuteriumeinbau mittels  $^2\text{H}$  NMR -Spektroskopie beobachtet werden. Resonanzen, die Hydrido- oder Deuterido-Liganden entsprechen, waren in den entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$  NMR -Spektren nicht vorhanden. Auf der Grundlage dieser Beobachtungen kann die Beteiligung von Spezies **9** ausgeschlossen werden. Außerdem führte, das in einigen dieser Experimente verwendete deuterierte Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in den Kontrollexperimenten, zu keinem Deuteriumeinbau.

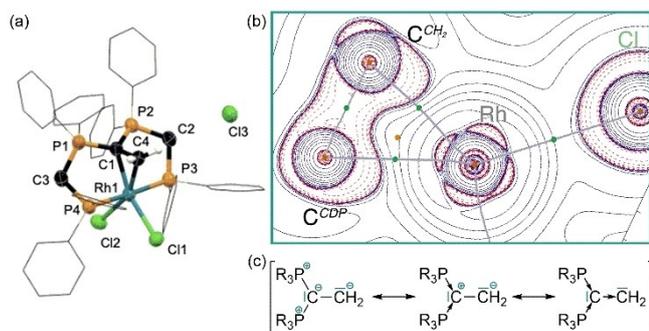
Da in den NMR-Spektren von Komplexes **6** kein Hinweis auf einen möglichen chemischen Austausch gefunden wurde (z. B. Linienverbreiterung) und in den  $^1\text{H}$ -EXSY NMR -Spektren keine Austauschkorrelationen beobachtet werden konnten, haben wir den Deuteriumeinbau in **6** in Gegenwart verschiedener Säuren untersucht. Während in Gegenwart von geringem Überschuss an  $\text{CD}_3\text{OD}$  und  $\text{CD}_3\text{COOD}$  keine Deuterierung von **6** beobachtet wird, führt die Reaktion mit  $\text{CF}_3\text{COOD}$  zu einer teilweisen Deuterierung des CDP-gebundenen Wasserstoffatoms sowie der P-gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Andererseits führt die Reaktion von  $[[(\text{dppm})_2\text{C}]\text{RhCl}_3]^+$  (**3**) mit  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{COOD}$  oder  $[\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{D}](\text{BARf})$  zur Deuterierung zu **6-d<sub>n</sub>** mit identischen Deuterierungsmuster (Abb. S81). Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse eine mögliche Bildung einer starken Säure wie  $\text{HCl}$  während der  $\text{H}_2$ -/ $\text{D}_2$ -Aktivierung durch **4**, was für die Bildung von **12** als Zwischenprodukt sprechen würde ( $\Delta G = -7,6$  kcal/mol). Ausgehend von

**12** könnte der beobachtete H/D-Austausch entweder durch die Reaktion des Produktkomplexes **6** mit der gebildeten Säure ( $\text{HCl}$ ) oder durch Protonierung/Deuterierung von Zwischenprodukten wie  $[[(\text{dppm})_2\text{C}]\text{RhCl}_3]^+$  (**3**) oder  $[[(\text{dppm})_2\text{C}]\text{RhCl}_2]^+$  (**14**) erklärt werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass beide Reaktionswege, die Bildung von **3** und **13** (via Elektronentransfer) oder die Bildung von **6** und **14** (über HAT) aus **12** und **4**, möglich zu sein scheinen.

**Untersuchung von dualen Reaktivitätsmodi** Aufgrund des unerwartet niedrigen Potentials für die Ein-Elektronen-Oxidation der Komplexe **1** und **3** stellten wir die Hypothese auf, dass klassische Elementareschritte der metallorganischen Chemie, die formale Zwei-Elektronen-Redoxschritte beinhalten, ebenfalls unter Beteiligung der koordinierten CDP-Einheit stattfinden könnten. Im Einklang mit der Oxidation von Komplex **1** durch  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$  (Schema 1) wird eine unmittelbare Reaktion mit Methylenechlorid beobachtet, die zur selektiven Bildung des kationischen Komplexes **5a** führt (Schema 4), der vollständig charakterisiert wurde und dessen Molekülstruktur mittels scXRD bestätigt wurde (Abb. 5). Das zentrale Rhodiumatom in **5a** wird durch den ursprünglichen Pincerliganden, zwei Chlorido-Liganden und ein  $\text{CH}_2$ -Fragment koordiniert, das zusätzlich durch das koordinierte CDP-Kohlenstoffatom stabilisiert wird. Dies führt zu einer verzerrt oktaedrischen Koordi-



**Scheme 4.** Reaktivität von Komplex **1** gegenüber geminalen Dichloriden.



**Abbildung 5.** (a) Molekülstruktur von **5a** im Festkörper (außer für die C–CH<sub>2</sub>–Rh Einheit sind Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Phenylringe sind als Liniengerüste angedeutet, die übrigen Atome sind mit thermischen Ellipsoiden von 50%iger Wahrscheinlichkeit abgebildet). (b) Berechnetes Konturliniendiagramm der Laplace-Verteilung der Elektronendichte in **5a** (gestrichelte rote Linien zeigen Bereiche mit Ladungskonzentration, durchgezogene blaue Linien zeigen Bereiche mit Ladungsverarmung; Bindungswege sind grau dargestellt, kritische Bindungspunkte grün). (c) Mögliche Resonanzstrukturen im Einklang mit der C–C-Einfachbindung, die auf die Fähigkeit als Doppeldonors hinweisen.

nationsgeometrie um ein formales Rh<sup>III</sup>-Zentrum. Die C<sup>CDP</sup>–C<sup>carben</sup>-Bindungslänge in **5a** liegt mit  $d_{\text{C1-C4}} = 1,475 \text{ \AA}$  nahe am Wert für eine C–C-Einfachbindung. Die initiale Zuordnung als Rhodium(III)-Komplex wird durch die  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstante von 102 Hz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum gestützt.

Ein ähnliches Ligandengerüst wurde kürzlich von Frenking und Petz in einem Platinkomplex beschrieben,<sup>[71]</sup> wo die Bindungssituation als ein CDP-stabilisiertes Carben beschrieben wurde, das als Vier-Elektronen  $\sigma$ -Donor fungiert. Eine genauere Betrachtung der Bindungssituation in **5a** mit Hilfe der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) ergibt ein ähnliches Bild: Die Laplace-Verteilung der Elektronendichte ( $\nabla^2\rho$ , Abb. 5) zeigt zwei Bereiche der Ladungskonzentration ( $\nabla^2\rho > 0$ ) für die Donierung von jedem Kohlenstoffatom an das zentrale Rhodiumatom entlang zweier Bindungspfade. Folglich wird die Bindungssituation in **5a** am besten durch die Resonanzstrukturen in Abb. 5c beschrieben.

Die entsprechende Reaktion mit Benzalchlorid, PhCHCl<sub>2</sub>, anstelle von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt zur Bildung des analogen zweifach C–Cl-Bindungsaktivierungsprodukts **5b** als Nebenprodukt zusammen mit [(dppm)<sub>2</sub>RhCl<sub>3</sub>] (**3**) als Hauptprodukt (**5a**:**3** = 1:2). Die Bildung des Komplexes **3** kann formal durch die Eliminierung des stabilisierten Carbenfragments in **5b** erklärt werden. Da sowohl die Rh–C- (2,072 Å) als auch die C<sup>CDP</sup>–C<sup>carben</sup>-Bindung (1,518 Å) in **5b** im Vergleich zu **5a** länger sind, liegt die Annahme eines schwächer gebundenen Carbenfragments in **5b** nahe (scXRD-Details in Abb. S6). Die Reaktion von Komplex **1** mit Ph<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> führt selektiv zur Bildung von Komplex **3** und es konnte kein stabilisierter Carbenkomplex vom Typ **5** nachgewiesen werden. Die Analyse der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren sowie der Gaschromatogramme und HR-MS-Spektren der Reaktionslösung ergab Teträphenylethylen, Ph<sub>2</sub>C=CPh<sub>2</sub>, als weiteres Produkt der Reaktion, was darauf schließen lässt, dass das Ph<sub>2</sub>C-Carbenfragment aus **5** freigesetzt

und durch anschließende Dimerisierung das entsprechende Olefin gebildet wird.

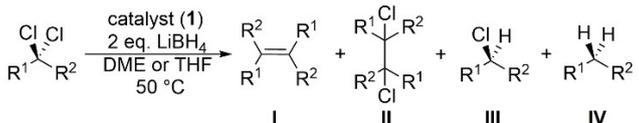
Erneut wurden quantenchemische Untersuchungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf dem B97D3/def2-TZVP/SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Niveau durchgeführt und der Unterschied in der Gibbs-Energie für die Bildung von CDP-stabilisierten Carbenkomplexen des Typs **5** im Vergleich zur Bildung von Komplex **3** und dem entsprechenden Carben/Olefin berechnet. Im Falle von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist die Olefinbildung mit  $\Delta\Delta G = -5,6 \text{ kcal/mol}$  gegenüber der Bildung von **5a** nur geringfügig begünstigt, aber die anfängliche Freisetzung des Carbens ist stark endergonisch ( $\Delta G = +59,5 \text{ kcal/mol}$ ). Bei der Reaktion von Benzalchlorid, PhCHCl<sub>2</sub>, mit **1** ist die Bildung von **3** und des (formal) halben Äquivalents von *trans*-Stilben thermodynamisch günstiger ( $\Delta\Delta G = -12,7 \text{ kcal/mol}$ ) als die Bildung von **5b**, aber die Freisetzung des entsprechenden Carbens ist auch in diesem Fall thermodynamisch ungünstig ( $\Delta G = +40,7 \text{ kcal/mol}$ ). Mit Ph<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> als Reaktant ist die Olefinbildung insgesamt deutlich günstiger als die des entsprechenden Carbenkomplexes **5c** ( $\Delta\Delta G = -34,1 \text{ kcal/mol}$ ), und die Carbenfreisetzung aus **5c** hat einen geringeren Anstieg der Gibbs-Energie relativ zu **1** und Ph<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> zur Folge ( $\Delta G = +20,6 \text{ kcal/mol}$ ). Insgesamt wird mit zunehmender Anzahl der an das zentrale Kohlenstoffatom des geminalen Dichlorids gebundenen Phenylringe die Stabilität der entsprechenden Carbenkomplexe des Typs **5** verringert und die Olefinbildung sowie die Carben-Freisetzung werden günstiger.

Da die Bildung von **5** oder **3** aus **1** darauf hindeutet, dass das zentrale CDP-Kohlenstoffatom in **1** aktiv an mindestens einem der Bindungsaktivierungsschritte beteiligt ist, wurden die Zwischenstufen sowie die verbindenden Übergangszustände auf dem selben Level der Theorie lokalisiert. Über die initiale oxidative Addition geminaler Dichloride durch Rhodium-Pinzetten-Komplexe wurde bereits berichtet.<sup>[72,73]</sup> In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen konnte ein Übergangszustand (**TS**<sub>15a</sub>,  $\Delta G = +11,6 \text{ kcal/mol}$ ) lokalisiert werden, der zu dem oktaedrischen Rhodium(III)-Komplex **15a** ( $\Delta G = -16,7 \text{ kcal/mol}$ ) führt, welcher neben einem zusätzlichen Chlorido-Liganden einen CH<sub>2</sub>Cl-Liganden enthält (im Vergleich zu **1**). Dieser erste C–Cl-Bindungsaktivierungsschritt lässt sich am besten als S<sub>N</sub>2-artiger oxidativer Additionsschritt durch das zentrale Rhodium-Zentrum beschreiben. Der intramolekulare, nukleophile Angriff des koordinierten CDP-Kohlenstoffatoms auf das Kohlenstoffatom des CH<sub>2</sub>Cl-Liganden via **TS**<sub>15a/5a</sub> ( $\Delta G = -6,8 \text{ kcal/mol}$  relativ zu **1** + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) führt zur nukleophilen Substitution des Chlorid-Substituenten durch die CDP-Einheit und zur Bildung von **5a** ( $\Delta G = -34,4 \text{ kcal/mol}$ ). Die zweite C–Cl-Bindungsaktivierung durch den CDP-Liganden hat sogar eine noch kleinere effektive Barriere relativ zu **15a** von +9,9 kcal/mol bzgl. der ersten metallbasierten Bindungsaktivierung.

#### Katalytische Umwandlung von geminalen Dihalogeniden

Da Komplexe wie **6** beim Austausch von zwei Chlorido- durch zwei Hydrido-Liganden reduktiv H<sub>2</sub> eliminieren können (Schema 2, **6**→**7**), gingen wir davon aus, dass Hydrid-Transferreagenzien einen katalytischen Zyklus schließen könnten. Nach der Aktivierung der beiden C–Cl-Bindungen und der Freisetzung der resultierenden Fragmente kann durch Chloridoliganden-Substitution die aktive Spezies re-

Tabelle 1: Katalytische Dehalogenierung mit Komplex 1 als Katalysator.<sup>[a]</sup>



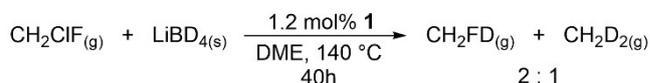
Eintrag	t [h]	Kat. [mol %]	R <sup>1</sup> / R <sup>2</sup>	Umsatz <sup>[b]</sup> [%]	Produkt(e) (Ausbeute) <sup>[b]</sup>			
					I	II	III	IV
1	24	2.4	Ph / Ph	> 99	94	0	0	0
2	24	0	Ph / Ph	58	0	0	57	0
3	24	2.5	Ph / H	> 99	0	35	36	24
4	24	0	Ph / H	0	0	0	0	0
5	92	2.5	Me / Et	> 99	0	2	95	0
6	24	0	Me / Et	0	0	0	0	0
7	24	2.5	Me / Me	81	0	0	61	0 <sup>[d]</sup>
8	24	3.0	H / H	> 99	CH <sub>2</sub> DCl + CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>[c]</sup>			0
9	24	0	H / H	0	0			0

<sup>[a]</sup>Reaktionsbedingungen: 2,5 mol % **1**, 1 Äq. Substrat und 2 Äq. LiBH<sub>4</sub> oder LiBD<sub>4</sub> in Pyridin/THF-*d*<sub>6</sub>. <sup>[b]</sup>Bestimmt mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR-Spektroskopie. <sup>[c]</sup>Zusätzlich bestimmt durch <sup>2</sup>H NMR -Spektroskopie. <sup>[d]</sup>Propan wurde nicht beobachtet, seine Bildung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

generiert und ein solcher hydro-dehalogenierender Zyklus geschlossen werden. Die Umwandlung von geminalen Dichloriden wurde mit einer Reihe von Reagenzien beobachtet, z. B. mit verschiedenen Silanen und Hydridoboraten, wobei LiBH<sub>4</sub> zu den höchsten Umsätzen führte (Tabelle 1). Ph<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> wird mit zwei Äquivalenten LiBH<sub>4</sub> in Gegenwart von 2.5 mol % **1** bei 50 °C in THF nach 24 h eine vollständige Umsetzung beobachtet (Eintrag 1), die zur selektiven Bildung von Tetraphenylethylen mit einer Ausbeute von 94 % führt (Produkttyp **I**). In Abwesenheit von Katalysator **1** wurde unter sonst gleichen Bedingungen ein 58%iger Umsatz von Ph<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> nachgewiesen, wobei das Monohydrodehalogenierungsprodukt vom Typ **III** selektiv in 57%iger Ausbeute gebildet wird (Eintrag 2). Im Falle von Benzalchlorid (PhCHCl<sub>2</sub>) als Substrat wird ohne Katalysator keine Reaktion beobachtet, während die Reaktion in Gegenwart von **1** mit vollem Umsatz abläuft, jedoch in diesem Fall keine Olefinbildung beobachtet wird (Eintrag 3). Stattdessen wird ein C–C-Kupplungsprodukt (**II**) mit 35 % Ausbeute nachgewiesen, was auf einen radikalischen Reaktionsweg hindeutet, sowie 36 % des Mono- (**III**) und 24 % des Dihydrodehalogenierungsprodukt (**IV**). Die Bildung von **II**, **III** und **IV** als Produkte anstelle von **I** steht im Einklang mit einer ungünstigen Carben-Dissoziation nach der doppelten C–Cl-Bindungsaktivierung von PhCHCl<sub>2</sub>. In Abwesenheit von **1** wird keine Umwandlung beobachtet (Eintrag 4). Das alkylsubstituierte Substrat 2,2-Dichlorbutan wird unter den Reaktionsbedingungen vollständig umgesetzt (Eintrag 5), wobei nur 2 % des entsprechenden C–C-Kupplungsprodukts vom Typ **II** und 95 % des Monohydro-Dehalogenierungsprodukts vom Typ **III**, jedoch kein Olefin des Typ **I** und kein Produkt des Typ **IV** entstehen. In Abwesenheit von **1** wird keine Umsetzung des Ausgangsmaterials festgestellt (Eintrag 6). Die Reaktion mit 2,2-Dichlorpropan ergab 2-Chlorpropan als Reaktionsprodukt (61 %, Eintrag 7). Mit Propan assoziierte Resonanzen wurden in den NMR-Spektren nicht beobachtet, seine Bildung kann jedoch nicht

ausgeschlossen werden. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Substrat zeigt eine vollständige Umwandlung und es konnte eine signifikante Menge an Produkten beobachtet werden, aber wir waren nicht in der Lage, die flüchtigen Produkte Chlormethan (Typ **III**) und Methan (Typ **IV**) genau zu quantifizieren. Aus diesem Grund wurden Isotopenmarkierungsexperimente mit LiBD<sub>4</sub> als Reduktionsmittel in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt, um die Herkunft der Wasserstoffatome in den gebildeten Produkten zu bestätigen. Dabei wurden sowohl CH<sub>2</sub>DCl als auch CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> mittels <sup>1</sup>H- und <sup>2</sup>H NMR-Spektroskopie nachgewiesen (Eintrag 8). Auch hier wird in Abwesenheit von Katalysator **1** keine Umsetzung beobachtet (Eintrag 9). Da sowohl LiBD<sub>4</sub> als auch einige der geminalen Dichloride recht preiswerte Chemikalien sind, könnte das entwickelte Protokoll als attraktive Methode für die partielle Deuteriummarkierung von Substraten dienen.

Bemerkenswerterweise führt auch die entsprechende Reaktion von CH<sub>2</sub>ClF bei 140 °C in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr nach 40 Stunden zu einem Umsatz von 85 % des eingesetzten Reduktionsmittels, LiBD<sub>4</sub> (Schema 5). LiBD<sub>4</sub> wurde verwendet, um mögliche Reaktionsprodukte mit Sicherheit identifizieren und quantifizieren zu können. Mittels <sup>2</sup>H- und <sup>19</sup>F NMR -Spektroskopie wurden CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>DF als Reaktionsprodukte in der flüssigen Phase identifiziert. Ein <sup>19</sup>F NMR -Spektrum des während der Reaktion gebildeten und in Wasser aufgelösten Niederschlags zeigte die Bildung von LiF. Durch Abschätzung des Rohrvolumens und des Drucks nach der Reaktion sowie unter Annahme des Henry-Koeffizienten für Methan wurde CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> mit einer

Schema 5. Katalytische Umwandlung des FCKWs CH<sub>2</sub>ClF.



achtungen sind insofern einzigartig, da sich die Reaktivität deutlich von klassischen Moden der Metall-Ligand-Kooperativität unterscheidet. Für anschließende Studien planen diese neuartigen Reaktivitätsmuster für weitere katalytische Olefinierungs- und Hydrodehalogenierungsreaktionen zu nutzen.

## Hintergrundinformationen

Zusätzliche Referenzen wurden in der Hintergrundinformationen (SI<sup>[74–106]</sup>) angegeben.

## Danksagung

R. L. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung dieser Forschung (LA 2830/6-2) und für die Förderung im Rahmen des Heisenberg-Programms (LA 2830/9-1). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

**Stichwörter:** Carbodiphosphorane · Homogene Katalyse · Redox-Nichtunschuldigkeit · Ligandenreaktivität · Metall-Liganden-Kooperation

- [1] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.
- [2] P. A. Dub, J. C. Gordon, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6635–6655.
- [3] M. Vogt, A. Nerush, M. A. Iron, G. Leitun, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17004–17018.
- [4] M. Vogt, M. Gargir, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 9194–9197.
- [5] M. Vogt, A. Nerush, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2043–2051.
- [6] R. Stichauer, D. Duvinage, R. Langer, M. Vogt, *Organometallics* **2022**, *41*, 2798–2809.
- [7] R. Stichauer, A. Helmers, J. Bremer, M. Rohdenburg, A. Wark, E. Lork, M. Vogt, *Organometallics* **2017**, *36*, 839–848.
- [8] I. Heuermann, B. Heitmann, R. Stichauer, D. Duvinage, M. Vogt, *Organometallics* **2019**, *38*, 1787–1799.
- [9] Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 537–40.
- [10] P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2217–2220.
- [11] J. W. Whittaker, *Arch. Biochem. Biophys.* **2005**, *433*, 227–239.
- [12] H. Oshita, Y. Shimazaki, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 8324–8340.
- [13] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [14] A. Nakada, T. Matsumoto, H. C. Chang, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214804.
- [15] W. Kaim, **2011**.
- [16] J. L. Boyer, J. Rochford, M. K. Tsai, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 309–330.
- [17] V. Sinha, B. Pribanic, B. de Bruin, M. Trincado, H. Grützma-cher, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 5513–5521.
- [18] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 343–348.
- [19] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [20] M. Härterich, A. Matler, R. D. Dewhurst, A. Sachs, K. Oettel, A. Stoy, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2764.
- [21] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662–1665.
- [22] C. Czernetzki, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Gärtner, T. Tröster, I. Krummenacher, F. Schorr, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20776–20780.
- [23] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [24] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12327.
- [25] R. F. J. Epping, D. Vesseur, M. Zhou, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 5428–5448.
- [26] B. Mondal, S. Ye, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *405*, 213115.
- [27] M. Gimferrer, S. Danés, E. Vos, C. B. Yildiz, I. Corral, A. Jana, P. Salvador, D. M. Andrada, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 6583–6591.
- [28] S. Pan, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2022**, *14*, 379–383.
- [29] M. Gimferrer, S. Danés, E. Vos, C. B. Yildiz, I. Corral, A. Jana, P. Salvador, D. M. Andrada, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 384–392.
- [30] C. Pranckevicius, L. Fan, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5582–5589.
- [31] Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, B.-C. Lin, W.-C. Chen, Y.-T. Chan, W.-M. Ching, G. P. A. Yap, C.-P. Hsu, T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2420–2424.
- [32] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209.
- [33] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214.
- [34] S. Liu, W. Chen, G. P. A. Yap, T. Ong, *Organometallics* **2020**, *39*, 4395–4401.
- [35] S. Zhang, J. P. Krogman, *Organometallics* **2021**, *40*, 1926–1933.
- [36] A. K. Maity, R. J. Ward, D. M. R. Y. P. Rupasinghe, M. Zeller, J. R. Walensky, S. C. Bart, *Organometallics* **2020**, *39*, 783–787.
- [37] B. S. Aweke, C. Yu, M. Zhi, W. Chen, G. P. A. Yap, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201884.
- [38] L. Zhao, M. Hermann, N. Holzmann, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 163–204.
- [39] G. Frenking, R. Tonner, in *Contemp. Carbene Chem.*, Wiley, **2013**, pp. 216–236.
- [40] G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614.
- [41] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.
- [42] L. Zhao, C. Chai, W. Petz, G. Frenking, *Molecules* **2020**, *25*, 4943.
- [43] L. Maser, C. Schneider, L. Alig, R. Langer, *Inorganics* **2019**, *7*, 61.
- [44] C. Pranckevicius, D. A. Iovan, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 16820–16825.

- [45] C. Reitsamer, I. Hackl, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *830*, 150–154.
- [46] W. Su, S. Pan, X. Sun, S. Wang, L. Zhao, G. Frenking, C. Zhu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–8.
- [47] M. Klein, X. Xie, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2019**, *38*, 3768–3777.
- [48] M. Klein, N. Demirel, A. Schinabeck, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Molecules* **2020**, *25*, 1–15.
- [49] N.-J. H. Kneusels, J. E. Münzer, K. Flosdorf, D. Jiang, B. Neumüller, L. Zhao, A. Eichhöfer, G. Frenking, I. Kuzu, *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 2537–2546.
- [50] L. Maser, C. Schneider, L. Vondung, L. Alig, R. Langer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7596–7604.
- [51] K. Flosdorf, D. Jiang, L. Zhao, B. Neumüller, G. Frenking, I. Kuzu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4546–4554.
- [52] P. Dabringhaus, A. Molino, R. J. Gilliard, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 27186–27195.
- [53] Z. Liu, Z. Wang, H. Mu, Y. Zhou, J. Zhou, Z. Dong, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 9849.
- [54] T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235–238.
- [55] S. Chan, P. Gupta, X. Engelmann, Z. Z. Ang, R. Ganguly, E. Bill, K. Ray, S. Ye, J. England, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15717–15722.
- [56] S.-C. Chan, Z. Z. Ang, P. Gupta, R. Ganguly, Y. Li, S. Ye, J. England, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4118–4128.
- [57] D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, J. C. Huffman, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3676–3682.
- [58] N. Donati, D. Stein, T. Büttner, H. Schönberg, J. Harmer, S. Anadaram, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4691–4703.
- [59] A. T. Radosevich, J. G. Melnick, S. A. Stoian, D. Bacciu, C. H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9214–9221.
- [60] S. B. Harkins, N. P. Mankad, A. J. M. Miller, R. K. Szilagyi, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3478–3485.
- [61] Y. Li, L. Maser, L. Alig, Z. Ke, R. Langer, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 954–959.
- [62] L. Maser, P. Korziniowski, R. Langer, *Can. J. Chem.* **2021**, *99*, 253–258.
- [63] L. Maser, P. Korziniowski, R. Langer, *Can. J. Chem.* **2020**, *10.1139/cjc-2020-0351*.
- [64] L. Maser, J. Herritsch, R. Langer, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 10544–10552.
- [65] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [66] C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Organometallics* **2014**, *33*, 6059–6064.
- [67] P. Cui, M. R. Hoffbauer, M. Vyushkova, V. M. Iluc, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 9663–9668.
- [68] V. Bhagat, J. Meisner, J. P. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *202414573*, 1–12.
- [69] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [70] E. L. Bennett, E. J. Lawrence, R. J. Blagg, A. S. Mullen, F. MacMillan, A. W. Ehlers, D. J. Scott, J. S. Sapsford, A. E. Ashley, G. G. Wildgoose, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8362–8366.
- [71] W. Petz, D. M. Andrada, M. Hermann, G. Frenking, B. Neumüller, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2017**, *643*, 1096–1099.
- [72] S. G. Curto, L. A. de las Heras, M. A. Esteruelas, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2019**, *38*, 3074–3083.
- [73] T. J. Morrow, J. R. Gipper, W. E. Christman, N. Arulsamy, E. B. Hulley, *Organometallics* **2020**, *39*, 2356–2364.
- [74] K. Sommer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1970**, *376*, 37–43.
- [75] C. Reitsamer, S. Stallinger, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, D. Obendorf, P. Peringer, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 3503–3514.
- [76] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallic* **2005**, *24*, 3579–3581.
- [77] U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, P. G. Jones, *European J. Org. Chem.* **2001**, 3333–3355.
- [78] R. Bozak, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 73.
- [79] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [80] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [81] C. G. Lin, M. Hutin, C. Busche, N. L. Bell, D. L. Long, L. Cronin, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 2350–2353.
- [82] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [83] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [84] L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 59–75.
- [85] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [86] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580–594.
- [87] J. M. Fauth, A. Schweiger, L. Braunschweiler, J. Forrer, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1986**, *66*, 74–85.
- [88] L. G. Rowan, E. L. Hahn, W. B. Mims, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A61–A71.
- [89] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 279–282.
- [90] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [91] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, et al., **2016**.
- [92] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [93] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [94] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [95] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [96] J. Da Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [97] F. Weigend, C. Hättig, H. Patzelt, R. Ahlrichs, S. Spencer, A. Wilets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [98] F. Weigend, R. Ahlrichs, K. A. Peterson, T. H. Dunning, R. M. Pitzer, A. Bergner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [99] A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO, Version 3.0.
- [100] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [101] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [102] E. Van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505–6516.
- [103] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [104] M. Yaacobi, A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 175–178.
- [105] A. Lannung, J. C. Gjaldbæk, S. Rundqvist, E. Varde, G. Westin, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1124–1128.
- [106] T. Schnabel, J. Vrabec, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *233*, 134–143.

Manuskript erhalten: 13. Oktober 2024  
Akzeptierte Fassung online: 3. Januar 2025  
Endgültige Fassung online: 21. Januar 2025