

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG



SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON GRUPPE 13
ELEMENTHALOGENIDEN GEGENÜBER METALLISCHEN UND
NICHT-METALLISCHEN LEWIS-BASEN

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

Jonas Heinrich Müssig

aus Buchen (Odenwald)

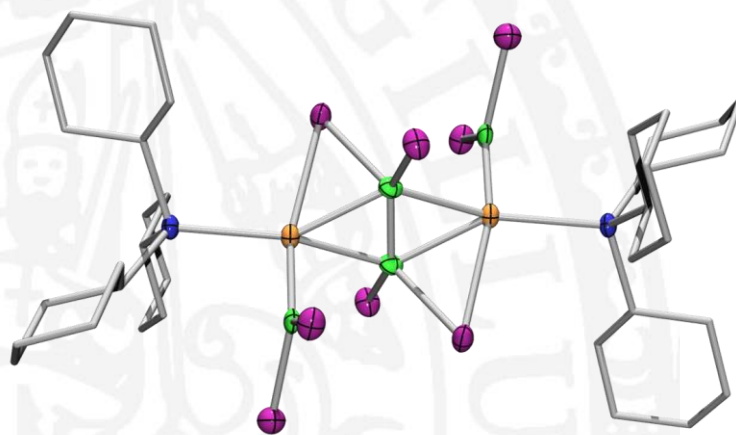
Würzburg 2019



JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON GRUPPE 13
ELEMENTHALOGENIDEN GEGENÜBER METALLISCHEN UND
NICHT-METALLISCHEN LEWIS-BASEN



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Jonas Heinrich Müssig

aus Buchen (Odenwald)

Würzburg 2019

Eingereicht am:

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. *Gutachter:* Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Gutachter:* Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. *Prüfer:* Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Prüfer:* Prof. Dr. Maik Finze

3. *Prüfer:*

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für Carmen und meine Familie

„Verstehen ist nicht-endend und kann daher keine Endergebnisse hervorbringen; es ist die spezifisch menschliche Weise lebendig zu sein...“

Hannah Arendt

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von September 2015 bis Februar 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde Auszugsweise veröffentlicht in:

„*Dynamic, Reversible Oxidative Addition of Highly Polar Bonds to a Transition Metal*”

R. Bertermann, J. Böhnke, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. H. Muessig, L. Pentecost, K. Radacki, S. S. Sen, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16140–16147.

„*Simple solution-phase syntheses of tetrahalodiboranes(4) and their labile dimethylsulfide adducts*“

M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deußenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.

„*Transition-Metal π -Ligation of a Tetrahalodiborane*“

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. H. Muessig, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 419-423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 412–416.
(Lizenznummer: 4464701050469)

“*Reactions of Digallanes with p- and d-Block Lewis Bases: Adducts, Bis(gallyl) Complexes, and Naked Ga⁺ as Ligand*”

J. K. Schuster, J. H. Muessig, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9692–9697. (Lizenznummer 4464701279792)

„*Reactivity of Tetrahalo- and Difluorodiboranes(4) toward Lewis Basic Platinum(0): Bis(boryl), Borylborato, and Doubly Boryl-Bridged Platinum Complexes*”

J. H. Muessig, D. Prieschl, A. Deußenberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brunecker, A. Haefner, A. Gärtner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13056–13063.

„*Phosphine-Stabilized Diiododiborenes: Isolable Diborenes with Six Labile Bonds*”

J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, doi: 10.1002/anie.201814230.

„Oxidative Addition of Arsenic Halides to Platinum(0)“

J. H. Muessig, T. Stennett, U. Schmidt, R. D. Dewhurst, L. Mailänder, H. Braunschweig,
Dalton Trans. **2019**, doi: 10.1039/C8DT04995E.

Der Nachdruck von Texten/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen
Verlages. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig, für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, bedanken. Danke Holger für deine stetige Unterstützung, deine mitreißende Begeisterung für Chemie und den Freiraum den du mir immer gelassen hast, wodurch ich meine eigenen Interessen einbringen und meine eigenen Erfahrungen sammeln konnte. Besonders möchte ich mich bei dir für dein stets offenes Ohr und die Möglichkeit an vielen Tagungen und Konferenzen teil zu nehmen, bedanken. Ich danke dir für die tolle Arbeits- und Feierabendatmosphäre die mir eine unvergessliche Zeit während meiner Masterarbeit und Doktorarbeit beschert haben.

Ein großer Dank gilt auch meinen Laborkollegen/innen Anna Rempel, Felix Lindl, Melanie Thaler und Lisa Mailänder. Danke für die gemeinsame, unvergessliche Zeit im 208er Labor. Ich hätte mir keine bessere Zeit während und nach der Arbeit vorstellen können. Danke euch für den vielen Input chemisch oder privat und für eure Experimentierfreude. Ich möchte mich bei Anna Rempel, Dr. Julian Böhnke, Dr. Julia Schuster, Katharina Lubitz und Felix Lindl für die unzähligen, familiären Beherbergungen bedanken. Und besonders dir Felix für die nächtlichen Überstunden bei euch in der Küche.

Ein besonderer Dank gilt auch Dr. Julia Schuster für die vielen, gemeinsam gesammelten Erfahrungen und Tipps in der Galliumchemie. Genauso möchte ich Dr. Julian Böhnke, Dr. Theresa Dellermann Dr. Jens Seufert und Andrea Deißberger für den regen Austausch auf dem Themengebiet niedervalenter Borverbindungen bedanken. Ein weiterer Dank gilt Dr. Florian Hupp und Dr. Nicole Arnold für die Unterstützung in der Platinchemie. Danke Dominic Prieschl für die produktive Zusammenarbeit und die Kreativität die wir Odenwälder zusammen zu Tage gebracht haben. Uwe Schmidt, Carina Brunecker und Melanie Thaler danke ich für die Bereicherung des Labors 208 und für eure Arbeit als Praktikanten, die ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Ich möchte mich bei Dr. Rian Dewhurst für seine Geduld und Hilfsbereitschaft beim Anfertigen von Manuskripten bedanken. Ohne dich wäre so einiges „den Bach runter gegangen“, auch wenn ich dann mit deinen pinken Graphiken leben musste. In diesem Zug möchte ich ebenfalls Dr. Merle Arrowsmith und Dr. Tom Stennett für die Diskussionen und das Anfertigen von Texten für Publikationen bedanken. Dr. Alfredo Vargas, Leanne Pentecost, Dr. James Mattock, Dr. Polina Lisinetskaya, Prof. Roland Mitric und Dr. Eduard Matito und Prof. Todd B. Marder bedanke ich mich für die Zusammenarbeit und

Diskussionen. Ein weiterer Dank geht nach Mexico an Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla für die erfolgreiche Zusammenarbeit und den Kulturaustausch während seiner Zeit in Deutschland.

Ein herzlicher Dank gilt all denen, die zum fertigstellen dieser Arbeit und Publikationen beigetragen haben und die sich mit Korrekturen befasst haben: Dr. Julia Schuster, Anna Rempel, Felix Lindl, Valúria Paprocki, Dominic Prieschl, Dr. Tom Stennett, Dr. Carsten Kollann und Dr. Ivo Krummenacher. Ich bedanke mich bei dir Dr. Krzysztof „Gru“ Radacki für deine Einführung in die Geheimnisse der Einkristallstrukturanalyse, deine Geduld und die Aufnahme als X-Minion. Danke Kai Hammond, Marcel Müller und Felix Weißenberger für die Versorgung mit Chemikalien und präparativem Know-how. Danke Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer für die, auch mal komplizierten, NMR-spektroskopischen Messungen. Danke Sabine Timmroth und Liselotte Michels für die CHN-Analysen und Christoph Maler für die HRMS-Spektren. Danke Cornelia Walter für die Versorgung mit Büromaterial und die Beantwortung von Fragen verwaltungstechniker Natur.

Ein besonderer Dank gilt Birgit Zepke, ohne dich wären die meistens bürokratischen Sachen sehr viel nervenaufreibender wenn nicht gar unmöglich gewesen.

Ich bedanke mich beim ganzen AK B und AK Bi für die wunderschöne Zeit, für die geniale Arbeitsatmosphäre, für die Weihnachtsfeiern, Sommerfeste und weiteren Gelegenheiten sich den gekühlten fränkischen Köstlichkeiten zu widmen. Ich bedanke mich ebenfalls beim ganzen Institut für die Zusammenarbeit die hier Stockwerksübergreifend so einfach von statten geht. Sei es bei Publikationen oder beim Feierabendbierchen. Ich habe während meiner Zeit an der Uni Würzburg viele Freunde gefunden und möchte diese Zeit nicht missen.

Danke Justin für die Zeit im AC II Praktikum und die Erdbeereis Aktionen. Genauso Bedanke ich mich bei Anna, Jens, Valerie, Dr. Schlonzi und Lisa für die spassigen Stunden während der Vorbereitungen zu den Weihnachtspräsentationen. Ich möchte mich bei Allen, die in Florenz und Hong Kong dabei waren bedanken für die außergewöhnliche Zeit. Danke Marco und Felix für den Mittwochs-Stammtisch.

Ich danke all meinen Freunden außerhalb des Instituts, die mir immer zur Seite gestanden haben, meine Zeit außerhalb der Uni maßgeblich gestaltet haben und mit denen ich meine Freizeit verbringen durfte. Danke Manu, Erik, Addi, Thorsten, Froni, Simmel, Felix, Mareike, Romz, Oli, Schell und Allen die ich hier vergessen habe....

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Danke für die Unterstützung ohne euch wäre das Studium und die Promotion nicht möglich gewesen! Der wichtigste Dank gilt hierbei Mama & Papa sowie Oma & Opa, Claudia & Bernd, Frauke & Daniel und Eva & Robert. Ihr habt mich immer Unterstützt und wart in allen Lebenslagen für mich da. Abschließend möchte ich mich bei Carmen bedanken. Du hast mich immer unterstützt und mir den Rücken gestärkt. Ohne dich würde ich jetzt nicht dort stehen wo ich heute bin, Danke von ganzem Herzen.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	Angström = 10^{-10} m
AIM	atomes in Molecules (deutsch: „Atome in Molekülen“)
An	Antracenyl
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
BAr ^F ₄	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
bis-IMes ^O	1,1',3,3'-Tetramesitylquinonbis(imidazolylidene)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br s	breites Singulett (NMR)
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	cirka
CAAC	cyclisches Alkylaminocarben
CAAC ^{Me}	<i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
CAAC ^{TMS}	<i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-2-methoxy-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-azaborolan-2-yliden
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CIF	Crystallographic Information File
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
COD	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett (NMR)
dcpm	1,1-Bis(dicyclohexylphosphino)methan
dcpe	1,1-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
Dep	Diethylphenyl
Dioxan	1,4-Dioxan
Dipp	Diisopropylphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dmpm	1,1-Bis(dimethylphosphino)methan
dmpe	1,1-Bis(diethylphosphino)ethan
dppm	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	1,1-Bis(diphenylphosphino)ethan
DCD	Dewar-Chat-Duncanson
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dur	Duryl
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
E	Gruppe 13 Element
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
g	Gramm
°	Grad

<i>H</i>	Enthalpie
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS (LIFDI)	High Resolution Mass Spectroscopy
Hz	Hertz
IDipp	1,3-Bis(2,6- <i>diisopropylphenyl</i>)imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	1- <i>Isopropyl</i> -imidazol-2-yliden
IMe	1,3-Bismethyl-imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
kcal	Kilokalorien
L	Neutralligand
LB	Lewis-Base
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett (NMR)
M	Metall
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>isopropylphenyl</i>
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min.	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
n.a.	nicht anwendbar
nbe	Norbornen
NaNaph	Natriumnaphthalid
n.d.	nicht detektiert
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Np	Neopentyl
pm	Pikometer
RCP	ringkritischer Punkt
RT	Raumtemperatur
R	beliebiger organischer Substituent (sofern nicht anders angegeben)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SIDep	1,3-Bis(2,6- <i>diisopropylphenyl</i>)imidazolidin-2-yliden
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> butyl
THF	Tetrahydrofuran

TMS	trimethylsilyl
Tp	1,5-Diphenylphenyl
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
ÜM	Übergangsmetall
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
VACP/MAS	variable amplitude cross polarization / magic angle spinning
vgl.	vergleiche
vt	virtuelles Triplet
VT	variable Temperatur
WBI	Wiberg Bindungsindex
z. B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung
3c-2e-Bindung	3-Zentren-2-Elektronen-Bindung

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG.....	1
1	Ditrieltetrahalogenide.....	2
2	E-E (E = B, Al, Ga, In) Mehrfachbindungssysteme.....	5
3	Die Übergangsmetall-Triel-Bindung	13
II	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	27
1	Dibortetrahalogenide.....	27
1.1	Synthese und Eigenschaften von B ₂ I ₄	27
1.2	Synthese von Dibortetrafluorid ausgehend von [B ₂ Br ₄ (SMe ₂) ₂]	30
2	Synthese neuartiger niedervalenter Borverbindungen	33
2.1	Zweifach Lewis-Basen-stabilisierte Dibortetraiodide und deren Reduktionsverhalten	34
2.1.1	Darstellung zweifach Lewis-Basen-stabilsierter Dibortetraiodide	34
2.1.2	Reduktionsverhalten zweifach Lewis-Basen-stabilsierter Dibortetraiodide.....	38
2.1.3	Reaktivität des Phosphan-stabilisierten Diborens 65	42
2.1.3.1	Reaktivität des Phosphan-stabilisierten Diborens 65 gegenüber H ₂	42
2.1.3.2	Reaktivität des Phosphan-stabilisierten Diborens 65 gegenüber Halogenen.....	45
2.2	Synthese asymmetrisch, Lewis-Basen-stabilsierter, niedervalenter Diborverbindung.....	47
2.2.1	Synthese asymmetrischer Lewis-Basen-stabilsierter Dibortetrahalogenide.....	47
2.2.2	Synthese asymmetrischer, niedervalenter Diborverbindungen.....	52
3	Reaktivität von Ditrieltetrahalogeniden gegenüber Lewis-basischen Platin-Komplexen.....	55
3.1	Reaktivität von Dibortetrahalogeniden gegenüber dem Lewis-basischen Platin-Komplex [(Cy ₃ P) ₂ Pt]	55
3.1.1	Reaktivität von B ₂ F ₄ gegenüber [(Cy ₃ P) ₂ Pt].....	56
3.1.2	Reaktivität von B ₂ Cl ₄ und B ₂ Br ₄ gegenüber [(Cy ₃ P) ₂ Pt]	57
3.1.2.1	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt{BCl(BCl ₃)}] (77).....	59
3.1.3	Reaktivität von B ₂ I ₄ gegenüber [(Cy ₃ P) ₂ Pt]	62
3.2	Reaktivität von Digalliumtetrahalogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen [L ₂ Pt] (L = PCy ₃ , CAAC ^{Me}).....	69
3.2.1	Reaktivität von Digalliumtetrahalogeniden gegenüber dem Lewis-basischen Platin-Komplex [(Cy ₃ P) ₂ Pt]	69
3.2.2	Reaktivität von Digalliumtetrahalogeniden gegenüber dem Lewis-basischen Platin-Komplex [(CAAC ^{Me}) ₂ Pt]	72
3.3	Reaktivität von Diindiumtetrahalogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen [L ₂ Pt] (L = PCy ₃ , CAAC ^{Me}).....	75
4	Synthese von Platin-zentrierten MOLPs und <i>trans</i> -Halo(indyl)-Komplexen mit Indium(III)-Halogeniden und deren Reaktivität	77

4.1	Reaktivität von Indium(III)-Halogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen.....	78
4.2	Reaktivität der Gleichgewichtsmischungen aus MOLP und oxidativem Additionsprodukt gegenüber Lewis-Basen.....	85
5	MOLPs in Metallo-supramolekularen Systemen	93
6	Reaktivität von Arsen(III)-Halogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen (Exkurs).....	99
7	Synthese von verbrückenden Gruppe 13 Diyl-Komplexen.....	103
7.1	Darstellung mehrkerniger, niedervalenter Platin-Komplexe	104
7.2	Darstellung verbrückender A-Frame Borylene.....	108
7.3	Darstellung verbrückender A-Frame Diyl-Komplexe der höheren Homologen Al, Ga und In	111
III	ZUSAMMENFASSUNG	113
IV	SUMMARY	121
V	EXPERIMENTELLER TEIL	129
1	Allgemeine Arbeits- und Messtechniken	129
2	Ausgangsverbindungen.....	132
3	Synthese und Charakterisierung.....	133
4	Kristallographische Daten.....	160
VI	VERZEICHNIS NUMMERIERTER VERBINDUNGEN.....	177
VI	LITERATURVERZEICHNIS	181

I EINLEITUNG

Die Elemente der Gruppe 13 (Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium) nehmen im Periodensystem der Elemente (PSE) eine Sonderstellung ein, da sie aufgrund ihrer Valenzelektronenanzahl ($ns^2 np^1$; $n = 2-6$) stets einen Elektronenmangel kompensieren müssen. Die leichteren Homologen der früher als „Erdmetalle“ bezeichneten Elemente treten bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 auf, was sich in ihrem natürlichen Vorkommen (z. B. B: Borax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH}_4)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Al: Korund (Al_2O_3), Ga: Gallit (CuGaS_2), In: Indit (FeIn_2S_4)) widerspiegelt. Mit steigender Ordnungszahl wird die Oxidationsstufe +1 zunehmend stabiler, sodass Thallium in der Erdkruste bevorzugt als Thallium(I) vorliegt (z.B. Lorándit (TlAsS_4)).

Die höheren Homologen der Triele sind Metalle, während Bor als einziges Element der Gruppe nichtmetallische Eigenschaften aufweist und als Halbmetall einzustufen ist. Bor bildet innerhalb der ersten Achterperiode den Übergang zwischen den Metallen Lithium und Beryllium zu den Nichtmetallen Kohlenstoff und Stickstoff und ist in seinen Eigenschaften dem vierwertigen Kohlenstoff und Silicium ähnlicher als den höheren Homologen der 3. Hauptgruppe. Anders als die restlichen Elemente in der Gruppe, welche als typische Metalle E^{3+} Ionen ausbilden, bildet Bor diese nicht aus, ist jedoch in der Lage starke lokalisierte als auch delokalisierte kovalente Bindungen einzugehen.^[1]

Die Bindungsverhältnisse der Gruppe 13 Elementhalogenide reichen von kovalent, z.B. BF_3 , über Verbindungen mit gleichermaßen kovalenten als auch ionischen Anteilen, hin zu Elementhalogeniden mit dominierenden ionischen Bindungsanteilen, z.B. TlX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Bor(I)-, Aluminium(I)- und Gallium(I)-halogenide sind unbeständig, während für Indium- und Thalliumhalogenide stabile Verbindungen in der Oxidationsstufe +1 bekannt sind. Relativistische Effekte sorgen dafür, dass sich die inneren Elektronen der s-Orbitale mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen wodurch es zur Massenzunahme dieser und zur Kontraktion der Orbitale kommt. Durch die einhergehende s/p-Separierung nehmen die Ionisierungsenergien innerhalb der Gruppe 13 nach unten hin zu und es kommt zu einer Stabilisierung der Oxidationsstufe +1 der höheren Homologen (*Inert-Paar-Effekt*). Dies wird anhand der Instabilität von $\text{Tl}^{\text{III}}\text{I}_3$ deutlich, welches sich zu $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{I}_3]$ zersetzt.

Elementhalogenide der Gruppe 13 haben sich in unterschiedlichen Anwendungsbereichen in beiden dominierenden Oxidationsstufen etabliert. AlCl_3 wird z.B. als Lewis-Säure in Friedel-Crafts-Alkylierung und Friedel-Crafts-Acylierung, sowie als Katalysator in

Polymerisationsreaktionen eingesetzt.^[2-3] Indium(I)-bromid findet ebenfalls als Katalysator in der organischen Chemie Anwendung^[4-5], sowie in Schwefellampen.^[1]

1 Ditrivtetrahalogenide

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde postuliert, dass Subhalogenide der Trivie der formalen Oxidationsstufe +2 eine E–E-Einfachbindung aufweisen.^[6] Spätere Arbeiten bestätigen dies für Dibortetrahalogenide,^[7-10] für die höheren Homologen konnte gegen Ende der 1950er Jahre, anhand spektroskopischer sowie röntgenkristallographischer Analysen, nachgewiesen werden, dass stattdessen gemischt-valente, ionische Verbindungen des Typs $[M^I][M^{III}X_4]$ (M = Ga, In, Tl; X = Cl, Br) in Lösung sowie im Festkörper vorliegen (Abbildung 1).^[11-17] Die Halogene um das tetraedrisch koordinierte Metallzentrum in der formalen Oxidationsstufe +3 weisen hierbei sehr lange Metall(I)-Halogen Abstände auf, wodurch von einer schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Entsprechende Aluminium Vertreter des Typs $[Al^I][Al^{III}X_4]$ bzw. $X_2Al-AlX_2$ (X = Cl, Br, I) sind bis heute nicht bekannt.^[1] Quantenchemische Rechnungen zur Stabilität der E–E-Bindung zeigen, dass die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der B–B-Bindung in Dibortetrahalogeniden (BDE = 93.0–108.4 kcal/mol) höher ist als die Metall–Metall-Bindung der höheren Homologen $Al_2X_4-Tl_2X_4$ (BDE = 16.6–61.7 Kcal/mol), wobei die Stabilität in der Gruppe von oben nach unten abnimmt.^[18] Zudem weisen die Verbindungen der höheren Homologen eine geringe Stabilisierung durch hyperkonjugative Wechselwirkungen auf.

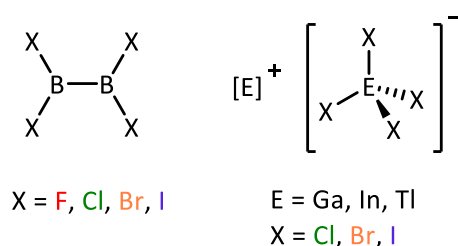


Abbildung 1 Vergleich der Dibortetrahalogenide mit den gemischt-valenten E(II)-Salzen (E = Ga, In, Tl).

Die Synthese dinuklearer E(II)-Strukturen der allgemeinen Form E_2R_4 (E = Al, Ga, In) gelingt durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten, welche eine Zersetzung durch Disproportionierung verhindern.^[19-21] Durch Zugabe neutraler Lewis-basischer Donoren (LB) zu den kommerziell erhältlichen, gemischt-valenten Salzen, können E–E-Bindungen dieser

Subhalogenide in der Form (LB)X₂E–EX₂(LB) (E = Ga, In; X = Cl, Br, I) dargestellt werden.^[22-23] Ausgehend von der von *Green* als Gallium(I)-iodid beschriebenen Verbindung, deren Zusammensetzung nicht vollständig geklärt ist, bzw. von Indium(I)-halogeniden, sind Lewis-Basen-stabilisierte dinukleare E(II)-Verbindungen (E = Ga, In) ebenfalls zugänglich.^[1, 24] Als Lewis-Basen können hierfür Amine, Ether, Phosphane, N-heterocyclische Carbene (NHCs) und cyclische Alkyl(amino)carbene (CAACs) eingesetzt werden.^[1, 19, 21, 25-27] Die entsprechenden Aluminium-Verbindungen sind schwerer zugänglich, was zum einen an der fehlenden Existenz der gemischt-valenten Aluminiumsalze liegt und zum anderen an der aufwendigen Darstellung von Al(I)-halogeniden.^[28-30] Die ersten Lewis-Basen-stabilisierten Dialuminiumtetrahalogenide wurden 1998 von *Schnöckel* dargestellt.^[31] Hierzu wurde Al(I)I mit Ether, Aminen und Phosphanen zu den entsprechenden Lewis-Basen-stabilisierten Dialanen umgesetzt.

Die synthetische Herausforderung bei der Darstellung von Dibortetrahalogeniden ist die B–B-Bindungsknüpfung. Den ersten bekannten Vertreter der Verbindungsklasse konnte *Stock* 1925, in Form von B₂Cl₄, durch Reduktion von BCl₃ im Lichtbogen als Nebenprodukt isolieren.^[7] *Schlesinger* gelang 1949 die gezielte Synthese der Verbindung,^[32] sowie die Umhalogenierung zu B₂Br₄^[32] und B₂F₄^[8] auf nasschemischem Weg (Schema 1). *Timms* etablierte eine alternative Synthese zu B₂F₄ durch Reaktion von BF mit BF₃, allerdings werden hierzu aufwendige Apparaturen sowie Gasphasen-Synthesetechniken benötigt, wodurch der Zugang limitiert blieb.^[33] Die Darstellung von Dibortetraiodid gelang *Schumb* 1949 zum ersten Mal durch Reduktion von BI₃ mittels Hochfrequenzentladung.^[34] Nasschemisch ist B₂I₄ durch Halogenaustausch, ausgehend von B₂Cl₄ und BI₃, zugänglich (Schema 1).^[35] Zwar konnte *Timms* bereits 1972, durch Reduktion von Bortrichlorid in Kupferdampf, B₂Cl₄ im Multigrammaßstab darstellen,^[36] allerdings ist dafür eine spezielle Apparatur nötig und somit der Zugang zu weiteren Dibortetrahalogeniden, durch Umhalogenierung ausgehend von B₂Cl₄, weiterhin limitiert. Das Hauptproblem hierbei war, dass die B–B-Bindungsknüpfung zu Dibortetrahalogeniden auf elektrische Reduktion^[7, 32-34, 36] oder Cokondensation^[33] von BF und BF₃ beschränkt war.

Eine für die Diboran(4) Chemie wichtige Entwicklung gelang *Wiberg* und *Ruschmann* bereits 1937 durch die Darstellung von B₂(OMe)₄.^[37] In einer Wurtz-Fittig^[38-39] analogen Reaktion konnte B₂(OMe)₄ durch Reduktion von B(OMe)₂Cl mit Natriumamalgam dargestellt werden. *Nöth* und *Pommerening* beschrieben 1981 die Synthese von B₂Br₄ ausgehend von B₂(OMe)₄, wodurch zum ersten Mal ein Dibortetrahalogenid auf ausschließlich nasschemischem Weg

kommerziell erhältlich ist, als Ausgangsverbindung für die Synthese von diversen Diboranen(4). *Brotherton* konnte bereits 1960 mit Hilfe von $B_2(NMe_2)_4$ den Zugang zu Tetramethoxydiboran(4) verbessern.^[44] Zudem können durch Reaktion von $B_2(NMe_2)_4$ mit BX_3 ($X = Cl, Br, I$) die entsprechenden 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dihalogen-diborane(4)^[45] dargestellt werden, welche wiederum durch Salzelminierungs-Reaktionen weiter funktionalisiert werden können. Arylgruppen (z. B. Mesityl (Mes), Duryl (Dur)) und Alkylgruppen (z.B. *tert*-Butyl (*t*Bu)) können eingeführt werden^[46-49] und durch Umsetzung mit HCl in Methanol und BX_3 ($X = Cl, Br, I$), oder direkte Umsetzung mit BX_3 , können 1,2-Dihalogendiborane(4) des Typs $B_2R_2X_2$ ($R = Mes, Dur, tBu; X = Cl, Br, I$) dargestellt werden.^[46, 49-51] Durch den Einsatz von Lithiumorganylen können diese wiederum zu den Tetraalkyldiboranen(4) $B_2(tBu)_2(nPen)_2$ und $B_2(tBu)_3(nPen)$ ($nPen = neo$ -Pentyl) umgesetzt werden.^[47] Durch Halogenaustausch-Reaktion mit LiF ^[52] ist es möglich, ausgehend von $B_2R_2Cl_2$ ($R = Mes, Dur$), die 1,1-Difluor-2,2-diaryldiborane(4), die ein für Diborane(4) ungewöhnliches Substitutionsmuster aufweisen, darzustellen.^[53]

2 E–E (E = B, Al, Ga, In) Mehrfachbindungssysteme

Betrachtet man das MO-Diagramm (MO = Molekülorbital) von E_2H_4 -Verbindungen ($E = B, Al, Ga, In, Tl$), so fällt das leere, π -symmetrische LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) auf, welches bindenden Charakter hat. (Abbildung 2). Addition von Elektronen und damit Population dieses Orbitals war seit langem ein Ziel in der Forschung, um Spezies höherer Bindungsordnung zu erhalten. *Berndt* gelang 1981 durch Einelektronen-Reduktion von B_2Np_4 ($Np = Neopentyl$) die Isolierung eines Diboranradikalanions, welches ESR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.^[54] Der erste strukturelle Nachweis einer partiellen B–B-Mehrfachbindung gelang *Power* 1992 durch Reduktion von $[(Mes)_2BB(Mes)(Ph)]$ ($Ph = Phenyl, Mes = 2,4,6$ -Trimethylphenyl).^[55] Die B–B-Bindung in $[\{Li_2(Et_2O)_2\}\{(Mes)_2BB(Mes)(Ph)\}]$ (**1**) (1.636(11) Å) ist zwar deutlich verkürzt im Vergleich zu $[(Mes)_2BB(Mes)(Ph)]$ (1.706(12) Å), allerdings fällt der Unterschied relativ gering aus, was anhand der repulsiven Coulomb-Wechselwirkungen der negativen Ladungen erklärt werden kann.^[55] Die Borzentren sind jeweils trigonal planar koordiniert. Durch Reduktion des Dialans $[\{CH(TMS)_2\}_2AlAl\{CH(TMS)_2\}_2]$ (TMS = $SiMe_3$) mit Lithium konnte *Pörschke* 1993 das Monoradikalanion mit partiellem Al–Al-Mehrfachbindungscharakter darstellen.^[56] Die

Al–Al-Bindung des Monoradikalanions **2** ist Vergleich zum Neutral Dialan um 13 pm verkürzt. Im selben Jahr konnte *Power* durch Einelektronen-Reduktion von $[(\text{Mes}^*)_2\text{GaGa}(\text{Mes}^*)_2]$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$) eine Verbindung mit Ga–Ga-Mehrfachbindungscharakter

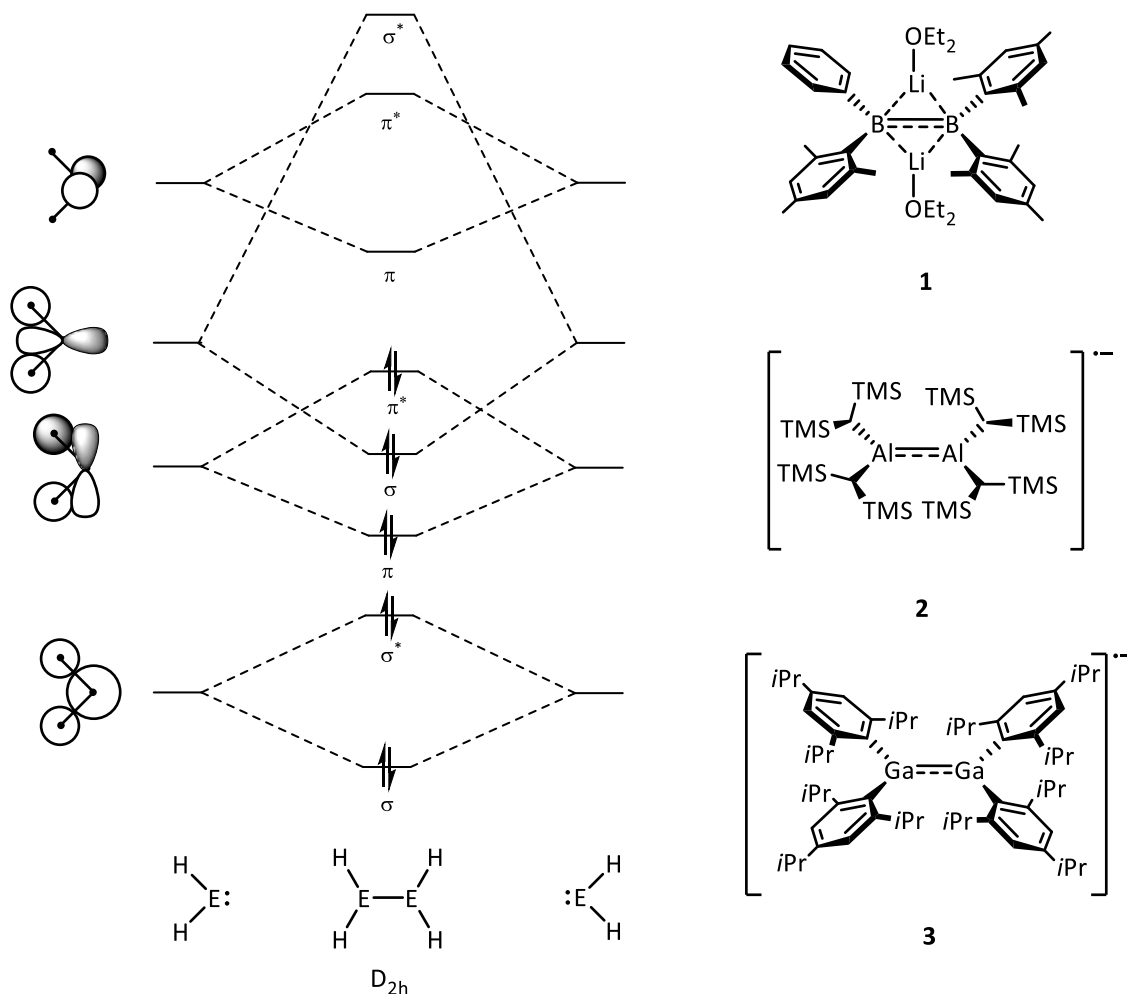


Abbildung 2 links: Qualitatives Molekülorbitalschema von E_2H_4 -Verbindungen ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) in D_{2h} -Symmetrie; rechts: Diborandianion **1** und Dialan- und Gallan-Monoradikalanion **3**.

darstellen. Das Monoradikalanion $[\{\text{Li}(\text{[12]Krone-4})_2\}\{(\text{Mes}^*)_2\text{GaGa}(\text{Mes}^*)_2\}]$ (**3**) konnte strukturell im Festkörper sowie ESR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden. Die Ga–Ga-Bindungslänge verkürzt sich durch die Reduktion um ca. 19 pm.

Andrews gelang 1994 durch Puls laser-Verdampfung von Boratomen in Gegenwart von Wasserstoff erstmals die Beobachtung des neutralen, linearen Diborens H-B=B-H .^[57] *Fischer* konnte 2018 zeigen, dass H-B=B-H ebenfalls durch Umsetzung von B_2H_6 mit Fluoratomen dargestellt werden kann.^[58] Theoretische sowie experimentelle Studien bestätigen die lineare Struktur mit einem Triplett-Grundzustand und einer σ - sowie zwei Einelektronen- π -Bindungen.^[59] Bei Berechnungen für die höheren Homologen wird eine bis(μ -hydrido)-

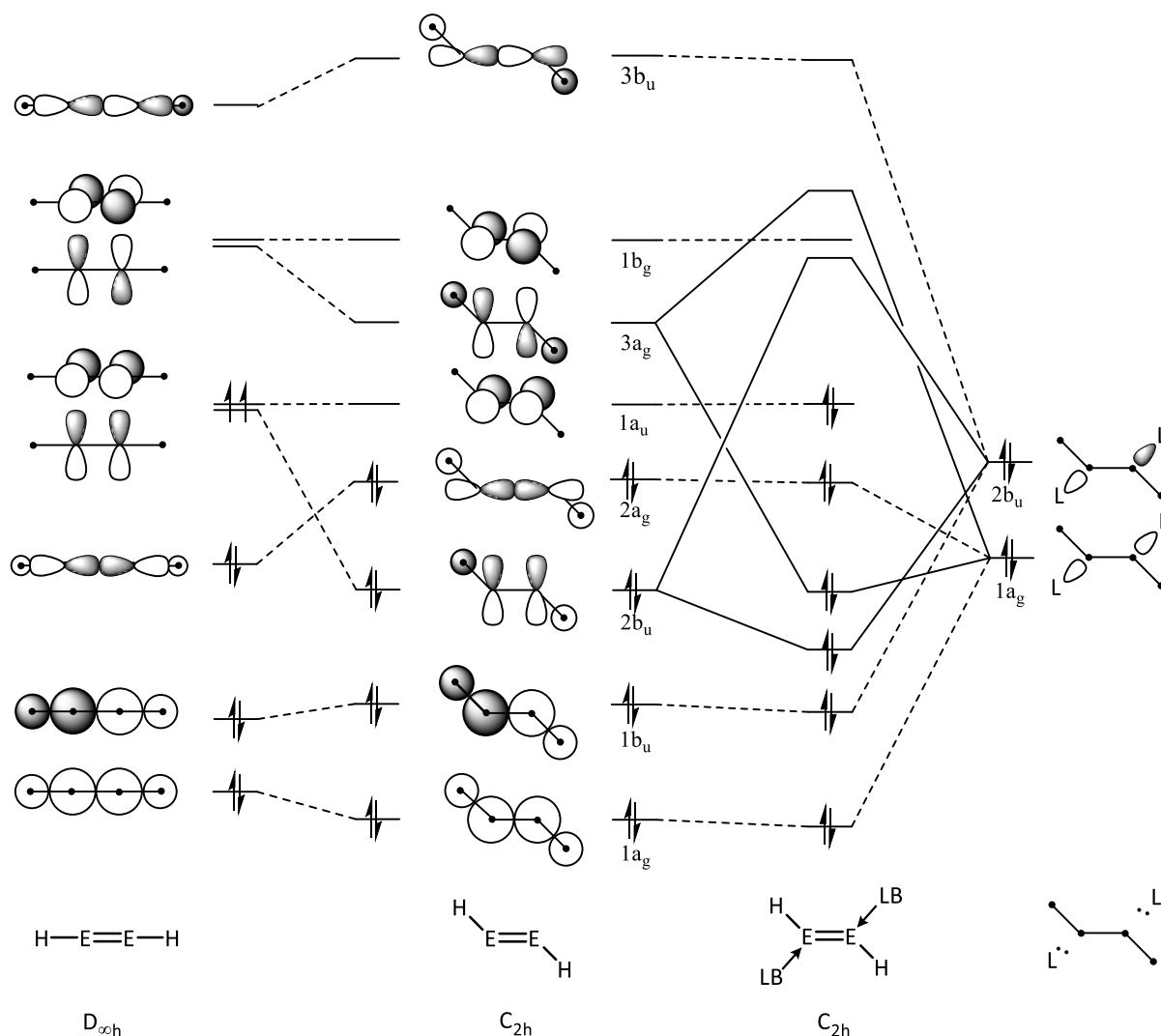


Abbildung 4 Molekülorbitalschema E_2H_2 ($E = B, Al, Ga, In, Tl$) in $D_{\infty h}$ und C_{2h} -Struktur und qualitatives Molekülorbitalschema der Wechselwirkung der gewinkelten C_{2h} -Struktur mit zwei Donorliganden.

Für Aluminium und Gallium konnten die *trans*-bent Strukturen mit Mehrfachbindungscharakter anhand experimenteller Beispiele mit sterisch anspruchsvollen Arylresten bestätigt werden. So gelang *Robinson* durch den Einsatz von Terphenylsubstituenten ($Tp = 2,6-Ar_2C_6H_3$) die Darstellung des dianionischen Gallium-Dimers $[Na_2\{(2,6-Mes*_2C_6H_3)GaGa(2,6-Mes*_2C_6H_3)\}]$ (**4**), dessen Ga–Ga-Bindungslänge 2.319(3) Å beträgt.^[71] Die Bindungsordnung wurde in der Literatur kontrovers diskutiert, wobei die Autoren Dreifachbindungen bis hin zu Doppel- und Einfachbindungen mit partiellen freien, lokalisierten Elektronenpaaren diskutieren.^[71-75] Die analoge Aluminium Verbindung $[Na_2\{(2,6-Dipp_2C_6H_3)AlAl(2,6-Dipp_2C_6H_3)\}]$ (**5**) konnte von *Power* ebenfalls durch den Einsatz von Terphenylsubstituenten dargestellt werden (Abbildung 5).^[76]

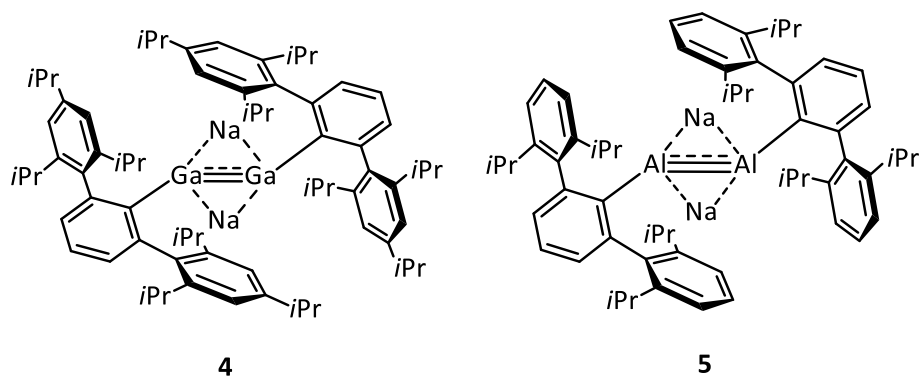
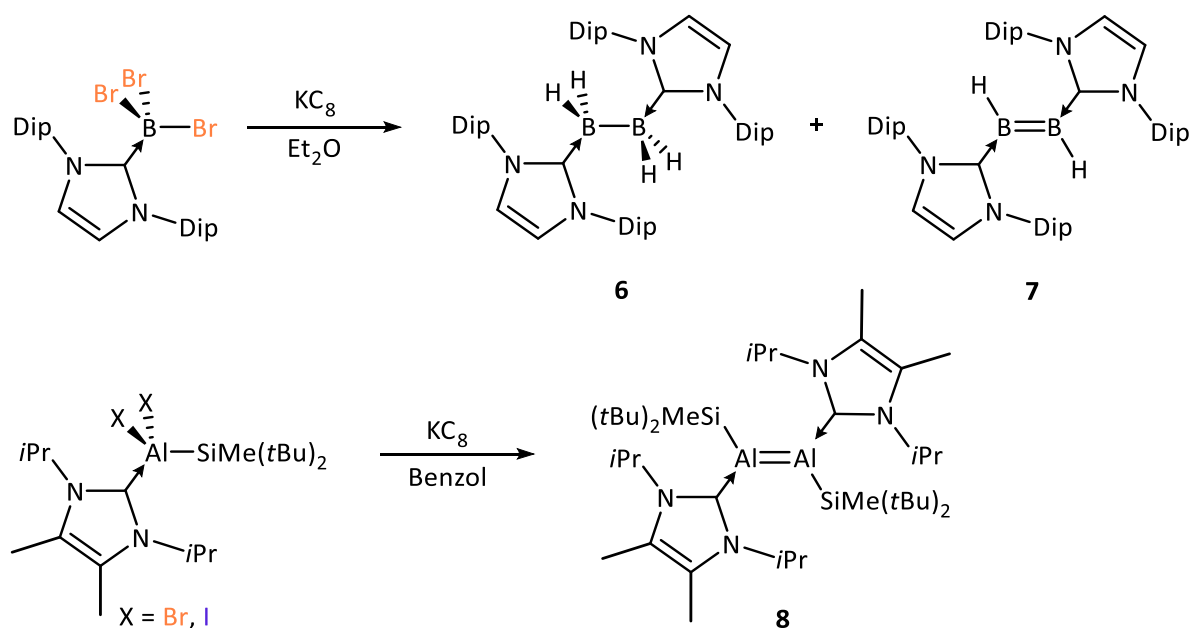


Abbildung 5 Strukturen der dianionischen Terphenyl-stabilisierten Gallium- und Aluminium-Mehrfachbindungssysteme **4** und **5**.

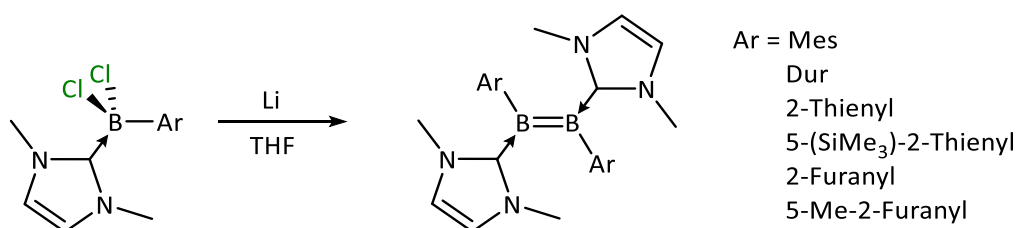
Ein weiteres Konzept, homodinukleare Gruppe 13 Mehrfachbindungssysteme ausgehend von E_2H_4 -Verbindungen aufzubauen, ist die Einführung Lewis-basischer Donorliganden. Dadurch kommt es zur Stabilisierung der elektrophilen Trielzentren und zur Population bindender Orbitale mit π -Symmetrie, wodurch eine formale Bindungsordnung von zwei erhalten wird (Abbildung 4). Anhand dieser Strategie konnten bisher Bor- und Aluminium-Doppelbindungssysteme dargestellt werden. Die Synthese analoger Systeme der höheren Homologen Gallium, Indium und Thallium gelang auf diesem Weg bislang nicht.^[77-78]

Durch Reduktion des IDipp-stabilisierten Tribromborans mit KC_8 gelang es *Robinson* 2007 ein Gemisch aus zweifach NHC-stabilisiertem Tetrahydrodiboran(4) **6** und Dihydrodiboren **7** zu erhalten, wobei die nicht selektive Bildung der B–B-Doppelbindung vermutlich auf radikalische Wasserstoffabstraktion aus dem etherischen Lösungsmittel zurückzuführen ist (Schema 2).^[79] Die Festkörperstruktur von **7** bestätigt die Konstitution einer koplanaren Orientierung des Grundgerüsts und liefert den ersten strukturellen Nachweis eines neutralen, Lewis-Basen-stabilisierten Diborens. Die B–B-Doppelbindung (1.560(18) Å) ist hierbei um ca. 7 pm kürzer als im dianionischen $[(Mes)_2BB(Mes)(Ph)]^{2-}$ (**1**) (1.636(11) Å). Die Übertragung der Strategie der Lewis-Basen-Stabilisierung auf andere Gruppe 13 Elemente gelang *Inoue* 2017 für Aluminium. Durch Reduktion von $[{(tBu)_2MeSi}X_2Al(IiPr)]$ (X = Br, I) mit KC_8 konnte die erste neutrale Verbindung mit einer Al–Al-Doppelbindung $[Al_2\{(tBu)_2MeSi\}_2(IiPr)_2]$ (**8**) isoliert und strukturell charakterisiert werden (Schema 2).^[77]



Schema 2 Synthese des ersten Lewis-Basen-stabilisierten Diborens **7** unter Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel und Synthese des ersten Lewis-Basen-stabilisierten Dialumens **8**.

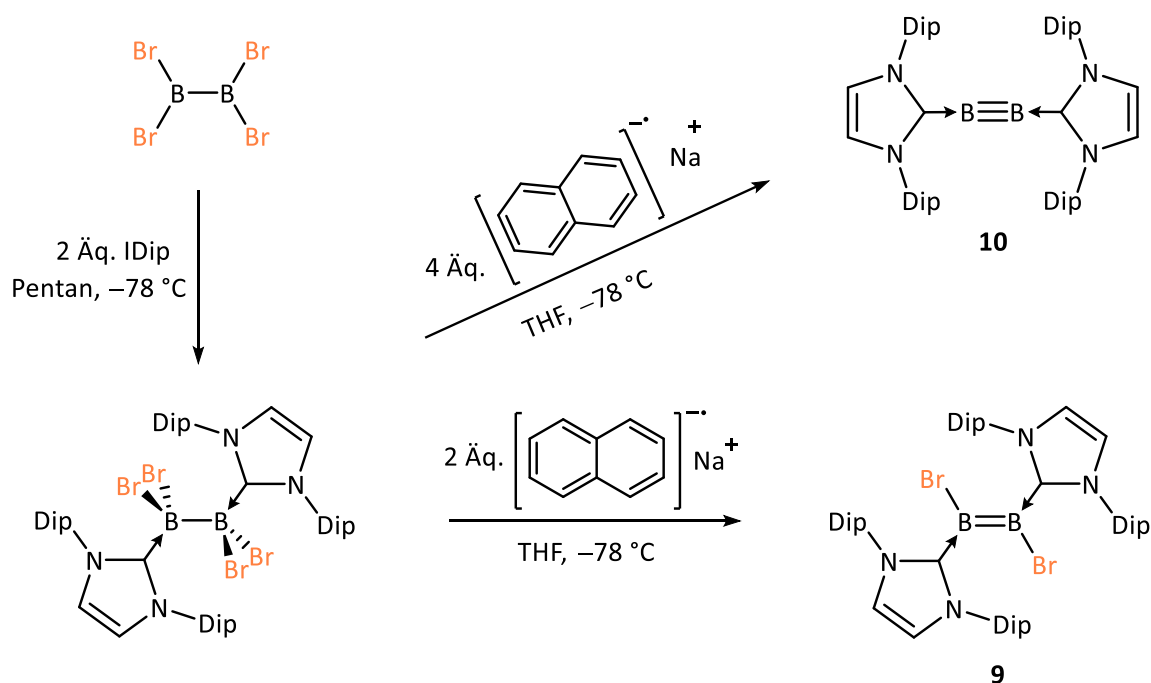
Die DFT-Analysen der Grenzorbitale des neutralen Diborens bzw. Dialumens zeigen im HOMO (highest occupied molecular orbital) eine lokalisierte E–E π -Bindung und im HOMO–1 eine E–E σ -Bindung (vgl. Abbildung 4).^[77, 79] Während weitere Vertreter der Bindungsklasse für Aluminium und höhere Homologe bislang unbekannt sind, gelang *Braunschweig* 2012 der rationale Zugang zu Basen-stabilisierten Diborenen.^[80] Durch reduktive Kupplung von (NHC)ArBCl₂ (Ar = Mes, Dur, 2-Thienyl, 5-(SiMe₃)-2-Thienyl, 2-Furanyl, 5-Me-2-Furanyl; NHC = IMe) gelang es, unterschiedlich substituierte NHC-stabilisierte Diborene darzustellen (Schema 3).



Schema 3 Selektive Synthese Basen-stablisierter Diborene.

Diese weisen im ¹¹B-NMR-Spektrum eine typische Verschiebung zwischen $\delta(^{11}\text{B}) = 18\text{--}25$ ppm auf. Die Röntgenstrukturanalysen zeigen trigonal planar koordinierte Boratome mit *trans*-ständigen Liganden. Die B–B-Bindungslängen liegen bei 1.585(4)–1.590(5) Å und weisen eindeutigen Doppelbindungscharakter auf.^[80-81]

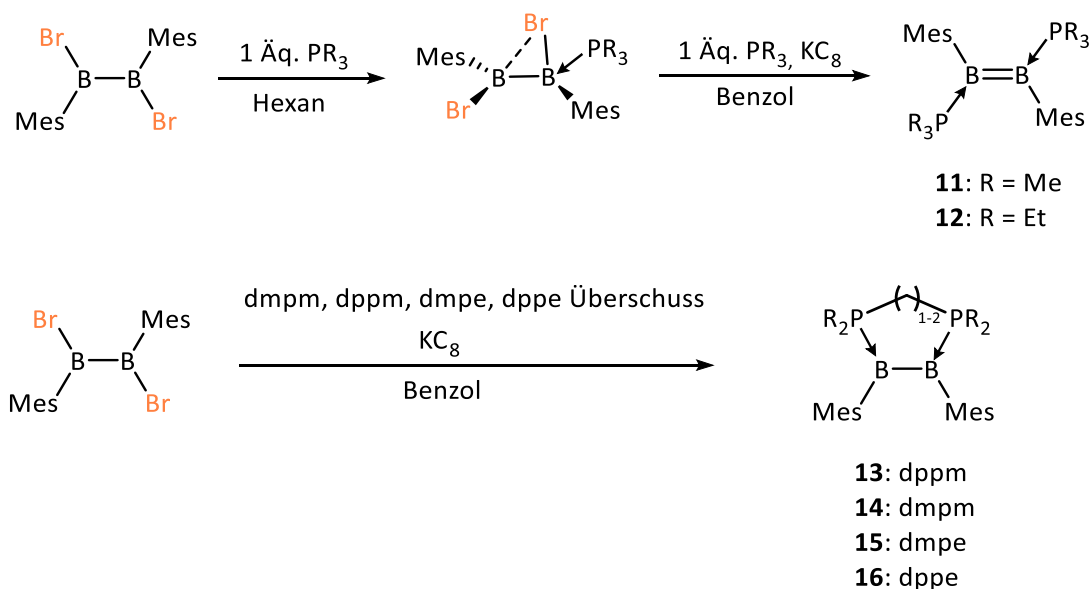
Ebenfalls gelang es *Braunschweig* das erste Halogen-substituierte Diboren sowie die erste bei Raumtemperatur stabile B≡B-Dreifachbindung zu isolieren.^[82] Durch Reaktion von zwei NHCs (IDipp) mit B₂Br₄ gelang es ein stabiles Basenaddukt zu erhalten, dessen sukzessive Reduktion mit zwei bzw. vier Äquivalenten einer Natriumnaphthalid Lösung zu dem entsprechenden NHC-stabilisierten Dibromdiboren **9** bzw. Diborin **10** führt (Schema 4). Die B–B-Bindungslänge im Diborin **10** (1.449(3) Å) ist ca. 10 pm kürzer als die des Dibromdiborens **9** (1.546(6) Å) und stimmt, zusammen mit der annähernd linearen C–B–B–C-Achse (B–B–C Winkel: 173.0(2)°, 173.3(2)°), mit der Annahme einer B–B-Dreifachbindung überein.^[82]



Schema 4 Synthese des ersten Dihalogendiborens **9** und des ersten Diborins **10**.

Der selben Arbeitsgruppe gelang es auch, die Lewis-Basen zu variieren und Phosphan-stabilisierte Diborene zu synthetisieren.^[83-84] Durch die Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) mit Phosphanen (PMe₃, PEt₃) können die bromverbrückten sp²-sp³-Diborane dargestellt werden, welche mit einem Überschuss KC₈ und Phosphan zu den entsprechenden Phosphan-stabilisierten Diborenen **11** (PMe₃), **12** (PEt₃) umgesetzt werden können. Der B–B-Bindungsabstand ist mit 1.579(3) Å (**12**) und 1.573(6) Å (**11**) typischen Bereich^[78] für diese Bindungsklasse. Die ¹¹B-NMR-Signale sind im Vergleich zu NHC-stabilisierten Diborenen (δ(¹¹B) = 18–25 ppm) leicht Hochfeld verschoben (**12**: δ(¹¹B) = 16.3 ppm; **11**: δ(¹¹B) = 16.7 ppm).^[83-85]

Durch den Einsatz von zweizähligen Phosphan-Liganden gelang es Zugang zu cyclischen, *cis*-konfigurierten Diborenen zu entwickeln. Durch Umsetzung von 1,1-Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), 1,1-Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm), 1,1-Bis(diethylphosphino)ethan (dmpe) und 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) mit $B_2Br_2Mes_2$ und einem Überschuss KC_8 konnten die Diborene **13–16** dargestellt werden (Schema 5).^[84, 86] DFT-Rechnungen zeigen, dass sich die elektronische Struktur der Phosphan-stabilisierten Diborene nicht wesentlich von den NHC-stabilisierten Analoga unterscheidet. Allerdings ist der HOMO-LUMO-Abstand größer und die Elektronendichte auf der B–B-Doppelbindung ist bei den Phosphan-stabilisierten Diborenen höher, was auf die schwächere π -Rückbindung zu den Phosphan-Liganden zurückzuführen ist.^[83-84]



Schema 5 Synthese der ersten Phosphan-stabilisierten und *cis*-konfigurierten Diborene **11–16**.

Durch geeignete Substitution des Aromaten am Diboren gelang es *Braunschweig* 2017 das Phosphan-stabilisierte Diboren $[B_2(An)_2(PMe_3)_2]$ ($An = Anthracenyl$) darzustellen, welches einen erheblich geringeren HOMO-LUMO-Abstand aufweist als in $[B_2(Mes)_2(Ime)_2]$. Allerdings ist hierbei das LUMO nicht mehr Bor-zentriert, wie in den Diborenen **7, 9, 11–16**, sondern Liganden-zentriert.^[87]

3 Die Übergangsmetall-Trirel-Bindung

Bis heute konnten eine Vielzahl an Strukturtypen charakterisiert werden, welche immer neue Einblicke in die variantenreiche Bindungssituation zwischen Übergangsmetall (ÜM) und Trielatomen zulassen.^[88-94] Die Bindungsmodi, in denen Triel-zentrierte Liganden an Übergangsmetalle koordinieren, lassen sich in verschiedene Komplextypen (**A–G**) klassifizieren (Abbildung 6).

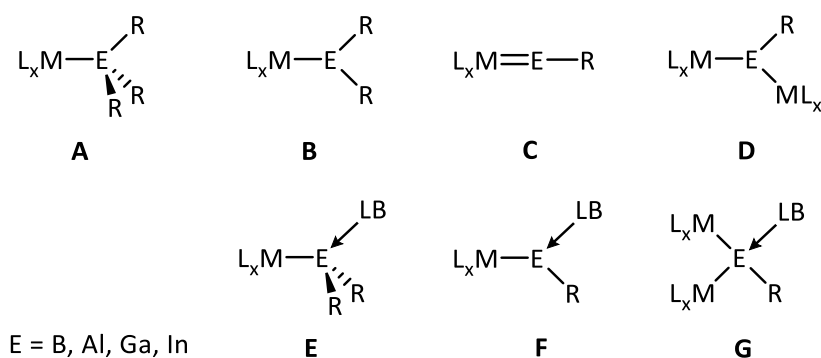


Abbildung 6 Unterteilung der Bindungsmodi Triel-zentrierter Liganden in die Bindungsklassen **A–G**.

Lewis-Säure-Base-Addukte zwischen einer Lewis-aziden Gruppe 13 Einheit (ER_3 , $E = B, Al, Ga, In$) und einem basischen Metallzentrum können als Boran-Komplexe ($E = B$) bzw. *Metall-zentrierte Lewis-Paare* (MOLP = *metal-only Lewis-Pairs*) ($E = Al, Ga, In$) (**A**) beschrieben werden.^[89] Das Gruppe 13 Element ist hierbei tetraedrisch koordiniert und trägt vier Substituenten. Eine trigonal planare Geometrie und drei Bindungspartner weisen die Gruppe 13 Elemente in Boryl-, Aluminyl-, Gallyl- und Indyl-Komplexen (**B**) auf. Die Klasse der Borylen-, Aluminylen-, Gallylen-, und Indylen-Komplexe (**C**, **D**) zeichnet sich durch niedervalente Triel-zentrierte Liganden aus, welche in terminale (**C**) und verbrückende (**D**) Gruppe 13 Diyl-Liganden untergliedert werden können. Hierbei ist das Trielatome jeweils ungesättigt und bietet die Möglichkeit einer σ -Donor- sowie zwei zueinander orthogonalen π -Akzeptor-Wechselwirkungen. Aufgrund des vakanten p_z -Orbitals und dem damit einhergehenden elektrophilen Charakter der Trielatome in den Komplexklassen **B**, **C** und **D** ist es möglich, mit geeigneten Lewis-Basen Addukte zu bilden (**E**, **F**, **G**). Im Zentrum dieser Arbeit stehen Platin-zentrierte Lewis-Paare mit Gallium- und Indiumhalogeniden, Boryl-, Gallyl- und Indyl-Komplexe, sowie verbrückende Borylenplatin-Komplexe.

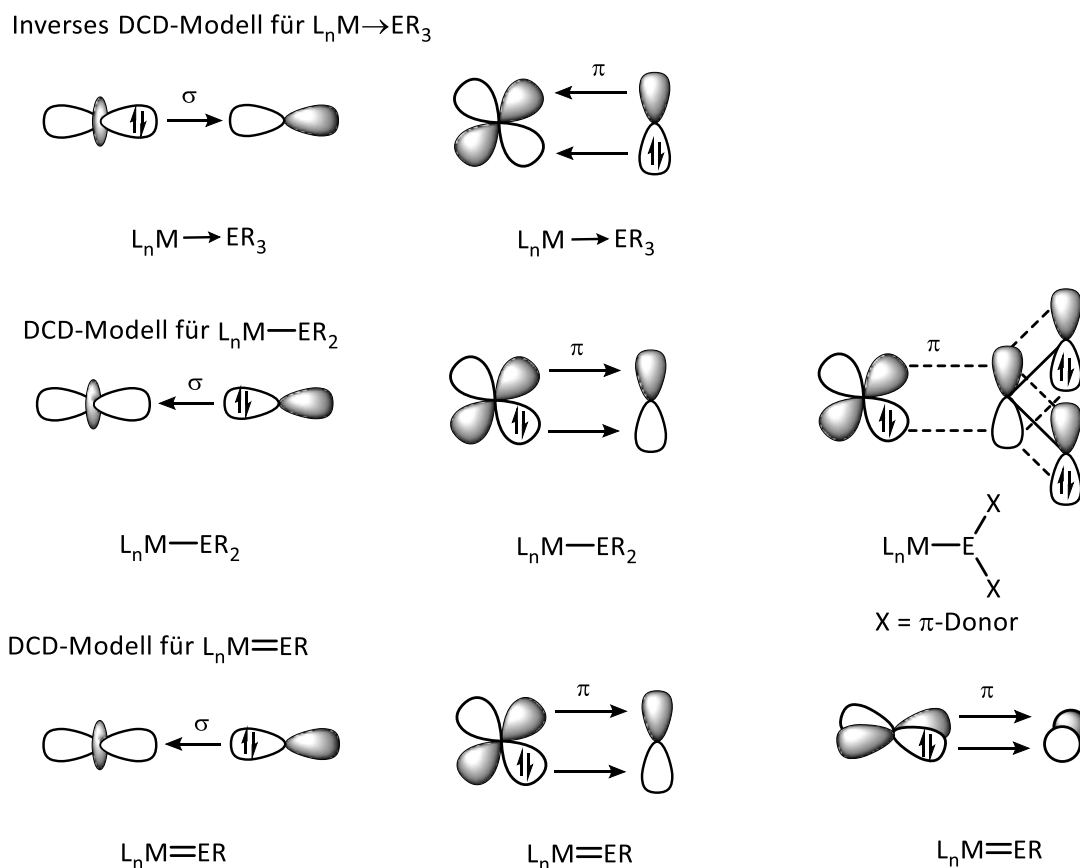


Abbildung 7 Schematische Darstellung verschiedener Übergangsmetall-Triel-Wechselwirkungen: Inverses *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD) für Metall-zentrierte Lewis-Paare ($L_nM \rightarrow ER_3$) und DCD-Modell für Boryl, Aluminyl, Gallyl, Indyl-Komplexe ($L_nM - ER_2$) sowie für Gruppe 13 Diyl-Komplexe ($L_nM = ER$).

Die Bindungssituation von Metall-zentrierten Lewis-Paaren kann durch das von *Frenking* entwickelte inverse *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD) beschrieben werden.^[95] Hierbei bildet das besetzte d_z^2 -Orbital des Übergangsmetalls (M) eine dative σ -Bindung zum Lewis-sauren Gruppe 13 Fragment (EX_3) (Abbildung 7). Besitzt der Elektronenakzeptor hierbei ein freies, teilweise besetztes Orbital, besteht die Möglichkeit einer π -Rückbindung in ein leeres d-Orbital des Übergangsmetalls. Das reguläre DCD-Modell wurde ursprünglich zur Beschreibung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetall und Liganden entwickelt. Hierbei ist das Übergangsmetall (M) der Elektronenakzeptor und der Ligand (L) der Elektronendonator. Das von *Frenking* entwickelte inverse DCD-Modell beschreibt im Gegensatz dazu die umgekehrte Wechselwirkung, wobei das Übergangsmetall den Elektronendonator und die Lewis-Säure den Elektronenakzeptor darstellt.

Die Wechselwirkung in Boryl-, Aluminyl-, Gallyl- und Indyl-Komplexen kann ebenfalls mit Hilfe des DCD-Modells beschrieben werden (Abbildung 7). Hierbei hat die σ -Hinbindung eines sp^2 -hybridisierten Trielatombits zu einem unbesetzten d-Orbital des Metallzentrums

den größten Bindungsanteil. Die π -Rückbindung vom Übergangsmetall in das leere p_z -Orbital des Trielatoms steht in direkter Konkurrenz zur Ausbildung von π -Bindungen zwischen den anderen Substituenten und dem leeren p_z -Orbital am Trielatom und trägt zu geringerem Maße zur M–B-Bindung bei.^[90, 94, 96-97]

In Borylen-, Aluminylen-, Gallylen-, und Indylenkomplexen koordiniert der Ligand über einen σ -Hin- und π -Rückbindungsanteil an das Metallzentrum. Dabei überträgt der Gruppe 13 Diyl-Ligand in der σ -Hinbindung Elektronendichte an das Übergangsmetall und nimmt gleichzeitig Elektronendichte aus d-Orbitalen des Metallzentrums in die p-Orbitale auf (Abbildung 7). Hierbei weisen die zu Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Distickstoff (N₂) isoelektronischen Liganden eine ähnliche Bindungssituation zum Übergangsmetall auf, wie ihre isoelektronischen Verwandten.^[88]

Eine wichtige Rolle in der Entwicklung der Chemie der Metall-zentrierten Lewis-Paare spielte die Forschung von *Vaska*^[98-99] und *Wilkinson*^[100-101] in den frühen 1960er Jahren. Das Lewis-basische Verhalten der Komplexe *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂] (*Vaska*-Komplex) und [Rh(Cl)(PPh₃)₂] (*Wilkinson*-Komplex) wurde anhand von Reaktivitätsstudien gegenüber elektrophilen Substraten dargelegt. Der erste strukturelle Nachweis einer dativen Bindung zwischen einem Lewis-basischen und einem Lewis-sauren Metall gelang *Nowell* und *Russell* 1967 mit der Synthese von [(Cp)(OC)₂Co→HgCl₂] (**17**) (Abbildung 8).^[102] In den folgenden Jahren wurde von zahlreichen weiteren Beispielen berichtet, wobei in besonderem *Shriver*, *Vaska*, *Werner*, *Burlitch*, *Hughes* und weitere Pioniere in hohem Maße an der Entwicklung der metallorganischen Chemie der Metall-zentrierten Lewis-Basen beteiligt waren.^[89]

Die erste strukturelle Bestätigung eines neutralen MOLPs mit einem Gruppe 13 Elementhalogenid lieferte *Fischer* 2005 mit der Synthese von [(Cp*)(Cp*Ga)₂Rh→GaCl₃] (**18**) (Abbildung 8).^[103] In den folgenden Jahren nutzte *Braunschweig* den Lewis-basischen Platin-Komplex [(Cy₃P)₂Pt] für die Darstellung zahlreicher unverbrückter, nicht stabilisierter MOLPs zwischen Lewis-sauren s-, p-, d-Block Metallfragmenten und dem d-Block Metall Platin. Als Beispiele dienen die MOLPs des allgemeinen Typs [(Cy₃P)₂Pt→ECl_n] (ECl_n = BeCl₂ (**19**),^[104] AlCl₃ (**20**),^[105] ZrCl₄ (**21**),^[106]) mit den Lewis-Säuren BeCl₂, AlCl₃, und ZrCl₄, wobei die Platinzentren jeweils eine leicht verzerrte T-förmige Koordinationsumgebung aufweisen (Abbildung 8).

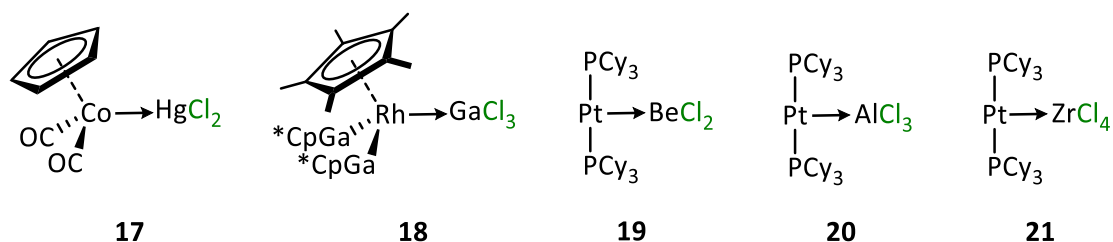
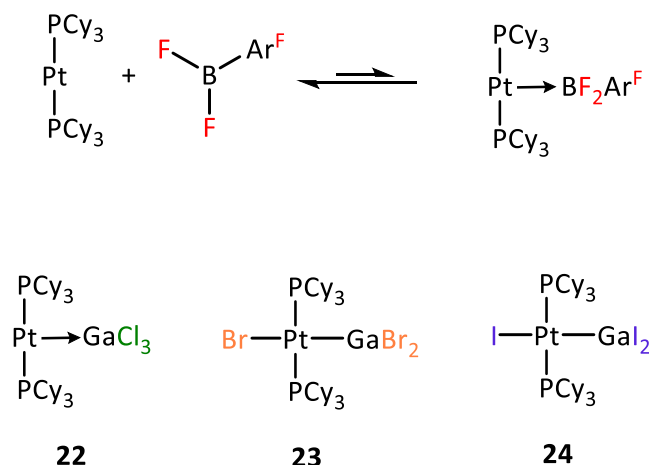


Abbildung 8 Ausgewählte Beispiele von Metall-zentrierten Lewis-Paaren.

Bor(III)-halogenide reagieren mit Platin(0)-Komplexen im Allgemeinen unter oxidativer Addition der Bor–Halogen-Bindung zu *trans*-(Halogen)(boryl)platin-Komplexen.^[94] Es gelang bereits eine Reihe dieser Borylplatin-Komplexe darzustellen und diese experimentell^[96] und theoretisch^[97] zu untersuchen. DFT-Rechnungen zur oxidativen Addition von Boranen an Übergangsmetallen wurden von *Sakaki* angefertigt.^[107] Im berechneten Mechanismus ist der erste Reaktionsschritt, nach Annäherung der beiden Fragmente, die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes. Anschließend kann, je nach Boran und dessen sterischer Abschirmung sowie elektronischer Eigenschaften, die oxidative Addition folgen. Dies konnte von *Braunschweig* anhand theoretischer und experimenteller Studien von Difluorarylboranen bestätigt werden.^[108] Hierzu wurde $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ und $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}]$ mit Difluorarylboranen der allgemeinen Form $\text{BF}_2\text{Ar}^{\text{F}}$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ bzw. C_6F_5) umgesetzt, wobei die resultierenden Platin-Boran-Addukte mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden konnten. Eine Charakterisierung im Festkörper gelang allerdings nicht, was zum einen am beobachteten Gleichgewicht zwischen Produkt und Edukten und zum Anderen an Folgereaktionen des gebildeten Adduktes liegt (Schema 6). Hinweise auf ein mögliches Gleichgewicht zwischen einem MOLP und dem entsprechenden oxidativen Additionsprodukt liefert die Reaktion von GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) mit dem Platin(0)-Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$. Während mit GaCl_3 nur das Metall-zentrierte Lewis-Paar $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**22**) isoliert werden kann, entstehen mit GaBr_3 und GaI_3 selektiv die Gallylplatin-Komplexe *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{X})(\text{GaX}_2)]$ (**23** = Br, **24** = I), wobei das Platin-Zentrum in die Gallium–Halogen-Bindung insertiert (Schema 6).^[109] Die Variation des Reaktionspfades durch einfache Halogensubstitution an der verwendeten Lewis-Säure konnte bislang an keinem weiteren Beispiel beobachtet werden. Die Variation der Liganden am Pt-Zentrum hin zu besseren σ -Donoren bzw. π -Akzeptoren hat im Falle von GaCl_3 keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. So wird bei der Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{Pt}]$ mit GaCl_3 ebenfalls das Metall-zentrierte Lewis-Paar isoliert und kein Hinweis auf die Entstehung eines oxidativen Additionsproduktes erhalten.^[110]



Schema 6 Oben: Postuliertes Gleichgewicht zwischen [(Cy₃P)₂Pt] und BF₂Ar^F (Ar^F = 3,5 (CF₃)₂C₆H₃ bzw. C₆F₅); Unten: MOLP und oxidative Additionsprodukte der Umsetzung von [(Cy₃P)₂Pt] mit unterschiedlich substituierten Gallium(III)-halogeniden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit geeigneten Lewis-sauren Gruppe 13 Molekülen in der formalen Oxidationsstufe +3, eine nicht unterstützte, dative Koordination des Übergangsmetalls unter Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes, der erste Schritt einer oxidativen Addition sein kann. Jedoch war bislang keine strukturelle Analyse beider Reaktionsprodukte der selben Reaktion im Festkörper möglich und experimentelle Untersuchungen des postulierten Gleichgewichtes zwischen oxidativem Additionsprodukt und Lewis-Säure-Base-Koordination sind ebenfalls nur für ausgewählte Beispiele bekannt.

Neben der bereits erwähnten oxidativen Addition der B–X-Bindung erlaubt die oxidative Addition von B–B-Bindungen an niedervalenten Übergangsmetall-Komplexen ebenfalls den Zugang zu Boryl-Komplexen. Durch den Einsatz von Diboranen(4) können Bis(boryl)-Übergangsmetall-Komplexe gebildet werden, wobei das Zentralmetall z.B. Platin,^[111-114] Osmium,^[115] oder Rhodium^[116-118] sein kann. Neben Bis(boryl)-Komplexen gelang auch die gezielte Synthese von Tris(boryl)rhodium- und Tris(boryl)iridium-Komplexen (Abbildung 9).^[117, 119] Die entstandenen Bis(boryl)platin-Komplexe sind hierbei stets *cis*-konfiguriert, was auf den starken *trans*-Einfluss von Boryl-Liganden zurückzuführen ist.

Theoretische Studien von *Marder* und *Lin*^[97] sowie experimentelle Studien von *Braunschweig*^[96] zeigen, dass der *trans*-Einfluss eines Liganden anhand der Pt–X-Bindungslänge *trans* zum Liganden bestimmt werden kann. Die σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit des Liganden steht hierbei in direktem Zusammenhang mit dem *trans*-Einfluss, wobei eine hohe σ -Donorfähigkeit zu einem starken *trans*-Einfluss führt.^[96, 120]

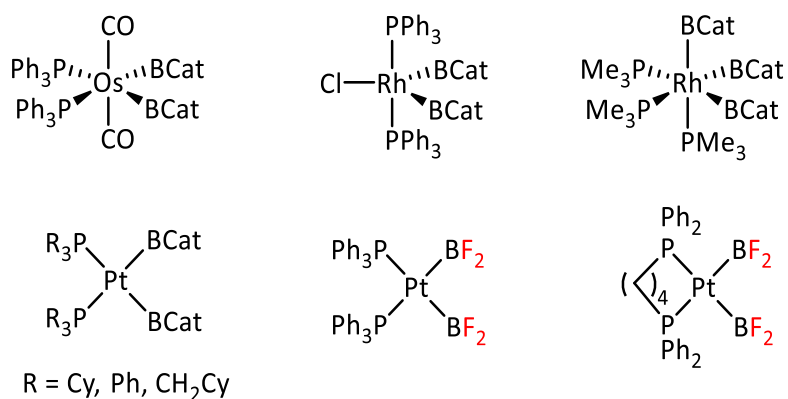
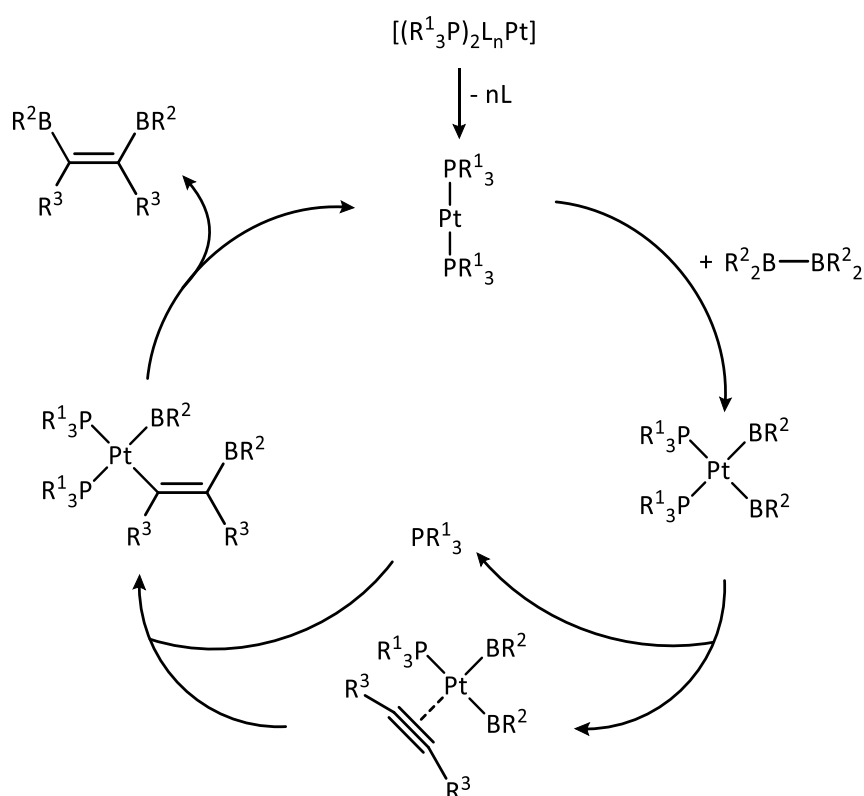


Abbildung 9 Ausgewählte Bis(boryl)- und Tris(boryl)-Übergangsmetall-Komplexe.

Die *cis*-Konfiguration in Platin-vermittelten Diborierungs-Reaktionen ist ein entscheidender Faktor in katalytischen Prozessen, wie zum Beispiel in der *Suzuki-Miyaura*-Diborierung (Schema 7).^[121-122]

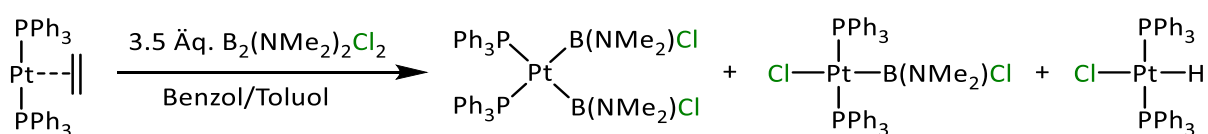


Schema 7 Mechanismus nach Suzuki-Miyaura für die Platin-vermittelte Diborierung.

In dem gut erforschten Katalyse-Zyklus wird die aktive Platin(0)-Spezies durch Abspaltung eines Liganden erzeugt. Anschließend findet die oxidative Addition der B-B-Bindung an $[(R_3P)_2Pt]$ statt, wodurch ein *cis*-Bis(boryl)-Komplex gebildet wird. Durch Dissoziation eines Phosphan-Liganden kommt es zu einer freien Koordinationsstelle, wodurch die

side-on-Koordination eines Alkins ermöglicht wird. Darauf folgt die *syn*-selektive Insertion des Alkins in die Pt–B-Bindung und die reduktive Eliminierung des *cis*-Bis(boryl)-Alkens und Regenerierung des Katalysators.^[113-114, 122-123]

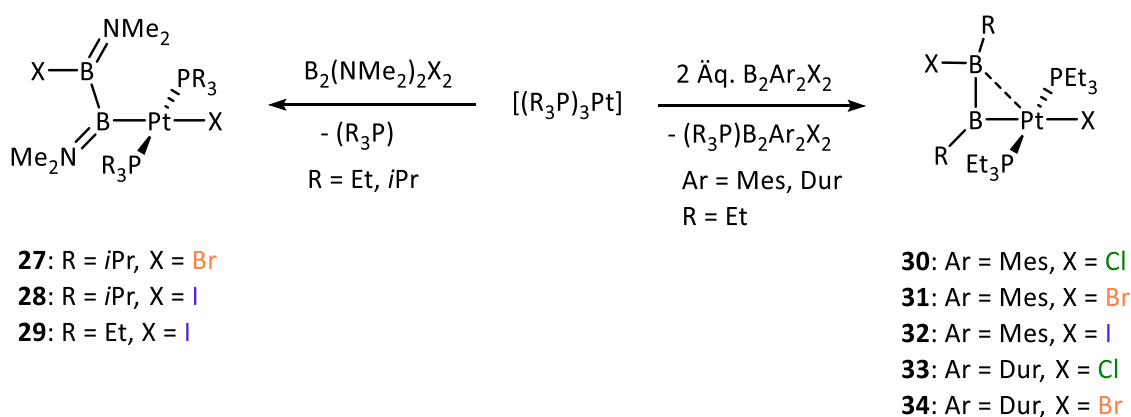
Durch die Verwendung von halogensubstituierten Diboranen(4) ergibt sich die Möglichkeit der Insertion von niedervalenten Übergangsmetallen, im speziellen Platin, in die B–X-Bindung, wobei diese eine Konkurrenzreaktion zur oxidativen Addition der B–B-Bindung darstellt. So führt z.B. die Reaktion von B₂F₄ mit niedervalenten Platin-Komplexen zu den *cis*-Bis(boryl)-Komplexen *cis*-[(Ph₃P)₂Pt(BF₂)₂] (25) und *cis*-[(dppb)₂Pt(BF₂)₂] (26) (dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan) (Abbildung 9).^[119, 124]



Schema 8 Produktgemisch aus der Reaktion von [(Ph₃P)₂Pt(η²-C₂H₄)] mit B₂(NMe₂)₂Cl₂.

Ebenso führt die Umsetzung von B₂(NMe₂)₂Cl₂ mit [(Ph₃P)₂Pt(η²-C₂H₄)] nicht zum oxidativen Additionsprodukt der B–Cl-Bindung, sondern zu einem Produktgemisch aus dem Mono(boryl)-Komplex *trans*-[(Ph₃P)₂PtCl{BCl(NMe₂)}], dem *cis*-Bis(boryl)-Komplex *cis*-[(Ph₃P)₂Pt{BCl(NMe₂)₂}] und *trans*-[(Ph₃P)₂PtHCl] (Schema 8).^[125]

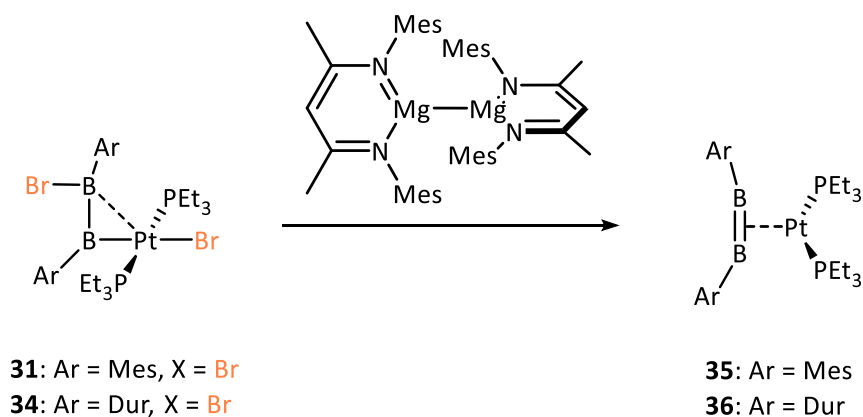
Die oxidative Addition der Bor–Halogen-Bindung und somit Synthese von Diboran(4)yl-Platin-Komplexen **27–34** gelingt durch Umsetzung von niedervalenten Platin-komplexen des Typs [(R₃P)₃Pt] (R = Et, *i*Pr) mit B₂X₂Ar₂ (X = Cl, Br, I; Ar = Mes, Dur) oder B₂X₂(NMe₂)₂ (X = Br, I) (Schema 9).^[48, 120, 126-128]



Schema 9 Synthese von Diboran(4)yl-Komplexen durch Umsetzung von 1,2-Dihalogendiboranen(4) mit Pt⁰-Komplexen.

Besonders hervorzuheben ist hierbei die β -Wechselwirkung des Platins mit dem zweiten Boratom der Diboran(4)yl-Einheit, die bislang nur bei Mesityl- und Duryl-substituierten Diboran(4)yl-Komplexen (X = Cl, Br, I; Ar = Mes, Dur) beobachtet wurde. Ein Vergleich der Bromdiboran(4)yl-Liganden mit Mono(boryl)(brom)platin-Komplexen weist auf einen starken *trans*-Einfluss der Diboran(4)yl-Einheiten hin, der die meisten bekannten Boryl-Komplexe übertrifft. Dies kann durch das elektropositive Substitutionsmuster am Boryl-Boratom erklärt werden, wobei die NMe₂-Gruppe im Vergleich zur Aryl-Gruppe die σ -Donorfähigkeit zusätzlich unterstützt.^[96-97]

Durch Reduktion der Diboran(4)yl-Platin-Komplexe **31** und **34** mit Mg(I)-Spezies gelang *Braunschweig* die selektive Synthese eines Diborens in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls. Hierbei akzeptieren die π -symmetrischen, entarteten SOMOs (single occupied molecular orbital) der Diborene Elektronendichte vom Übergangsmetall d-Orbital. Durch die Koordination der jeweiligen Diboren-Einheit an das Platin-Zentrum kommt es zur Stärkung der B–B-Bindung in den π -Diboren-Komplexen **35–36** und Erhöhung der Bindungsordnung, was anhand der B–B-Bindungslänge (1.510(14) Å) belegt werden kann.^[48, 129]



Schema 10 Synthese der Platin- π -Diboren-Komplexe **35–36**.

Eine weitere Möglichkeit, Diboran(4)yl-Komplexe darzustellen, führt über Salzeliminierung von Metallaten mit geeigneten Diboranen(4). Durch Umsetzung von anionischen Komplexen des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{Cp})(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{W}$, $n = 3$; $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$) mit $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ konnten unter Erhalt der B–B-Bindung Diboran(4)yl-Halbsandwich-Komplexe erhalten werden.^[130] Durch Substitution der Halogene am Diboran(4) gelang es zudem Molybdän- und Ruthenium-Analoga darzustellen (Schema 10).^[131-133]

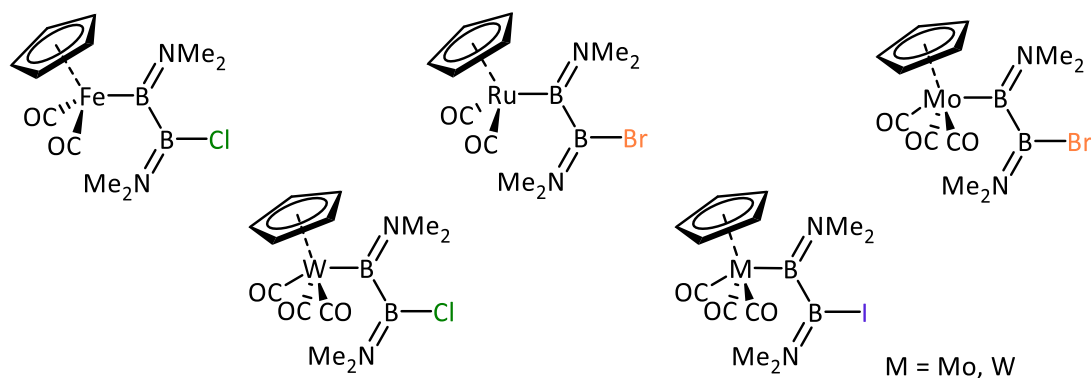
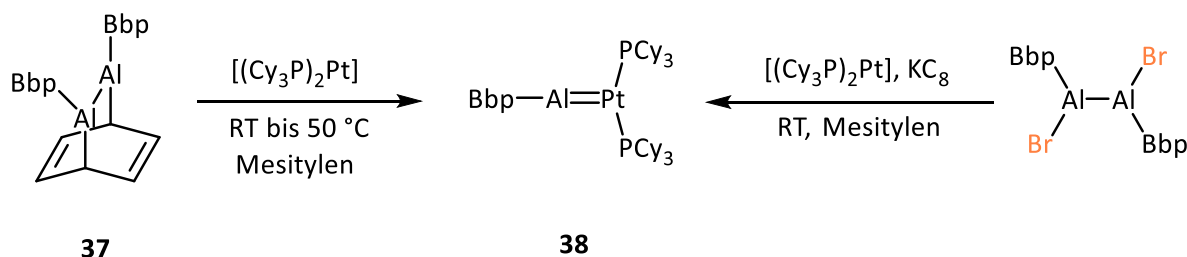


Abbildung 10 Via Salzeliminierung dargestellte Diboran(4)yl-Halbsandwich-Komplexe.

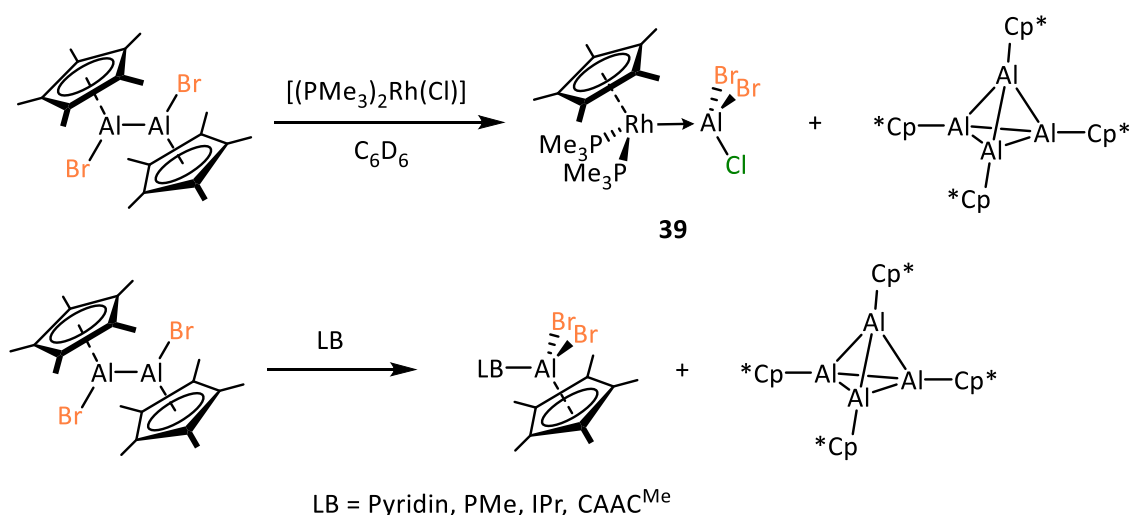
Über die Reaktivität der höheren Homologen der Gruppe 13 in der formalen Oxidationsstufe +2 gegenüber Übergangsmetallen ist nur wenig bekannt. Bei dem Versuch, das sterisch anspruchsvolle Aryl(dihalogen)alan BpbAlI_2 ($\text{Bpb} = 2,6\text{-}[\text{CH}(\text{SiMe}_2)_2]\text{C}_6\text{H}_3$) zum entsprechenden Dialumen zu reduzieren, wurde von *Tokitoh* das Dialan(4) **37** isoliert, welches auf das Dialumen als Intermediat hinweist.^[134] Da die sterische Abschirmung nicht ausreicht, um das reaktive Dialumen zu stabilisieren, sollte dieses am Übergangsmetallkomplex $[(\text{C}_y_3\text{P})_2\text{Pt}]$ stabilisiert werden, ähnlich wie in den verwandten Platin- π -Diboren-Komplexen **35–36**. Bei der Reaktion des Dialans(4) **37** mit dem niedervalenten Platin-Komplex konnte als

einziges Produkt der Arylaluminylen-Komplex **38** in sehr schlechten Ausbeuten von 1 % isoliert werden. Ebenso führt die Reaktion von $\text{Al}_2\text{Br}_2(\text{Bpb})_2$ mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ in Gegenwart von KC_8 zu **38**, wobei die Ausbeute bei 72 % liegt (Schema 11).^[135]



Schema 11 Synthese des Arylaluminylen-Platin-Komplexes **38**, ausgehend von unterschiedlichen Dialanen(4).

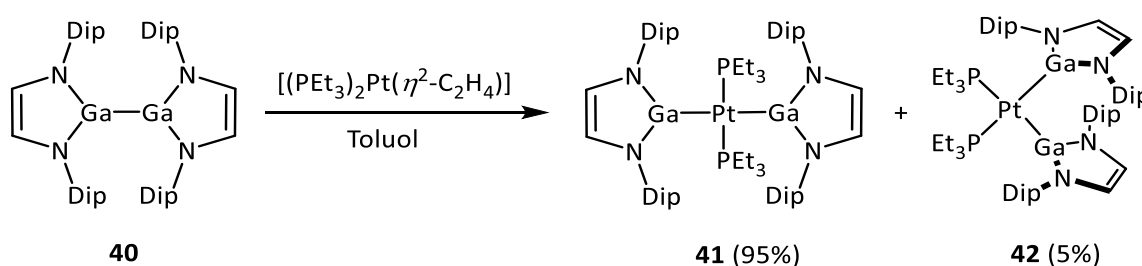
Bei der Reaktion von $\text{Al}_2\text{Br}_2(\text{Cp}^*)_2$ mit $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{Cl})]$ wurde von *Braunschweig* die Disproportionierung des Dialans(4) in $(\text{AlCp}^*)_4$ und Aluminium(III)-Spezies beobachtet, welche mit dem Übergangsmetall-Komplex unter Ausbildung des Metall-zentrierten Lewis-Paares $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Cp}^*)\text{Rh} \rightarrow \text{AlBr}_2\text{Cl}]$ (**39**) reagiert (Schema 12). Bei der Reaktion kommt es zur Übertragung eines Cp^* -Liganden sowie eines Chloratoms. Die Disproportionierung findet ebenfalls unter Verwendung mancher Hauptgruppen Lewis-Basen statt (z. B. Pyridin, PMe_3 , iPr , CAAC^{Me}).^[136]



Schema 12 Disproportionierung des Dialans(4) $\text{Al}_2\text{Br}_2(\text{Cp}^*)_2$ in Gegenwart von Hauptgruppenelement Lewis-Basen oder $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{Cl})]$ zu Lewis-Säure-Base-Addukten oder dem MOLP **39**.

Eine oxidative Addition einer Ga–Ga-Bindung gelang *Jones* 2008 durch die Umsetzung von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und dem Digallan(4) **40**.^[137] Dabei wurde ein Produktgemisch (95:5) aus

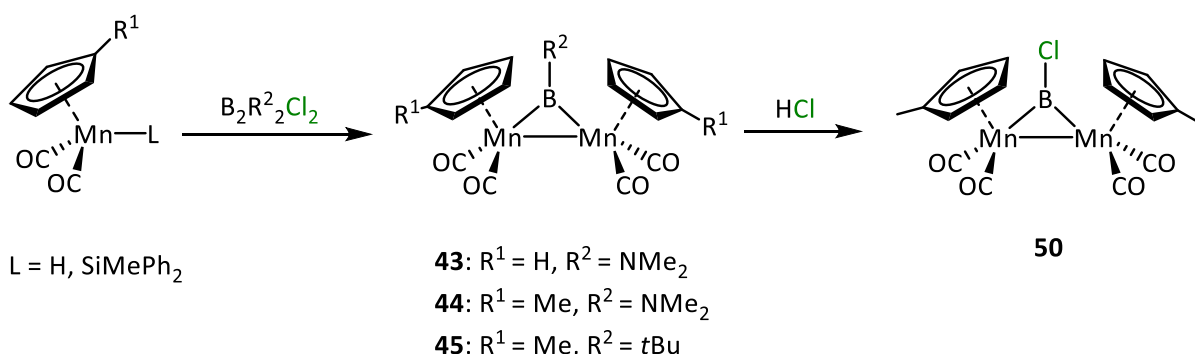
trans-Bis(gallyl)-Komplex **41** und *cis*-Bis(gallyl)-Komplex **42** in Lösung beobachtet (Schema 13). Zwar konnten beide Isomere kristallographisch analysiert werden, isoliert wurde allerdings nur das *trans*-Isomer. Im Vergleich hierzu führt die analoge Reaktion mit Diboranen(4) ausschließlich zum *cis*-Isomer, was durch den starken *trans*-Einfluss von Boryl-Liganden im Vergleich zu Gallyl-Liganden erklärt werden kann. Dies kann experimentell anhand der Pt–Br-Bindungslänge in *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr(GaBr₂)] (**23**) (2.5087(3) Å) belegt werden, welche im Vergleich zum analogen Boryl-Komplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br)(BBR₂)] (2.5847(6) Å) deutlich verkürzt ist.^[96, 109]



Schema 13 Isomerengemisch der oxidativen Additionsprodukte **41** und **42**.

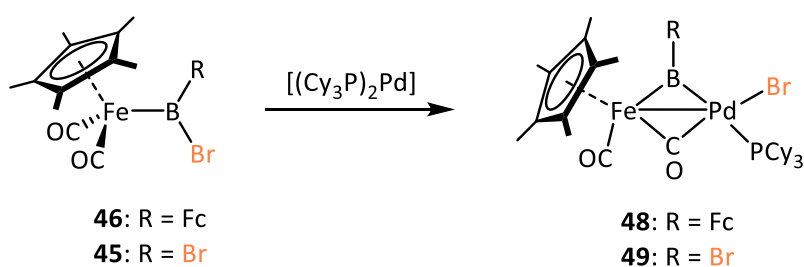
Borylene konnten in freier Form bis heute nicht unter Laborbedingungen isoliert werden. Lediglich unter drastischen Bedingungen gelang deren Darstellung und spektroskopische Untersuchung. *Timms* berichtete bereits 1967 von der Synthese des Fluorborylens (:BF), konnte dieses jedoch nur indirekt durch Abfangreaktionen nachweisen.^[33, 138] Die hochreaktiven Moleküle können durch Einbringen in die Ligandensphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert werden. Hierfür eignet sich neben Salzeliminierungsreaktionen und oxidativen Additionsreaktionen auch Halogenabstraktionsreaktionen von geeigneten Übergangsmetall-Vorstufen. Die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten Übergangsmetall-Borylen-Komplexes gelang *Braunschweig* 1995 durch eine Salzeliminierung, wobei es sich um einen verbrückenden Borylen-Komplex handelt.^[139] Durch Reaktion von zwei Äquivalenten der monoanionischen Manganverbindungen $\text{K}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1]\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{L})$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{L} = \text{SiMePh}_2, \text{H}$) mit einem Äquivalent $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ oder $\text{B}_2(t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ wurden die verbrückende Borylen-Komplexe $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1\}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-BR}^2)$ (**43**: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NMe}_2$; **44**: $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{NMe}_2$; **45**: $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = t\text{Bu}$) unter B–B-Bindungsspaltung erhalten (Schema 14).^[139-140] Die ¹¹B-NMR-Signale der Borylen-Komplexe unterscheiden sich deutlich. Durch Fehlen der Donor-Substituenten in **45** ($\delta(^{11}\text{B}) = 170$ ppm) im Vergleich zu **43–44** ($\delta(^{11}\text{B}) = 103$ ppm) und damit einhergehender elektronischer Entschirmung des Boratoms, kommt es zur Tieffeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals. Der erste Vertreter verbrückender

Halogen-Borylene **50** konnte von *Braunschweig* bereits 1997 durch Umsetzung von **44** mit etherischer HCl erhalten werden (Schema 14).^[141]



Schema 14 Synthese der verbrückenden Manganborylen-Komplexe **43–45** *via* Salzeliminierung und Synthese des ersten Chlorborylen-Komplexes **50**.

In den folgenden Jahren konnten über die Route der Salzeliminierung zahlreiche terminale sowie verbrückende Borylen-Komplexe dargestellt werden.^[93, 142-143] Die Synthese verbrückender Borylene, *via* oxidativer Addition der Bor–Halogen-Bindung, gelingt durch den Einsatz von Übergangsmetall-Boryl-Komplexen.^[144] Durch diese Strategie ist es möglich, heterodinukleare Borylen-Komplexe darzustellen, welche Borylen- sowie CO-verbrückt sind. Durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BBrR})]$ (**46**: $R = \text{Fc}$, **47**: $R = \text{Br}$) ($\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$) mit dem niedervalenten Palladium-Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}]$, können die verbrückenden Borylen-Komplexe **48** ($R = \text{Fc}$) und **49** ($R = \text{Br}$) isoliert werden (Schema 15).



Schema 15 Synthese der heterodinuklearen Borylen-Komplexe **48–49** *via* oxidativer Addition.

Der selbigen Arbeitsgruppe gelang die Darstellung der ähnlichen Halogenborylen-Komplexe **51–52** durch die Umsetzung von Trihalogenboranen (BX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}$) mit monoanionischen Übergangsmetallvorstufen (z.B. $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{Mn}]$).^[145] Die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten Fluorborylen-Komplexes **53** gelang *Aldridge* 2009 durch die Reaktion von $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ mit $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]$ (Abbildung 11).^[146]

Im Jahr 2003 gelang *Aldridge* der Zugang zu terminalen, kationischen Übergangsmetall-Borylenen durch Halogenabstraktion.^[147] Durch den Einsatz von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ wurde der positiv geladene Eisen-Borylen-Komplex **54** erhalten. Auf ähnlichem Weg gelang *Braunschweig* die Synthese Platin-analoger Verbindungen (z. B. **55**) (Abbildung 11).^[148-149]

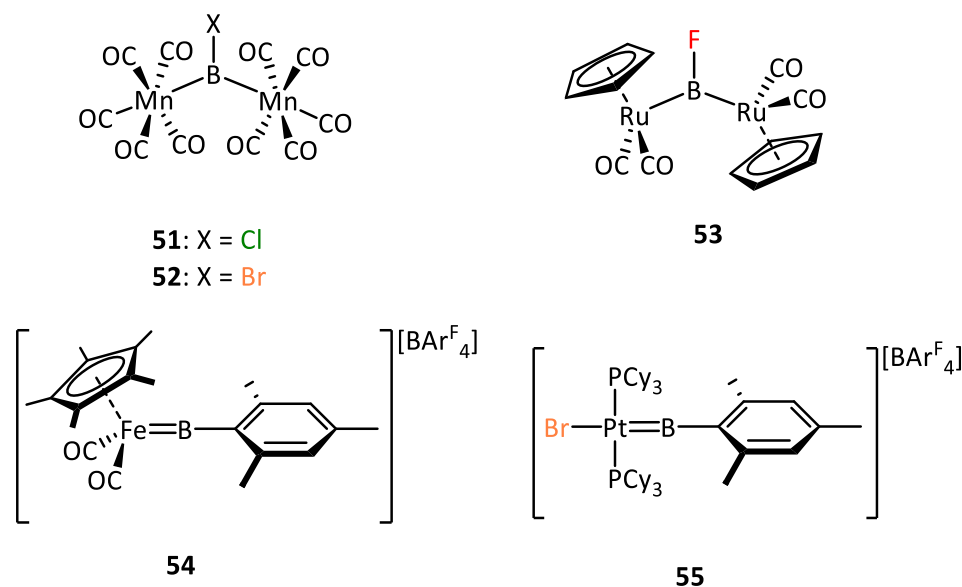


Abbildung 11 Weitere Halogenborylen-Komplexe **51–53** (oben) sowie die durch Halogenabstraktion dargestellten kationischen Übergangsmetall-Borylene **54** und **55** (unten).

Die für Bor etablierten Darstellungsmethoden sind auch für die Synthese von Gruppe 13 Diyl-Komplexen der höheren Homologen (Al, Ga, In) geeignet. So gelang es kationische Gallylen- und Indylen-Komplexe,^[150-151] terminale Übergangsmetall-Aluminylene und -Gallylene,^[135, 143, 152-154] sowie verbrückenden Übergangsmetall-Aluminylene, -Gallylene und -Indylene darzustellen.^[92, 155-160] Besonders zu erwähnen ist hierbei die Möglichkeit, Übergangsmetallkomplexe darzustellen, die ausschließlich mit Gruppe 13 Diyl-Liganden substituiert sind.^[161-163] Hierzu wird die E(I) Vorstufe (z.B. GaCp^*) mit einer geeigneten Übergangsmetall-Vorstufe (z.B. $\text{M}(\text{COD})_2$; COD = 1,5-Cycloocatadien, M = Ni, Pd, Pt) umgesetzt.

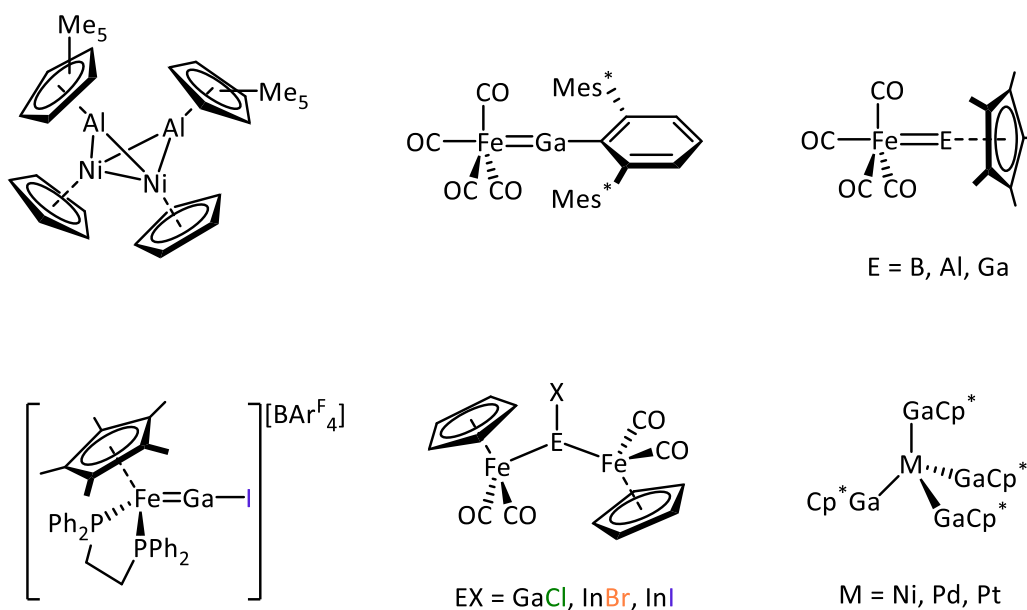
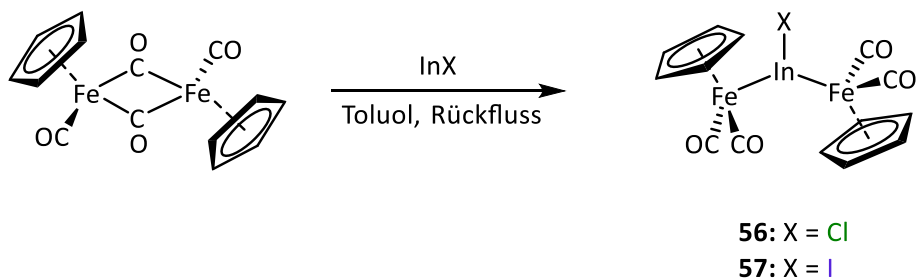


Abbildung 12 Ausgewählte Beispiele von Gruppe 13 Diyl-Komplexen.

Bei der Synthese von Indylen-Komplexen besteht die Möglichkeit, In(I)X-Verbindungen in freier Form für die Synthese zu verwenden, da diese, anderes als bei den leichteren Homologen, unter Laborbedingungen handhabbar sind.^[92] So konnte *Norman* zeigen, dass durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4\text{Fe}_2]$ mit InX (X = Cl, I) die verbrückenden Eisen-Indylenen **56** (X = Cl) und **57** (X = I) zugänglich sind.^[157]



Schema 16 Darstellung von verbrückenden Eisen-Indylenen mit In(I)-halogeniden.

II ERGEBNISSE UND DISKUSSION

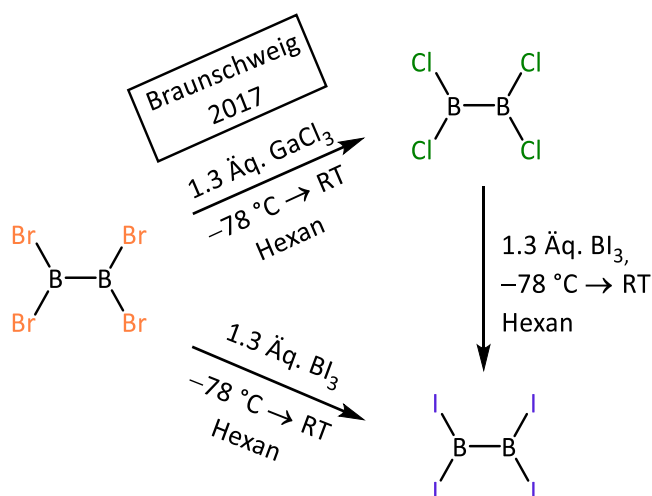
1 Dibortetrahalogenide

Während B_2F_4 , B_2Cl_4 und B_2Br_4 gut erforscht sind, ist nur wenig über die Eigenschaften und Reaktivität von Dibortetraiodid bekannt. Durch spektroskopische und theoretische Methoden fand man heraus, dass B_2F_4 ^[10, 164-169] in allen Aggregatzuständen in planarer Form (D_{2h} -Symmetrie) vorliegt, B_2Br_4 ^[167, 170-171] in allen Phasen eine gestaffelte D_{2d} -Symmetrie aufweist und Dibortetrachlorid die planare D_{2h} -Symmetrie nur im Festkörper annimmt, während in flüssigem und gasförmigem Zustand die Geometrie mit D_{2d} -Symmetrie vorliegt.^[9, 167-169, 172-174] Für B_2I_4 hingegen sind das ^{11}B -NMR-Signal ($\delta(^{11}B) = 68$ ppm), das IR-Spektrum im Festkörper als Nujol-Verreibung und theoretische Studien bekannt, die eine D_{2d} -Symmetrie in allen Aggregatzuständen vorhersagen.^[35, 167] Um weitere Informationen über das schwerste Dibortetrahalogenid zu erhalten, befassen sich die im Folgenden dargestellten Studien mit der Synthese sowie der Eigenschaft und Struktur von B_2I_4 .

1.1 Synthese und Eigenschaften von B_2I_4

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gelang *Braunschweig* mit der Synthese von B_2Cl_4 auf ausschließlich nasschemischem Weg ein Durchbruch für die Chemie der Dibortetrahalogenide.^[42] Der gute Zugang zu Dibortetrachlorid vereinfacht die Synthese der weiteren Dibortetrahalogenide mittels Schlenk-Techniken. So wurden, in Anlehnung an die Synthese von B_2I_4 nach *Haubold*^[35], 1,3 Äquivalente BI_3 mit B_2Cl_4 in Hexan bei -78 °C unter Lichtausschluss umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnte im ^{11}B -NMR Spektrum ein Signal bei $\delta(^{11}B) = 70$ ppm detektiert werden, welches die erfolgreiche Darstellung von B_2I_4 bestätigt. Die Isolierung (Ausbeute = 78 %) des farblosen Feststoffes gelang durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Um den präparativen Aufwand zu minimieren, wurde die Synthese auch ausgehend von B_2Br_4 durchgeführt. Hierbei liegen die Ausbeuten von B_2I_4 bei 69 % (Schema 17). Das Diboran(4) wurde unter Lichtausschluss bei -30 °C gelagert um Zersetzung zu vermeiden. Das IR-Spektrum der Verbindung in einer Toluollösung stimmt mit dem von *Haubold*^[35] gemessenen IR-Spektrum im Festkörper (Nujol-Verreibung) überein, wodurch von einer D_{2d} -Geometrie in Lösung ausgegangen werden kann. Im Festkörper IR-Spektrum sind jedoch Banden detektiert worden,

die weder auf eine D_{2h} - noch auf eine D_{2d} -Symmetrie hindeuten und nicht mit den Literaturdaten übereinstimmen.^[35]



Schema 17 Darstellung von B_2I_4 .

Um weiteren Aufschluss über die Struktur von B_2I_4 zu erhalten, wurden Festkörper ^{11}B -VACP/MAS-NMR-Spektren (VACP = variable amplitude cross polarization, MAS = magic angle spinning) von amorphem Material aufgenommen. Es wurde ein breites Singulett bei $\delta(^{11}B) = -16$ ppm detektiert, welches im Vergleich zum Signal in Lösung um ca. 88 ppm zu hohem Feld verschoben ist, und auf vierfach koordinierte Boratome hindeutet. Ein Vergleich mit den Lewis-Base Addukten von B_2I_4 , (vgl. Kapitel II.2: $[B_2I_4(SMe_2)_2]$ (**59**): $\delta(^{11}B) = -20$ ppm, $[B_2I_4(PMe_3)_2]$ (**61**): $\delta(^{11}B) = -27$ ppm, $[B_2I_4(PCy_3)_2]$ (**62**): $\delta(^{11}B) = -27$ ppm), welche eine ähnliche Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum aufweisen, deutet ebenfalls auf vierfach koordinierte Boratome hin. Zusätzlich wurden weitere Signale detektiert, welche flüssigem B_2I_4 ($\delta(^{11}B) = 69$ ppm), flüssigem BI_3 ($\delta(^{11}B) = -7$ ppm) und weiteren Zersetzungsprodukten ($\delta(^{11}B) = 56, 18$ ppm) zugeordnet werden konnten. Grund für die Zersetzung und Änderung des Aggregatzustandes ist der hohe Druck, der durch die Rotation der Probe mit 15 kHz erzeugt wird. Zwar konnten durch langsamere Rotation (11 kHz bzw. 7 kHz) der Probe während der NMR-Messung die Zersetzungsanteile verringert werden, allerdings gelang es nicht, ein von Zersetzungsprodukten freies ^{11}B -VACP/MAS-NMR-Spektrum aufzunehmen. Zudem soll erwähnt werden, dass durch die langsamere Rotation der Probe die Auflösung des Spektrums schlechter wird.

Die Vermutung einer Vierfachkoordination der Boratome konnte mittels röntgenkristallographischer Strukturanalyse bestätigt werden. Einkristalle hierfür wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung bei -30 °C (α -Isomer), oder bei

Raumtemperatur (β -Isomer) erhalten. In beiden Festkörperstrukturen sind die Boratome tetraedrisch koordiniert. Die B_2I_4 -Einheiten sind jeweils über mehrere Iodatome verknüpft, wodurch ein Koordinationspolymer ausgebildet wird. Im α -Isomer führt die Verbrückung zu einem linearen Koordinationspolymer, während im β -Isomer eine Helix-Struktur erhalten wird. Die B–B-Bindungslängen liegen bei 1.695(6) Å (α -Isomer) und 1.677(18) Å (β -Isomer). Die B–I-Bindungslängen der terminalen gebundenen Iodatome (α -Isomer: B–I 2.184(4)–2.193(4) Å; β -Isomer: B–I 2.189(9)–2.180(9) Å) sind um 5–7 % kürzer als die, der verbrückenden Iodatome (2.301(4)–2.336(4) Å).

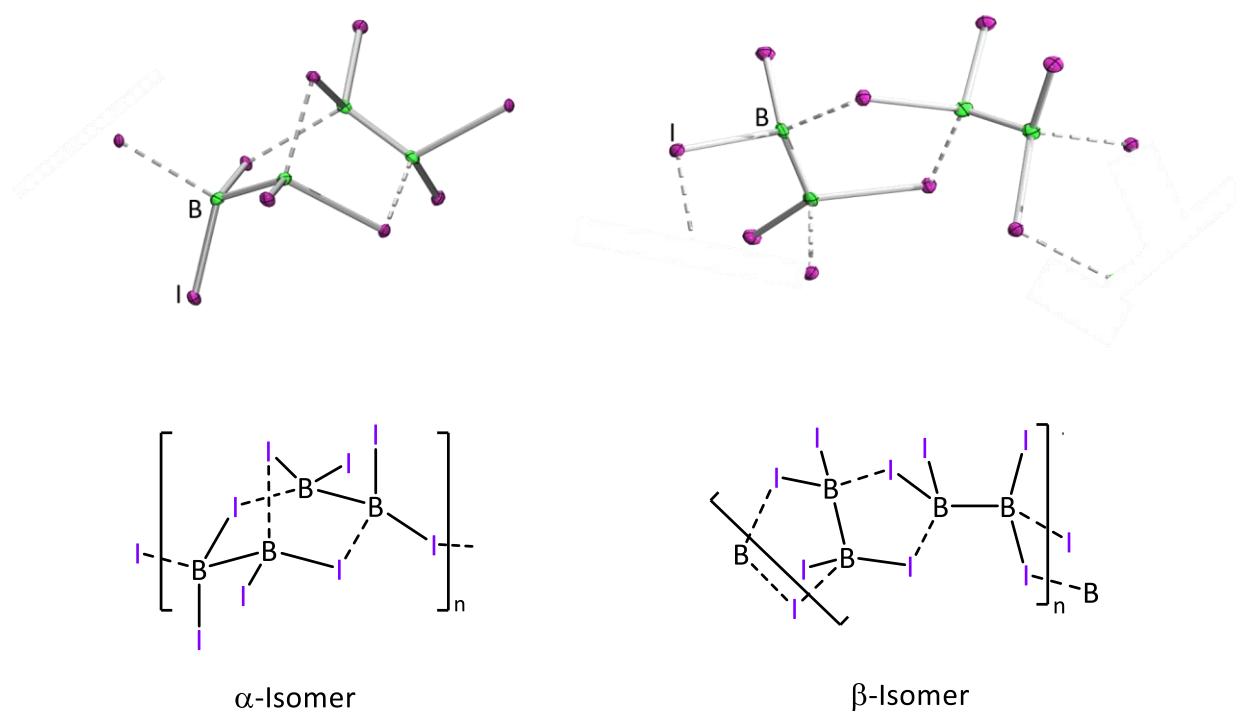


Abbildung 13 Festkörperstrukturen (oben) und Strukturformeln (unten) von B_2I_4 .

Um weiteren Aufschluss darüber zu erhalten, welche der beiden Festkörperstrukturen in der amorphen Phase dominant ist, wurden die IR-Spektren der beiden Isomere auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit harmonischen, ebenen Wellen in Kooperation mit von *Dr. Polina Lisinetskaya* und *Prof. Roland Mitric* berechnet. Wie aus Abbildung 14 ersichtlich ist, stimmt das experimentelle IR-Spektrum von B_2I_4 im Festkörper mit dem berechneten IR-Spektrum der helicalen Struktur (β -Isomer) deutlich besser überein, als mit dem der linearen Struktur (α -Isomer). Die quantenmechanischen Rechnungen deuten darauf hin, dass die Struktur des β -Isomers im amorphen Zustand dominant ist.^[175]

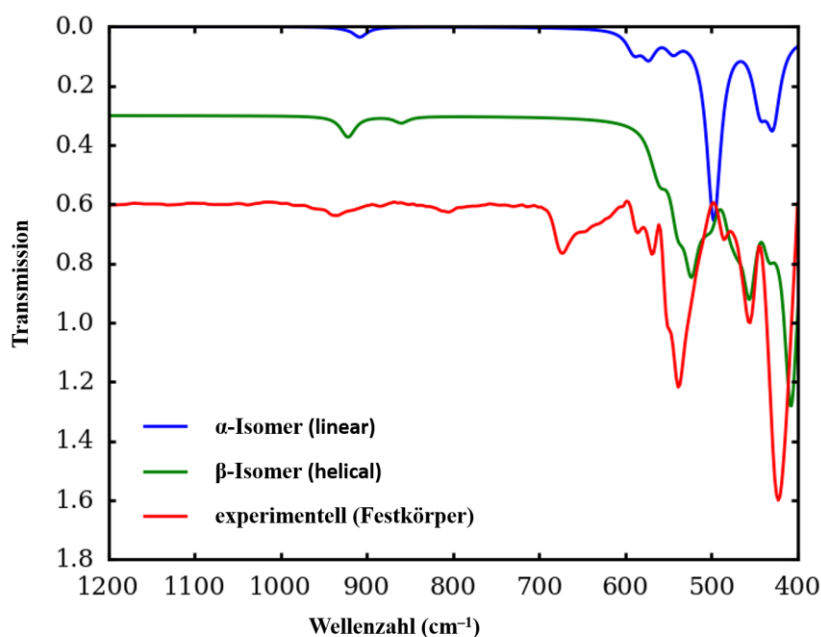
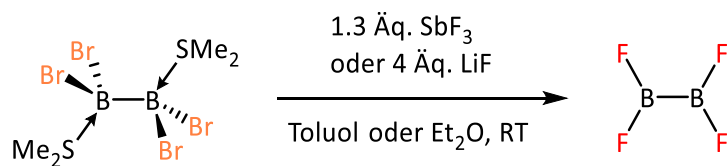


Abbildung 14 IR Spektrum von B_2I_4 im Festkörper (rot) und zum berechnete Spektren des linearen (blau) sowie des helicalen Isomers (grün).^[175]

1.2 Synthese von Dibortetrafluorid ausgehend von $[B_2Br_4(SMe_2)_2]$

Braunschweig gelang 2017 die Darstellung von $[B_2X_4(SMe_2)_2]$ ($X = Cl, Br$) im Multigrammaßstab, ausgehend von den kommerziell erhältlichen Startmaterialien $B_2(NMe_2)_4$ und $[BX_3(SMe_2)]$ ($X = Cl, Br$). Durch diese Darstellungsmethode sind erstmals Dibortetrahalogenid-Addukte zugänglich, ohne vorherige Darstellung der freien Dibortetrahalogenide, wodurch der Synthesaufwand erheblich verringert werden konnte. Im Verlauf der Arbeit stellte sich die Frage, ob durch den Einsatz von $[B_2X_4(SMe_2)_2]$ ($X = Cl, Br$) auch der Zugang zu Dibortetrafluorid vereinfacht werden kann.

Hierfür wurde die Strategie der Umhalogenierung mittels LiF bzw. SbF_3 und anschließende Abtrennung von B_2F_4 verfolgt. Die Umsetzung von $[B_2Br_4(SMe_2)_2]$ mit 1.3 Äquivalenten SbF_3 in Toluol führt nach 16 h zu einer schwarzen Reaktionsmischung, die im ^{11}B -NMR-Spektrum mehrere Signale zwischen $\delta(^{11}B) = 29$ und -6 ppm zeigt. Durch Vakuum-Destillation bei -110 °C bis -50 °C und 1 mbar kann B_2F_4 in einer Ausbeute von 50 % erhalten werden. Alternativ kann die Synthese mit 4 Äquivalenten LiF in Diethylether durchgeführt werden, wobei kein Farbumschlag der Reaktionsmischung beobachtet werden konnte. Nachteil der Synthese mittels LiF ist die lange Reaktionszeit von 3 Tagen.



Schema 18 Darstellung von B_2F_4 ausgehend von $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{SMe}_2)_2]$.

2 Synthese neuartiger niedervalenter Borverbindungen

Braunschweig konnte, wie in Kapitel I gezeigt, B_2Br_4 für den Aufbau von B–B-Mehrfachbindungssystemen nutzen.^[82] In den folgenden Jahren gelang der selben Arbeitsgruppe zusätzlich die Variation der Mehrfachbindungssysteme, die ausgehend von B_2Br_4 dargestellt werden konnten. Hierbei wurden vor allem die zwei-Elektronen-Donor-Liganden (NHCs, CAACs, Phosphane) variiert, um neue, interessante, niedervalente Bor-Spezies darzustellen (Abbildung 15).^[82, 176-180] Auf ähnlichem Wege gelang es *Kinjo* 2017 das erste asymmetrische Dibromdiboren sowie weitere asymmetrische B–B-Mehrfachbindungssysteme zu isolieren, wobei diese ebenfalls durch Funktionalisierung von B_2Br_4 synthetisiert wurden.^[180-183] Auffällig hierbei ist, dass die literaturbekannten, neutralen Dibromdiborene ausschließlich durch NHCs und CAACs stabilisiert sind.

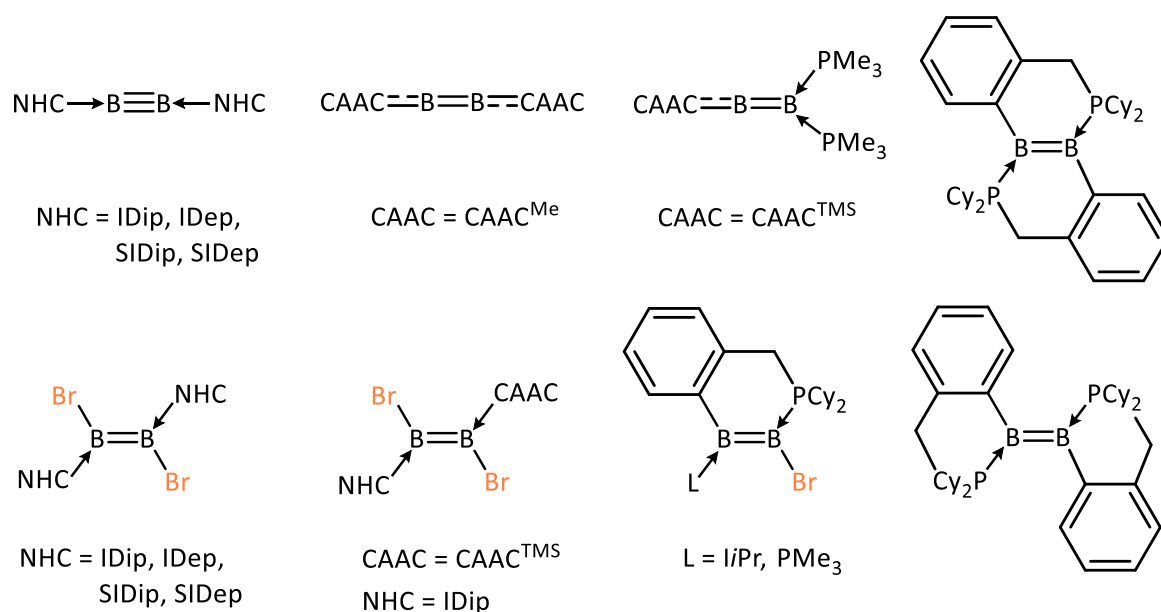


Abbildung 15 Bekannte niedervalente Bor-Mehrfachbindungssysteme, die ausgehend von B_2Br_4 dargestellt wurden.

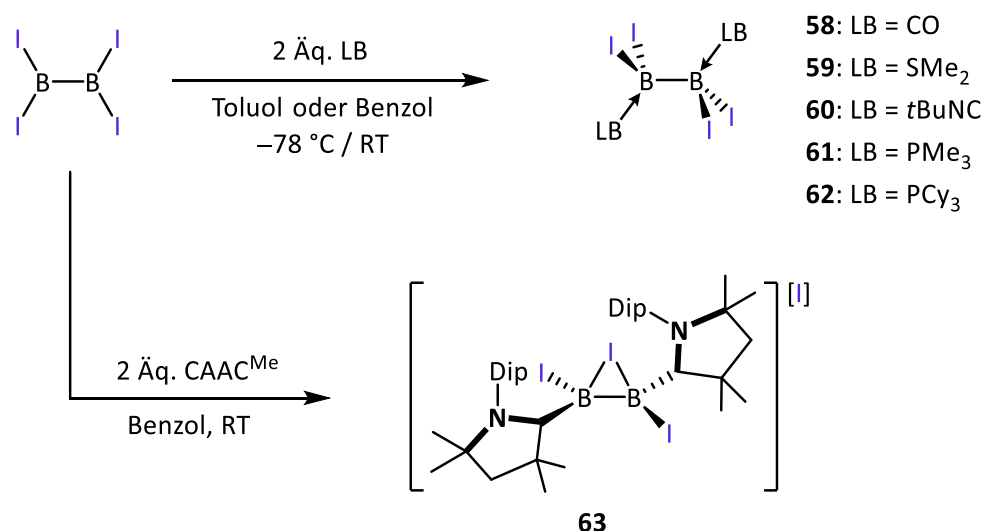
Der erste Versuch Phosphan-stabilisierte Dibromdiborene darzustellen, wurde von *Dr. Jan Mies* unternommen.^[184] Hierfür wurde zunächst das Bisaddukt von Dibortetrabromid mit $PiPr_3$ synthetisiert, welches mit 2 Äquivalenten $[Ti(tBuNPh)_3]$ zum entsprechenden Diboren reduziert werden konnte. Zwar gelang ein struktureller Nachweis der Verbindung im Festkörper sowie die NMR-spektroskopische Untersuchung in Lösung, das gebildete Diboren ist bei Raumtemperatur allerdings nicht stabil genug, um es zu isolieren. Weiterhin zeigen Arbeiten

von *Dr. Jens Seufert*, dass auch durch Variation der Phosphan-Liganden die Klasse der Dibromdiborene nicht isoliert werden kann.^[185] Durch den in dieser Arbeit neu geschaffenen Zugang zu B_2I_4 ergibt sich die Möglichkeit Lewis-Basen-stabilisierte Dibortetraiodid-Addukte darzustellen, welche auf ihr Reduktionsverhalten untersucht wurden um neuartige, niedervalente Borverbindungen zu erhalten. Besonderes Interesse bestand darin, Spezies darzustellen, deren Analoga durch den Einsatz von B_2Br_4 nicht zugänglich sind bzw. welche unter Normalbedingungen nicht isoliert werden konnten.

2.1 Zweifach Lewis-Basen-stabilisierte Dibortetraiodide und deren Reduktionsverhalten

2.1.1 Darstellung zweifach Lewis-Basen-stabilsierter Dibortetraiodide

Eine gängige Methode um symmetrische, niedervalente Diborverbindungen darzustellen, ist die Reduktion von symmetrischen Diboran(4)-Bisaddukten.^[82, 176-177] Hierzu wurde B_2I_4 zunächst mit jeweils zwei Äquivalenten unterschiedlicher Hauptgruppen-Lewis-Basen (LB = SMe_2 , PMe_3 , PCy_3 , $tBuNC$, CO) umgesetzt, um geeignete Bisaddukte für Reduktionsversuche zu erhalten (Schema 19).



Schema 19 Reaktionen von B_2I_4 mit 2 Äquivalenten unterschiedlicher Lewis-Basen.

Die Reaktionen wurden mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei jeweils ein Hochfeld verschobenes Signal im Vergleich zur Ausgangsverbindung bei $\delta(^{11}B) = -20$ (SMe_2),

-27 (PMe₃, PCy₃), -43 (*t*BuNC), -55 (CO) ppm detektiert werden konnte, das auf die erfolgreiche Reaktion zum jeweiligen Bisaddukt hinweist. [B₂I₄(CO)₂] (**58**) erwies sich als instabil, nachdem die CO-Atmosphäre gegen eine Argon-Atmosphäre getauscht wurde, während die Bisaddukte **59–62** nach Aufarbeitung isoliert werden konnten (Ausbeute 64–97 %).

Tabelle 1 Vergleich der strukturellen Parameter der Lewis-Basen-stabilisierten Dibortetraiodide **59–62**.

Verbindung	Bindungslängen [Å] und Winkel [°]			
	B–B	B–I	B–R ^a	B–B–R ^a
[B ₂ I ₄ (SMe ₂) ₂] (59)	1.714(5)	2.250(3)–2.280(3)	1.955(4)	108.8(6)
[B ₂ I ₄ (<i>t</i> BuNC) ₂] (60)	1.67(1)	2.259(8)–2.287(8)	1.56(1)	113.1(2)
[B ₂ I ₄ (PMe ₃) ₂] (61)	1.727(7)	2.290(5)–2.298(5)	1.958(5)	120.3(3)
[B ₂ I ₄ (PCy ₃) ₂] (62)	1.765(5)	2.293(4)–2.313(4)	2.013(4)–2.027(4)	121.1(2)

a: R = S (**59**), C (**60**), P (**61**, **62**)

Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten CAAC^{Me} mit B₂I₄ wird im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei δ(¹¹B) = -6 ppm detektiert, das nicht auf die Bildung eines Bisadduktes des Typs [B₂I₄(LB)₂] hinweist (Schema 19).

Eine Isolierung dieser Spezies gelang, aufgrund der ähnlichen Löslichkeit zu den gebildeten Nebenprodukten, nicht. Durch partielle Kristallisation aus THF (Tetrahydrofuran) gelang es, geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten und die Struktur der Verbindung **63** aufzuklären (Abbildung 16). Die Festkörperstruktur zeigt eine zweifach CAAC^{Me}-stabilisierte Diboran-Einheit, die über ein Iodatome (B1–I2 2.422(5) Å, B2–I2 2.400(5) Å) verbrückt ist, das sich nahezu mittig über der B–B-Bindung (B1–B2 1.677(8) Å) befindet und wodurch ein B–B–I-Dreiring gebildet wird. Die endständigen Iodatome weisen eine verkürzte B–I-Bindungslänge (B1–I1 2.258(5) Å, B2–I3 2.259(6) Å) auf. Ein Iodid-Anion fungiert als Gegenion, wobei dieses keine gerichtete Wechselwirkung zur zentralen B₂I₃C₂-Einheit aufweist. Aufgrund der Bor-Carbenkohlenstoff-Bindungslängen (B–C_{CAAC} 1.584(7), 1.590(7) Å) kann von einem partiellen π-Rückbindungsanteil zum Liganden ausgegangen werden.

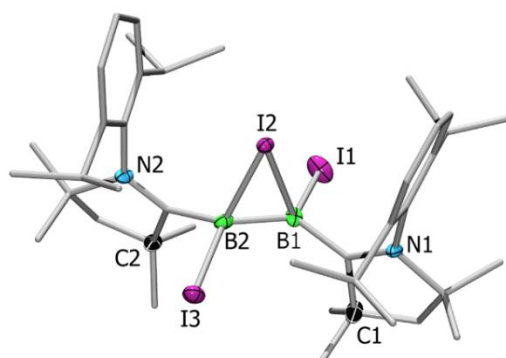


Abbildung 16 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **63**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.677(8), B1–I2 2.422(5), B2–I2 2.400(5), B1–I1 2.258(5), B2–I3 2.259(6), B1–C_{Carben} 1.584(7), B2–C_{Carben} 1.590(7); C1–B1–I1 103.3(3), B2–B1–I2 69.0(3), B2–B1–I1 118.2(3).

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Toluollösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse von **59–62** erhalten werden. Die Festkörperstrukturen der $[B_2I_4(LB)_2]$ -Spezies zeigen jeweils tetraedrisch koordinierte Boratome und *trans*-ständige Liganden (Abbildung 17). Die B–B-Bindungslängen liegen zwischen 1.67(1) Å und 1.766(6) Å und damit im typischen Bereich für B–B-Einfachbindungen.^[176-177, 186] Jedoch unterscheiden sich diese deutlich, was auf den verschiedenen sterischen Anspruch sowie die unterschiedliche σ -Donorstärke der eingesetzten Lewis-Basen zurückzuführen ist. Wie anhand der Bindungslängen aus Tabelle 1 ersichtlich ist, variieren die B–I-Abstände innerhalb der jeweiligen Lewis-Basen-Addukte **59**, **60** und **62**. Dieser Unterschied wird anhand der B–I-Bindungslängen in **59** (B1–I1: 2.250(3), B1–I2: 2.280(3) Å; 2.4 %) am deutlichsten, während in **61** (B1–I1: 2.290(5), B1–I2: 2.298(5) Å) kein Unterschied festzustellen ist. Die synthetischen Experimente zur Reduktion der zweifach Lewis-Basen-stabilisierten B_2I_4 Verbindungen werden im nächsten Kapitel behandelt.

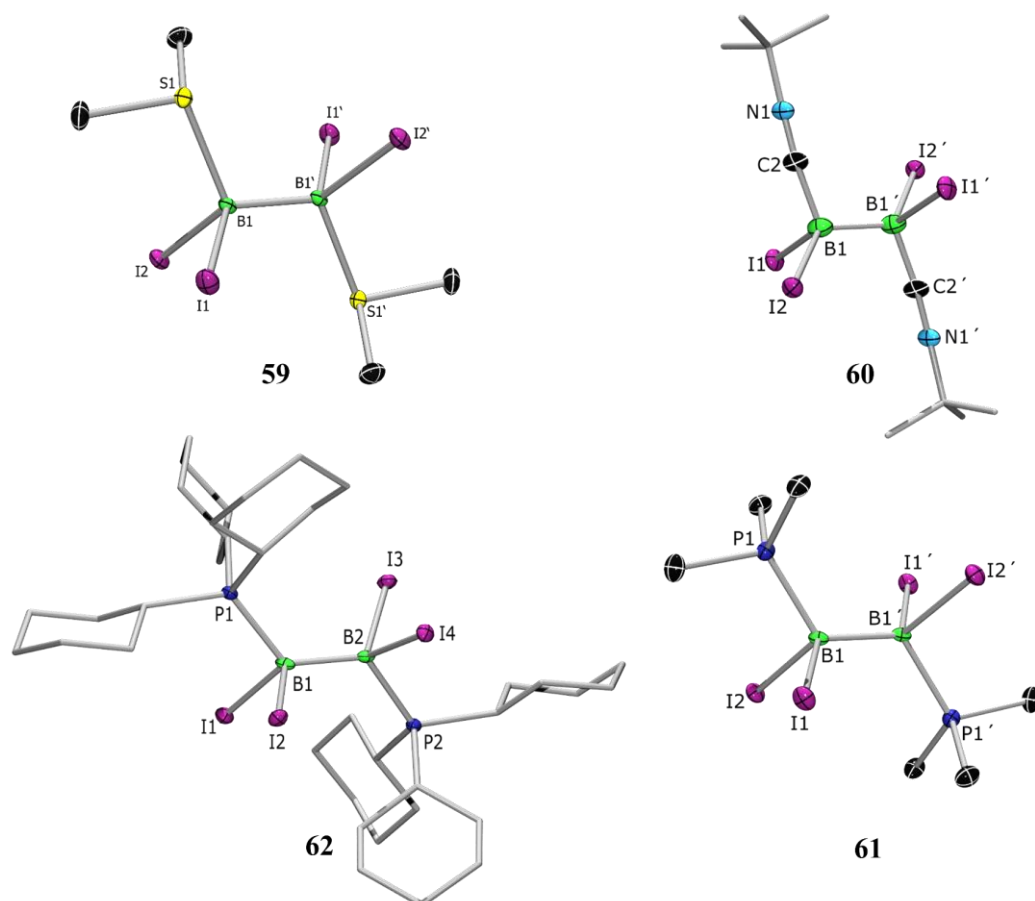
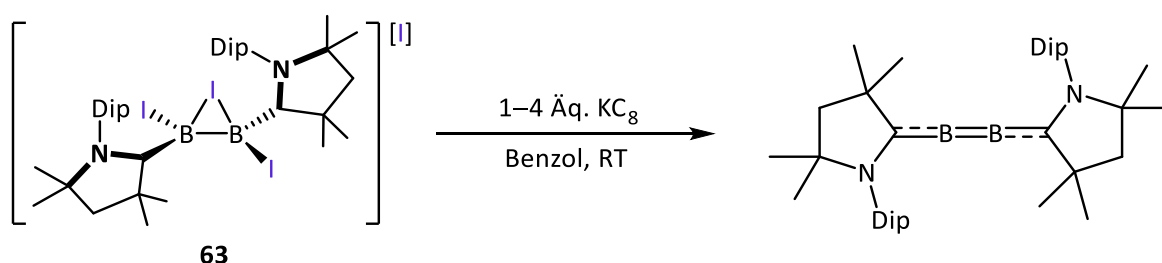


Abbildung 17 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **59–62**.^{[42][187]} Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **59**: I1–B1 2.280(3), S1–B1 1.955(4), B1–B1' 1.714(7), B1–I2 2.250(3); B1–B1–S1 113.1(3), B1'–B1–I1 113.7(2), S1–B1–I1 98.28(15), I2–B1–I1 108.55(13); **60**: I1–B1 2.259(8), B1–C2 1.560(10), B1–B1' 1.675(16), N1–C2 1.142(8), N1–C3 1.471(8); C2–N1–C3 170.8(6), C2–B1–B1' 108.9(7), C2–B1–I1 107.8(4), B1'–B1–I1 113.1(7), I1–B1–I2 109.6(3); **61**: I1–B1 2.290(4), P1–B1 1.959(4), B1–B1' 1.727(9), B1–I2 2.298(4); B1–B1'–P1 120.3(4), B1–B1'–I1 112.5(3), P1–B1–I1 102.43(19); **62**: I1–B1 2.293(4), B1–P1 2.013(4), B1–B2 1.765(5), B1–I2 2.304(4); B2–B1–P1 122.0(2), B2–B1–I1 113.7(2), P1–B1–I1 101.46(17).

2.1.2 Reduktionsverhalten zweifach Lewis-Basen-stabilisierter Dibortetraiodide

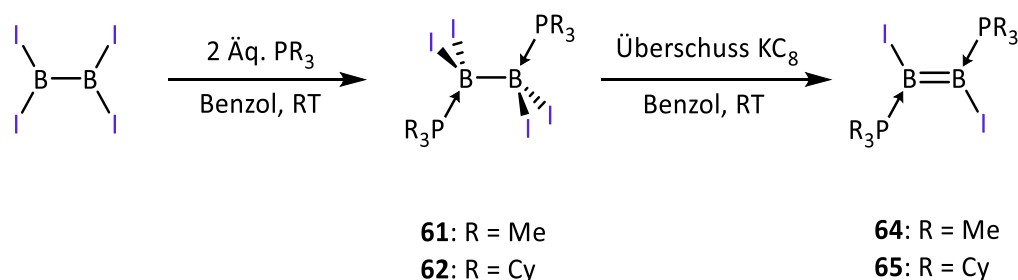
Obwohl die Verbindung $[B_2I_3(CAAC^{Me})_2][I]$ (**63**) nicht analysenrein gewonnen werden konnte, wurden mehrere Reduktionsversuche unternommen. Als Reduktionsmittel wurde KC_8 oder Natriumnaphthalid (NaNaph) in unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen eingesetzt, um sowohl eine zwei Elektronen-Reduktion als auch eine vier Elektronen-Reduktion durchzuführen. Als Lösungsmittel wurde hierbei jeweils Benzol oder THF verwendet. In den ^{11}B -NMR-Spektren der Reduktionsversuche mit NaNaph wurden, unabhängig von der Anzahl der verwendeten Äquivalente Reduktionsmittel, mehrere Signale detektiert, die auf Zersetzung hinweisen. Bei der Reduktion von **63** mit einem, zwei, oder vier Äquivalenten KC_8 in Benzol, konnte jeweils eine Blaufärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden (Schema 20). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird bei allen durchgeführten Reaktionen mit KC_8 ein einziges neues Signal bei $\delta(^{11}B) = 80$ ppm detektiert, das dem bereits bekannten Diboracumulen $[B_2(CAAC^{Me})_2]$ zugeordnet werden konnte.^[176] Werden ein oder zwei Äquivalente KC_8 eingesetzt, ist zudem noch **63** im ^{11}B -NMR-Spektrum detektierbar. Eine Erklärung für die direkte vier Elektronen-Reduktion, selbst mit 1 Äquivalent Reduktionsmittel (KC_8) bleibt aus.



Schema 20 Reduktionsverhalten von $[B_2I_3(CAAC^{Me})_2][I]$ (**63**) gegenüber KC_8 .

Um Phosphan-stabilisierte Diioddiborene darzustellen, wurden die Bisaddukte **61** und **62** mit einem Überschuss KC_8 bei Raumtemperatur reduziert (Schema 21). Hierbei wurde eine Gelbfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde ein neues Signal bei $\delta(^{11}B) = 5-6$ ppm detektiert, welches im Vergleich zu den bereits bekannten Phosphan-stabilisierten Diborenen **11** und **12** (**11**: $\delta(^{11}B) = 16.7$, **12**: $\delta(^{11}B) = 16.3$ ppm;) um ca. 10 ppm zu hohem Feld verschoben ist.^[83-84] Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde jeweils ein neues Signal detektiert (**64**: $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -18$, **65**: $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -8$ ppm). Die Isolierung von **64** und **65** gelang nach Filtration und Aufarbeitung in guten Ausbeuten (**64**: 76 %, **65**: 84 %). Während sich $[B_2I_2(PMe_3)_2]$ (**64**) innerhalb von Minuten bei Raumtemperatur und innerhalb

von Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt, ist $[\text{B}_2\text{I}_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**65**) für mindestens 2 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 1 h bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Lösung stabil.



Schema 21 Synthese der Phosphan-stabilisierten Dibortetraiodide **61** und **62** sowie den Phosphan-stabilisierten Diborenen **64** und **65**.

Geeignete Einkristalle von **65** für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten werden (Abbildung 18). Die Festkörperstruktur bestätigt die erfolgreiche Reduktion zum Phosphan-stabilisierten Diioddiboren **65**.

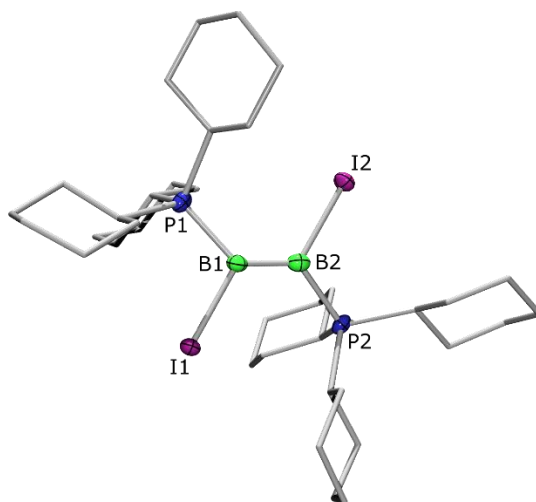


Abbildung 18 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **65**.^[187] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: B1–B2 1.539(8), B1–P1 1.936(5), B2–P2 1.934(5), B1–I1 2.276(5), B2–I2 2.276(5); B2–B1–P1 129.4(3), B1–B2–P2 128.0(3), P1–B1–I1 108.0(2), P2–B2–I2 109.1(3), I1–B1–B2 121.9(3), I1–B1–B2–I2 178.4(2), P1–B1–B2–P2 155.6(3).

Die B–B-Bindungslänge in **65** ist mit $1.539(8)\text{ \AA}$ um ca. 22 pm kürzer als in der Diboran-Vorstufe (**62**: B1–B2 $1.765(5)\text{ \AA}$) und im typischen Bereich einer B–B-Doppelbindung.^[78] Die Bindungslängen der B–I-Bindungen ($2.276(5)\text{ \AA}$) und die B–P-Bindungen ($1.934(5)$,

1.936(5)) liegen im Bereich von Einfachbindungen. Die Borzentren sind trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme $\sum_{B1} = 359.3(3)^\circ$, $\sum_{B2} = 359.1(3)^\circ$) und der I1-B1-B2-I2 Winkel ist annähernd 180° ($178.4(2)^\circ$) während der P1-B1-B2-P2 Winkel $155.6(3)^\circ$ beträgt. Die Iod- und Boratome liegen alle in einer gemeinsamen Ebene, während die Phosphoratome um $12.3(6)^\circ$ bzw. $13.6(6)^\circ$ aus dieser Ebene herausgedreht sind.

DFT-Rechnungen zur weiteren Analyse der elektronischen Struktur von **64** und **65** auf OLYP/ZORA/TZ2P-Niveau in Zusammenarbeit mit *Dr. A. Vargas* und *Dr. James Mattock* zeigen nahezu identische Orbitale in den untersuchten Phosphan-stabilisierten Diioddiborenen (Abbildung 19). Das HOMO weist jeweils eine Delokalisierung über die B–B-Doppelbindung auf, während das LUMO antibindend Charakter bezüglich der B–B-Bindung und bindenden Charakter bezüglich der B–P-Bindung aufweist. Der HOMO-LUMO Abstand (**64**: 2.25 eV; **65**: 2.27 eV) der untersuchten Diborene ist nahezu identisch und weist keinen signifikanten Unterschied zu den Phosphan-stabilisierten Diaryldiborenen **11** (2.25 eV) und **12** (2.26 eV) auf.^[83-84, 188] Interessanterweise zeigt das HOMO–4 ein delokalisiertes π -System über die gesamte I-B-B-I-Einheit, welches durch die Wechselwirkung der p-Orbitale der Iodatome und der B-B-Einheit zustande kommt.

Um die Frage zu klären, warum die Isolierung von Phosphan-stabilisierten Dibromdiborenen bislang nicht gelang, wurde die elektronische Struktur des zu **65** äquivalenten Dibromdiborens ebenfalls berechnet (Abbildung 19). Das Phosphan-stabilisierte Dibromdiboren [$B_2Br_2(PCy_2)_2$] (**66**) und das Diioddiboren **65** weisen nahezu identische B–B- sowie B–P-Bindungslängen (**66**: B–B 1.586 Å, B–P 1.943 Å; **65**: B–B 1.592 Å, B–P 1.953 Å), einen vergleichbaren elektrostatischen Bindungsanteil (E_{EI}) (E_{EI} : **66**: 162.84 kcal mol⁻¹, **65**: 158.85 kcal mol⁻¹), einen vergleichbaren kovalenten Bindungsanteil (E_{Orb}) (E_{Orb} : **66**: 181.90 kcal mol⁻¹, **65**: 187.59 kcal mol⁻¹) und einen ähnlichen HOMO-LUMO Abstand (**66**: 2.24 eV, **65**: 2.27 eV) auf. Die Hauptunterschiede liegen in einer geringeren Delokalisierung des π -System über die X–B–B–X-Einheit im Diboren **66**, einer geringeren negativen Ladung am Bor (Hirshfeld Ladung^[189-190]: **66**: -0.142; **65**: -0.151) und einer schwächeren B–X-Wechselwirkung (Mayer Bindungsordnung (MBO)^[191-192]: **66**: 0.75; **65**: 0.89). Die Berechnungen deuten darauf hin, dass die weicheren Iodatome zu einer höheren Polarisierbarkeit des gesamten π -Systems und somit zu einer höheren Delokalisierung der Elektronendichte führen. Aufgrund der Tatsache, dass in vorangegangenen Arbeiten von *Dr. Jan Mies*^[184] und *Dr. Jens Seufert*^[185] Phosphan-

stabilisierte Dibromdiborene nicht isoliert werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass durch Einführung der weicheren Iodatome die Polarisierbarkeit des π -System über die X-B-B-X-Einheit erhöht wird, wodurch diese Diborene stabiler sind als ihre verwandten mit leichteren Halogeniden.

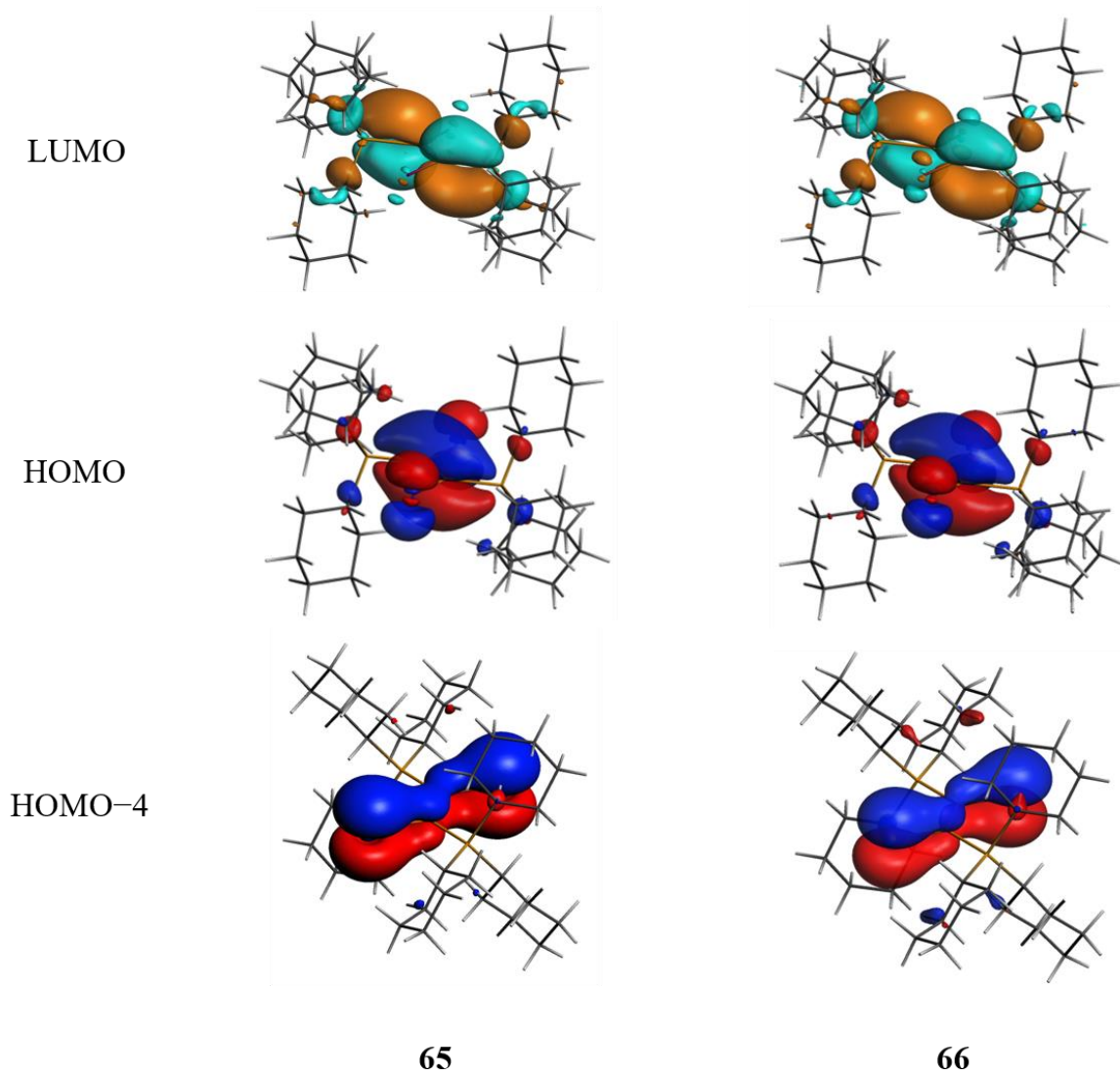


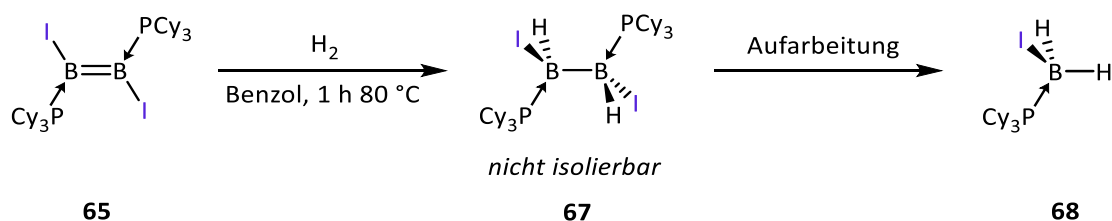
Abbildung 19 Darstellung der auf OLYP/ZORA/TZ2P-Niveau berechneten Orbital (HOMO, LUMO und HOMO-4) des isolierten Diborens **65** und des hypothetischen Diborens **66**. Auf die Darstellung der Orbitale des Diborens **64** wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.^[187]

2.1.3 Reaktivität des Phosphan-stabilisierten Diborens **65**

2.1.3.1 Reaktivität des Phosphan-stabilisierten Diborens **65** gegenüber H₂

Braunschweig konnte 2016 zeigen, dass niedervalente Diborverbindungen in der Lage sind Diwasserstoff zu aktivieren.^[178] Die Umsetzung des Diboracumulens [B₂(CAAC^{Me})₂] oder des Diborins [B₂(SIDep)₂] mit H₂ führt unter 1,2-Addition zu den entsprechenden Dihydrodiborenen. Die Aktivierung von Wasserstoff an einer B–B-Einfachbindung gelang erstmals *Yamashita* 2017.^[193] Hierzu wurde Tetra(*o*-tolyl)diboran(4) mit H₂ umgesetzt und das entsprechende Dimer des Diarylhydroborans konnte isoliert werden, welches aus der Insertion von Wasserstoff in die B–B-Bindung resultiert. Fast zeitgleich berichtet *Yamaguchi* ebenfalls von der Aktivierung von Wasserstoff mittels eines Diborans(4).^[194] Die Reaktion eines Diborens gegenüber Wasserstoff ist bislang unbekannt, weshalb diese im folgenden Kapitel der vorliegenden Arbeit, anhand des neuartigen Diborens [B₂I₂(PCy₃)₂] (**65**) untersucht wurde.

Bei der Umsetzung des Diborens **65** mit Diwasserstoff (1 atm) bei 80 °C in Benzol wurde nach 1 h ein Farbumschlag von gelb nach farblos beobachtet (Schema 22). Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde die vollständige Umsetzung des Diborens **65** zu einem Signal bei δ(¹¹B) = –26 ppm detektiert.



Schema 22 Umsetzung des Diborens **65** mit H₂.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt mehrere Signale, wobei das Hauptsignal eine Resonanz bei δ(³¹P) = 5.1 ppm ist. Ein Vergleich mit den ¹¹B- und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten von **61** (δ(¹¹B) = –27 ppm, δ(³¹P{¹H}) = –11 ppm) und **62** (δ(¹¹B) = –28 ppm, δ(³¹P{¹H}) = –9 ppm) deutet auf die Bildung des Phosphan-stabilisierten Dihydrodiborans [B₂I₂H₂(PCy₃)₂] (**67**) hin. Beim Versuch, ein analysenreines Produkt aus der Reaktionsmischung zu gewinnen, konnten einige gelbe Einkristalle erhalten werden, deren röntgenkristallographische Analyse die Konstitution von **67** bestätigen

(Abbildung 20). Die Isolierung der Verbindung gelang allerdings nicht, da sich das Dihydrodiboranaddukt **67** in Lösung, sowohl in aromatischen als auch aliphatischen Lösungsmitteln zersetzt. Auch durch sofortiges Entfernen aller flüchtigen Bestandteile nach vollständiger Reaktion und anschließende Aufarbeitung konnte die Zersetzung zu einer Substanz, die ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -37$ ppm zeigt, nicht vermieden werden. Zusammen mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der analysenreinen Verbindung, wird das Literaturbekannte Boran $[\text{BH}_2\text{I}(\text{PCy}_3)]^{[195]}$ (**68**) als Zersetzungsprodukt identifiziert und isoliert (Ausbeute 54 %) (Schema 22).

Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse von **68** wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei -30 °C erhalten (Abbildung 20). Die Bor-Phosphor-Bindungslängen in **68** (B1–P1 1.948(3) Å) und **67** (B1–P1 1.978(3) Å) unterscheiden sich nur geringfügig, während die B–I-Bindungslänge in **68** (B1–I1 2.272(3) Å) deutlich kürzer als die in **67** (B1–I1 2.338(3) Å) ist. Im Vergleich zu **62** (B1–I1 2.293(4)-2.313(4) Å) ist die B–I-Bindungslänge von **67** im zu erwartenden Bereich. Die B–B-Bindungslänge von **67** beträgt 1.733(6) Å und liegt zwischen der von **74** (B–B 1.727(7) Å) und **75** (B–B 1.766(6) Å) und damit im typischen Bereich einer Bor-Bor-Einfachbindung. Die Phosphan-Liganden im Diboran-Addukt sind, ebenso wie die Iod- und Wasserstoffatome, *trans*-ständig. Die tetraedrisch koordinierten Boratome in **67** (P1-B1-B1' 116.9(2)°, I1-B1-B1' 108.4(2)°, P1-B1-I1 105.09(12)°) und **68** (P1-B1-I1 110.05(15)°) weisen, im Vergleich zu dem Phosphan-stabilisierten Diboran **62** (B2-B1-P1 122.0(2)°, B2-B1-I1 113.7(2)°, P1-B1-I1 101.46(17)°, I1-B1-I2 103.66(14)°), ähnliche Bindungswinkel auf.

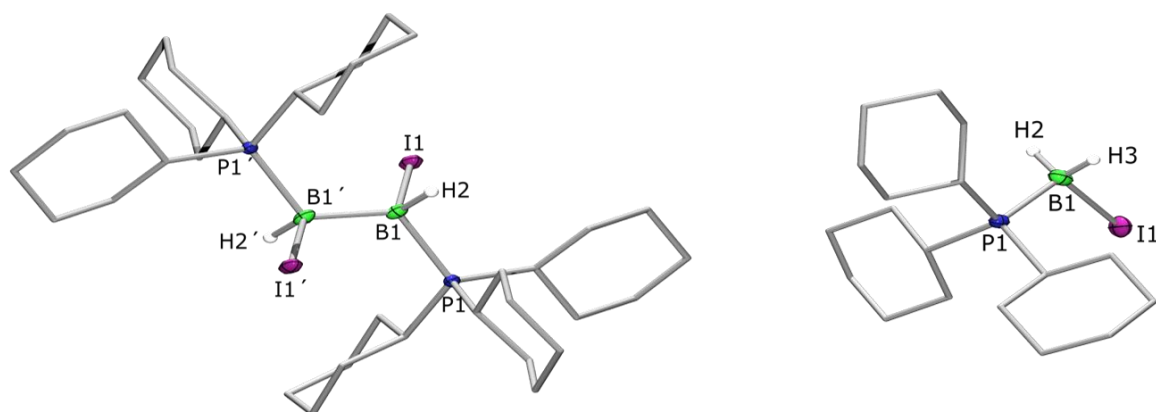


Abbildung 20 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **67** (links) und **68** (rechts).^[187] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome des Phosphan-Liganden und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **67**: B1–P1 1.978(3), B1–I1 2.338(3), B1–B1' 1.733(6), P1–B1–B1' 116.9(2), I1–B1–B1' 108.4(2), P1–B1–I1 105.09(12); **68**: B1–P1 1.948(3), B1–I1 2.272(3); P1–B1–I1 110.05(15).

Zur Überprüfung, ob das Diboren in der Lage ist Wasserstoff zu aktivieren, wurden Kontrollexperimente mit hochreinem D₂ durchgeführt. Hierzu wurde die Reaktion unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt und nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 1 h bei 80 °C konnten zwei neue Signale im ²H-NMR-Spektrum bei δ(²H) = 2.75, 3.43 ppm detektiert werden. Diese weisen, zusammen mit den ¹¹B-NMR-Signalen, auf eine Aktivierung von D₂ zum Phosphan-stabilisierten Dideuterodiboran und Deuterium Analogon von **68** hin. Über das Ausbleiben der entsprechenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum kann keine Aussage getroffen werden, da sich weitere Signale in diesem Bereich des Spektrums befinden und die Überlagerung dieser eine Interpretation ausschließt.

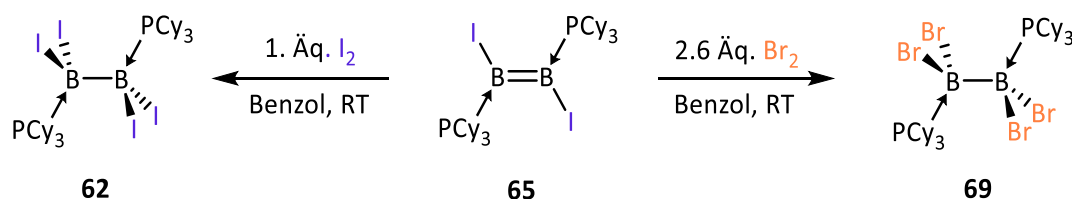
Zur Kontrolle der Deuterium-Experimente und um das Lösungsmittel als Wasserstoffquelle auszuschließen, wurde **65** mehrere Stunden bei 80 °C erhitzt. Nach Erhitzen für 1 h wurde keine Umsetzung detektiert, wodurch die Reaktion des Diborens **65** mit H₂ indirekt bestätigt wird. Wird allerdings über einen längeren Zeitraum erhitzt (18 h) werden neue Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ(¹¹B) = –26, –37 ppm detektiert, die auf die Entstehung von **67** und **68** hinweisen. Die vollständige Umsetzung des Eduktes wurde nach 48 h beobachtet. Beim Versuch [B₂I₂H₂(PCy₃)₂] (**67**) zu isolieren, wurde nach Aufarbeiten erneut lediglich das Monoboran **68** erhalten (Ausbeute 72 %). Durch die Umsetzung des Diborens **65** mit weiteren Hydrierungsreagenzien (H₃B·NH₃, H₂BDur), konnte die Entstehung des Phosphan-stabilisierten Dihydrodiborans **67** mittels ¹¹B- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie nachgewiesen

werden, allerdings konnte dieses, auch durch die Variation der Hydrierungsreagenzien, nicht isoliert werden. In allen Fällen wurde nach Aufarbeitung das Monoboran **68** isoliert.

2.1.3.2 Reaktivität des Phosphan-stabilisierten Diborens **65** gegenüber elementaren Halogenen

In den vorangegangenen Experimenten konnte die Fähigkeit des Diborens **65** zur H₂ Aktivierung dargelegt werden. Im Laufe der Arbeit stellte sich die Frage, ob ebenfalls eine 1,2-Addition anderer kleiner, dinuklearer Moleküle an der B–B-Doppelbindung von **65** möglich ist. Da Iod und Brom bekannte Oxidationsmittel für Alkene sind, wobei typischerweise in einer 1,2-Addition die Kohlenstoffatome der C–C-Doppelbindung formal oxidiert werden, wurde versucht, diese Reaktion auf Diborene zu übertragen. Dr. Stefan Ullrich führte in der Arbeitsgruppe von Braunschweig die ersten Versuche zur analogen Oxidation der B–B-Doppelbindungen von Diborenen durch.^[196] Er konnte zeigen, dass das NHC-stabilisierte Diaryldiboren [B₂Ar₂(IME)₂] (Ar = 5-Me-2-Furanyl) mit Iod zum entsprechenden Iodoniumion verbrückenden sp²-sp³-Diboran reagiert. Allerdings konnte das Produkt weder NMR-spektroskopisch charakterisiert noch isoliert werden. Der einzige Nachweis des Reaktionsproduktes gelang mittels Röntgenkristallstrukturanalyse.

Bei der Umsetzung von **65** mit einem Äquivalent I₂ bzw. einem Überschuss Br₂ in Benzol bei Raumtemperatur konnte ein Farbumschlag von gelb nach violett (Iod) bzw. braun (Brom) beobachtet werden (Schema 23).



Schema 23 Darstellung von **62** und **69** durch Reaktion von **65** mit I₂ oder Br₂.

Nach 24 h im Ultraschallbad bei Raumtemperatur (Iod) bzw. 2 h bei Raumtemperatur (Brom) konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum jeweils ein Signal bei δ(¹¹B) = –27 ppm (Iod) bzw. –3 ppm (Brom) detektiert werden, das auf die erfolgreiche Oxidation der B–B-Doppelbindung hinweist. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wurden für die Reaktion mit den Halogenen jeweils ein Signal bei δ(³¹P{¹H}) = –9 ppm (Iod) bzw. –8 ppm (Brom) detektiert. Nach Aufarbeitung und anschließender Umkristallisation konnten die Phosphan-stabilisierten Dibortetrahalogenide

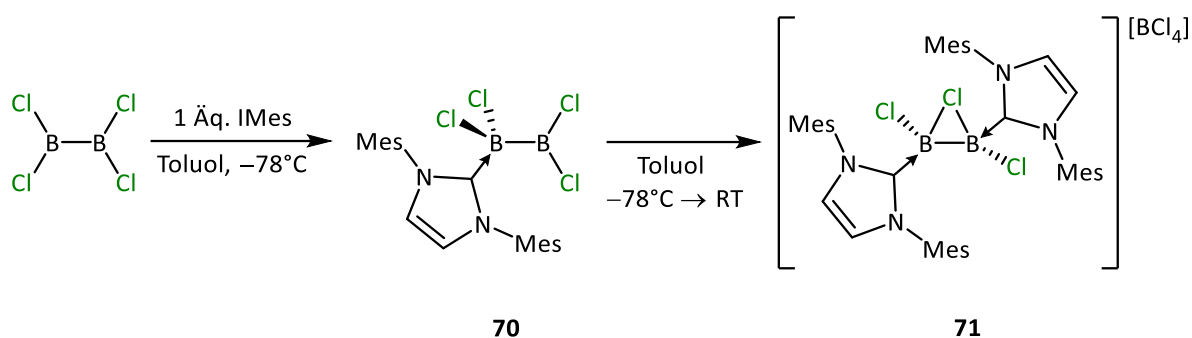
$[\text{B}_2\text{I}_4(\text{PCy}_3)_2]$ (**62**) und $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PCy}_3)_2]$ (**69**) isoliert werden (Ausbeuten **62**: 73 %; **69**: 50 %). Die Reaktionsprodukte **62** und **69** werden formal unter 1,2-Addition des Halogens an die B–B-Doppelbindung gebildet. Vermutlich kommt es bei der Reaktion mit Brom zudem zu einer Halogenaustauschreaktion.

2.2 Synthese asymmetrischer, Lewis-Basen-stabilisierter, niedervalenter Diborverbindung

2.2.1 Synthese asymmetrischer Lewis-Basen-stabilisierter Dibortetrahalogenide

Um Dihalogendiborene darzustellen, die von zwei unterschiedliche Lewis-Basen stabilisiert werden, wurden zunächst Monoaddukte dargestellt, die im Anschluss mit einer weiteren Lewis-Base umgesetzt wurden. Wie bereits zu Beginn des Kapitels II.2 erwähnt, konnte *Kinjo* 2017 zeigen, dass dies durch den Einsatz von B_2Br_4 möglich ist.^[181-182] Hierzu wurde zunächst das Monoaddukt mit einem Äquivalent eines cyclischen Alkylaminocarbens gebildet, welches anschließend mit IDipp umgesetzt wurde. Das resultierende asymmetrische Diboran(4)-Addukt konnte erfolgreich zum asymmetrischen Diboren reduziert und isoliert werden (Abbildung 15). Wird das CAAC-Monoaddukt von B_2Br_4 hingegen in Gegenwart von vier Äquivalenten PMe_3 reduziert, wird die asymmetrische, niedervalente Borverbindung $[(CAAC^{TMS})B_2(PMe_3)_2]$ erhalten (Abbildung 15).^[181] Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden Studien zur Synthese und zum Reduktionsverhalten von Phosphanhaltigen, asymmetrischen Addukten von Dibortetrahalogeniden durchgeführt.

Zur Umsetzung dieses Konzeptes wurde zunächst eine Lösung von einem Äquivalent IMes in Hexan zu einer Lösung von B_2Cl_4 in Hexan bei -78 °C zugegeben und für 3 h gerührt (Schema 24). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei -78 °C wurde ein farbloser Feststoff erhalten, für den im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -30 °C zwei breite, neue Signale bei $\delta(^{11}B) = -4$ und 67 ppm detektiert wurden, die auf ein sp^2 - sp^3 -Diboran hindeuten.



Schema 24 Darstellung von **70** und **71**.

Aufgrund der Instabilität der gebildeten Verbindung **70** bei Raumtemperatur, gelang keine Isolierung, allerdings konnten durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte *o*-Difluorbenzollösung bei -30°C Einkristalle von $[(\text{IMes})\text{B}_2\text{Cl}_4]$ (**70**) erhalten werden, wodurch die Konstitution mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte (Abbildung 21).

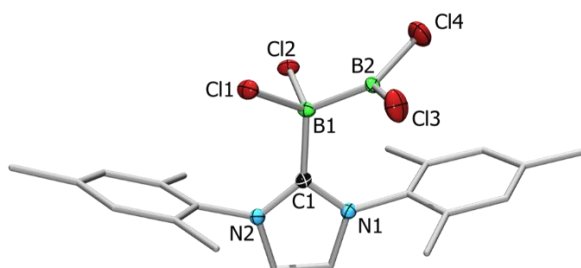


Abbildung 21 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **70**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.719(4), B1–Cl1 1.882(3), B1–Cl2 1.893(3), B2–Cl3 1.764(4), B2–Cl4 1.753(3), B1–C1 1.619(4), C1–N1 1.353(3), C1–N2 1.355(3); C1–B1–B2 116.4(2), Cl1–B1–Cl2 107.55(15), Cl4–B2–Cl3–114.55(17).

Das $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboran **70** ist am NHC-gebundenen Boratom tetraedrisch koordiniert, während die BCl_2 -Einheit eine trigonal-planare Koordinationsumgebung aufweist (Winkelsumme $\sum_{\text{B2}} = 359.8(2)^\circ$). Die B–B-Bindungslänge ist im typischen Bereich für Bor-Bor-Einfachbindungen (B1–B2 1.719(4) Å) und die Bor-Chlor-Abstände am sp^2 -Boratom (B2–Cl3 1.764(4), B2–Cl4 1.753(3) Å) sind deutlich verkürzt im Vergleich zu denen am sp^3 -Boratom (B1–Cl1 1.882(3), B1–Cl2 1.893(3) Å). Der C1–B1-Abstand (1.619(4) Å) deutet auf einen geringen π -Rückbindungsanteil in den NHC-Liganden hin, wodurch von einer rein koordinativen Bindung ausgegangen werden kann, was anhand der kurzen Carbenkohlenstoff-

Stickstoff-Bindungslängen (C1–N1 1.353(3), C1–N2 1.355(3) Å) bestätigt wird. Vergleichbare Carbenkohlenstoff-Bor-Bindungslängen lassen sich in den Verbindungen des Typs [(NHC)BCl₃] finden.^[197]

Durch Änderung der Reaktionsführung kann ein anderes Produkt bei der Reaktion erhalten werden. Hierzu wurde ebenfalls eine Lösung von einem Äquivalent IMes in Hexan zu einer Lösung von B₂Cl₄ in Hexan bei –78 °C zugegeben und für 3 h gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und nach Waschen mit Hexan und Benzol konnte ein farbloser Feststoff analysenrein gewonnen werden (Ausbeute: 36 %; Schema 24). Dieser zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei δ(¹¹B) = 7 ppm, welches auf die Bildung von BCl₄[–] hinweist und ein zweites, breites Signal bei δ(¹¹B) = 14 ppm, das auf die Bildung einer symmetrisch koordinierten B–B-Einheit hindeutet.

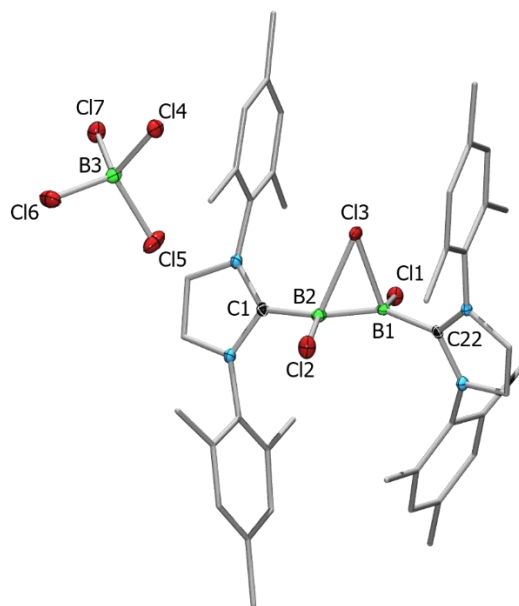


Abbildung 22 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **71**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.667(3), B1–Cl1 1.823(3), B2–Cl2 1.816(3), B1–Cl3 2.033(2), B2–Cl3 2.078(3), B2–Cl1 1.610(3), B1–C22 1.611(3); B2–B1–Cl1 120.81(16), B2–B1–Cl3 67.51(12), B1–B2–Cl3 64.66(12), C1–B2–B1 126.3(2), C1–B2–Cl2 111.86(16), B1–B2–Cl2 120.46(16).

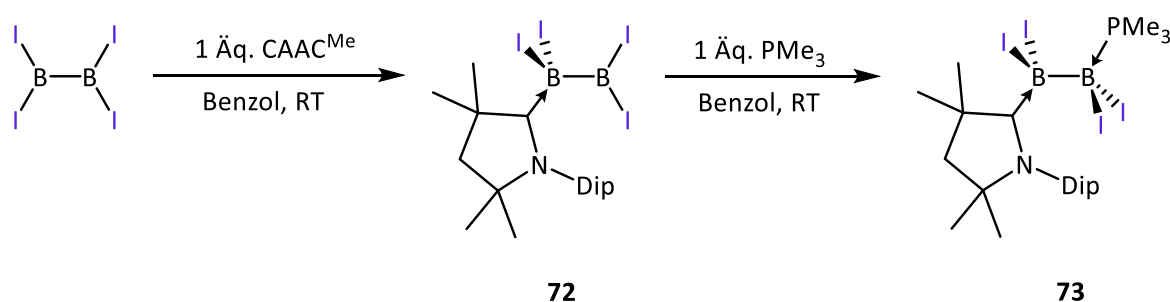
Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte *o*-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Festkörperstruktur zeigt eine Chloratom verbrückte, zweifach IMes stabilisierte B₂-Einheit sowie ein BCl₄[–]

Gegenion. Die Atome C1, B1, B2, Cl1, Cl2, C22 liegen nahezu in einer Ebene, während das verbrückende Chloratom senkrecht zu dieser Ebene steht. Das B1-B2-Cl3-Dreieck ist aufgrund der unterschiedlichen B-Cl-Bindungslängen (B1-Cl3 2.033(2) Å, B2-Cl3 2.078(3) Å) asymmetrisch. Die B-Cl-Bindungslängen der endständigen Chloratome (B1-Cl1 1.823(3) Å, B2-Cl2 1.816(3) Å) sind kürzer als die des verbrückenden Chloratoms. Im Vergleich zum einfach IMes-stabilisierten Dibortetrachlorid **70** (B1-B2 1.719(4) Å), ist die B1-B2-Bindungslänge in **71** (1.667(3) Å) deutlich verkürzt.

Vermutlich zersetzt sich das sp^2 - sp^3 -Diboran **70** bei Raumtemperatur, unter anderem zu **71**, wodurch keine geeignete Vorstufe für die asymmetrische Adduktbildung mit einem Phosphan erhalten werden konnte.

Im Folgenden wurde die Synthesestrategie geändert und das Dibortetrahalogenid B_2I_4 eingesetzt um neutrale sp^2 - sp^3 -Diborane darzustellen. Durch Umsetzung von einem Äquivalent $CAAC^{Me}$ mit Dibortetraiodid bei Raumtemperatur in Benzol konnte eine Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden (Schema 25). Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde ein Signal bei $\delta(^{11}B) = 29$ ppm detektiert, das dem sp^2 -Boratom zugeordnet werden konnte, sowie ein weiteres Signal bei $\delta(^{11}B) = -13$ ppm, welches dem sp^3 -Boratom des gebildeten Monoadduktes zugeordnet wurde. $[(CAAC^{Me})B_2I_4]$ (**72**) konnte in einer Ausbeute von 85 % isoliert werden und ist in einer Benzollösung für mindestens 20 h bei 80 °C stabil.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnte durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.



Schema 25 Darstellung von **72** und **73**.

Aufgrund einer Fehlordnung des CAAC-Liganden und einer zusätzlichen Fehlordnung der B_2I_4 -Einheit wird auf die Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet. In Abbildung 23 (links) ist die dominantere Orientierung dargestellt. Die Festkörperstruktur

bestätigt die Koordination des CAAC-Liganden an eines der Borzentren, welches tetraedrisch koordiniert ist. Das zweite Boratom weist eine trigonal-planare Geometrie auf.

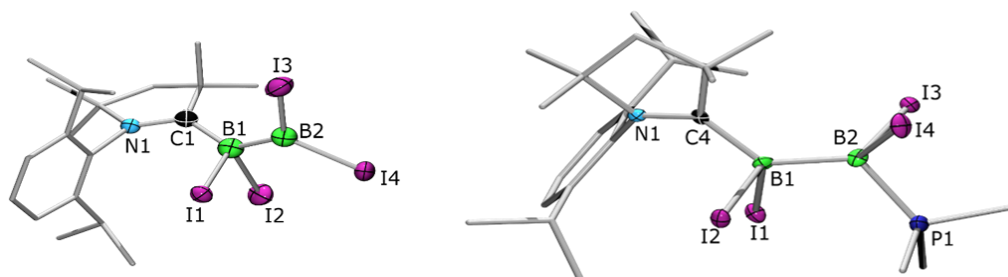


Abbildung 23 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **72** (links) und **73** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Aufgrund einer Fehlordnung des CAAC-Liganden und einer zusätzlichen Fehlordnung der B_2I_4 -Einheit in **72** wird auf die Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **73**: B1–B2 1.766(11), B1–C4 1.640(10), C4–N1 1.314(8), P1–B2 1.998(8), B1–I1 2.293(8), B1–I2 2.336(7), B2–I3 2.291(8), B2–I4 2.317(8); B1–B2–P1 120.4(5), C4–B1–B2 130.2(6), B1–B2–I3 111.9(4), B1–B2–I4 118.4(4), B2–B1–I1 101.9(4), B2–B1–I2 106.7(4).

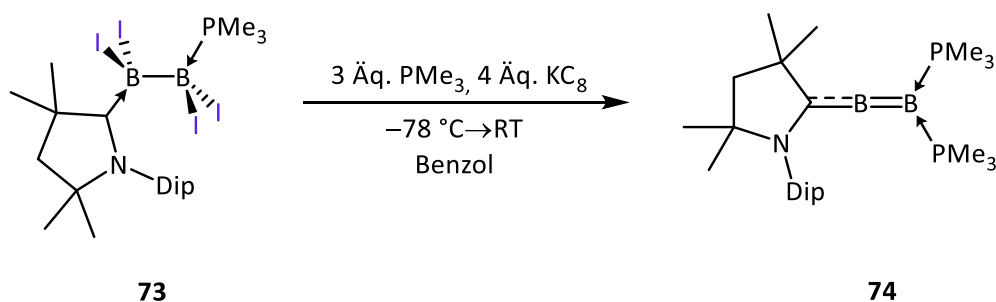
Durch anschließende Umsetzung von **72** mit einem Äquivalent PMe_3 bei Raumtemperatur konnte in einer Ausbeute von 28 % ein farbloser Feststoff isoliert werden, der im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta(^{11}B) = -20$ und -27 ppm zeigt (Schema 25). Diese deuten zusammen mit dem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ($\delta(^{31}P\{^1H\}) = -10.7$ ppm), in Kombination mit dem 1H -NMR-Spektrum, auf die erfolgreiche asymmetrische Koordination zweier unterschiedlicher Lewis-Basen an eine B_2I_4 -Einheit hin. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen einer Toluol-Benzollösung erhalten werden und bestätigten die Konstitution von $[(CAAC^{Me})B_2I_4(PMe_3)]$ (**73**) (Abbildung 23). Das asymmetrische Lewis-Basen-stabilisierte Dibortetraiodid weist zwei jeweils tetraedrisch koordinierte Borzentren auf, wobei sich die B–B–Ligand-Winkel (C4–B1–B2 $130.2(6)^\circ$, P1–B1–B2 $120.4(5)^\circ$) deutlich unterscheiden. Dies kann durch die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Einflüsse der Liganden erklärt werden. Dementsprechend sind die B–B–I-Winkel, der am Carbenkohlenstoff gebundenen Boratom (B2–B1–I1 $101.9(4)^\circ$, B2–B1–I2 $106.7(4)^\circ$) kleiner, als die der am Phosphan gebunden (B1–B2–I3 $111.9(4)^\circ$, B1–B2–I4 $118.4(4)^\circ$). Ähnliche Winkel finden sich in $[B_2Br_4(CAAC^{Me})_2]$ ^[176], $[B_2I_4(PMe_3)_2]$ (**61**) und $[(CAAC^{TMS})B_2Br_4(PMe_3)]$ ^[181]. Die Carbenkohlenstoff–Bor-Bindungslänge ist mit $1.640(10)$ Å relativ lang wodurch von einer koordinativen Bindung ausgegangen werden kann. Die B–B-Bindungslänge liegt mit $1.766(11)$ Å im Bereich einer Bor–Bor-Einfachbindung.

Da bei der Umsetzung von **72** mit dem sterisch anspruchsvolleren Phosphan PCy_3 bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden konnte, beschränkt sich das folgende Kapitel auf das Reduktionsverhalten von **73**.

2.2.2 Synthese asymmetrischer, niedervalenter Diborverbindungen

Bei der Reduktion von **73** mit KC_8 oder elementarem Kalium wurde lediglich Zersetzung beobachtet, die mit einer Braunfärbung der Reaktionsmischung einherging. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt lediglich eine Resonanz für freies PMe_3 ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -62$ ppm).

Um dennoch asymmetrische niedervalente Diborverbindungen, ausgehend von **73**, dazustellen, wurde die Reduktion in Gegenwart eines Überschusses an PMe_3 durchgeführt. Hierfür wurde **73** mit 4 Äquivalenten KC_8 in Gegenwart von 3 Äquivalenten PMe_3 in Benzol bei -78°C ausgefroren und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine sofortige Verfärbung der Reaktionsmischung zu grün beobachtet wurde (Schema 26).



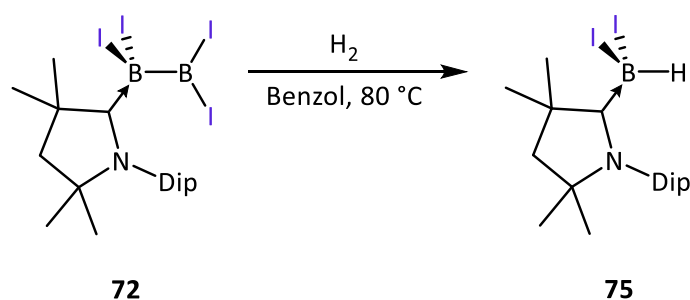
Schema 26 Darstellung von **74**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten zwei breite Singulets bei $\delta(^{11}\text{B}) = 94, -26$ ppm detektiert werden sowie ein Quartett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -25$ ppm mit einer $^1J_{\text{P-B}}$ -Kopplungskonstanten von 142 Hz. Ein Vergleich mit der von *Kinjo* dargestellten Verbindung $[(\text{CAAC}^{\text{TMS}})\text{B}_2(\text{PMe}_3)_2]$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 87$ (br s), -26 (t, $^1J_{\text{P-B}} = 138$ Hz) ppm; $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -21$ (q, $^1J_{\text{P-B}} = 138$ Hz)) deutet, anhand der NMR-spektroskopischen Daten, auf die Verbindung $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**74**) hin.^[181] Eine Isolierung von **74** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

2.2.3 Reaktivität des neutralen sp^2 - sp^3 -Diborans **72** gegenüber H_2

Wie bereits in Kapitel I erwähnt, ist die Übergangsmetall-katalysierte B–C-Bindungsknüpfung etabliert, während im Fokus der aktuellen Forschung die metallfreien Borierungsprozesse stehen.^[186, 198-200] Eine Möglichkeit hierzu stellen nukleophile Borreagenzien dar, welche allerdings rar und oft schwer zu isolieren sind, wodurch deren Anwendung limitiert bleibt. Als ausgewählte Beispiele für übergangsmetallfreie Bornukleophile zu erwähnen sind, das Borolyanion von *Yamashita* und *Nozaki*^[201], Borolyanionen von *Braunschweig*^[202], die Basen-stabilisierten monovalenten Verbindungen von *Bertrand*^[203] und *Kinjo*^[204], sowie das Tricyanoborandiylanion von *Bernhardt*^[205]. Eine weitere Möglichkeit ist die Darstellung von sp^2 - sp^3 -Diboranen durch einfache Quarternisierung von Diboranen(4), mittels neutralen oder anionischen Donoren, wodurch es zur Polarisierung des B–B-Bindung und zur Erhöhung des nukleophilen Charakters des sp^2 -hybridisierten Boratoms kommt.^[186, 206] *Hoveyda*^[198, 207-208] konnte bereits 2009 zeigen, dass sp^2 - sp^3 -Diborane geeignete Nukleophile für Reaktionen mit organischen Elektrophilen sind. Allerdings sind bislang nur wenige Beispiele bekannt und die Reaktivität von neutralen sp^2 - sp^3 -Diboranen, die ausgehend von Dibortetrahalogeniden dargestellt wurden, ist nahezu unbekannt.^[182, 186] Im Folgenden wird die Reaktion des sp^2 - sp^3 -Diborans $[(CAAC^{Me})B_2I_4]$ (**72**) mit H_2 vorgestellt, wodurch das Potential der Verbindung für die Spaltung unpolarer Bindungen aufgezeigt wird.

Die Umsetzung von **72** erfolgte durch Austausch der Argonatmosphäre durch eine Wasserstoffatmosphäre (1 atm) und anschließendes Erhitzen für 2 h bei 80 °C in Benzol (Schema 27). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde ein neues Signal bei $\delta(^{11}B) = -37$ ppm detektiert, welches in einem $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zu einem Dublett ($^1J_{B-H} = 117$ Hz) aufspaltet. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt ein Signalsatz für den CAAC-Liganden sowie ein Signal bei $\delta(^1H) = 3.87$ ppm mit einem Integral von eins für das Bor gebundene Wasserstoffatom. Die gebildete Verbindung konnte in einer Ausbeute von 59 % isoliert werden.



Schema 27 Darstellung von **75**.

Geeignete Einkristalle von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BI}_2\text{H}]$ (**75**) für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus der Reaktionsmischung nach vollständiger Reaktion erhalten. Die Festkörperstruktur zeigt eine tetraedrisch koordinierte BI_2H -Einheit, welche CAAC^{Me} stabilisiert ist. Die B–I-Bindungslängen (B1–I1 2.258(5) Å, B2–I2 2.273(5) Å) weisen, im Vergleich zum Monoboran-Addukt **68** (B–I 2.272(3) Å), ähnliche Bindungslängen auf. Die Carbenkohlenstoff-Bor-Bindungslänge ist mit 1.588(7) Å im Bereich einer partiellen Doppelbindung und deutet auf einen signifikanten π -Rückbindungsanteil in den CAAC-Liganden hin. Eine vergleichbare Bindungslänge der entsprechenden Bindung wird in der Festkörperstruktur von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_3]$ (1.585(2) Å) beobachtet.^[209]

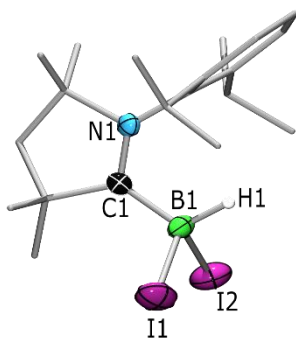


Abbildung 24 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **75**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome des CAAC-Liganden und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–I1 2.258(5), B2–I2 2.273, B1–C1 1.588(7), C1–N1 1.312(5); C1–B2–I2 108.0(3), I1–B2–I2 108.0(2), C1–B2–I1 113.1(3).

Zur Bestätigung der Wasserstoffquelle wurden Kontrollexperimente mit hochreinem D_2 durchgeführt, wobei ein entsprechendes Signal für das Borgebundene schwere Wasserstoffatom im ^2H -NMR-Spektrum bei $\delta(^2\text{H}) = 3.87$ ppm detektiert werden konnte.

3 Reaktivität von Ditrieltetrahalogeniden gegenüber Lewis-basischen Platin-Komplexen

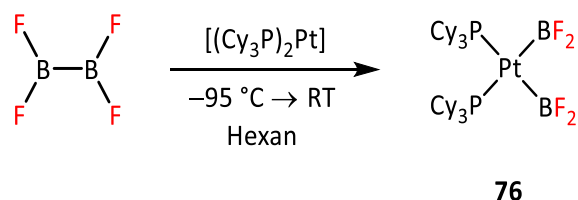
Die Verwendung von niedervalenten, elektronenreichen Platin-Komplexen als Übergangsmetall Lewis-Base führte im Laufe der letzten Jahre zur Darstellung interessanter Verbindungen. Wie bereits in Kapitel I erwähnt gelang es, ausgehend von Platin(0)-Komplexen der allgemeinen Form $[L_2Pt]$ ($L = PCy_3, NHC, CAAC$), stabile MOLPs, Gallyl- und Boryl-, Borylen- sowie Diboran(4)yl-Komplexe des Platins darzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen.^[89, 108, 110, 120, 127, 129, 137, 149, 210] Hierbei wurde bei der Synthese vorrangig von stabilen, Lewis-sauren Verbindungen der Gruppe 13 ausgegangen. Um neue Bindungsmotive mit Gruppe 13 Liganden zugänglich zu machen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit homo- und heteroleptische, niedervalente Platin-Komplexe eingesetzt um, teilweise sehr reaktive, Ditrieltetrahalogenid-Spezies in der Koordinationssphäre des Platins zu stabilisieren. Im folgenden Kapiteln wird zunächst die Reaktion von Dibortetrahalogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen behandelt und anschließend die Reaktivität der höheren Homologen (Ga, In) der Gruppe 13 Elementhalogenide in der formalen Oxidationsstufe +2.

3.1 Reaktivität von Dibortetrahalogeniden gegenüber dem Lewis-basischen Platin-Komplex $[(Cy_3P)_2Pt]$

Die Reaktion von Dibortetrafluorid gegenüber unterschiedlichen niedervalenten Platin-Komplexen ist durch Arbeiten von *Norman* und *Marder* bekannt.^[119, 124] Hierbei kommt es zur oxidativen Addition der B–B-Bindung unter Ausbildung der *cis*-Bisboryl-Komplexe *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(BF_2)_2]$ (**25**) und *cis*- $[(dppb)_2Pt(BF_2)_2]$ (**26**) und entspricht damit der Erwartung, die in einer relativ inerten B–F-Bindung begründet sind. Entsprechende Reaktionen von B_2X_4 ($X = Cl, Br, I$) sind bislang nicht bekannt, was teilweise dem limitierten Zugang zu diesen Verbindungen geschuldet ist. Durch Arbeiten von *Nöth* und *Pommerening*^[40] bzw. *Braunschweig*^[42] sowie eigenen Arbeiten (siehe Kapitel II.1) wurde der Zugang zu allen Dibortetrahalogeniden auf nasschemischem Weg vereinfacht, wodurch deren Reaktivitätsstudien gegenüber dem niedervalenten Platin-Komplex $[(Cy_3P)_2Pt]$ ermöglicht wurden.

3.1.1 Reaktivität von B₂F₄ gegenüber [(Cy₃P)₂Pt]

Die Umsetzung von B₂F₄ mit [(Cy₃P)₂Pt] erfolgte durch Kondensation des Dibortetrahalogenides auf eine Lösung des Platin-Komplexes in Hexan, welche bei der Kondensation in flüssigem Stickstoff ausgefroren wurde (Schema 28).



Schema 28 Darstellung von **76**.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnte anhand der ¹¹B, ¹⁹F und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten ein vollständiger Umsatz von [(Cy₃P)₂Pt] zu *cis*-[(Cy₃P)₂Pt(BF₂)₂] (**76**) ($\delta(^{11}\text{B}) = 47$ ppm, $\delta(^{19}\text{F}) = -12.5$ ($^2J_{\text{Pt-F}} = 1044$ Hz) ppm, $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 33.8$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 1615$ Hz) ppm), als Hauptprodukt in der Reaktionsmischung, beobachtet werden. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen von *cis*-[(Ph₃P)₂Pt(BF₂)₂] (**25**) ($\delta(^{11}\text{B}) = 42.3$ ppm, $\delta(^{19}\text{F}) = -17.8$ ($^2J_{\text{Pt-F}} = 1032$ Hz) ppm, $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 24.3$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 1607$ Hz) ppm) überein und bestätigen die Konstitution des gebildeten Hauptproduktes.^[124]

Bei der Aufarbeitung durch Kristallisation zersetzte sich der gebildete *cis*-Bisboryl-Komplex zu schnell für eine Isolierung der Verbindung. Jedoch konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten 1,2-Difluorbenzollösung geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 25). In der Festkörperstruktur ist das Platinzentrum quadratisch planar koordiniert, wobei die Boryl-Liganden in *cis* Konfiguration zu einander stehen. Die Platin-Bor-Bindungslänge (2.049(4) Å) ist nahezu identisch zu der entsprechenden Bindungslänge in den *cis*-Bisboryl-Komplexen die von *Norman* und *Marder* dargestellt wurden (**25**: Pt–B: 2.058(6) Å, **26** Pt–B: 2.044(6) Å).^[119, 124]

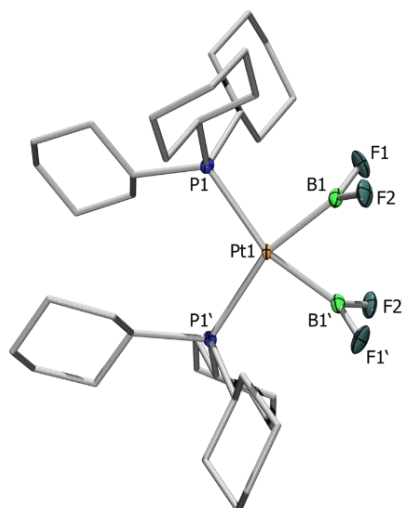
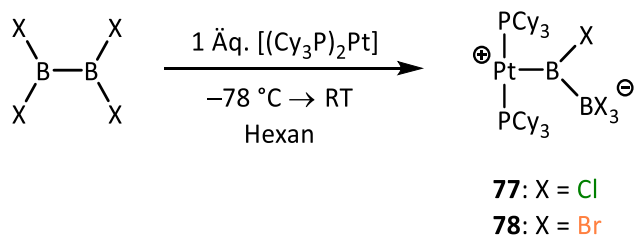


Abbildung 25 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **76**.^[211] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome des Phosphan-Liganden und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–P1 2.3902(10), Pt–B1 2.049(4), B1–F1 1.344(4), B1–F2 1.344(4), P1–Pt–P1' 108.82(5), B1–Pt–B1' 71.8(2), P1–Pt–B1 90.00(11), F1–B1–F2 110.3(3).

3.1.2 Reaktivität von B_2Cl_4 und B_2Br_4 gegenüber $[(Cy_3P)_2Pt]$

Aufgrund der erhöhten Labilität der B–X-Bindung in B_2X_4 (X = Cl, Br, I) im Vergleich zu B_2F_4 , sollte bei der Umsetzung mit niedervalenten Platin-Komplexen eine oxidative Addition der Bor-Halogen-Bindung, im Vergleich zur oxidativen Addition der B–B-Bindung, favorisiert sein. Die Umsetzung von B_2Cl_4 und B_2Br_4 wurde durch Zugabe einer Lösung des Dibortetrahalogenides in Hexan zu einer Lösung von $[(Cy_3P)_2Pt]$ in Hexan bei -78 °C durchgeführt, wobei jeweils das Ausfallen eines gelben Feststoffes beobachtet wurde, der isoliert werden konnte (Ausbeute 65–67 %). Die gebildeten Verbindungen zersetzen sich in Lösung bei Raumtemperatur, weshalb die NMR-Spektren jeweils bei -40 °C aufgenommen wurden. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde jeweils ein Signal detektiert (**77**: $\delta(^{31}P\{^1H\}) = 44.8$ ($^1J_{P-Pt} = 3175$ Hz) ppm; **78**: $\delta(^{31}P) = 42.0$ ($^1J_{P-Pt} = 3160$ Hz) ppm), welches Ähnlichkeit zu dem des T-förmigen, kationischen Boryl-Platin-Komplex $[(Cy_3P)_2Pt(BBrFc)][BAR^F_4]$ ^[212] (Fc = Ferrocenyl; $Ar^F = 3,5-C_6H_3(CF_3)_2$) ($\delta(^{31}P\{^1H\}) = 41.7$ ($^1J_{P-Pt} = 2914$ Hz) ppm) aufweist. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden jeweils zwei stark separierte, breite Singulets detektiert (**77**: $\delta(^{11}B) = 67, 5.4$ ppm; **78**: $\delta(^{11}B) = 66, -5.0$ ppm), die auf ein dreifach und ein vierfach koordiniertes Borzentrum hinweisen.



Schema 29 Darstellung von **77** und **78**.

VACP/MAS-NMR-Spektren von **77** ($\delta(^{31}\text{P}) = 48$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3160$ Hz) ppm; $\delta(^{11}\text{B}) = 67, 3$ ppm) bestätigen identische Konstitutionen der Verbindung in Lösung und im Festkörper.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **77** wurden aus Toluol erhalten, wodurch die Konstitution der Verbindungen **77** und **78** aufgeklärt werden konnte. Die zwitterionischen Platin-Komplexe besitzen einen sehr ungewöhnlichen Borylborat-Liganden ($-\text{B}(\text{X})\text{BX}_3$), mit einem Platin gebundenen sp^2 -Boratom und einem zweiten, tetraedrisch koordinierten, Boratom. Die Festkörperstruktur von *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCl}(\text{BCl}_3)\}]$ (**77**) weist eine Fehlordnung in einem 64:36 Verhältnis des $\text{BCl}(\text{BCl}_3)$ -Liganden auf, aufgrund derer die Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert werden. Die dominante Orientierung ist in Abbildung 26 zu sehen.

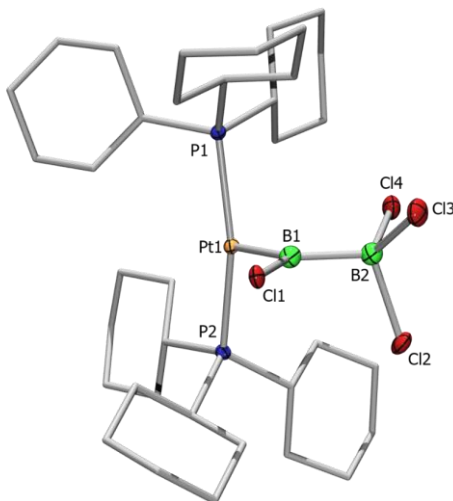


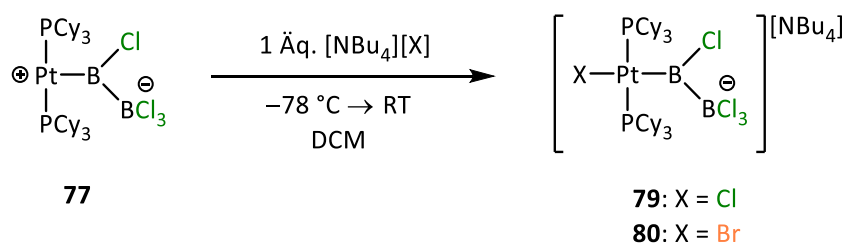
Abbildung 26 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **77**.^[211] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Aufgrund einer Fehlordnung der $\text{BCl}(\text{BCl}_3)$ -Einheit wird auf die Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet.

Die Darstellung und Isolierung von **77** gelingt auch durch den Einsatz von $[\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{SMe}_2)_2]$ (Ausbeute 37 %). Jedoch kann diese Strategie nicht auf die bromierten Analoga angewendet werden. Bei der Reaktion von $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{SMe}_2)_2]$ mit $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ kann weder ein einheitliches

Produkt isoliert werden, noch die Entstehung von **78** mittels multinuklearer NMR-spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. Bisaddukte des Dibortetrachlorids mit stärkeren Lewis-Basen (z.B. PMe_3) sind inert gegenüber dem niedervalenten Platin-Komplex.

3.1.2.1 Reaktivität von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCl}(\text{BCl}_3)\}]$ (**77**)

Um den *trans*-Einfluss des Borylborat-Liganden in **77** anhand der Pt–Cl-Bindungslänge *trans* zum Liganden bestimmen zu können, wurde ein Halogenatom ans Platin-Zentrum übertragen. Hierzu wurde *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCl}(\text{BCl}_3)\}]$ (**77**) mit $[\text{NBu}_4][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan umgesetzt (Schema 30). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließende Kristallisation durch Diffusion von Hexan in die Reaktionslösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten die Zielverbindungen **79** (Ausbeute 69 %) und **80** (Ausbeute 65 %) isoliert werden.



Schema 30 Darstellung von **79** und **80**.

In den ^{11}B -NMR-Spektren der isolierten Verbindungen wurden jeweils zwei Singulets (**79**: $\delta(^{11}\text{B}) = 78, 10\text{ ppm}$; **80**: $\delta(^{11}\text{B}) = 69, 6\text{ ppm}$) detektiert, die leicht zu tieferem Feld verschoben sind im Vergleich zu **77** ($\delta(^{11}\text{B}) = 67, 5.4\text{ ppm}$), während in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ähnliche Signale (**79**: $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 42.7$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3215\text{ Hz}$) ppm; **80**: $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 43.5$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3216\text{ Hz}$) ppm), mit leicht vergrößerten $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstanten, detektiert wurden. Die vergrößerten Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten stimmen mit einer Zunahme der Elektronendichte am Platin-Zentrum überein und deuten auf eine erfolgreiche Reaktion hin. Die Verbindungen zersetzen sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 1 h.

Bei der analogen Reaktion mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BBr}(\text{BBr}_3)\}]$ (**78**), konnten die korrespondierenden Halogen-Additions-Produkte zwar mittels ^{11}B - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ($\delta(^{11}\text{B}) = 68, -3\text{ ppm}$; $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 43.5$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3244\text{ Hz}$) ppm) nachgewiesen, aufgrund der geringeren Stabilität allerdings nicht isoliert werden.

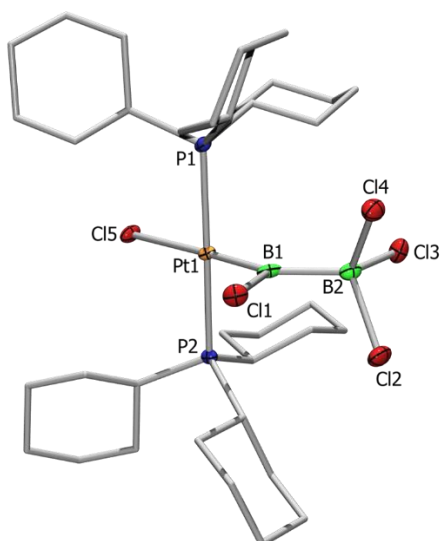


Abbildung 27 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **79**.^[211] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome und das $[\text{NBu}_4]$ Gegenion nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–P1 2.3310(14), Pt–B1 1.984(7), Pt–Cl5 2.5415(14), B1–B2 1.768(10), B1–Cl1 1.850(7), B2–Cl 1.884(7)-1.903(6), Cl5–Pt–B1 178.6(2), P1–Pt–P2 175.18(5), B1–Pt1–Cl5 178.6(2).

Einkristalle von **79** konnten durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung bei -30 °C erhalten werden (Abbildung 27). Durch die Halogen-Addition verändert sich die Geometrie am Platinzentrum von T-förmig (**77**) zu quadratisch-planar (P1–Pt–P2 $175.18(5)^\circ$, B1–Pt1–Cl5 $178.6(2)^\circ$). Die B–B-Bindungslänge liegt mit $1.768(10)\text{ Å}$ im typischen Bereich für Bor-Bor-Einfachbindungen und ist länger als in dem Diboran(4)yl-Platin-Komplex *trans*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\{\text{B}(\text{Dur})\text{BCl}(\text{Dur})\}]$ (**33**)^[128] ($1.648(4)\text{ Å}$) auf. Die Pt–B-Bindungslänge ist in den verwandten Komplexen allerdings ähnlich (**79**: $1.984(7)\text{ Å}$; **33**: $2.038(7)\text{ Å}$). Durch die Pt–Cl-Bindungslängen lässt sich der *trans*-Einfluss unterschiedlicher Liganden abschätzen und vergleichen.^[96-97] Demnach hat der Borylborat-Ligand in **79** (Pt–Cl: $2.5415(14)\text{ Å}$) einen stärkeren *trans*-Einfluss als in dem Boryl-Platin-Komplex *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{BClMes})]$ ^[213] (Pt–Cl: $2.5019(4)\text{ Å}$) oder **33**^[128] (Pt–Cl: $2.5016(5)\text{ Å}$) und ist eine der längsten Pt–Cl-Bindungslängen, die bislang in Boryl-Platin-Komplexen beobachtet wurden. Der Vergleich zu anderen Boryl-Liganden mit starkem *trans*-Einfluss (z.B. $-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{BX}(\text{NMe}_2)$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist nicht möglich, da dieser anhand der Pt–Br-Bindungslänge bestimmt wurde und die entsprechenden Chlor-substituierten Derivate nicht zugänglich sind oder keine Festkörperstruktur dieser bekannt sind.^[120] Trotzdem hat der Borylborat-Ligand einen der stärksten *trans*-Einflüsse, die bislang beobachtet wurden und ist somit einer der stärksten σ -Donor-Boryl-Liganden die bislang synthetisiert werden konnten.

Des Weiteren wurde die Reaktivität von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BCl(BCl₃)}] (**77**) gegenüber *t*BuNC untersucht. Die Umsetzung mit einem Überschuss (5 Äq.) *t*BuNC in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur führte zur Bildung einer Verbindung mit einem ³¹P{¹H}-NMR-Signal bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 36.6$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 980$ Hz) ppm und zwei ¹¹B-NMR-Signalen ($\delta(^{11}\text{B}) = -9, 1$ ppm), die auf die Bildung von zwei tetraedrisch koordinierten Borzentren hinweisen. Zusätzlich konnte im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum freies PCy₃ nachgewiesen werden, was auf einen Ligandenaustausch am Platinzentrum hindeutet. Im ¹H-NMR-Spektrum werden zwei Signale für die *t*Bu-Gruppen in einem 1:1 Verhältnis detektiert, die auf mindestens zwei unterschiedlich koordinierte *tert*-Butyl-Gruppen hinweisen. Die Verbindung konnte aufgrund ihrer thermischen Empfindlichkeit nicht isoliert werden, allerdings gelang es durch langsames Abdampfen einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -30 °C, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wodurch die Struktur der Verbindung aufgeklärt werden konnte.

Die Festkörperstruktur von **81** zeigt ein quadratisch-planares Platinzentrum, das von einem PCy₃-Liganden, zwei *trans*-ständigen *t*BuNC-Liganden und einem Kohlenstoffatom eines fünfgliedrigen Heterozyklus umgeben ist sowie ein Cl⁻-Anion als Gegenion. Die B–B- und Pt–B-Bindungen wurden durch die Reaktion gespalten, wodurch die Boratome in den C₂B₂N-Zyklus eingebunden wurden. Zusätzlich zeigt die Struktur eine Wanderung der Chloratome, sodass jedes Boratom zweifach Chlor-substituiert ist. Der gebildete Heterozyklus ist annähernd planar. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstruktur Daten reicht allerdings nicht aus, um Bindungslängen und -winkel zu diskutieren.

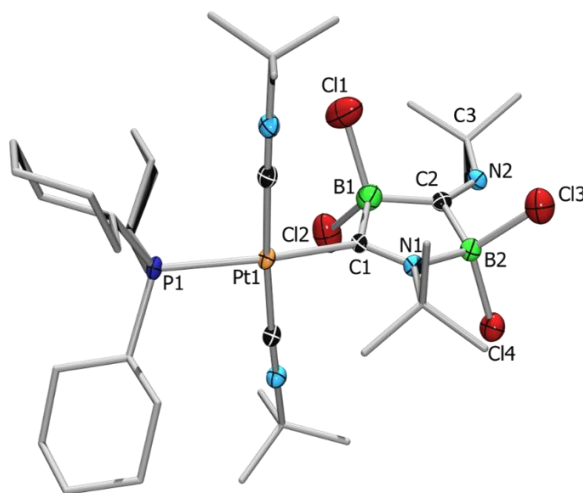
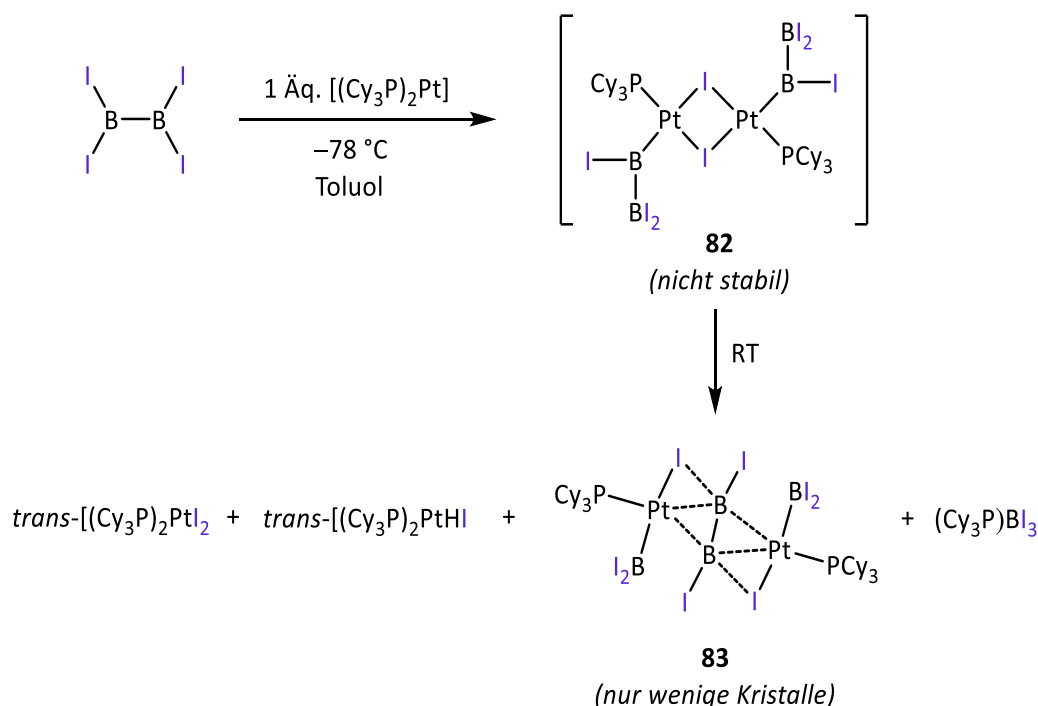


Abbildung 28 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **81**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten reicht nicht aus, um Bindungslängen und -winkel zu diskutieren.

3.1.3 Reaktivität von B_2I_4 gegenüber $[(C_3P)_2Pt]$

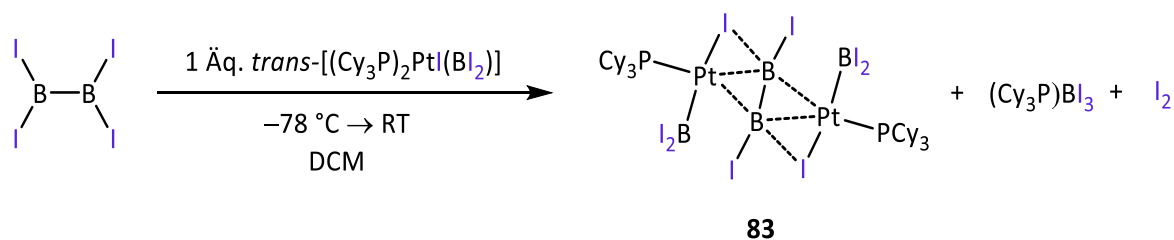
Die Umsetzung von $[(C_3P)_2Pt]$ mit einem Äquivalent B_2I_4 bei -78 °C in Toluol unter Lichtausschluss führte zur vorwiegenden Bildung einer Verbindung mit einem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal bei $\delta(^{31}P\{^1H\}) = 47.1$ ($^1J_{P-Pt} = 4320$ Hz) ppm und zwei ^{11}B -NMR-Signalen bei $\delta(^{11}B) = 70, 40$ ppm (Schema 31). Zusätzlich kann im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal für freies PCy_3 detektiert werden. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden der Verbindung $[Pt\{B(I)BI_2\}(\mu-I)(PCy_3)]_2$ (**82**) zugeordnet, dem Produkt einer oxidativen Addition einer B–I-Bindung am Platin-Zentrum. Die bereits bekannten Verbindungen $[Pt\{BBrFc\}(\mu-Br)(PCy_3)]_2$ ($\delta(^{31}P) = 23.6$ ($^1J_{P-Pt} = 4739$ Hz) ppm) und $[Pt\{BI_2\}(\mu-I)(PCy_3)]_2$ ($\delta(^{31}P) = 15.8$ ($^1J_{P-Pt} = 4460$ Hz) ppm), welche eine ähnliche Struktur und den gleichen Phosphan-Liganden tragen wie **82**, weisen allerdings signifikant Hochfeld verschobene Signale, allerdings mit ähnlichen $^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten auf. Daher bleibt die Zuweisung des gebildeten Hauptproduktes **82** fragwürdig. Die gebildete Verbindung zersetzt sich innerhalb von Minuten bei -78 °C zu einer komplexen Mischung aus Produkten. Mittels $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie konnten *trans*- $[(C_3P)_2PtHI]$, *trans*- $[(C_3P)_2PtI_2]$ und $[(C_3P)BI_3]$ als Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.



Schema 31 Nicht selektive Darstellung von **83** über das nicht stabile Intermediat **82**.

Beim Versuch, ein analysenreines Produkt aus der komplexen Reaktionsmischung zu gewinnen, konnten einige gelbe Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Festkörperstruktur zeigt eine ungewöhnliche Struktur basierend auf zwei $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{BI}_2)]$ -Einheiten, welche durch eine B_2I_4 -Einheit verbrückt ist. Ein Netzwerk aus Wechselwirkungen zu den Platinzentren mit B–B- und B–I-Bindungen ist zu $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{BI}_2)\}_2(\mu_2:\eta^3:\eta^3\text{-B}_2\text{I}_4)]$ (**83**) ausgebildet (Abbildung 29).

Mit der gelungenen Darstellung von **83** stellte sich die Frage nach einem rationalen, selektiven Syntheseweg, über den die Verbindung isoliert werden kann. Während einer Vielzahl an Versuchen wurden Spuren von BI_3 in der Reaktionsmischung im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert, die vermutlich durch Zersetzung von B_2I_4 entstanden sind und die zur Erhöhung der gebildeten Menge von **83** geführt haben. Durch den Einsatz einer 1:1 Mischung aus BI_3 und B_2I_4 , bei der Reaktion mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$, konnte fast ausschließlich die Bildung von **83** nachgewiesen werden. Als Nebenprodukt fallen hierbei Iod (welches durch einen positiven Stärketest nachgewiesen wurde) und $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{BI}_3]$ an. Um die Synthese weiterhin zu verbessern, wurde zuerst der bekannte Boryl-Platin-Komplex $\text{trans-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}(\text{BI}_2)]^{[214]}$ dargestellt und dieser anschließend mit B_2I_4 umgesetzt, wodurch **83** in einer Ausbeute von 83 % isoliert werden konnte (Schema 32).



Schema 32 Selektive Synthese von **83**.

Die Verbindung **83** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 30.6$ ppm mit einer $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante von 2835 Hz und im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Singulets bei $\delta(^{11}\text{B}) = 7, 40$ ppm. Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 40$ ppm ist unverändert im Vergleich zu dem von $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}(\text{BI}_2)]$ und wird dem terminalen Boryl-Liganden zugeordnet. **83** ist stabil genug um NMR-Experimente bei Raumtemperatur durchzuführen, muss allerdings als Feststoff bei -30 °C unter Lichtausschluss gelagert werden, um Zersetzung zu vermeiden.

Eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **83** wurde erneut mit geeigneten Einkristallen aus der selektiven Synthese durchgeführt. Die Festkörperstruktur zeigt eine nahezu planare Pt_2B_2 -Einheit, wobei jedes Pt-Zentrum an eine B–B-Bindung (Pt-B1 : 2.202(4) Å, $\text{Pt-B1}'$: 2.220(5) Å) und eine B–I-Bindung (Pt1-I2 : 2.7834(5) Å) koordiniert (Abbildung 29). Der Abstand zwischen der Diboraneinheit und den jeweiligen Platinzentren ist um 11 % länger als die $\text{Pt-B}_{\text{Boryl}}$ -Bindung. Dies kann durch eine schwächere 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung (3c-2e) begründet werden (siehe quantenchemische Berechnungen, Abbildung 30 und Abbildung 31). Die B–I-Bindungen der terminalen Boryl-Liganden (2.150(5) Å, 2.167(5) Å) sind signifikant kürzer als die nicht Platin-gebundenen B–I-Bindungen (2.194(4) Å), welche wiederum kürzer sind als Platin-gebundenen B–I-Bindungen (2.287(5) Å). Der Pt1-I2 -Abstand (2.7834(5) Å) hat eine, im Vergleich zu anderen $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-I}$ -Bindungen in Boryl-Platin-Komplexen (z.B. $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}(\text{BI}_2)]^{[214]}$ 2.7813(7) Å, $32^{[128]}$: 2.7827(3) Å) ähnliche Bindungslänge. Die B–B-Bindungslänge (1.744(6) Å) ist im Vergleich zu freiem B_2I_4 (1.695(6) Å (α -Isomer), 1.677(18) Å (β -Isomer) signifikant aufgeweitet. Trotz ihrer isoelektronischen Beziehung zu Übergangsmetall-gebundenen, neutralen Basen-stabilisierten Diborenen des Typs $[(\text{MX}_n(\eta^2\text{-Ar}(\text{LB})\text{BB}(\text{LB})\text{Ar}))^{[215-216]}$ ($d_{\text{BB}} = 1.61\text{--}1.65$ Å; $\text{MX}_n = \text{CuCl}, \text{AgCl}, \text{CdCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{ZnBr}_2$; $\text{LB} = \text{NHC}, \text{Phosphan}$; $\text{Ar} = \text{Duryl}, \text{Anthryl}$)] und der Gegenwart einer π_{BB} -Bindung (vgl. Rechnungen), ist die B–B-Bindung in **83** deutlich länger. Die B–B-Bindung ist ebenfalls länger als in dem Basen-freien Diboren-Komplex $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}_2\text{Dur}_2)]$ (1.51(1) Å), welcher eine B–B-Bindungsstärkung durch π -Rückbindung vom Metall aufweist.^[129] Diese Daten deuten

darauf hin, dass der kovalente Bindungsanteil in **83** weitaus größer ist, als in Übergangsmetallkomplexen von neutralen Diborenen, in denen elektrostatische Wechselwirkungen dominieren.

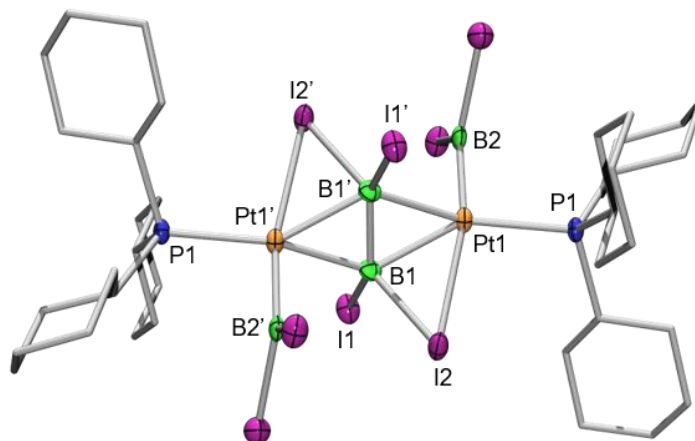


Abbildung 29 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **83**.^[217] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.744(6), Pt1–B1 2.202(4), Pt1–B1' 2.220(5), Pt1–B2 1.972(5), Pt1–I2 2.7834(5), B1–I1 2.194(4), B1–I2 2.287(5); B2–Pt1–I2 165.33(14).

Die komplexe Konnektivität in **83** wirft die Frage der der Bindungssituation, speziell der Platin-Bor-Bindung und der Diboran-Einheit auf. Aufgrund dessen wurden in Kooperation mit *Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla* und *Dr. Eduard Matito* theoretische Berechnungen auf dem $lc-\omega PBE/SBKJC$ -Niveau durchgeführt. Die langen B–I- und Pt–I-Bindungslängen im Pt-B-I-Dreieck in **83** spiegeln sich in der, nach der Theorie der Atome in Molekülen“ (AIM)^[218], geringen berechneten Bindungsordnung wider (B–I^{verbrückend}: 0.72, vgl. B–I^{terminal}: 0.91; Pt–I: 0.60).^[219-220] Aufgrund der Daten kann von einer relativ symmetrischen Verbrückung der Iodatome zwischen den beteiligten Bor- und Platinatomen ausgegangen werden. Die Existenz von ringkritischen Punkten (RCPs) von Elektronendichte in der Mitte jedes B-Pt-B-Dreiecks, sowie Mehrzentren-Bindungsindizes^[221-222], die länger sind als im Diboran, zeigen, dass die Diboran-Platin-Einheit durch 3c-2e-Bindung verknüpft ist.^[218]

Im HOMO ist eine Wechselwirkung der [B₂I₄]-Einheit und den zwei Platinatomen zu erkennen und die Analyse der intrinsischen Bindungorbitale (IBOs)^[223-224] zeigt, dass es drei relevante Wechselwirkungen gibt: **A.**) zweifache $\pi_{BB} \rightarrow d_{Pt}$ -Donation, **B.**) Donation des freien Elektronenpaars vom Iodatome zu Platin ($LP_I \rightarrow d_{Pt}$) und **C.**) zweifache $d_{Pt} \rightarrow \pi^*_{BB}$ -Rückbindung (Abbildung 30). Wechselwirkung **A** ist ausgehend von der zentralen Diboran-Einheit zu beiden Platinzentren gerichtet und bestätigt den Mehrzentrencharakter der Bindung.

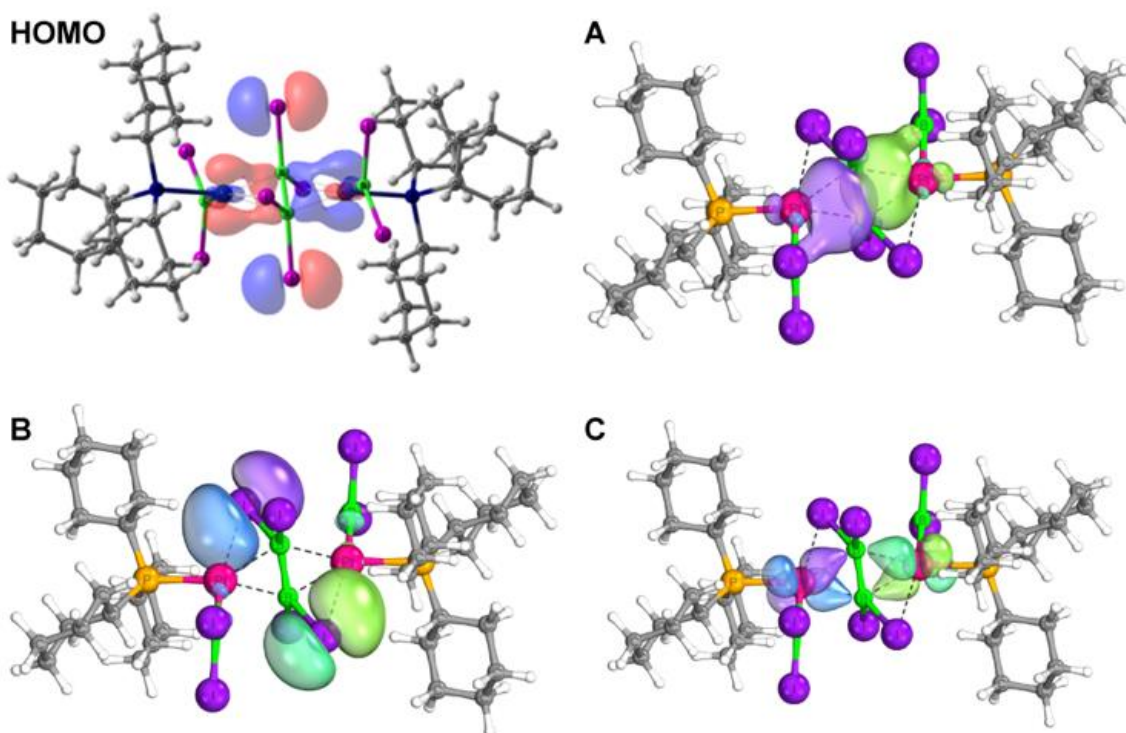


Abbildung 30 Auf dem $c\text{-}\omega\text{PBE/SBKJC}$ -Niveau berechnetes HOMO (links oben), sowie die wichtigsten IBOs bezüglich der Pt-B₂I₄-Wechselwirkung in **83**.^[217]

Neben der Frage der Bindungssituation, stellt sich ebenfalls die Frage der Oxidationsstufe der Platinzentren bzw. der Diboran-Einheit. Durch formale Überlegungen ist entweder ein Pt^{II}/[B₂I₄]²⁻ oder ein Pt^I/[B₂I₄]⁰-System denkbar. Aufgrund der Tatsache, dass das Pt^I/[B₂I₄]⁰-System bedingen würde, dass Platin-Biradikale entstehen, die nicht experimentell nachgewiesen werden konnten, ist eine Beschreibung von **83** mit einem Platin-Zentrum in der Oxidationsstufe +2 geeigneter.

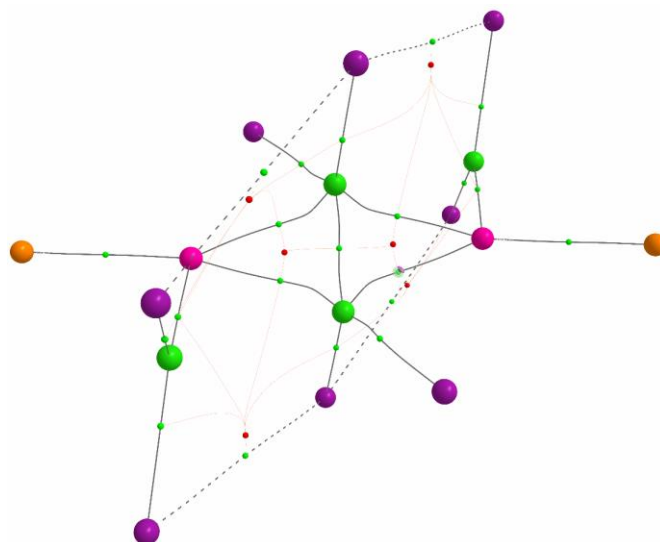


Abbildung 31 Topologische Analyse der Elektronendichte von **83**.^[217] Abgebildet ist das Grundgerüst mit Platinatomen (pink), Boratomen (grün), Iodatomen (lila) und Phosphoratomen (orange). Bindungskritische Punkte für B–B-, Pt–B- und B–I-Bindungen sind in grün und die ringkritischen Punkte für die zwei B-Pt-B-Dreiecksstrukturen sind in rot veranschaulicht. Der Pfad der Bindung ist durch graue Linien veranschaulicht und ist leicht gebogen für die vier Pt–B-Bindungen. Diese Eigenschaften deuten auf zwei 3c-2e-Bindungen zwischen der [B₂L₄]-Einheit und Platinzentren hin.

Aufgrund der interessanten Reaktivität des Boryl-Platin-Komplexes *trans*-[(Cy₃P)₂PtI(BI₂)]^[214] gegenüber Dibortetraiodid, wurde versucht diese auf andere Dibortetrahalogenide zu übertragen. Bei der Reaktion von *trans*-[(Cy₃P)₂PtX(BX₂)] (X = Cl^[149], Br^[120], I^[214]) mit B₂Cl₄ oder *trans*-[(Cy₃P)₂PtX(BX₂)] (X = Br, I) mit B₂Br₄ oder [B₂Br₄(SMe₂)₂] konnte weder ein einheitliches Produkt isoliert, noch ¹¹B- oder ³¹P-NMR-Signale detektiert werden, die auf ein ähnliches Produkt hinweisen.

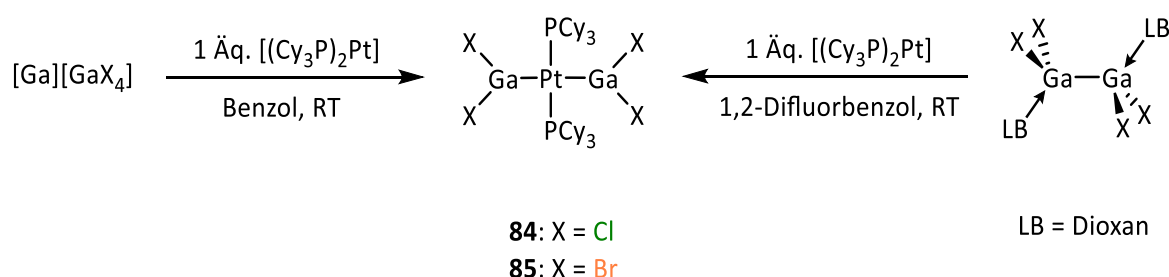
3.2 Reaktivität von Digalliumtetrahalogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, konnten durch die Reaktionen von Dibortetrahalogeniden mit niedervalenten Platin-Komplexen interessante, neue Bindungsmodi von borzentrierten Liganden erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich die Frage, welche Reaktivität die höheren Homologen der Gruppe 13 Elementhalogeniden in der Oxidationsstufe +2 gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen zeigen. Die Betrachtung der Bindungsdissoziationsenergien (BDE)^[225-226] der B–B- (297 ± 21) kJ/mol), Ga–Ga- (138 ± 21) kJ/mol) und In–In-Bindung (100 ± 8) kJ/mol) zeigt deutliche Unterschiede, wodurch eine oxidative Addition der M–M-Bindung (M = Ga, In), im Vergleich zu B–B-Bindung, an einem niedervalenten Platinzentrum begünstigt ist. Das durch Arbeiten von *Marder*^[124], *Norman*^[124] sowie in der vorliegenden Arbeit erarbeitete Wissen über die Reaktion von Dibortetrahalogeniden mit niedervalenten Platin-Komplexen (siehe Kapitel II.3) lässt die Vermutung zu, dass die analogen Gallium- und Indium-Verbindungen zur oxidativen Addition der Element-Element-Bindung und nicht der M–X-Bindung (X = Cl, Br) neigen. Da die zu B₂X₄ analogen Gallium- und Indium-Verbindungen in freier Form nicht existent sind, wird in den folgenden Kapiteln die Reaktivität der gemischt-valenten Salze des Typs [M][MX₄] (M = Ga, In; X = Cl, Br) sowie der Lewis-Basen Addukte des Typs [M₂X₄(LB)₂] (LB = 1,4-Dioxan, IMes) untersucht, um potentiell interessante neue Bindungsmodi erhalten.

3.2.1 Reaktivität von Digalliumtetrahalogeniden gegenüber dem Lewis-basischen Platin-Komplex [(Cy₃P)₂Pt]

Die Umsetzung von [(Cy₃P)₂Pt] mit einem leichten Überschuss an [Ga][GaCl₄] oder [Ga][GaBr₄] in Benzol bei Raumtemperatur führt zur Ablagerung eines farblosen Feststoffes, der isoliert werden konnte (Ausbeute: **84** 91 %; **85** 72 %) (Schema 33). Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnte jeweils ein Signal (**84**: δ(³¹P{¹H}) = 39.0 (¹J_{P-Pt} = 2130 Hz) ppm; **85**: δ(³¹P{¹H}) = 36.1 (¹J_{P-Pt} = 2150 Hz) ppm) im typischen Bereich für oxidative Additionsprodukte detektiert werden, wodurch von der Bildung eines quadratisch-planaren Pt^{II}-Zentrums, mit *trans*-ständigen Liganden, ausgegangen werden kann.^[96, 109, 124-125] Die bereits bekannte Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr(GaBr₂)]^[109], weist eine signifikant größere

Platin-Phosphor-Kopplungskonstante ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2291 \text{ Hz}$) auf als die dargestellten Verbindungen, wodurch eine oxidative Addition der Ga–X-Bindung vermutlich ausgeschlossen werden kann.



Schema 33 Darstellung von **84** und **85**.

Durch einen zusätzlichen Vergleich der ^{71}Ga -NMR-spektroskopischen Daten (**84**: $\delta(^{71}\text{Ga}) = 271 \text{ ppm}$; **85**: $\delta(^{71}\text{Ga}) = 62 \text{ ppm}$) mit der von *Fischer* und *Frenking* dargestellten Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{PtGa}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]^{[227]}$ ($\text{BAr}_4^{\text{F}} = \text{Tetrakis}\{3,5\text{-bis(trifluormethyl)phenyl}\}\text{borat}$) ($\delta(^{71}\text{Ga}) = -640 \text{ ppm}$), mit einem platingebundenen Ga^+ -Kation, weist ein signifikant zu hohem Feld verschobenes Signal auf, wodurch nicht von einem ähnlichen Strukturmotiv in den dargestellten Verbindungen ausgegangen werden kann. Da jeweils nur ein Signal im ^{71}Ga -NMR-Spektrum detektiert wurde, kann von gleichwertigen koordinierten Galliumatomen ausgegangen werden. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für **84** ein Signal bei $\delta(^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}) = -5367$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2130 \text{ Hz}$) ppm und für **85** bei $\delta(^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}) = -5245$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2150 \text{ Hz}$) ppm detektiert, welches jeweils im typischen Bereich für Pt^{II} -Komplexe mit zwei PCy_3 -Liganden liegt. Die NMR-spektroskopischen Daten lassen die oxidative Addition der Ga–Ga-Bindung hin zu einem Komplex des Typs $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GaX}_2)_2]$ vermuten.

Durch Kristallisation aus 1,2-Difluorbenzol (**84**) oder Dichlormethan (**85**) konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die bereits angestellte Vermutung über das Reaktionsprodukt einer formalen Insertion des Platinzentrums in die Ga–Ga-Bindung, wird durch die Festkörperstrukturen von $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GaCl}_2)_2]$ (**84**) und $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GaBr}_2)_2]$ (**85**) bestätigt (Abbildung 32). Die Platin-Zentren sind jeweils quadratisch-planar koordiniert mit jeweils *trans*-ständigen Phosphan- und Gallyl-Liganden. Die GaX_2 -Einheiten weisen eine trigonal-planare (**84**: $\sum_{\text{Ga1}} = 359.64^\circ$, **85**: $\sum_{\text{Ga1}} = 359.98^\circ$) Koordinationsumgebung auf und sind in **84** nahezu in einer Ebene ($\text{Cl11-Ga1-Ga1'-Cl11}' = 8.31(6)^\circ$), während diese in **85** gegeneinander verdreht sind ($\text{Br1-Ga1-Ga1'-Br1}' = 32.65(3)^\circ$). Die Pt–Ga-Bindungslängen der Bis(gallyl)-Komplexe $2.4014(8) \text{ \AA}$ (**84**) und $2.4002(5) \text{ \AA}$ (**85**) sind signifikant länger als in den Mono(gallyl)-Komplexen $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtX}(\text{GaX}_2)]^{[109]}$ (X = Br, I) (X = Br: $2.3403(4) \text{ \AA}$; X = I:

2.3383(6) Å) und ähneln der Bindungslänge des verwandten MOLP [(Cy₃P)₂Pt→GaCl₃]^[109] (2.4019(2) Å). Die Aufweitung der Bindung im Vergleich zu den Mono(gallyl)-Komplexen kann durch den gegenseitigen *trans*-Einfluss der Gallyl-Liganden erklärt werden.

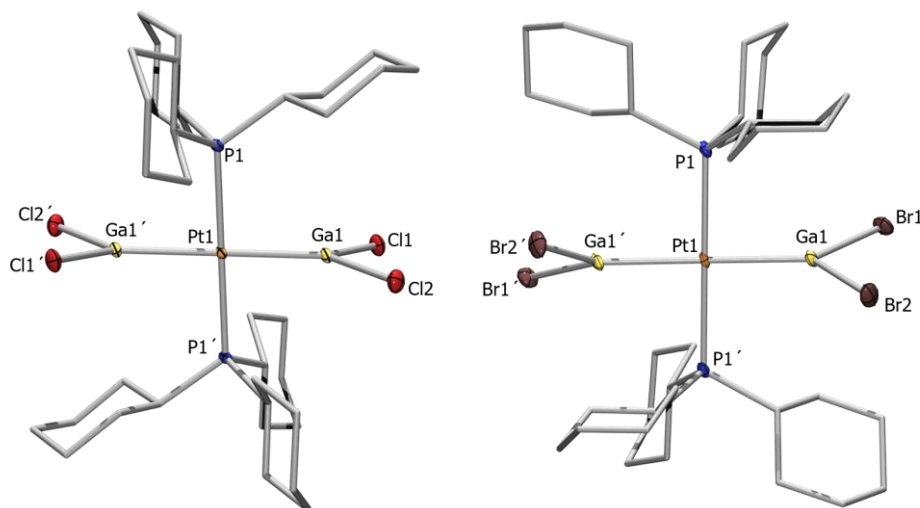


Abbildung 32 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **84** und **85**.^[228] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **84**: Pt1–Ga1 2.4014(8), Pt1–P1 2.3379(11); Ga1–Pt1–P1 94.66(3), Ga1'–Pt1–P1 85.34(3), $\sum_{\text{Ga1}} = 359.64$, Cl1–Ga1–Ga1'–Cl1' 8.31(6); **85**: Pt1–Ga1 2.4002(5); Ga1–Pt1–P1 91.51(3), Ga1'–Pt1–P1 88.57(3), $\sum_{\text{Ga1}} = 359.98$, Br1–Ga1–Ga1'–Br1' 32.65(3).

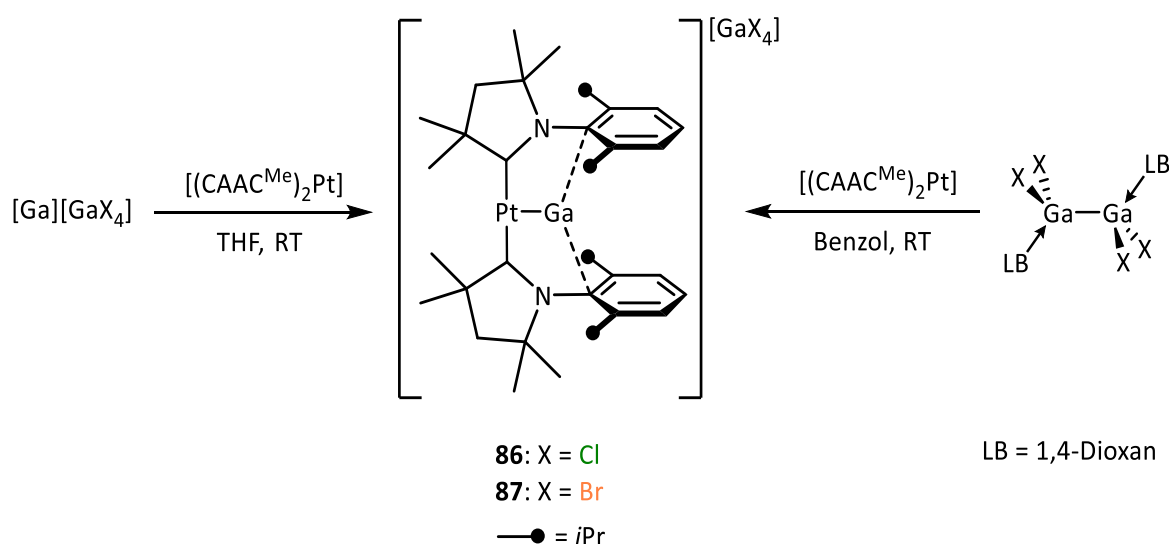
Die Regioselektivität der Reaktion ist besonders hervorzuheben. Durch den starken *trans*-Einfluss von Boryl-Liganden an Übergangsmetallzentren, sind nur *cis*-Bis(boryl)-Komplexe und keine *trans*-Bis(boryl)-Komplexe bekannt.^[93-94, 113, 124-125] Bei der Reaktion zu den Bis(gallyl)-Komplexen **84** und **85** wird ausschließlich das *trans*-Isomer beobachtet, was mit den Ergebnissen von Jones^[137] übereinstimmt, der ähnliches bei der Insertion eines niedervalenten Platin-Zentrums in die Ga–Ga-Bindung von Tetraaminodigallenen(4) beobachtet hat. Grund dafür ist der geringere *trans*-Einfluss von Gallyl-Liganden im Vergleich zu Boryl-Liganden, der durch den Vergleich der Pt–Br-Bindungslänge von *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr(GaBr₂)]^[109] (2.5087(3) Å) und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr(BBr₂)]^[96] (2.5847(6) Å) deutlich wird.

Die Tatsache, dass die gemischt-valenten Salze [Ga][GaCl₄] und [Ga][GaBr₄] mit dem eingesetzten niedervalenten Platin-Komplex unter formaler oxidativer Addition zu den *trans*-Bis(gallyl)-Spezies **84** und **85** reagieren, legt nahe, dass zuvor Verbindungen mit Gallium-Gallium-Bindung gebildet werden und diese mit dem Platin-Zentrum reagieren. Um

zu überprüfen, ob eine bereits bestehende Gallium–Gallium-Bindung die gleiche Reaktivität wie die gemischt-valenten Salze zeigt, wurde die Umsetzung eines Äquivalentes des Lewis-Basen-stabilisierten Digalliumtetrahalogenides $[\text{Ga}_2\text{X}_4(\text{Dioxan})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ untersucht. Nach Aufarbeitung konnten die Bis(gallyl)-Komplexe **84** (Ausbeute: 76 %) und **85** (Ausbeute: 87%) isoliert werden, wodurch die Theorie, dass sich, bei der zuerst durchgeführten Reaktion, die Ga_2X_4 -spezies intermediär bilden, bestärkt wurde.

3.2.2 Reaktivität von Digalliumtetrahalogeniden gegenüber dem Lewis-basischen Platin-Komplex $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}]$

Um weitere Informationen über die Reaktivität der Gallium(II)-halogenide gegenüber Lewis-basischen Übergangsmetall-Komplexen zu erhalten, wurde der Ligand am niedervalenten Platin-Komplex variiert.



Schema 34 Darstellung von **86** und **87**.

Die Umsetzung von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}]$ mit einem Äquivalent $[\text{Ga}][\text{GaCl}_4]$ oder einem leichten Überschuss $[\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$ in THF bei Raumtemperatur führte zu jeweils einem neun Signalsatz für die CAAC-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum und jeweils zwei neuen Signalen im ^{71}Ga -NMR-Spektrum (**86**: $\delta(^{71}\text{Ga}) = -650, 248$ ppm; **87**: $\delta(^{71}\text{Ga}) = -838, 60$ ppm) (Schema 34). Das jeweilige Hochfeld-Signal ist in einem ähnlichen Bereich wie die zuvor mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ dargestellten *trans*-Bis(gallyl)-Komplexe **84** ($\delta(^{71}\text{Ga}) = 271$ ppm) und **85** ($\delta(^{71}\text{Ga}) = 62$ ppm), allerdings könnten diese Signale auch auf die Existenz eines GaX_4^- Anions ($\text{X} = \text{Cl}$, $\delta(^{71}\text{Ga}) \approx 245\text{--}250$ ppm; $\text{X} = \text{Br}$ $\delta(^{71}\text{Ga}) \approx 58\text{--}62$)^[229] hindeuten. Durch die Existenz

eines zweiten Signals und die gute Übereinstimmung dieses Signals in **86** ($\delta(^{71}\text{Ga}) = -650$ ppm)) mit der von *Fischer* und *Frenking* dargestellten Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{PtGa}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]^{[227]}$ ($\delta(^{71}\text{Ga}) = -640$ ppm), kann von einem Platin-gebundenen Ga^+ -Kation mit einem GaX_4^- -Gegenion ausgegangen werden. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird jeweils ein Singulett detektiert (**86**: $\delta(^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}) = -3880$ ppm; **87**: $\delta(^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}) = -3879$ ppm), das auf die vollständige Umsetzung von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}]^{[230]}$ ($\delta(^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}) = -4211$ ppm) hindeutet.

Durch Kristallisation aus 1,2-Difluorbenzol konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **86** und **87** erhalten werden (Abbildung 33). Die Festkörperstrukturen bestätigen die Annahme eines platingebundenen „nackten“ Ga^+ -Kations sowie eines tetraedrischen GaX_4^- -Anions. Die Platinzentren sind verzerrt T-förmig koordiniert und weisen ähnliche $\text{C}^{\text{CAAC}}\text{-Pt1-C}^{\text{CAAC}}$ -Winkel (**86**: $163.9(1)^\circ$, **87**: $163.8(2)^\circ$) auf, wie in dem verwandten Metall-zentrierten Lewis-Paar $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt}\rightarrow\text{GaCl}_3]^{[110]}$ ($\text{C}^{\text{CAAC}}\text{-Pt-P}$ $169.83(7)^\circ$). Die Platin-gebundenen hypokoordinierten Galliumatome weisen eine Wechselwirkung mit den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Aryl-Gruppen des CAAC-Liganden auf (**86**: $3.055(3)$ Å, $3.064(3)$ Å; **87**: $3.015(6)$ Å, $3.063(6)$ Å). Die Platin-Gallium-Bindung (**86**: $2.4043(6)$ Å; **87**: $2.399(2)$ Å) hat eine ähnliche Länge wie in den *trans*-Bis(gallyl)-Komplexen **84** ($2.4014(8)$ Å) und **85** ($2.4002(5)$ Å), ist jedoch kürzer als in dem verwandten Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{PtGa}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]^{[227]}$ ($2.459(1)$ Å).

Die Gruppen um *Frenking* und *Fischer* berichteten bislang über einige wenige Beispiele von hypokoordinierten Ga^+ -Kationen an Gruppe 10 Metallen,^[227, 231-232] allerdings konnte nur für ein Beispiel ein ^{71}Ga -NMR-Signal detektiert werden ($[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{PtGa}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]^{[227]}$ ($\delta(^{71}\text{Ga}) = -640$ ppm)), welches in guter Übereinstimmung mit den Signalen von **86** ($\delta(^{71}\text{Ga}) = -650$ ppm) und **87** ($\delta(^{71}\text{Ga}) = -838$ ppm) ist. Die Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetallen der Gruppe 10 und dem Gallium-Kation wurde von *Frenking* und *Fischer* mittels DFT-Rechnungen analysiert und als reine σ - und π -Donation vom Platin- zum Galliumatom beschrieben. Aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen kann von einer analogen Bindungssituation in **86** und **87** ausgegangen werden.

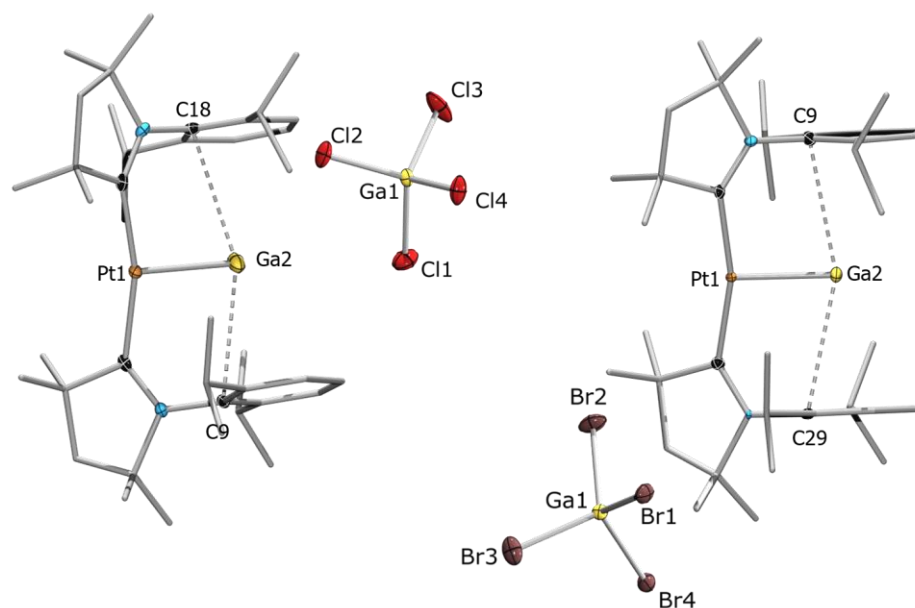


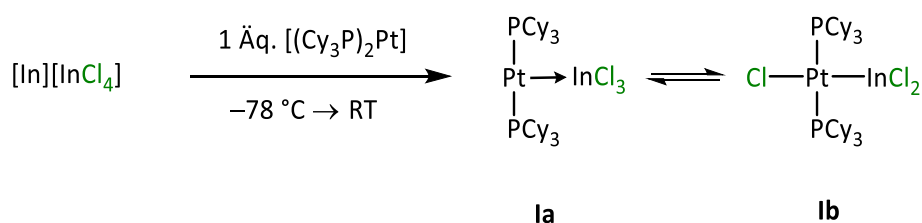
Abbildung 33 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **86** (links) und **87** (rechts).^[228] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **86**: Pt1–Ga2 2.4043(6), Pt–C^{CAAC} 2.015(3), 2.011(3), Ga2–C9 3.055(3), Ga2–C18 3.064(3), Ga1–Ga2 6.873(2); C^{CAAC}–Pt1–C^{CAAC} 163.9(1); **87**: Pt1–Ga2 2.399(2), Pt–C^{CAAC} 2.009(6), 2.016(6), Ga2–C9 3.015(6), Ga2–C29 3.063(6), Ga1–Ga2 6.725(3); C^{CAAC}–Pt1–C^{CAAC} 163.8(2).

Bei der Reaktion kommt es formal zur Stabilisierung des Ga⁺-Kations durch ein niedervalentes Platinzentrum und steht in starkem Gegensatz zur analogen Reaktion der gemischt-valenten Salze des Typs [Ga][GaX₄] mit dem niedervalenten Platin-Komplex [(Cy₃P)₂Pt], bei der die *trans*-Bis(gallyl)-Komplexe **84** und **85** gebildet werden. Wie bereits erwähnt, kann die formale oxidative Addition der Gallium-Gallium-Bindung zu **84** und **85** ausgehend von [Ga][GaX₄] (X = Cl, Br) und [Ga₂X₄(Dioxan)₂] (X = Cl, Br) durchgeführt werden, weshalb die Reaktivität der zweifach Dioxan-stabilisierten Digalliumtetrahalogenide ebenfalls gegenüber [(CAAC^{Me})₂Pt] untersucht wurde. Hierfür wurde [(CAAC^{Me})₂Pt] jeweils mit einem leichten Überschuss von [Ga₂Cl₄(Dioxan)₂] und [Ga₂Br₄(Dioxan)₂] in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 18 h wurde aufgearbeitet und **86** und **87** konnten in einer Ausbeute von 78–87 % isoliert werden. Warum es bei dieser Reaktion mit [(CAAC^{Me})₂Pt] zur formalen Disproportionierung in ein Ga^I/Ga^{III}-System kommt, während dies mit dem verwandten Komplex [(Cy₃P)₂Pt] nicht beobachtet wurde, bleibt bislang ungeklärt.

3.3 Reaktivität von Diindiumtetrahalogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen $[L_2Pt]$ ($L = PCy_3$, $CAAC^{Me}$)

Analog zu der Reaktion von $[Ga^I][Ga^{III}X_4]$ ($X = Cl, Br$) mit niedervalenten Platin-Komplexen wurden gemischt-valenten Salze, sowie ein Lewis-Säure-Base Addukt, des Indiums in der formalen Oxidationsstufe +2, mit niedervalenten Platin-Komplexen umgesetzt.

Die Umsetzung von $[(Cy_3P)_2Pt]$ mit einem Äquivalent $[In][InCl_4]$ bei Raumtemperatur in 1,2-Difluorbenzol führte, unter einem Farbumschlag von farblos zu orangefarben, zur Bildung zweier Verbindungen mit einem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal bei $\delta(^{31}P\{^1H\}) = 48.3$ ($^1J_{P-Pt} = 2575$ Hz) und 26.1 ($^1J_{P-Pt} = 2021$ Hz) ppm (Schema 35). Wie in Kapitel II.4 beschrieben, handelt es sich bei den gebildeten Verbindungen um $[(Cy_3P)_2Pt \rightarrow InCl_3]$ (**Ia**) und *trans*- $[(Cy_3P)_2PtCl(InCl_2)]$ (**Ib**), welche in einem Gleichgewicht zueinander stehen. Während der Reaktion kann zusätzlich das Ausfallen eines metallisch-glänzenden Feststoffes beobachtet werden, bei dem es sich vermutlich um Indium in seiner elementaren Form handelt. Durch Variation der Reaktionstemperatur (-78 °C bis RT) sowie des Lösungsmittels (THF, Toluol) konnte die Disproportionierung in $InCl_3$ und In^0 nicht vermieden werden.



Schema 35 Umsetzung von niedervalenten Platin-Komplexen mit $[In][InCl_4]$.

Auch bei der Umsetzung von einem Äquivalent $[In_2Br_4(IMes)_2]$ ^[27] mit $[(Cy_3P)_2Pt]$ konnte die angesprochene Disproportionierung und die Entstehung von MOLPs sowie oxidativen Additionsprodukten der In-Br-Bindung am Platinzentrum beobachtet werden. Durch Variation des niedervalenten Platin-Komplexes zu $[(CAAC^{Me})_2Pt]$ und anschließender Umsetzung mit $[In][InCl_4]$ wird das Ausfallen eines roten Feststoffes beobachtet, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist und nicht weiter charakterisiert werden konnte.

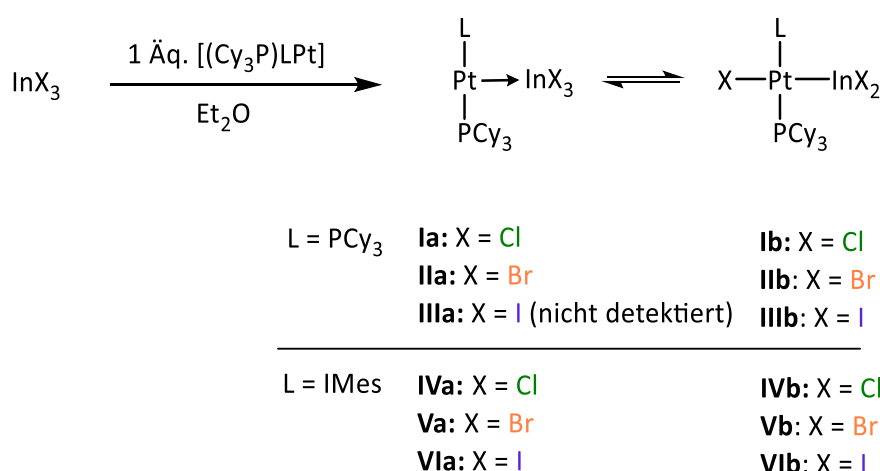
4 Synthese von Platin-zentrierten MOLPs und *trans*-Halo(indyl)-Komplexen mit Indium(III)-halogeniden und deren Reaktivität

Aufgrund des vermuteten, bislang allerdings nur selten nachweisbaren, Gleichgewichtes zwischen MOLP und oxidativen Additionsprodukt bei der Reaktion von Gruppe 13 Elementhalogeniden in der Oxidationsstufe +3 und niedervalenten Platin-Komplexen, stellt diese Thematik weiterhin ein interessantes Forschungsgebiet dar.^[89, 107-109] Da die Reaktionen von Bor(III)-, Aluminium(III)- und Gallium(III)-halogeniden mit niedervalenten Platin-Komplexen ausgiebig untersucht wurden,^[89, 107-109] sollte in der eigenen Masterarbeit^[233] die Umsetzung von Indium(III)-halogeniden (InCl₃ und InBr₃) mit dem Pt⁰-Komplex [(Cy₃P)₂Pt] untersucht werden. Zwar konnten Festkörperstrukturen für ein MOLP (im folgenden auch Isomer **a** genannt) [(Cy₃P)₂Pt→InBr₃] (**IIa**) sowie ein oxidatives Additionsprodukt (im folgenden auch Isomer **b** genannt) *trans*-[(Cy₃P)₂PtCl(InCl₂)] (**IIb**) erhalten werden, die ähnlich wie bei der analogen Reaktion mit GaCl₃^[109] und GaBr₃^[109], auf ein Gleichgewicht hindeuteten, allerdings konnte ein solches nicht nachgewiesen werden. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

Aufgrund vieler ungeklärter Fragen und ausstehender Analysen der gebildeten Verbindungen, wurde die Untersuchung dieses Themengebietes in der vorliegenden Arbeit fortgeführt. Hierzu wurden die Synthesen der bereits bekannten Verbindungen optimiert und die Bandbreite an den eingesetzten Lewis-Säuren, sowie der verwendeten Platin-Komplexen erhöht. Die bereits in der eigenen Masterarbeit erhaltenen Teilergebnisse werden aus Gründen der Übersichtlichkeit erneut aufgeführt. Zudem führten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Analysen zu weiteren Einblicken in dieses Themengebiet und konnten ungeklärte Fragen beantworten.

4.1 Reaktivität von Indium(III)-halogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen

Bei der Umsetzung von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{LPt}]$ ($\text{L} = \text{Cy}_3\text{P}, \text{IMes}$) und InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Et_2O wurde in allen Fällen ein sofortiges Ausfallen eines gelben, orangefarben oder farblosen Feststoffes beobachtet (Schema 36.). Die gelben bzw. orangefarbenen Feststoffe weisen auf die Existenz signifikanter Mengen eines Metall-zentrierten Lewis-Paares hin,^[105, 109, 210] während die farblosen Feststoffe andeuten, das nahezu ausschließlich oxidative Additionsprodukte des Typs $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})\text{LPtX}(\text{InX}_2)]$ gebildet werden.^[109]



Schema 36 Darstellung der Gleichgewichte **I–VI** zwischen MOLPs (Isomer **a**) und oxidativen Additionsprodukten (Isomer **b**) durch Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{LPt}]$ ($\text{L} = \text{Cy}_3\text{P}, \text{IMes}$) mit InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Die Festkörper ^{31}P -VACP/MAS-NMR-Spektren der gebildeten Feststoffgemische **I** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 27.7, 48.4$ ppm, farbloser Feststoff) und **II** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 26.7, 46.1$ ppm, orangefarbener Feststoff) bestätigen dies. Während für den farblosen Feststoff hauptsächlich ein ^{31}P -NMR-Signal im Bereich für oxidative Additionsprodukte (Verhältnis **Ia:IIb** 2:98) detektiert wird, kann für den orangefarbenen Feststoff ein Verhältnis von 52:48 (**IIa:IIb**) detektiert werden, das auf die annähernde äquimolare Existenz von MOLP und analogem oxidativen Additionsprodukt hindeutet. Die Zuweisung der NMR-spektroskopischen Daten erfolgt hierbei auf bereits bekannten Daten für vergleichbare MOLPs ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 28\text{--}49$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2500\text{--}2700$ Hz) ppm) und oxidative Additionsprodukte ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 17\text{--}33$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 1950\text{--}2050$ Hz) ppm).^[96, 109-110, 213] Aufgrund der schlechten Löslichkeit der gebildeten Verbindungen in Diethylther, konnten nur für die Reaktionen mit InI_3 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 27$ (**IIIb**), 20 (**VIb**) ppm) in der Reaktionsmischung detektiert werden. Diese

liegen im typischen Bereich für oxidative Additionsprodukte des Typs *trans*-[(C₃P)LPtX(EX₂)] (E = B, Ga) ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 18\text{--}28$ ppm).^[96, 109-110, 213] Alle sechs erhaltenen Feststoffe wurden in Lösung (THF und DCM) mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie analysiert (Tabelle 2).

In einigen Fällen wurden Signale für das MOLP (Isomer **a**) und das oxidative Additionsprodukt (Isomer **b**) detektiert, was auf die Koexistenz beider in Lösung hindeutet und ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies vermuten lässt (Schema 36). Für manche Produkte wurden keine Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten detektiert (vgl. Tabelle 2), was auf die Wechselwirkung von Platin und Indium (¹¹³In und ¹¹⁵In, I = 9/2, hohes Quadrupolmoment) zurückgeführt wurde und wodurch es zur starken Verbreiterung der Signale kommt, welche folglich nicht mehr detektiert werden können. Auffällig bei den erhaltenen ³¹P-NMR-Daten ist die starke Lösungsmittelabhängigkeit des Verhältnisses der beiden Isomere **a** und **b**. Am deutlichsten wird dies am Beispiel von **I**; während in DCM ausschließlich das MOLP **Ia** in Lösung vorliegt, ist in THF das oxidative Additionsprodukt **Ib** favorisiert (**Ia:Ib** 9:91). Bei der Betrachtung der ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten aller Verbindungen fällt auf, dass die oxidativen Additionsprodukte in THF favorisiert sind, während in DCM das Verhältnis zu Seiten der MOLPs begünstigt wird. Zudem kann ein Trend in Abhängigkeit der Halogenide beobachtet werden. So neigen Chloride zur Ausbildung von MOLPS, während Bromide und Iodide die Bildung der oxidativen Additionsprodukte begünstigen. Dieser Trend ist in Einklang mit den bereits bekannten, analogen Verbindungen mit Gallium(III)-halogeniden.^[109]

Um das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren weiter zu untersuchen, wurden am Beispiel von **I** ³¹P{¹H}-NMR-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen in THF durchgeführt. Während bei 20 °C ein Verhältnis von 11:89 (**Ia:Ib**) beobachtet wird, kann bei -20 °C kein Signal für das MOLP Isomer detektiert werden. Durch Zufuhr von Wärme kann das Verhältnis zugunsten des Isomeres **a** verschoben werden (40 °C: **Ia:Ib** 21:79) und durch Auftragen eines van't Hoff Plottes von ln(k) gegen die inverse Temperatur kann die Enthalpie ($H = -8.10$ kcal/mol) der Gleichgewichtsreaktion bestimmt werden. Dieses stimmt mit den von *Leanne Pentecost* und *Dr. Alfredo Vargas* berechneten Werten gut überein, bei denen ein THF Molekül an das Indium-Zentrum bindet (siehe Berechnungen und Tabelle 3).

Tabelle 2 NMR Resonanzen und Kopplungskonstanten, molekulares Verhältnis der Isomere **a** und **b** in unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie Pt–In-Bindungslängen der Komplexe **I–VI** und deren d_{Rel} Werte.

Verbindung	a : δ_{P} ($^1J_{\text{Pt-P}}$) ^a	b δ_{P} ($^1J_{\text{Pt-P}}$) ^a	Verhältniss A/B*	Pt–In ^b	d_{Rel}
I (Fest)*	48.4 (n.a.)	27.7 (n.a.)	2:98	Ib : 2.5469(8)	0.916
I (DCM)	48.2 (2575)	n.d. (n.d.)	100:0		
I (THF)	49.1 (n.d.)	25.6 (2021)	9:91		
II (Fest)*	47.7 (n.a.)	24.5 (n.a.)	52:48	IIa : 2.562(3)	0.920
II (DCM)	45.9 (2640)	32.5 (n.d.)	54:46		
II (THF)	46.1 (n.d.)	26.7 (1988)	8:92		
III (DCM)	n.d.	27.8 (1954)	0:100	IIIb : 2.5217(6)	0.907
III (THF)	n.d.	27.9 (1954)	0:100		
IV (DCM)	36.5 (2610)	24.6 (n.d.)	82:18	IVa : 2.5536(8)	0.919
IV (THF)	36.8 (n.d.)	17.6 (n.d.)	25:75		
V (DCM)	34.5 (2695)	22.7 (2016)	18:82	Va : 2.5468(4)	0.916
V (THF)	36.1 (n.d.)	22.0 (n.d.)	5:95	Vb : 2.5210(8)	0.907
VI (DCM)	27.8 (n.d.)	19.1 (2047)	30:70	VIb : 2.5441(5)	0.915
VI (THF)	28.1 (n.d.)	19.8 (n.d.)	24:76		

a = δ in ppm und Kopplungskonstante in Hz; b = Bindungslänge in Å, n.d. = nicht detektiert, n.a. = nicht anwendbar; * = ^{31}P -VACP/MAS-NMR; $d_{\text{Rel}} = d_{\text{MM}} / \sum^{\text{Kov.Rad}}$ (d_{MM} = experimentell bestimmter metal-metal Abstand, $\sum^{\text{Kov.Rad}}$ = experimentell bestimmte Kovalentsradien von Indium und Platin: $\sum^{\text{Kov.Rad.}}(\text{PtIn}) = 2.78$)^[234]

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung (**Ib**^[235], **Va**, **Vb**, **VIb**), oder durch Kristallisation aus Diethylether (**IIIb**) bzw. Toluol (**IVa**) erhalten werden (Abbildung 34). Im Fall von **V** gelang es orangefarbene und farblose Kristalle zu erhalten, anhand derer kristallographische Analysen durchgeführt wurden und wodurch Festkörperstrukturen von beiden Isomeren **a** und **b** erhalten werden konnten. Dies verdeutlicht, dass nicht immer das in Lösung favorisierte Isomer kristallisiert. Zudem ist zu erwähnen, dass ausschließlich **Ib** in einer dimeren Form im Festkörper vorliegt. Die Metall-zentrierten Lewis-Paare weisen typischerweise verzerrt T-förmig koordinierte Platinzentren auf, während die Pt^{II}-zentren in den oxidativen Additionsprodukten quadratisch planar sind. Wie zu erwarten sind die Pt–In Bindungslängen der MOLPs, im Vergleich zu Platinfragmenten mit den gleichen Liganden, jeweils länger als in den *trans*-Halo(indyl)-Komplexen (Tabelle 2). Die strukturelle Charakterisierung beider Isomere **Va** und **Vb** ermöglicht erstmals einen direkten Vergleich von einem MOLP und dessen

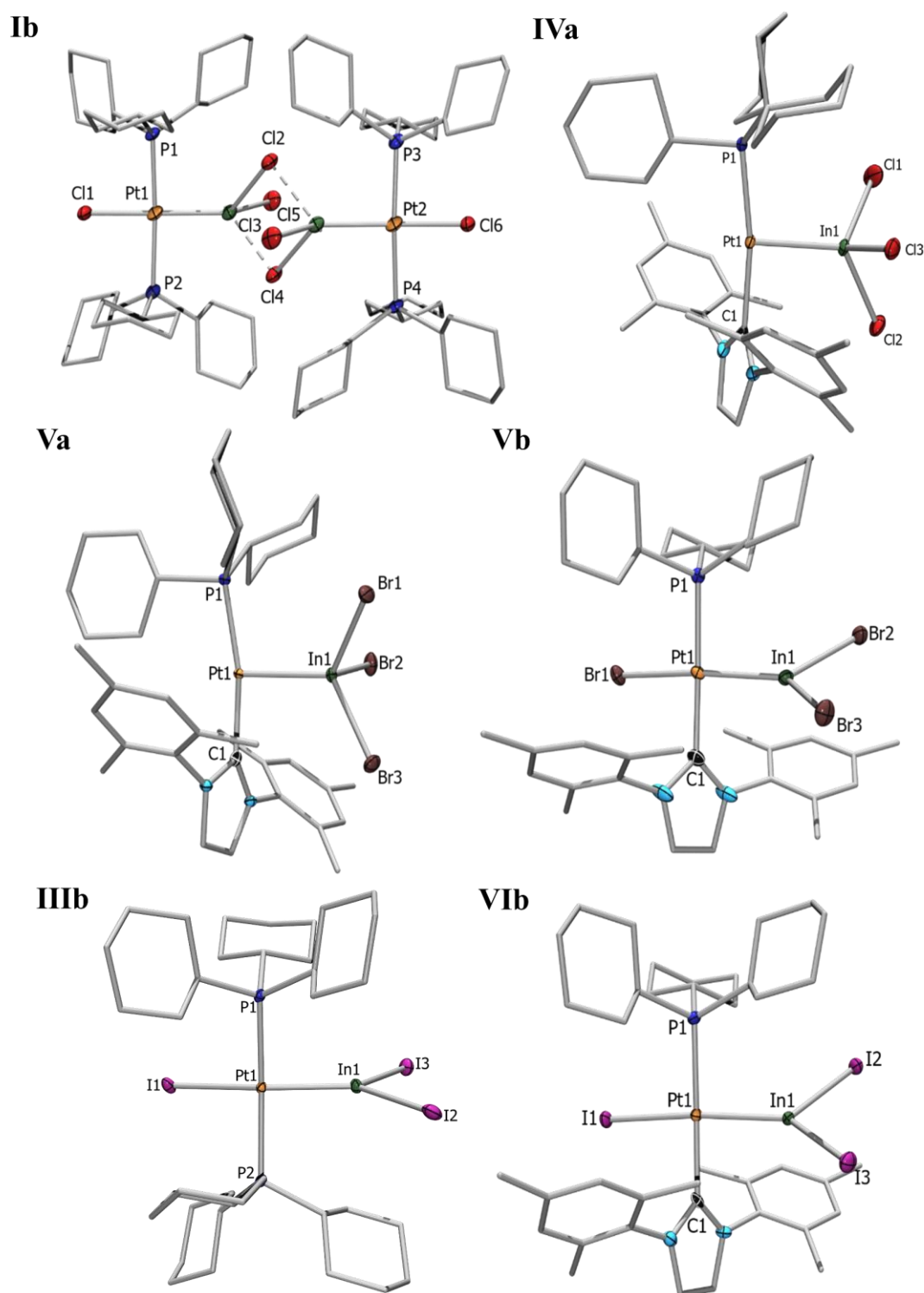


Abbildung 34 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **Ib**^[235], **IIIb**, **IVa**, **Va,b**, **VIb**.^[236] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **Ib**: Pt1–In1 2.5469(4), Pt1–P1 2.3426(8); P1–Pt1–P2 174.89(3); **IIIb**: Pt1–In1 2.5197(6), Pt1–P1 2.3348(9); P1–Pt1–P2 165.10(6); **IVa**: Pt1–In1 2.5536(8), Pt1–P1 2.2838(1), Pt1–C1 2.016(2); C1–Pt1–P1 169.95(6); **Va**: Pt1–In1 2.5468(4), Pt1–P1 2.2818(8), Pt1–C1 2.011(2); C1–Pt1–P1 167.54(6); **Vb**: Pt1–In1 2.5210(8), Pt1–P1 2.309(2), Pt1–C1 2.021(1); C1–Pt1–P1 177.04(19); **VIb**: Pt1–In1 2.5441(5), Pt1–P1 2.309(2), Pt1–C1 2.021(1); C1–Pt1–P1 177.47(14).

analogem oxidativen Additionsprodukt. Die Pt–In-Bindungslänge in **Va** (2.5468(4) Å) ist ca. 2 pm länger als in **Vb** (2.5210(8) Å), während die Pt–P-Bindungslänge (**Va**: 2.2818(8) Å, **Vb**: 2.309(2) Å) um ca. 2 pm kürzer ist. Die Pt–C-Abstände sind hingegen nahezu identisch (**Va**: 2.011(2) Å, **Vb**: 2.021(1) Å).

Braunschweig konnte 2012 zeigen, dass die relative Bindungslänge zwischen Atomen in unterschiedlichen Metall-Komplexen durch das Verhältnis der entsprechenden Bindungslänge (d_{MM}) zur Summe der experimentell bestimmten Kovalentsradien $\sum^{Kov.Rad}$ der betrachteten Atome (z.B. $\sum^{Kov.Rad} (PtIn) = 2.78$)^[234], in Bezug gesetzt werden kann.^[89] Dieses Verhältnis wird d_{Rel} bezeichnet und liegt für die erhaltenen Bindungslängen der MOLPs ($d_{Rel} = 0.916–0.920$) (siehe Tabelle 2) im typischen Bereich für dative Bindungen in Gruppe 13 gebundenen Platin-Komplexen ($d_{Rel} = 0.915–0.920$).

Um das Gleichgewicht besser zu verstehen, wurden DFT-Analysen der Gleichgewichte **I–VI** von *Leanne Pentecost* und *Dr. Alfredo Vargas* durchgeführt. Die auf ω B97XD/Def2SVP-Niveau Geometrie optimierten Strukturen stimmen mit den experimentellen Festkörperstrukturen gut überein. Die HOMOs der MOLPs beschreiben hauptsächlich das d_{z^2} -Orbital des Platinatoms während in den oxidativen Additionsprodukten die HOMOs aus Platin d-Orbitalen und Orbitalen am InX_2 -Liganden bestehen.

Tabelle 3 Totale, elektronische Energieunterschiede zwischen den MOLPs (**Ia–VIa**) und oxidativen Additionsprodukten (**Ib–VIb**).^a

Verbindung	Gasphase	DCM	THF	THF(koordiniert)
EIa–EIb	1.74 (3.77)	5.70 (6.94)	5.41 (6.69)	–1.10 (–0.27)
EIIa–EIIb	0.31 (1.04)	4.32 (3.91)	4.00 (4.04)	–4.73 (–1.79)
EIIIa–EIIIb	–4.20 (–3.35)	1.70 (2.54)	1.14 (2.79)	–2.79 (–0.70)
EIVa–EIVb	2.91 (6.359)	9.02 (7.01)	8.53 (6.84)	–7.05 (–6.25)
EVa–EVb	3.35 (1.52)	8.90 (8.87)	8.42 (9.16)	–7.87 (–5.96)
EVIa–EVIb	–3.67 (–2.72)	1.88 (2.03)	4.78 (2.77)	–5.86 (–2.74)

a = korrespondierende freie Gibbsenergie Werte in Klammern. Energien in kcal/mol

Aus den experimentellen Daten geht der Trend hervor, dass die Gleichgewichtslage vom verwendeten Lösungsmittel sowie vom Halogen abhängig ist. Um diesen Effekt besser zu verstehen, wurden zusätzlich Geometrie-optimierte Strukturen beider Isomere in der Lösungsmittel-Phase (THF und DCM) unter der Berücksichtigung des „polarizable continuum

models“ (PCM)^[237-238] berechnet. Dies dient zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten sowie Volumeneigenschaften. Außerdem wurden Strukturen und deren energetische Lage berechnet, bei denen ein THF-Molekül direkt ans Lewis-saure Indiumatom gebunden ist. Die so erhaltenen Energien werden in Tabelle 3 den relativen energetischen Lage in der Gasphase gegenübergestellt.

Durch einen Vergleich der Energien der Verbindungen in der Gasphase wird deutlich, dass in den Iod-substituierten Vertretern **III** und **VI** die oxidativen Additionsprodukte stabiler sind als die MOLPs, während dies für die Chlor- und Brom-substituierten Verbindungen gegenläufig ist. Dieser generelle Trend, bei dem die Bildung der oxidativen Additionsprodukte mit Zunahme der Größe und Abnahme der Elektronegativität des Halogens begünstigt ist, wird ebenfalls unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten beobachtet. Um die Abhängigkeit des Gleichgewichtes vom Lösungsmittel besser zu verstehen, wurde am Beispiel von **III** ein Mechanismus der Isomerisierung berechnet, bei dem ein THF Molekül involviert ist (Abbildung 35).

Der Donor THF bindet im berechneten Mechanismus an das Lewis-saure Indiumzentrum, wodurch dieses vorübergehend fünffach koordiniert vorliegt (Abbildung 35: **IIIa**^{THF} -12.63 kcal/mol). Durch die Koordination wird die Migration eines Halogens vom Indium an das Pt-Zentrum induziert, wodurch wiederum die Bindung zwischen dem Sauerstoff des THFs und dem Indiumatom gestärkt wird. Der Übergangszustand (**IIITS**^{THF} +4.22 kcal/mol) ist hierbei durch ein verbrückendes Iodatom zwischen Indium und Platin gekennzeichnet. Nach Dissoziation des resultierenden THF-Adduktes wird schließlich das thermodynamisch günstigere Isomer **IIIb** (-4.20 kcal/mol) erhalten.

In DCM findet diese Koordination nicht statt, wodurch die Migration nicht Lewis-Basen induziert wird und die MOLPs im Vergleich zur Gleichgewichtslage in THF präferiert werden. Die Isomerisierung in DCM hängt hauptsächlich von der Elektronegativität und der Größe des Halogenes ab. Die relativ kleinen, elektronegativen Chloratome ziehen genug Elektronendichte vom Indiumatom ab, sodass die dative Bindung zwischen den Metallen gestärkt wird. Zudem ist der sterische Anspruch der Chloratome gering, wodurch das MOLP im Falle von Cl-Substitution in DCM begünstigt ist. Ist hingegen das größere, weniger elektronegative Brom gegenwärtig, verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der oxidativen Additionsprodukte, was durch den sterischen Anspruch sowie den geringen Elektronenabzug vom Indiumatom begründet ist.

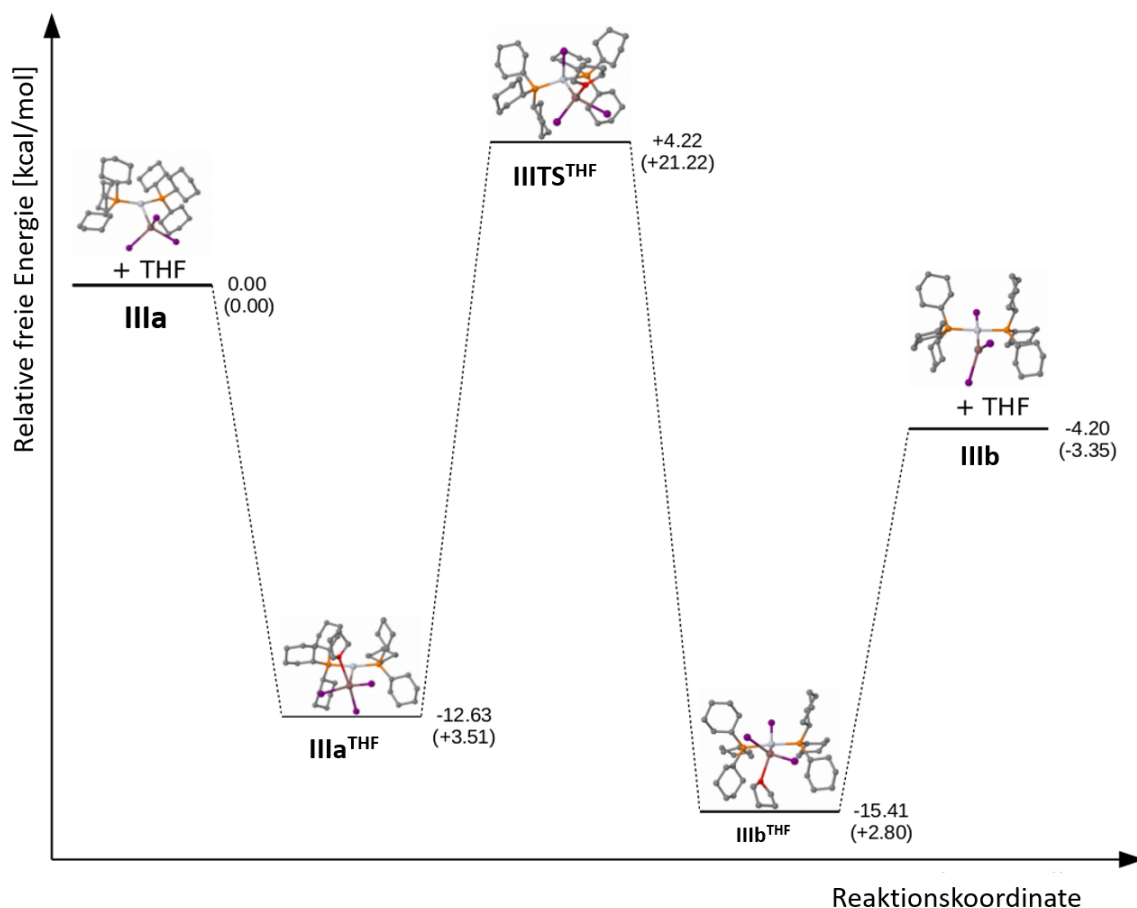
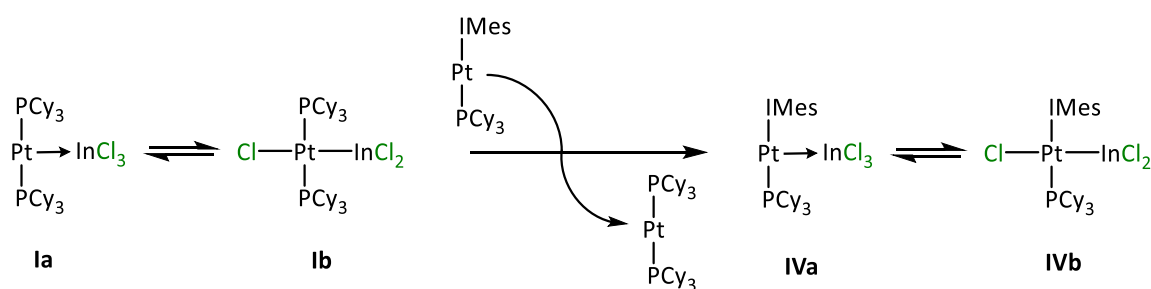


Abbildung 35 Berechnetes Gibbs-Energieprofil für die THF induzierte Isomerisierung von **IIIa** und **IIIb** auf auf ω B97XD/Def2SVP-Niveau.^[236]

Durch eine Iod-substitution erhöht sich der sterische Anspruch und verringert sich der Elektronenzug erneut. Durch die sterische Überladung am In-Zentrum und der schwachen Stabilisierung der dativen Bindung zwischen Indium und Platin, wird das Isomer **b** begünstigt. Die quantenmechanischen Rechnungen stimmen mit dem Trend aus den experimentellen Daten gut überein und reproduzieren die Lage des beobachteten Gleichgewichtes in Abhängigkeit des Halogens und des Lösungsmittels. Der geringe, berechnete energetische Unterschied der jeweiligen Isomere **a** und **b** liefert eine logische Begründung für die Beobachtung der Gleichgewichte.

4.2 Reaktivität der Gleichgewichtsmischungen aus MOLP und oxidativem Additionsprodukt gegenüber Lewis-Basen

In Anlehnung an Studien von *Braunschweig* wurde ein Austauschexperiment von **I** mit einem potentiell stärker Lewis-basischen Übergangsmetallkomplex durchgeführt um die Lewis-Säure in dem MOLP auf andere Übergangsmetallfragmente zu übertragen. Ursprünglich wurde diese Methode verwendet um eine experimentelle Einteilung der Lewis-Basizität der unterschiedlichen Übergangsmetallfragmente vornehmen zu können.^[239] Typischerweise wird hierbei die im MOLP bereits vorhandene niedervalente Übergangsmetallspezies in freier Form zurückgewonnen und der stärker Lewis-basische Komplex bindet an die Lewis-Säure. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob dieses Prinzip von einem vorhandenen Gleichgewicht zwischen MOLP und oxidativem Additionsprodukt beeinflusst wird.

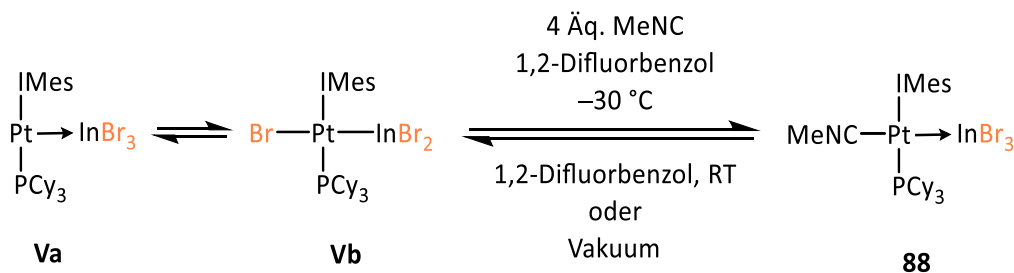


Schema 37 Umsetzung des Gleichgewichtes **Ia/Ib** mit der Platin Lewis-Base [(IMes)(Cy₃P)Pt].

Die Umsetzung von einem Äquivalent [(IMes)(Cy₃P)Pt] mit der Gleichgewichtsmischung **Ia/Ib** in 1,2-Difluorbenzol resultiert in ³¹P{¹H}-NMR-Signalen für **Va/Va** in einem Verhältnis 18:82 sowie für [(Cy₃P)₂Pt] (Schema 37). Dadurch kann von einem vollständigen Übertrag von InCl₃ auf die stärkere Lewis-Base [(IMes)(Cy₃P)Pt] ausgegangen werden, wodurch sich im Anschluss das Gleichgewicht zwischen Isomer **Va** und **Va** erneut einstellt. Interessanterweise wird dieses Gleichgewicht nicht von dem niedervalenten Platin-Komplex [(Cy₃P)₂Pt] beeinflusst.

Des Weiteren wurde die Gleichgewichtsmischungen mit Hauptgruppenelement Lewis-Basen umgesetzt um das Gleichgewicht zu Gunsten der MOLPs zu beeinflussen, indem die freie Koordinationsstelle *trans* zur Lewis-Säure in den Isomeren **a** durch einen weiteren Liganden besetzt wird.

Hierzu wurde zunächst das Gleichgewicht **IV** in 1,2-Difluorbenzol mit einem Überschuss Methylisonitril bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 38).



Schema 38 Darstellung von **88**.

Nach Kristallisation bei -30 °C aus 1,2-Difluorbenzol wurde ein neues Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 20.6$ ppm detektiert, welches auf die erfolgreiche Reaktion des Gleichgewichtes mit dem verwendeten Isonitril hindeutet. Allerdings wird in Lösung bei Raumtemperatur, mittels ³¹P{¹H}- und ¹H-NMR-Spektroskopie, die Zersetzung der Verbindung unter Ausbildung des Gleichgewichtes **IV** und Freisetzung von Methylisonitril, detektiert. Diese Zersetzung kann ebenfalls im Festkörper beobachtet werden, wenn **88** als kristalliner Feststoff vermindertem Druck ausgesetzt wird. Aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung war eine Isolierung nicht möglich.

Die Festkörperstruktur von **88** zeigt die Koordination von Methylisonitril an das Platinzentrum, in *trans*-Konfiguration zur InCl₃-Einheit (Abbildung 36). In dem quadratisch-planaren MOLP **88** ist die Pt–In-Bindungslänge (2.6296(3) Å) deutlich länger als in den vergleichbaren MOLP **IVa** (Pt–In 2.5536(8) Å), **Va** (Pt–In 2.5468(4) Å) mit verzerrt T-förmig koordinierten Platinzentren. Die Bindungslängen zu den Liganden IMes und PCy₃ in **88** (Pt–P 2.3210(8) Å und Pt–C 2.049(3) Å) sind ebenfalls leicht aufgeweitet im Vergleich zu **Va** (Pt–P 2.2818(8) Å und Pt–C 2.011(2) Å).

Durch die gelungene Koordination von Methylisonitril an die freie Koordinationsstelle des Platinzentrums in Isomer **Va** und somit der Blockade der Gleichgewichtsreaktion zum Isomer **b**, stellte sich die Frage, ob die Reaktion mit anderen Liganden zu einem ähnlichen Ergebnis führt und eventuell eine Isolierung ähnlicher Verbindungen möglich ist. Deshalb wird im Folgenden die Umsetzung der Gleichgewichtsmischungen zwischen Isomer **a** und **b** gegenüber sterisch anspruchsvolleren Isonitrilen, sowie Chelat-Phosphanen untersucht.

Die Umsetzung der Gleichgewichtsmischungen **I**, **II**, **III** in 1,2-Difluorbenzol mit einem Überschuss *t*BuNC resultiert jeweils in einem neuen ³¹P{¹H}-NMR-Signal ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 31.8\text{--}38.1$ ppm) mit ¹J_{Pt–P}-Kopplungskonstanten zwischen 1961 und 2030 Hz,

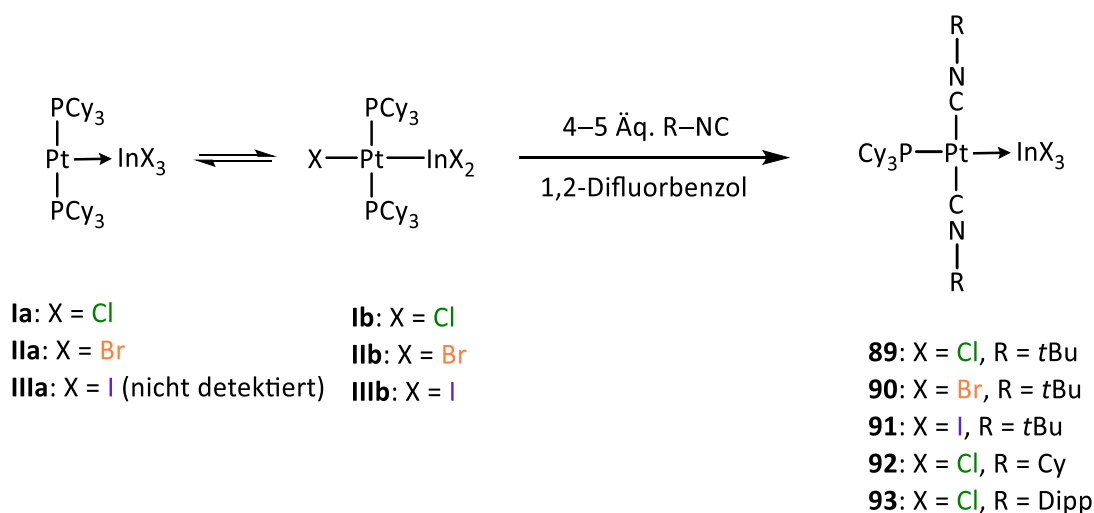
welche im Bereich zwischen den Signalen/Kopplungskonstanten der entsprechenden MOLPs und oxidativen Additionsprodukte der Gleichgewichtsmischungen liegen (Schema 39, Tabelle 4).

Tabelle 4 NMR Resonanzen, Multiplizität und Kopplungskonstanten, sowie Pt–In-Bindungslängen der Komplexe **88–95** und deren berechnete d_{Rel} Werte.

Verbindung	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$ (Multiplizität)	$^1J_{\text{Pt-P}}^{\text{b}}$	$^2J_{\text{P-P}}^{\text{b}}$	Pt–In ^c	d_{Rel}
88	20.6 (s)	n.d.	n.a.	2.6296(3)	0.945
89	38.1 (s)	2030	n.a.	2.6205(8)	0.943
90	36.8 (s)	1983	n.a.	2.615(2)	0.941
91	31.8 (s)	1961	n.a.	2.630(1)	0.946
92	39.7 (s)	2057	n.a.	2.6059(6)	0.937
93	43.8 (s)	2032	n.a.	2.6311(6)	0.946
94	39.0 (dd)	n.d.	300, 18	2.6282(6)	0.945
	–21.7 (dd)	n.d.	300, 49		
	–26.7 (br s)	n.d.	n.d.		
95	68.4 (br s)	n.d.	290, 9	2.6496(7)	0.953
	64.5 (dd)	n.d.	290, 16		
	32.4 (dd)	n.d.			

a = δ in ppm; b = Kopplungskonstante in Hz; c = Bindungslänge in Å, n.d. = nicht detektiert, n.a. = nicht anwendbar; $d_{\text{Rel}} = d_{\text{MM}} / \sum^{\text{Kov.Rad}}$ (d_{MM} = experimentell bestimmter metal-metal Abstand, $\sum^{\text{Kov.Rad}}$ = experimentell bestimmte Kovalentsradien von Indium und Platin: $\sum^{\text{Kov.Rad.}}(\text{PtIn}) = 2.78$)^[234])

Hierbei weisen die Vertreter mit schwereren Halogeniden eine signifikante Hochfeldverschiebung auf. Als Nebenprodukt wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils freies PCy_3 detektiert. Die Integration der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der isolierten, Verbindungen **89–91** (Ausbeute: 71–96 %) weist auf die Koordination von jeweils zwei Isonitrilen und einem Phosphan hin, und deutet zusammen mit den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf die selektive Ausbildung eines MOLPs mit einem quadratisch-planaren Platinzentrum hin.


Schema 39 Darstellung von **89–93**.

Die Umsetzung der Gleichgewichtsmischung **I** in 1,2-Difluorbenzol mit einem Überschuss CyNC und DippNC resultiert in ähnlichen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 39.7\text{--}43.8$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2032\text{--}2057$ Hz) ppm) wie in **89–91**, und jeweils einem Signal für freies PCy_3 (Schema 39). Die Integration der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der isolierten, farblosen Verbindungen **92–93** (73–91 %), deuten ebenfalls auf die Koordination von zwei Isonitril- und einem Phosphan-Liganden hin.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **89–93** konnte jeweils durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte 1,2-Difluorbenzollösung erhalten werden (Abbildung 36). Die Festkörperstrukturen bestätigten die Koordination von zwei Isonitrilen und einem Phosphan an ein quadratisch-planares Platinzentrum, welches als Lewis-Base in einem MOLP fungiert. Die gebildeten Komplexe nehmen jeweils die sterisch günstigste Orientierung der Liganden ein, sodass die Isonitrile jeweils *trans* zueinander angeordnet sind und der Phosphan-Ligand *trans* zur Indiumtrihalogenid-Einheit koordiniert ist. Die Pt–In-Bindungslänge (2.6059(6)–2.6311(6) Å) (Tabelle 4) ist jeweils länger als in den MOLPs **IVa** (Pt–In 2.5536(8) Å), **Va** (Pt–In 2.5468(4) Å) mit verzerrt T-förmig koordinierten Platinzentren. Dementsprechend sind die d_{Rel} -Werte (0.937–0.946) größer als in denen in dieser Arbeit bereits vorgestellten MOLPs, mit dreifach koordinierten Platinzentren ($d_{\text{Rel}} = 0.915\text{--}0.920$). Es wird vermutet, dass der Unterschied teilweise auf den starken Donor (PCy_3) *trans* zur Lewis-sauren Einheit begründet ist, da in der Literatur dieser Trend nicht beobachtet werden kann.^[89] Braunschweig konnte bereits zeigen, dass die Koordinationszahl am Übergangsmetall eines MOLPs keinen signifikanten Einfluss auf die Bindungslänge zwischen Lewis-Base und Lewis-Säure hat.^[89]

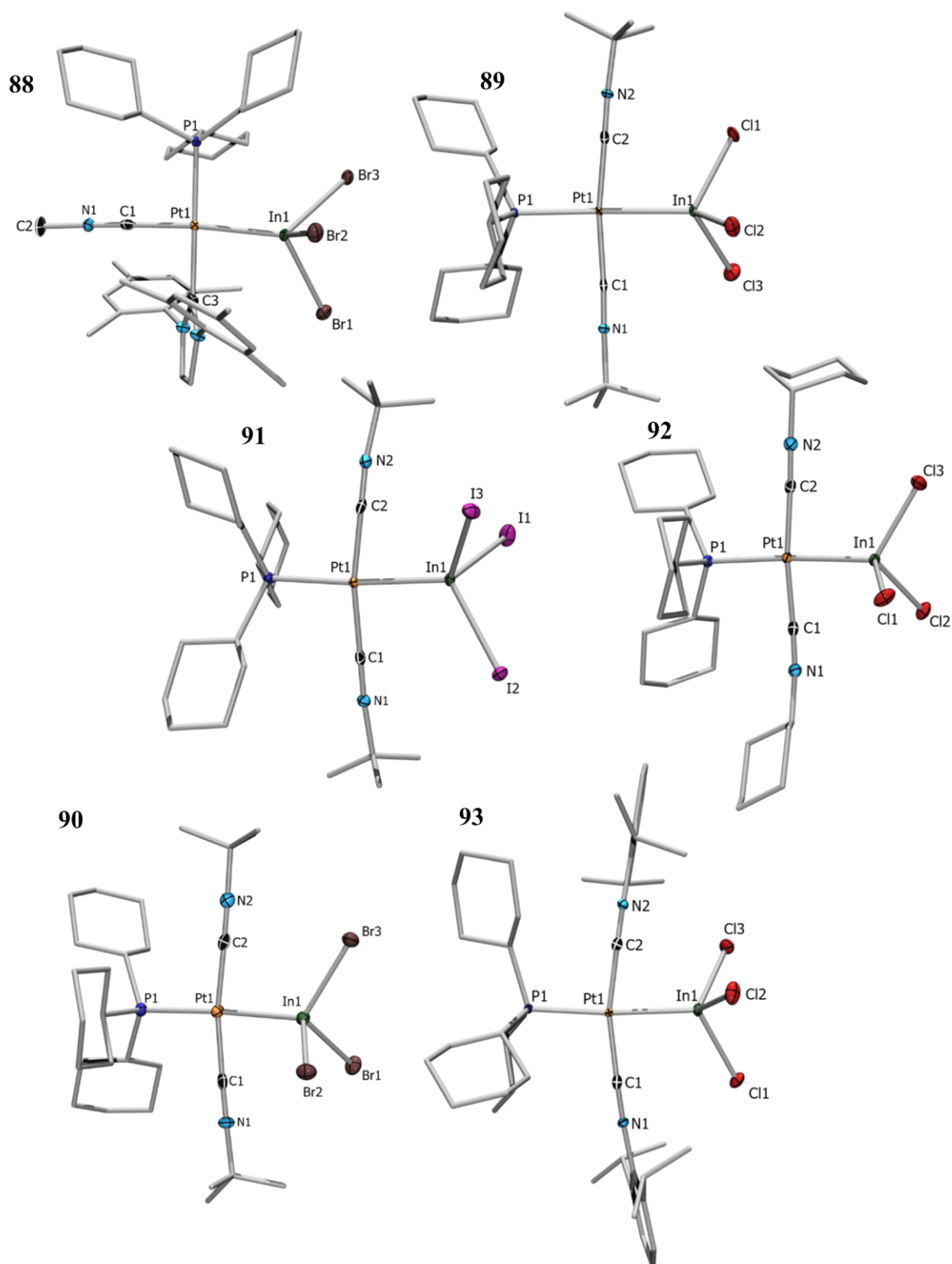
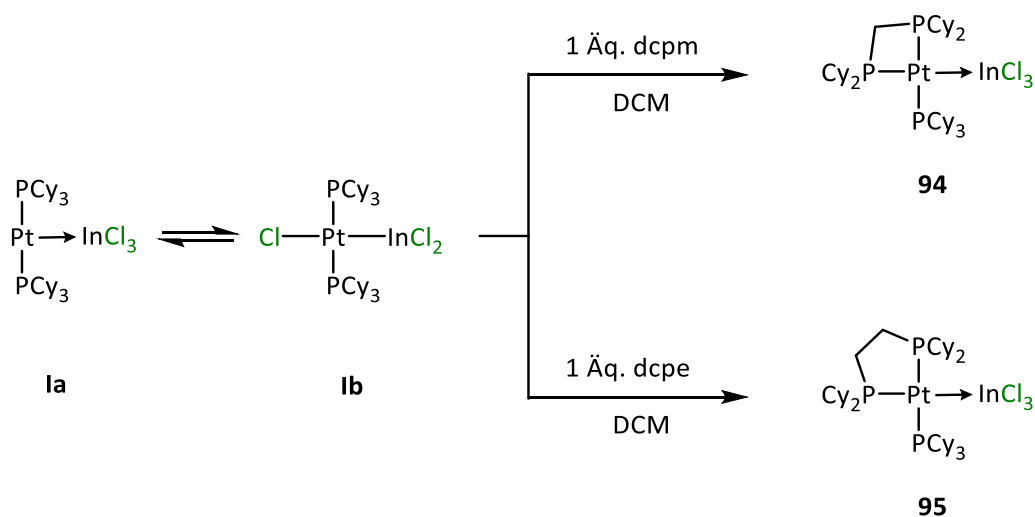


Abbildung 36 Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **88–93**.^[236] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **88**: Pt1–In1 2.6205(8); **89**: Pt1–In1 2.6205(8); C1–Pt1–C2 171.4(1); **90**: Pt1–In1 2.615(2); C1–Pt1–C2 168.3(2); **91**: Pt1–In1 2.630(1); C1–Pt1–C2 168.5(1); **92**: Pt1–In1 2.6059(6); C1–Pt1–C2 167.4(8); **93**: Pt1–In1 2.6311(6); C1–Pt1–C2 164.5(2).

Bei der Betrachtung der C-Pt-C-Winkel ($164.5(2)$ – $171.4(1)^\circ$) von **89–93** fällt auf, dass die Isonitril-Liganden zur Lewis-Säure hin geneigt sind, wodurch sterische Einflussfaktoren nicht vollkommen ausgeschlossen werden können.

Die Umsetzung der Gleichgewichtsmischung **Ia/Ib** mit äquimolaren Mengen von 1,1-Bis(dicyclohexylphosphino)methan (dcpm) und 1,1-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (dcpe) in DCM resultiert jeweils in drei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal (Schema 40, Tabelle 4), die auf die Ausbildung eines vierfach koordinierten Platinzentrums in den Metall-zentrierten Lewis-Paaren **94** und **95** hindeuten. Die Isolierung der Verbindungen gelang nach Aufarbeitung in sehr guten Ausbeuten (91–94 %).



Schema 40 Darstellung von **94** und **95**.

Die zu hohem Feld verschobenen Signale von **94** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -21.7, -26.7$ ppm) wurden mit Hilfe von $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie (HMQC = Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation) und ^{31}P -NMR-Kopplungskonstanten, den Phosphoratomen des Chelat-Liganden dcpm zugeordnet, während das Signal bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 39.0$ ppm dem PCy₃-Liganden zugeordnet wurde. Ebenso konnten die zu tiefem Feld verschobenen Signale von **95** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 64.8, 68.4$ ppm) mittels $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie und ^{31}P -NMR-Kopplungskonstanten den Phosphoratomen des Chelat-Liganden dcpe zugeordnet werden, während das Signal bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 32.4$ ppm dem Phosphoratom in PCy₃ entspricht. In beiden Verbindungen ist das Signal für PCy₃ sowie das Signal für das Phosphoratom des Diphosphanes, welches *trans* zum PCy₃ angeordnet ist, zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Das jeweils verbleibende Signal wird als breites Singulett detektiert, welches

weder eine aufgelöste P–P-Kopplung, noch ein Kreuzsignal im $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Spektrum zeigt. Eine ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplung konnte in keinem der Spektren detektiert werden.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (**95**) bzw. durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung (**94**) konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (). Die Festkörperstrukturen bestätigten die bereits angenommenen vierfach koordinierten MOLPs mit einem Monophosphan-Liganden und einem Diphosphan-Liganden. Auffällig hierbei ist die Abweichung (**94**: P3–Pt–In $157.44(3)^\circ$, P1–Pt–P3 $106.41(4)^\circ$; **95**: P3–Pt–In $162.44(5)^\circ$, P1–Pt–P3 $100.49(6)^\circ$) einer idealen quadratisch-planaren Anordnung. Die Pt–In-Bindungslängen (**94**: $2.6283(6)\text{ \AA}$, **95**: $2.6496(7)\text{ \AA}$) sind vergleichbar mit den der Isonitril-Platin-MOLPs **89–93** ($2.6059(6)$ – $2.6311(6)\text{ \AA}$) und weisen ebenfalls ähnliche d_{Rel} -Werte (**94**: 0.945, **95**: 0.953) auf.

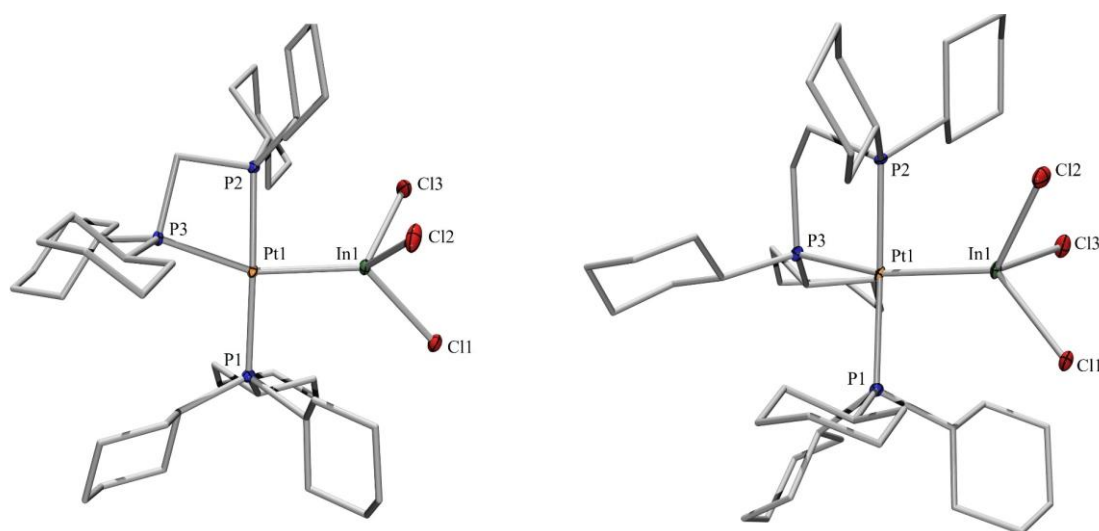
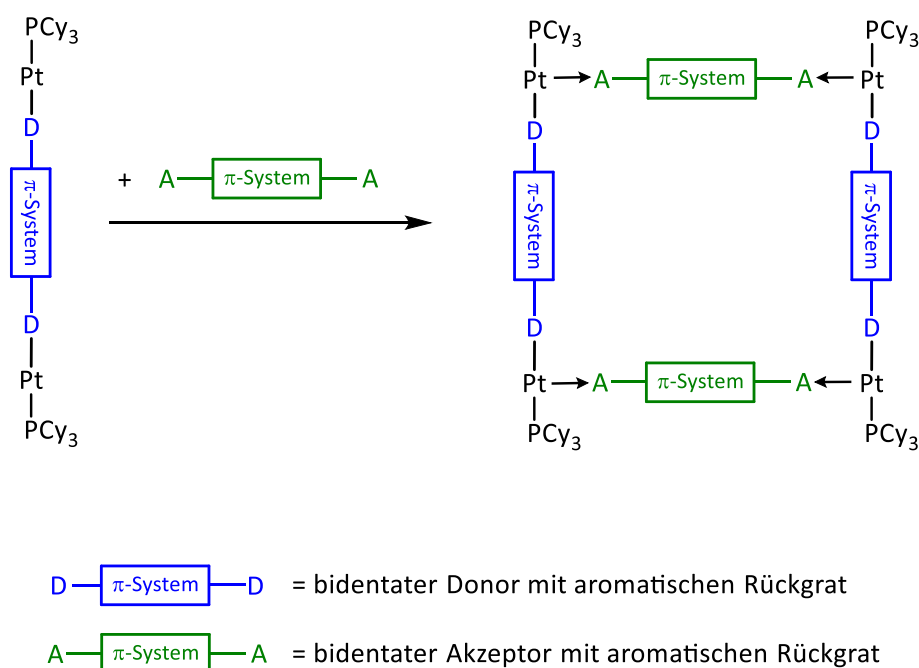


Abbildung 37 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **94** (links) und **95** (rechts).^[236] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **94**: Pt–In $2.6283(6)$, Pt–P1 $2.329(1)$, Pt–P2 $2.299(1)$, Pt–P3 $2.351(1)$, P3–Pt–In $157.44(3)$, P1–Pt–P1 $106.41(4)$; **95**: Pt–In $2.6496(7)$, Pt–P1 $2.350(7)$, Pt–P2 $2.311(8)$, Pt–P3 $2.327(7)$, P3–Pt–In $162.44(5)$, P1–Pt–P3 $100.49(6)$.

5 MOLPs in Metallo-supramolekularen Systemen

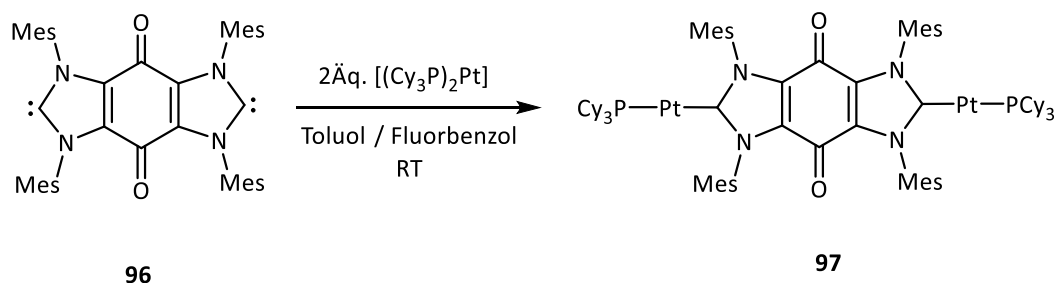
Die Synthese von Metallo-supramolekularen Strukturen wurde von *Lehn* bereits in den 1970er und 1980er Jahren intensiv erforscht, wodurch deren Aufbau und Eigenschaften in den folgenden Jahren mehr und mehr in den Fokus der Forschung gerückt sind.^[240-241] Es wurden zahlreiche Metallo-supramolekulare System dargestellt, wobei unterschiedliche multidentate Liganden und unterschiedliche s, p und d-Block Metalle zum Einsatz kamen.^[240, 242-245] Im Laufe der vorliegenden Arbeit stellte sich die Frage, ob der Aufbau von supramolekularen Strukturen mittels Platin-MOLPs möglich ist. Um dies zu erforschen, wurde zum einen auf etablierte, bidentate Liganden für den Aufbau von Gruppe 10 Übergangsmetall-haltigen supramolekularen Strukturen zurückgegriffen, wobei besonders die Forschung von *Hahn* zu erwähnen ist.^[246-248] Des Weiteren lag der Fokus auf der Synthese von makrozyklischen, tetrameren supramolekularen MOLPs, welche durch den Einsatz einer Platin-Lewis-Base und einem Gruppe 13 Elementhalogenid mit einem aromatischen Rückgrat aufgebaut werden sollten (Schema 41).



Schema 41 Schematische Darstellung der Synthesestrategie von tetrameren, supramolekularen MOLPs

Ausgehend von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ wurde ein geeigneter, bidentater, linearer und niedervalenter Platin-Komplex dargestellt, der sich für die Synthese von tetrameren supramolekularen MOLPs eignen könnte. Zudem wurde, ausgehend von GaCl_3 , eine bidentate, lineare Lewis-Säure mit einem aromatischen Rückgrat dargestellt.

Zur Darstellung eines linearen, dinuklearen Platin-Komplexes, wurden zwei Äquivalente $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ mit dem Janus-Carbens **96** ($\text{bis-IMes}^{\text{O}}$)^[249] in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 42). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein neues Signal bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 57.4$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3795$ Hz) ppm, sowie ein Signal für freies PCy_3 ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 9.7$ ppm) detektiert. Die bereits bekannte Verbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}]$ ^[250] ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 57.9$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3848$ Hz) ppm, $\delta(^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}) = -6250$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3848$ Hz) ppm) weist eine nahezu identische chemische Verschiebung sowie $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wie **97** ($\delta(^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}) = -5882$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3795$ Hz) ppm) auf. Nach Aufarbeitung konnte **97** in einer Ausbeute von 58 % isoliert werden.



Schema 42 Darstellung von **97**.

Durch Kristallisation aus Toluol konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **97** erhalten werden (Abbildung 38). Die Festkörperstruktur zeigt einen linearen, zweikernigen Platin-Komplex ($\text{C1-Pt1-P1 } 169.82(12)^\circ$), wobei jedes Platinzentrum von einem Phosphan-Liganden ($\text{Pt1-P1 } 2.2452(11)$ Å) und einem Carbenkohlenstoff des Janus-Carbens ($\text{Pt1-C1 } 1.964(4)$ Å) koordiniert ist.

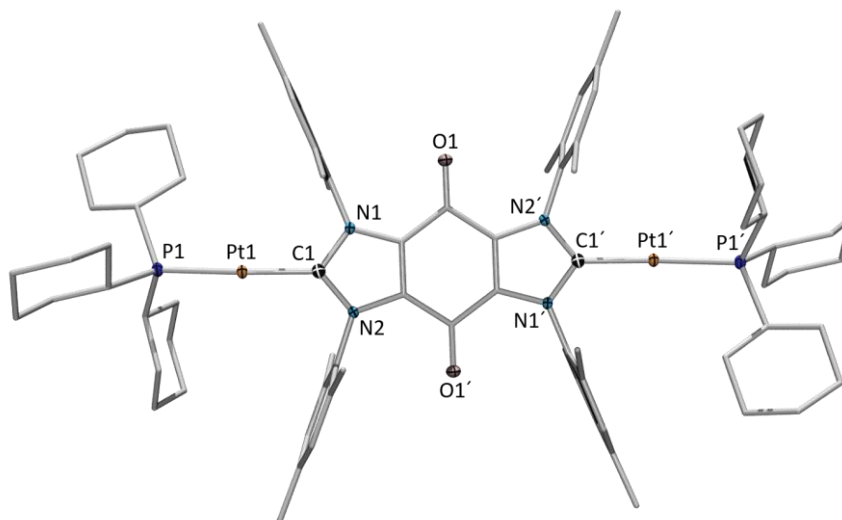
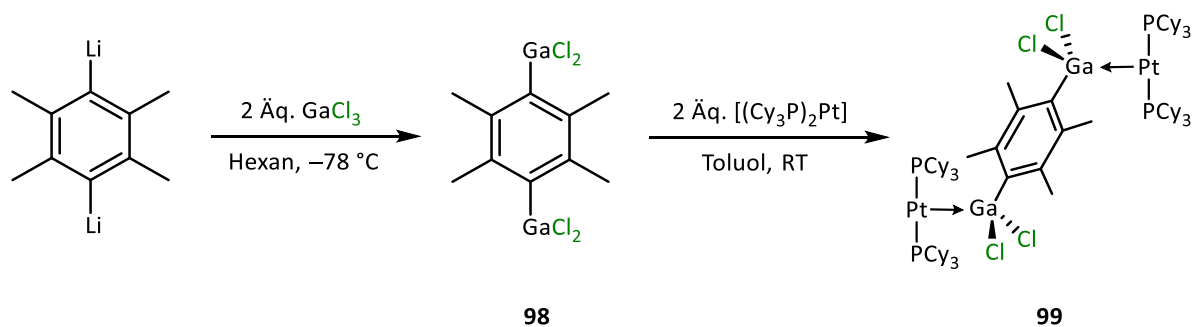


Abbildung 38 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **97**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–C1 1.964(4), Pt1–P1 2.2452(11) C1–Pt1–P1 169.82(12).

Bei der Umsetzung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ oder $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{nbe})_2\text{Pt}]$ mit 4,4'-Bipyridin bzw. 1,4-Diisocyanophenyl in Benzol oder Fluorbenzol konnte entweder keine Reaktion beobachtet werden, oder die Isolation eines einheitlichen Produktes gelang nicht, weshalb im Folgenden lediglich **97** auf die Eignung zur Synthese von supramolekularen MOLPs untersucht wurde.

Um eine geeignete, lineare bidentate Lewis-Säure darzustellen, wurde zunächst 1,4-Dilithiodurol (DurLi_2)^[251] dargestellt welches, *in situ* mit zwei Äquivalenten GaCl_3 in Hexan bei -78 °C weiter zu $[1,4-(\text{Cl}_2\text{Ga})_2\text{C}_6\text{Me}_4]$ (**98**) umgesetzt wurde, welches in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist (Schema 43). Aufgrund der Löslichkeitsprobleme war eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse nicht möglich, wodurch eine Bestätigung der Konstitution des gewünschten Produktes ausbleibt. Um experimentell zu überprüfen, ob es sich bei dem erhaltenen Feststoff um eine bidentate Lewis-Säure handelt, wurde **98** mit zwei Äquivalenten $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 43).



Schema 43 Darstellung von **98** und **99**.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird eine neue Resonanz bei $\delta(^{31}\text{P}) = 46.8$ ppm mit einer Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten von 3192 Hz detektiert, welche im Vergleich zum Edukt ($\delta(^{31}\text{P}) = 61.2$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 4160$ Hz) ppm) um ca. 15 ppm zu hohem Feld verschoben ist, im typischen Bereich für MOLPs liegt und ein ähnliches Signal wie das verwandte MOLP $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**22**)^[109] ($\delta(^{31}\text{P}) = 49.3$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2798$ Hz) ppm) aufweist. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ - oder ^{71}Ga -NMR-Signal detektiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Signal für die Methylgruppen der 1,4-Durylen-Einheit bei $\delta(^1\text{H}) = 2.79$ (s, 12 H) ppm detektiert, welches zusammen mit dem ^{31}P -NMR-Signal auf die erfolgreiche Koordination von zwei Platin-Lewis-Basen an die lineare, bidentante Lewis-Säure **98** hindeutet. Anders als bei den in Kapitel II.4 dargestellten Indium-Platin-MOLPs, konnte hier kein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen oxidativen Additionsprodukt und MOLP detektiert werden. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation konnte das MOLP **99** in einer Ausbeute von 45 % isoliert werden.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **99** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten (Abbildung 39). Die Festkörperstruktur bestätigt zum einen die erfolgreiche Darstellung der bidentaten Gallium-Lewis-Säure **98**, sowie die erfolgreiche Ausbildung des entsprechenden MOLPs. Die Platinzentren sind typischerweise verzerrt T-förmig koordiniert, während die Galliumzentren eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung aufweisen. Die Platin-Gallium-Bindungslänge (2.4474(14) Å) ist länger als in den *trans*-Bisgallyl-Komplexen **84** (2.4014(8) Å) und **85** (2.4002(5) Å) und dem verwandten MOLP $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (2.4019(2) Å).

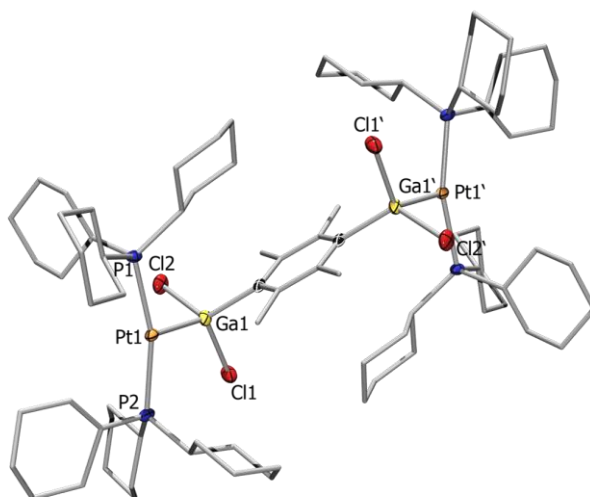


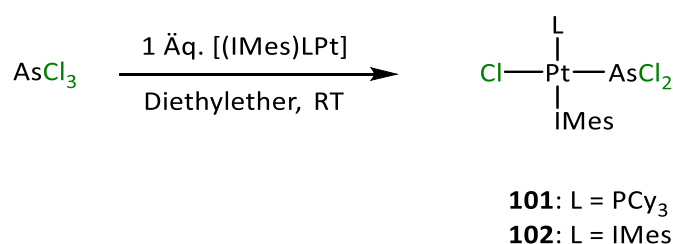
Abbildung 39 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **99**.^[228] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Ga1 2.4474(14), Pt1–P1 2.3259(11), Pt1–P2 2.2870(12); P2–Pt1–P1 161.63(4), P2–Pt1–Ga1 100.76(5).

Mit der erfolgreichen Synthese eines bidentaten, linearen, niedervalenten Platin-Komplexes sowie einer linearen, bidentaten Lewis-Säure sollte durch Kombination dieser ein tetrameres supramolekulares Metall-zentriertes Lewis-Paar dargestellt werden. Hierzu wurde **97** mit einem Äquivalent der Lewis-Säure **98** in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Fluorbenzol, THF) bei Raumtemperatur umgesetzt, wodurch in den meisten Fällen das Ausfallen eines orangefarbenen Feststoffes beobachtet werden konnte. Zwar deutet die Farbe des Feststoffes auf ein MOLP hin, allerdings ist der gebildete Feststoff in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, wodurch keine Isolierung oder Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit möglich war.

6 Reaktivität von Arsen(III)-halogeniden gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen (Exkurs)

Zum Aufbau von Bindungen zwischen Arsenhalogeniden und Übergangsmetallen eignen sich Metathesereaktionen. So konnten seit den 1980er Jahren zahlreiche Verbindungen dieser Klasse mit unterschiedlichen Übergangsmetallen dargestellt werden.^[252-255] *Braunschweig* konnte, durch Reaktion von BiCl_3 mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$, erstmals zeigen, dass die oxidative Addition von Element(III)-halogeniden der Gruppe 15 mit niedervalenten Platin-Komplexen möglich ist.^[256] In den folgenden Jahren gelang es, diese Synthesestrategie auf weitere Gruppe 15 Halogenide zu übertragen, wodurch die oxidativen Additionsprodukte von P–F- und Sb–Cl-Bindungen beobachtet wurden.^[257-258] Ähnlich zu der bereits erwähnten Reaktion von Gallium(III)-halogeniden mit niedervalenten Platin-Komplexen,^[109] konnten unterschiedliche Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Halogenide beobachtet werden. Während bei der Umsetzung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ mit SbCl_3 das oxidative Additionsprodukt isoliert werden konnte, wurde mit SbF_3 ausschließlich der verbrückende Addukt-Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-SbF}_2)[\text{SbF}_4]$ nachgewiesen.

In der eigenen Masterarbeit konnte durch Umsetzung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ mit AsCl_3 diese Synthesestrategie auf Arsen(III)-chlorid übertragen und der Komplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{AsCl}_2)]$ (**100**) isoliert werden.^[233] Aufbauend auf diesen Ergebnissen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Reaktion von weiteren niedervalenten Platin-Komplexen mit AsCl_3 und AsBr_3 untersucht.



Schema 44 Darstellung von **101** und **102**.

Hierzu wurde AsCl_3 mit einem Äquivalent $[(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Pt}]$ und $[(\text{IMes})_2\text{Pt}]$ in Diethylether bei Raumtemperatur umgesetzt, wodurch im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei $\delta(^{195}\text{Pt}) = -3860$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2665$ Hz) (**101**) bzw. -3188 ppm (**102**) beobachtet werden konnte.

Diese sind im Vergleich zu den verwendeten Pt⁰-Komplexen zu hohem Feld verschoben (Schema 44).^[250, 259]

Bei der Umsetzung mit [(IMes)(PCy₃)Pt] konnte ein neues Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta(^{31}\text{P}) = 13.5$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2665$ Hz) ppm beobachtet werden, welches auf die Bildung des oxidativen Additionsproduktes der As–Cl-Bindung hinweist (vgl. **100**: $\delta(^{31}\text{P}) = 22.0$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2595$ Hz) ppm. Die analysereine Isolierung gelang in moderaten bis guten Ausbeuten (**101**: 74 %; **102**: 46 %).

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung konnten geeignete Einkristalle von **101** zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Festkörperstruktur bestätigt die oxidative Addition einer As–Cl-Bindung und zeigt ein quadratisch-planares Platin-Zentrum (As1-Pt1-Cl1 175.490(18)°, C1-Pt1-P2 174.23(7)°) mit *trans*-ständigen Phosphan-Liganden. Die Platin-Arsen-Bindung und die Platin-Chlor-Bindung (Pt1–As1 2.3482(5) Å, Pt1–Cl1 2.3913(8) Å) zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu **100** (Pt–As 2.3599(2) Å, Pt–Cl 2.3927(5) Å). Die Winkel um das Gruppe 15 Element in **101** (As1-Pt1-Cl3 103.00(3)°, As1-Pt1-Cl2 108.61(3)°, Cl3-As1-Cl2 97.95(4)°) sind denen der verwandten Komplexen *trans*-[(Cy₃P)₂PtCl(SbCl₂)] (Cl-Sb-Cl 94.1(4)°, Cl-Sb-Pt 104.4(4)°, Cl-Sb-Pt 115.3(2)°) und *trans*-[(Cy₃P)₂PtCl(BiCl₂)] (Pt–Bi–Cl 101.19(3)°, Pt–Bi–Cl 110.20(2)° und Cl–Bi–Cl 95.63(3)°) sehr ähnlich.^[256-257]

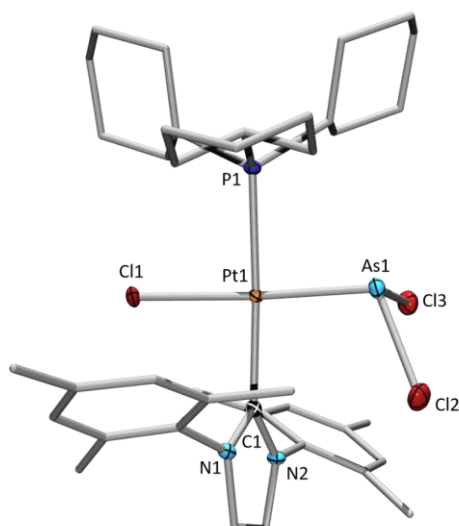
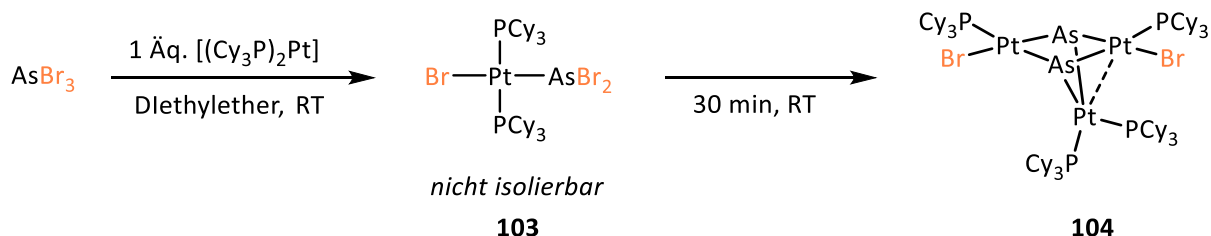


Abbildung 40 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **101**.^[260] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel: Pt1–C1 2.054(2), Pt1–P2 2.3425(9), Pt1–As1 2.3482(5), Pt1–Cl1 2.3913(8); Pt1–Cl1 2.3913(8); As1–Pt1–Cl1 175.490(18), C1–Pt1–P2 174.23(7).

Die Umsetzung von AsBr_3 mit einem Äquivalent $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ in Diethylether führt zur vorwiegenden Bildung einer Verbindung mit einem Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(^{31}\text{P}) = 18.6$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2613$ Hz) ppm.



Schema 45 Darstellung von **103** und **104**.

Aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-spektroskopischen Daten zu denen von **100** ($\delta(^{31}\text{P}) = 22.0$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2595$ Hz) ppm) und **101** ($\delta(^{31}\text{P}) = 13.5$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2665$ Hz) ppm), kann von der Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{AsBr}_2)]$ (**103**) ausgegangen werden; dem Produkt einer oxidativen Addition einer As–Br-Bindung am Platin-Zentrum. Die gebildete Verbindung zersetzt sich allerdings innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur in Lösung zu einer komplexen Mischung aus Produkten wodurch eine Isolierung nicht möglich war. Beim Versuch, ein analysenreines Produkt aus der komplexen Reaktionsmischung zu erhalten, konnten einige rote Einkristalle von **104** erhalten werden, welche für die

Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Festkörperstruktur zeigt eine ungewöhnliche Struktur basierend auf drei Platinatomen welche über zwei Arsenatome verknüpft sind (Abbildung 41). Zwei Platinzentren sind jeweils einfach Brom- und Phosphor-substituiert, während das verbleibende Platinzentrum zwei Phosphan-Liganden trägt. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten reicht allerdings nicht aus, um Bindungslängen und –winkel zu diskutieren.

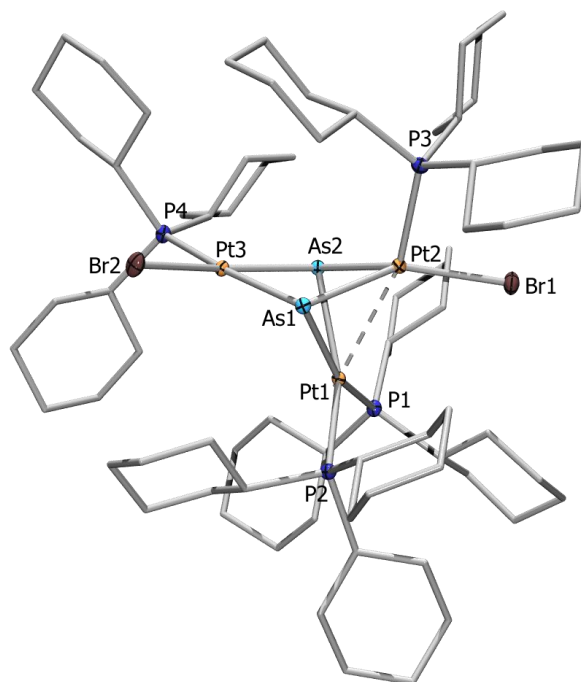


Abbildung 41 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **104**.^[260] Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten reicht nicht aus, um Bindungslängen und –Winkel zu diskutieren.

7 Synthese von verbrückenden Gruppe 13 Diyl-Komplexen.

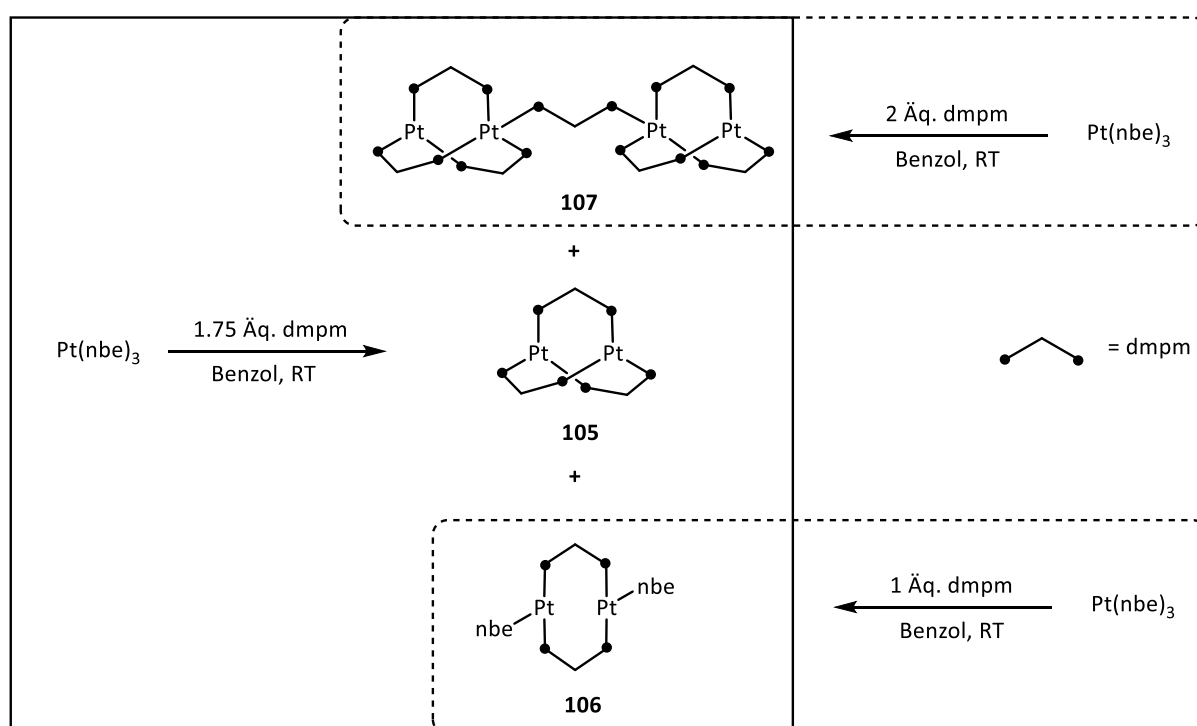
Bereits 1981 wurden von *Hoffmann* die elektronischen Strukturen von Rh, Pd, und Pt „A-Frames“ untersucht und deren Vielfältigkeit aufgezeigt.^[261] Die binuklearen Übergangsmetallkomplexe bestehen typischerweise aus jeweils zwei quadratisch-planar koordinierten Übergangsmetallzentren, zwei verbrückenden Chelat-Liganden (z.B. Phosphanen, Arsanen, Carbenen), einer zusätzlich verbrückenden Einheit zwischen den beiden Übergangsmetallzentren und zwei endständigen Liganden. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele von A-Frame Strukturen mit diversen verbrückenden Einheiten (z.B. μ -H, μ -X (X = Cl, Br, I) μ -SO, μ -CO, μ -HgCl₂, μ -AuCl, μ -C₂(CF₃)₂) und diversen späten Übergangsmetallen,^[262-268] allerdings sind Gruppe 13 Elemente in der Brücke selten. Der Gruppe um *Norman* und *Orpen* gelang es erstmals 1999 ein A-Frame Komplex mit einer verbrückenden Boryl-Einheit kristallographisch zu analysieren, allerdings konnte dieser nicht isoliert werden und bleibt bis heute der einzige Platin-A-Frame Komplex mit einer verbrückenden Boryl-Einheit.^[125] Die Synthese verbrückender Borylene mit A-Frame Struktur gelang erstmals *Dr. Nicole Arnold* in der Gruppe um *Braunschweig*.^[269] Durch Umsetzung von [Pt₂(μ -dppm)₃] mit Aryl(dihalogen)boranen konnten Einkristalle erhalten werden, die eine doppelte oxidative Addition zu A-Frame Borylenen bestätigen, allerdings konnten diese nicht isoliert werden. *Braunschweig* gelang ebenfalls die Darstellung eines dinuklearen Eisen-Komplexes mit einer GaCl₂-Einheit als verbrückende Einheit, allerdings liegen die Eisenzentren in einer oktaedrischen Koordinationssphäre vor, wodurch keine klassische A-Frame Struktur ausgebildet wird.^[270]

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, A-Frame Borylen-Platin Komplexe darzustellen, wobei die Synthesestrategie von *Dr. Nicole Arnold*^[269] via doppelter oxidativer Addition verfolgt wurde. Hierbei wurde der niedervalente Platin-Komplex variiert, um möglicherweise stabilere, isolierbare verbrückenden Borylen-Platin-Komplexe zu erhalten. Des Weiteren wurde versucht, diese Synthesestrategie auf die höheren Homologen der Gruppe 13 zu übertragen.

7.1 Darstellung mehrkerniger, niedervalenter Platin-Komplexe.

Im Folgenden wurde zunächst nach einem alternativen Syntheseweg für den zweikernige Komplex $[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-dmpm})_3]^{[271-272]}$ (**105**) gesucht, welcher in der Literatur als instabil und nicht isolierbar beschrieben wird.

Die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ mit 1.75 Äquivalenten dmpm in Benzol bei Raumtemperatur führt zur vorwiegenden Bildung eines breiten Singulettts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta(^{31}\text{P}) = 8.7$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 4325$ Hz) ppm, welches mit Hilfe der Literatur **105** zugeordnet werden konnte (Schema 46).^[271-272]



Schema 46 Darstellung von **105**–**107** durch Umsetzung von $\text{Pt}(\text{nbe})_3$ mit 1.75 Äquivalenten dmpm und selektive Synthese von **106** und **107** durch Variation der Reaktionsäquivalente.

Zusätzlich werden weitere Signalsätze für zwei Nebenprodukte bei $\delta(^{31}\text{P}) = -13.4$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3350$ Hz + Spektrum höherer Ordnung), -13.6 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3345$ Hz + Spektrum höherer Ordnung) ppm (**106**) sowie bei $\delta(^{31}\text{P}) = -20$ (br s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4510$ Hz), -54 (br s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3890$ Hz) und -61 (br s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3210$ Hz) ppm (**107**) detektiert. Nach Aufarbeitung kann **105** als roter Feststoff in moderaten Ausbeuten (48 %) isoliert und dadurch erstmals vollständig charakterisiert werden. Anders als in der Literatur^[271-272] beschrieben, ist die Verbindung in Lösung sowie als Feststoff stabil und kann über mehrere Wochen als Feststoff gelagert werden.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse von **105** erhalten werden. Die Festkörperstruktur bestätigt die Konstitution eines zweikernigen Platin-Komplexes mit drei verbrückenden Chelat-Liganden und weist keine signifikanten Unterschiede zur Festkörperstruktur von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm}_3)]^{[273]}$ auf (Abbildung 42). Die Platinzentren sind jeweils trigonal-planar koordiniert (P1-Pt1-P2 $120.18(7)^\circ$, P1-Pt1-P3 $121.72(7)^\circ$, P2-Pt1-P3 $118.08(7)^\circ$) und der Pt \cdots Pt-Abstand beträgt $3.0545(15) \text{ \AA}$, wodurch eine direkte Pt \cdots Pt-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann (Summe der Kovalenzradien 2.58 \AA).

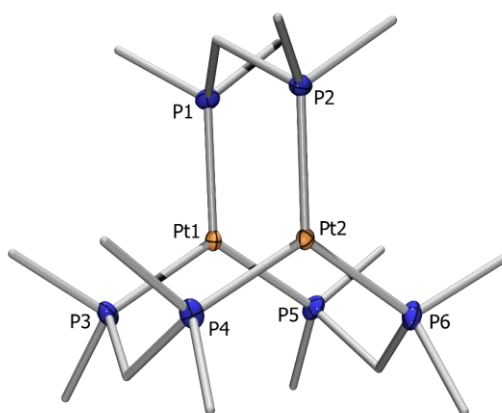


Abbildung 42 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **105**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel: Pt1-P1 $2.2455(19)$, Pt1-P2 $2.247(2)$, Pt1-P3 $2.2513(19)$, Pt1 \cdots Pt2 $3.0545(15)$; P1-Pt1-P2 $120.18(7)$, P1-Pt1-P3 $121.72(7)$, P2-Pt1-P3 $118.08(7)$.

Um aufzuklären welche Nebenprodukte sich bei der Reaktion gebildet haben, wurde $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ jeweils mit einem Äquivalent und zwei Äquivalenten dmpm in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 46). Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent des Liganden wird nach Aufarbeitung ein Produkt isoliert, welches im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signalsätze für Norbornen-Liganden und dmpm -Liganden zeigt. Die beobachteten zwei Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta(^{31}\text{P}) = -13.4$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3350 \text{ Hz} + \text{Spektrum höherer Ordnung}$), -13.6 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3345 \text{ Hz} + \text{Spektrum höherer Ordnung}$) ppm) von **106** können durch mögliche *syn*- und *anti*-Isomere erklärt werden. Durch VT-NMR-spektroskopische Studien ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $+70 \text{ }^\circ\text{C}$ in d_8 -Toluol) konnte allerdings keine Veränderung des NMR-Signals beobachtet werden, wodurch eine Fluktuation der Norbornen-Liganden in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden kann. Es werden jeweils Platinsatelitten sowie ein Spektrum höherer Ordnung detektiert,

welches ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie im verwandten Komplex $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm}_3)]^{[274]}$ zeigt. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten auf die Verbindung $[\{(\text{nbePt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2\}]$ hin, deren Struktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 43) bestätigt werden konnte.

Die Festkörperstruktur von **106** zeigt zwei jeweils trigonal-planare Platin-Zentren, die jeweils von zwei Phosphoratomen und einem nbe-Liganden koordiniert sind. Die nbe Liganden weisen in Festkörperstruktur eine *anti*-Anordnung auf, welche vermutlich die zwei Signalsätze im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bedingt. Die Pt–P-Bindungslängen in **106** (Pt–P1 2.2666(7) Å, Pt1–P1' 2.2683(12) Å) weisen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu **105** (Pt–P 2.247(2)–2.2513(19) Å), oder den Pt–P-Bindungslängen am trigonal-planar koordinierten Platinatom in **107** auf.

Wird $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ hingegen mit zwei Äquivalenten dmpm umgesetzt, wurde nach Aufarbeitung eine Verbindung isoliert (Ausbeute: 32 %), die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei verbreiterte Signalsätze zeigt ($\delta(^{31}\text{P}) = -20$ (br s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4510$ Hz), -54 (br s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3890$ Hz) und -61 (br s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3210$ Hz) ppm). Dies deutet auf drei nicht äquivalente Phosphorkerne hin, die jeweils an ein Platinzentrum gebunden sind. Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Signalsätze für die CH_2 -Protonen ($\delta(^1\text{H}) = 2.62$ (br s, 12H), 2.09 (br s, 2 H) ppm) der Methylenbrücken, sowie für die Methylgruppen ($\delta(^1\text{H}) = 1.70$ (br t, $^2J_{\text{Pt-H}} = 26$ Hz, 72 H), 1.48 (br s, 12 H) ppm) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten auf eine mehrkernige Platinstruktur hin, welche sechs dmpm-Liganden mit ähnlicher chemischer Umgebung und einen weiteren, verbrückenden dmpm-Liganden beinhaltet.

Die Struktur von $[\{\text{Pt}_2(\mu_2\text{-dmpm})_3\}_2(\mu_2\text{-dmpm})]$ (**107**) konnte im Festkörper mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden und stimmt mit den NMR-spektroskopischen Daten überein. Durch die drei chemisch nicht äquivalenten Phosphoratome (Abbildung 43 unten: A, B, C) können die beobachteten Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erklärt werden. Der vierkernige Platin-Komplex weist an zwei Platinatomen eine verzerrte trigonal-planare Geometrie auf, während die verbleibenden Platinzentren tetraedrisch koordiniert sind. Die Platin-Phosphor-Bindungslängen am trigonal-planar koordinierten Platinatom (Pt1–P_A 2.2309(12)–2.2412(12) Å) sind kürzer als am tetraedrisch koordinierten Platinzentrum (Pt1–P_B 2.2890(12)–2.3015(11) Å, Pt2–P_C 2.3036(12) Å), was mit den unterschiedlichen Kopplungskonstanten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum übereinstimmt.

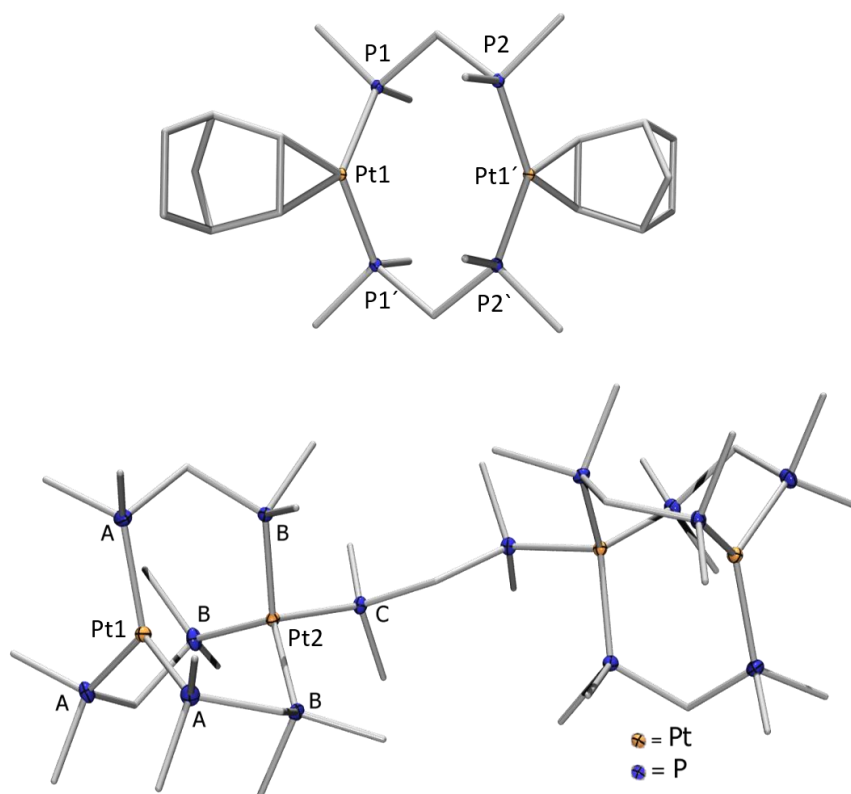
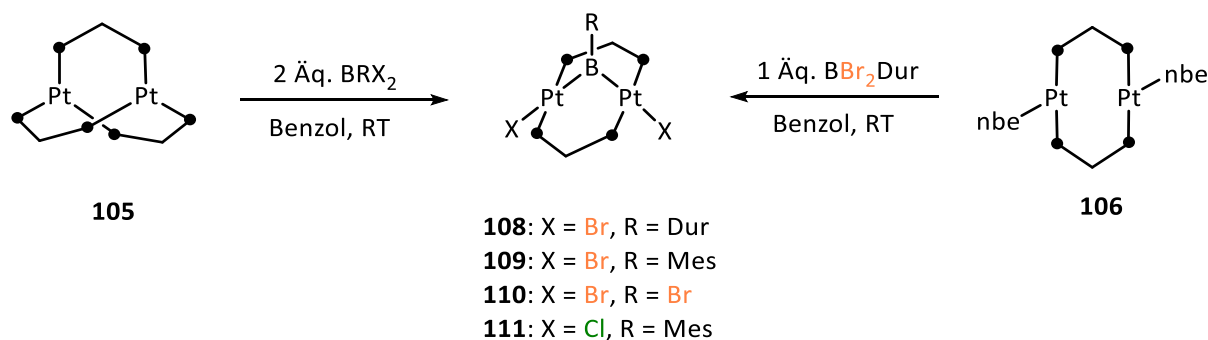


Abbildung 43 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **106** (oben) und **107** (unten). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit $\acute{}$ gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel: **106**: Pt1–C_{nbe} 2.121(3)–2.122(3), Pt–P1 2.2666(7), 1.463(4), Pt1–P1 $\acute{}$ 2.2683(12); P1–Pt1–P1 $\acute{}$ 107.91(3); **107**: Pt1–P_A 2.2309(12)–2.2412(12), Pt1–P_B 2.2890(12)–2.3015(11), Pt2–P_C 2.3036(12), Pt1 \cdots Pt2 3.2148(3); P_A–Pt1–P_A 118.22(5)–119.12(4).

7.2 Darstellung verbrückender A-Frame Borylene

Um A-Frame Borylen-Komplexe darzustellen, wurde **105** mit jeweils zwei Äquivalenten Boran (BBr_3 , BBr_2Dur , BBr_2Mes , BCl_2Mes) (Schema 47) bzw. Diboran(4) $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2]$ (Schema 48) bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt.



Schema 47 Darstellung von **108–111**.

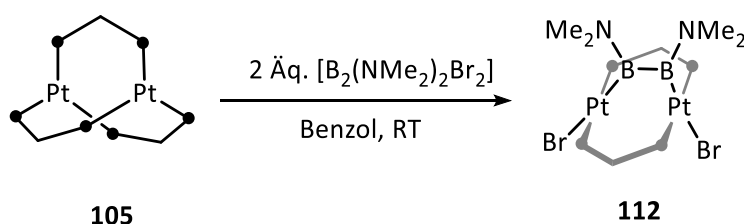
Die Umsetzungen resultieren jeweils unter Bildung eines Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(^{31}\text{P}) = -11.3$ bis -14.9 ppm mit einer $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstanten von 3230 bis 3465 Hz (Tabelle 5). Die Signale der Umsetzungen zeigen jeweils ein komplexes Aufspaltungsmuster eines Spinsystems höherer Ordnung, das keinen signifikanten Unterschied zu verwandten A-Frame Komplexen aufweist.^[263, 266, 275-277] Zusätzlich wird jeweils ein Quartett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert ($^1J_{\text{P-B}} = \text{ca. } 150$ Hz), das Phosphan-Boran-Addukten zugeordnet werden konnte und somit die erfolgreiche Darstellung eines A-Frame Borylen-Komplexes unter Abspaltung eines dmpm-Liganden indirekt bestätigt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird jeweils ein Signal im Bereich von $\delta(^{11}\text{B}) = 84\text{--}99$ ppm beobachtet, welches im typischen Bereich für Übergangsmetall-Borylen-Komplexe liegt.^[93, 142]

Tabelle 5 NMR Resonanzen und Kopplungskonstanten der unterschiedlichen Borylen-Platin-Komplexe **108–112**, sowie Pt–B-Bindungslängen der Komplexe **108** und **109**.

Verbindung	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$ (Multiplizität)	$^1J_{\text{P}-\text{IP}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{B}}^{\text{a}}$	Pt–B ^c
108	–14.5 (s)	3465	99	2.020(4)–2.030(4),
109	–14.9 (s)	3445	98	2.018(4)–2.023(4)
110	–11.3 (s)	3230	84	n.v.
111	–12.4 (s)	3489	99	n.v.
112	–14 (br. s)	3442	97	n.v.

a = δ in ppm; b = Kopplungskonstante in Hz; c = Bindungslänge in Å, n.v. = kristallographische Analyse nicht vorhanden.

Für die Umsetzung des niedervalenten Platin-Komplexes **105** mit $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2]$ wird hingegen kein Spinsystem höherer Ordnung, sondern ein sehr breites Singulett detektiert. Aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung der Resonanzen sowie $^1J_{\text{Pt}-\text{P}}$ -Kopplungskonstante, kann allerdings von einer A-Frame Struktur mit einer verbrückenden Diboran-Einheit ausgegangen werden.


Schema 48 Darstellung von **112**.

Aufgrund ähnlicher Löslichkeit der gebildeten Verbindungen, bereitete die Abtrennung der Phosphan-Boran-Addukte Probleme. Auch durch mehrmalige Umkristallisation konnten diese nicht vollständig abgetrennt werden, wodurch die Isolierung der A-Frame Borylene **108–112** auf diesem Syntheseweg nicht gelang.

Die bereits durch NMR-spektroskopische Untersuchungen angedeutete Struktur, konnte für **108** und **109** mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 44). Die Festkörperstrukturen zeigen jeweils verbrückende Borylen-Platin-Komplexe mit A-Frame Struktur, wobei die Platinzentren annähernd quadratisch-planar koordiniert sind (**108**: B1–Pt1–Br1 $174.79(11)^\circ$, P1–Pt1–P2 $174.54(3)^\circ$; **109**: B1–Pt1–Br1 $173.67(12)^\circ$, P1–Pt1–P2

173.75(4)°). Die Platin-Bor-Bindungsängen (**108**: Pt–B1 2.020(4)–2.030(4) Å; **109**: Pt–B1 2.018(4)–2.023(4) Å) liegen im typischen Bereich für verbrückende Borylene.^[93, 142]

Um das Problem bei der Aufarbeitung und Isolierung zu umgehen, wurde exemplarisch Duryldibromboran mit dem niedervalentem Platin-Komplex $[\{(nbe)Pt\}_2(\mu_2-dmpm)_2]$ (**106**) umgesetzt, wodurch **108** in einer Ausbeute von 69 % isoliert werden konnte (Abbildung 44). Aus zeitlichen Gründen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die verbleibenden, verbrückenden Borylen-Komplexe nicht mehr auf diesem Weg dargestellt werden.

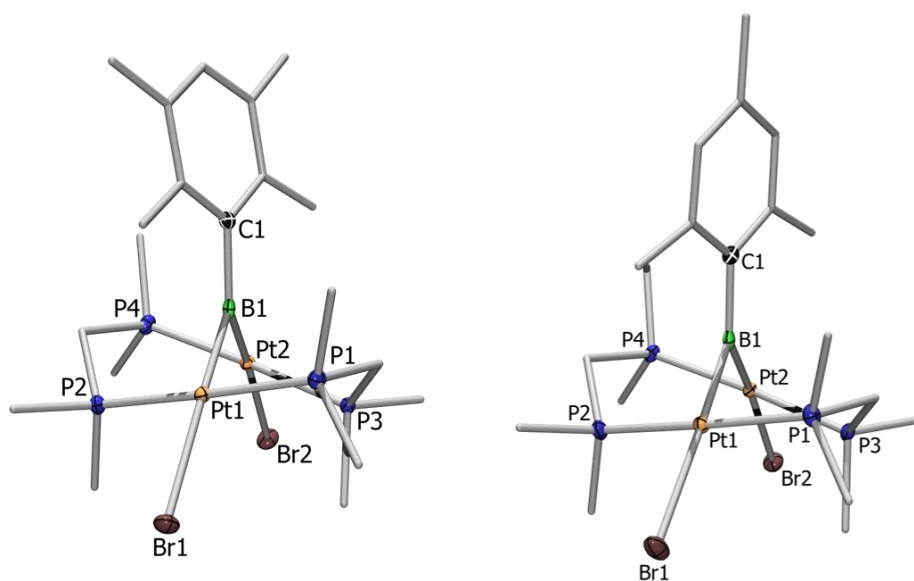
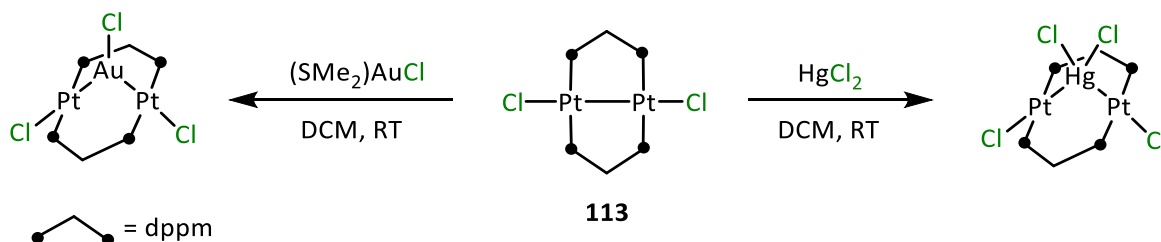


Abbildung 44 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **108** (links) **109** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **108**: Pt–B1 2.020(4)–2.030(4), Pt1–P2 2.2726(10), Pt1–P1 2.3020(10), Pt1–Br1 2.6282(6), Pt2–Br2 2.6431(9); Pt1–B1–Pt 39.16(11), B1–Pt1–Br1 174.79(11), P1–Pt1–P2 174.54(3); **109**: Pt–B1 2.018(4)–2.023(4), Pt1–P2 2.3000(11), Pt1–P1 2.2670(11), Pt1–Br1 2.6369(11), Pt2–Br2 2.6442(8); Pt1–B1–Pt 38.98(12), B1–Pt1–Br1 173.67(12), P1–Pt1–P2 173.75(4).

7.3 Darstellung verbrückender A-Frame Diyl-Komplexe der höheren Homologen Al, Ga und In

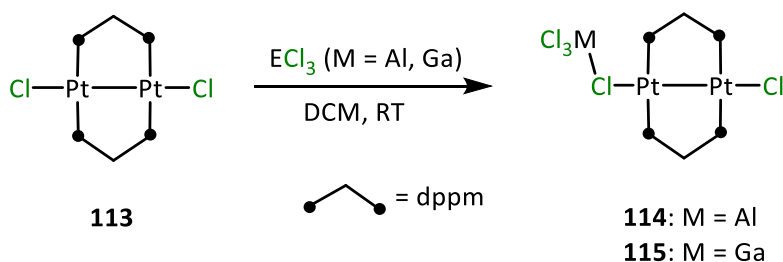
Um weiterhin zu überprüfen, ob die zuvor beschriebene Syntheseroute zu A-Frame Borylenen auf andere Gruppe 13 Elementhalogenide übertragen werden kann, wurde der niedervalente Platin-Komplex **105** mit EX_3 ($EX_3 = AlCl_3, AlBr_3, GaCl_3, InCl_3$), $HgCl_2$ und $[(Me_2S)AuCl]$ umgesetzt. Hierbei wurde das Lösungsmittel sowie die Reaktionstemperatur variiert, jedoch konnte bei Raumtemperatur in allen Fällen keine Reaktion beobachtet werden und bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Zersetzung beobachtet.

Sharp konnte bereits 1986 zeigen, dass sich der Komplex $[(PtCl)_2(\mu\text{-dppm}_2)]$ (**113**) zur Synthese von A-Frame Komplexen, durch Umsetzung mit der Lewis-Säure $HgCl_2$, eignet.^[262] Dies konnte von *Puddephatt* auf die Synthese des Gold-verbrückenden A-Frame Komplexes $[(PtCl)_2(\mu\text{-dppm}_2)(\mu\text{-AuCl})]$ übertragen werden.^[263] Hierbei inseriert jeweils die verwendete Lewis-Säure formal in die Pt–Pt-Bindung der Verbindung **113** (Schema 49).



Schema 49 Literaturbekannte Darstellung von A-Frame Komplexes ausgehend von $[(PtCl)_2(\mu\text{-dppm}_2)]$ (**113**).^[262-263]

Um zu überprüfen, ob diese Synthesestrategie auf Gruppe 13 Elementhalogenide übertragen werden kann, wurde **113** mit 0.9 Äquivalenten $AlCl_3$ und $GaCl_3$ in DCM bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 50). Die Umsetzung resultiert jeweils in der vorwiegenden Bildung einer Verbindung mit zwei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen bei $\delta(^{31}\text{P}) = 14.8$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3028$ Hz), -3.5 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2748$ Hz) ppm (**114**) bzw. $\delta(^{31}\text{P}) = 16.4$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3024$ Hz), -2.0 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2776$ Hz) ppm (**115**), die auf eine asymmetrische Verbindung hindeuten. Das Ausbleiben eines Spektrums höherer Ordnung und die signifikanten Unterschiede der $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstanten im Vergleich zu den A-Frame Borylenen aus Kapitel II, 7.2 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3230\text{--}3465$ Hz) oder $[(PtCl)_2(\mu\text{-dppm}_2)(\mu\text{-HgCl}_2)]$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2295$ Hz)^[262], deutet ebenfalls nicht auf die Entstehung einer Verbindung mit A-Frame Struktur hin.



Schema 50 Darstellung von **114** und **115**.

Die Struktur der gebildeten Verbindungen konnte im Fall von **115** mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Festkörperstruktur zeigt, dass es nicht zur Insertion des Gruppe 13 Elements in die Pt–Pt-Bindung kommt, sondern dass die Lewis-Säure an ein Chloratom des Platin-Komplexes bindet. Die Platinzentren sind jeweils quadratisch-planar koordiniert und die Platin-Platin-Bindungslänge ändert sich durch die Reaktion nicht signifikant (**115**: 2.6129(11) Å; **113**: Pt–Pt 2.651(1) Å).

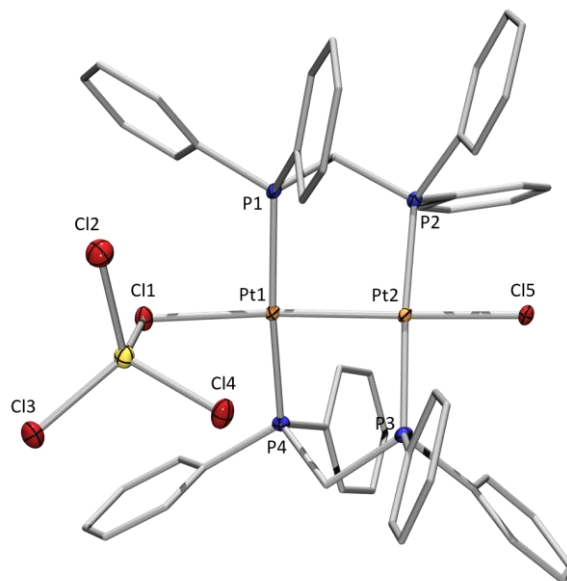


Abbildung 45 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **115**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–P1 2.2637(14), Pt1–P4 2.2723(15), Pt1–Pt2 2.6129(11), Pt1–Cl1 2.5388(12), Pt2–Cl5 2.3756(13); P2–Pt1–P1-166.41(4), Cl1–Pt1–Pt2 166.96(2).

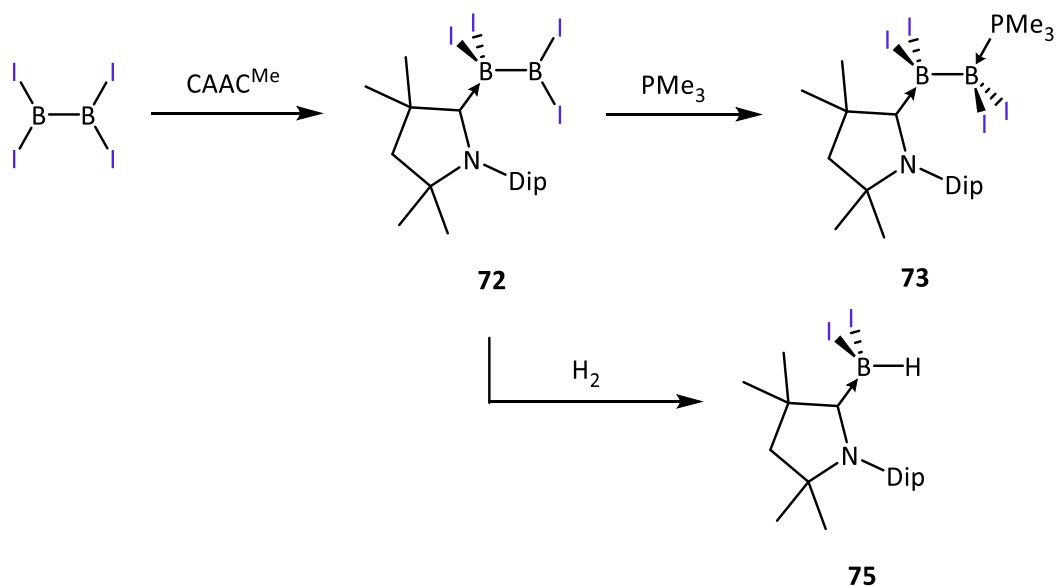
III ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es möglich, vielfältige Reaktionen der Gruppe 13 Elementhalogenide gegenüber metallischen und nicht-metallischen Lewis-Basen zu untersuchen. So wurden die Eigenschaften und neuen synthetischen Möglichkeiten des schwersten Dibortetrahalogenides B_2I_4 aufgezeigt, wodurch erstmals der Zugang zu Phosphanstabilisierten Diioddiborenen gelang. Die Synthese und Charakterisierung zahlreicher neuartiger Bindungsmodi von Ditrieltetrahalogeniden und Indium(III)-halogeniden an Platin-Lewis-Basen stellt einen weiteren zentralen Teil der Arbeit dar. Des Weiteren wurde der Zugang zu A-Frame Borylen-Platin-Komplexen im Rahmen dieser Arbeit verbessert.

Zur Aufklärung der Struktur von B_2I_4 im Festkörper wurde der synthetische Zugang verbessert und die Verbindung mittels Röntgendiffraktometrie, ^{11}B -VACP/MAS-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Quantenmechanischen Rechnungen in Kooperation mit *Dr. Polina Lisinetskaya* und *Prof. Roland Mitric* belegen, zusammen mit den experimentellen Daten, dass B_2I_4 im Festkörper als Koordinationspolymer vorliegt und nicht wie bislang in der Fachliteratur vermutet in D_{2d} -Symmetrie.^[35, 167]

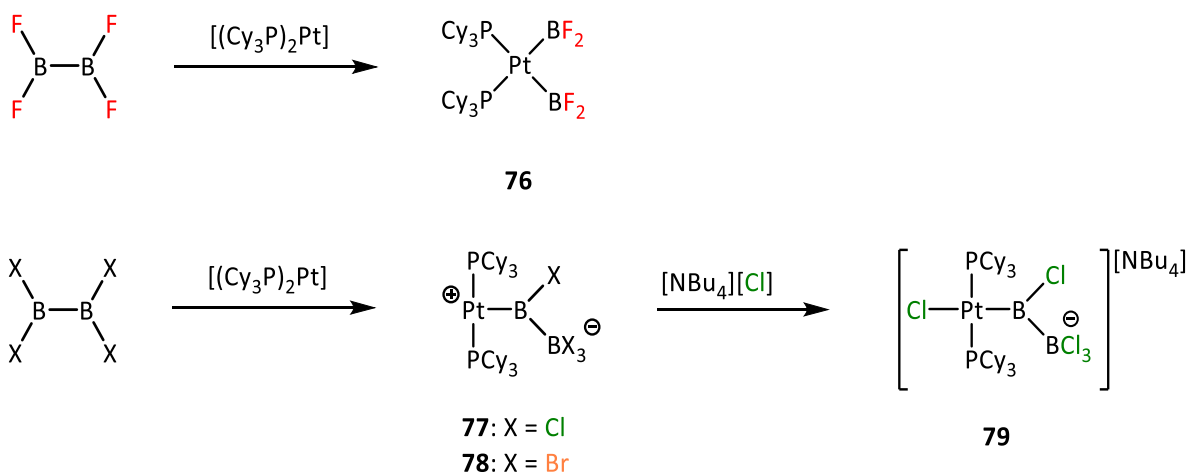
Die symmetrische Adduktbildung zwischen nicht-metallischen Lewis-Basen (Phosphanen, $CAAC^{Me}$, $tBuNC$ und SMe_2) und Dibortetrahalogeniden sowie das Reduktionsverhalten dieser Verbindungen, stellt den ersten größeren Teilbereich dieser Arbeit dar. Durch Reduktion der Phosphan-Addukte **61** und **62** konnten die neuartigen Phosphan-stabilisierte Dihalogendiborene **64** und **65** dargestellt und isoliert werden (Schema 51). Das Diboren **65** weist im Vergleich zu seinem bislang nicht isolierbaren, bromsubstituierten Verwandten **66**^[184-185] eine hohe thermische Stabilität auf, welche durch eine höhere Polarisierbarkeit des π -Systems über die X-B-B-X-Einheit erklärt werden konnte.

65 konnte in Reaktivitätsstudien mit I_2 unter formaler 1,2-Addition umgesetzt werden, wodurch das Dibortetraiodid-Addukt **62** dargestellt werden konnten. Bei der analogen Oxidation mit Br_2 wurde das Phosphan-stabilisierte Dibortetrabromid-Addukt $[B_2Br_4(PCy_3)_2]$ (**69**) isoliert, wobei es formal zu einer 1,2-Addition und einer Halogenaustauschreaktion kommt. Zudem gelang erstmals die Hydrierung eines Diborens mittels Diwasserstoff. Hierbei kommt es zur 1,2-Addition von H_2 an der B-B-Doppelbindung des Diborens **65**. Das 1,2-Additionsprodukt **67**



Schema 52 Darstellung und Reaktivität des $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ Diborans **72**.

Die Reaktivität von B_2X_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gegenüber der Platin-Lewis-Base $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ stellt einen weiteren Teilbereich dieser Arbeit dar. So konnte gezeigt werden, dass B_2F_4 bei der Umsetzung mit dem Pt^0 -Komplex unter oxidativer Addition der B–B-Bindung reagiert, während B_2Cl_4 und B_2Br_4 unter Ausbildung, der in Lösung instabilen, Borylborato-Komplexe **77** und **78** reagieren (Schema 53).

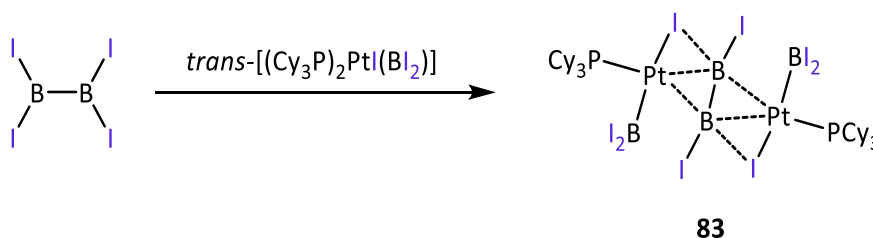


Schema 53 Reaktivität von B_2X_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) gegenüber dem niedervalenten Platin-Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ und Umsetzung von **77** mit $[\text{NBu}_4][\text{Cl}]$.

Der *trans*-Einfluss der Borylborat-Einheit wurde, nach Umsetzung von **77** mit $[\text{NBu}_4][\text{Cl}]$, anhand der Pt–Cl-Bindung *trans* zum Liganden bestimmt. Demnach hat der Borylborat-Ligand

einen der stärksten *trans*-Einflüsse, der bei Boryl-Liganden beobachtet werden konnte und ist einer der stärksten σ -Donor-Boryl-Liganden, die bislang synthetisiert wurden.

Bei der Umsetzung von B_2I_4 mit $[(Cy_3P)_2Pt]$ konnte beim Versuch ein Produkt aus der komplexen Reaktionsmischung zu isolieren, die Existenz von **83** nachgewiesen werden. Die rationale Synthese der interessanten Verbindung mit einer B_2I_4 -Einheit zwischen zwei $[(Cy_3P)Pt(BI_2)]$ -Fragmenten, gelang durch Umsetzung des literaturbekannten Boryl-Platin-Komplexes *trans*- $[(Cy_3P)_2PtI(BI_2)]$ mit B_2I_4 (Schema 54). In Kooperation mit *Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla* und *Dr. Eduard Matito* wurde die elektronische Struktur der Verbindung mittels quantenchemischen Rechnungen untersucht. Die Bindungssituation von **83** wird am besten durch zwei 3c-2e-Bindungen zwischen zwei Pt^{II} -Zentren und einer $[B_2I_4^{2-}]$ -Einheit beschrieben.

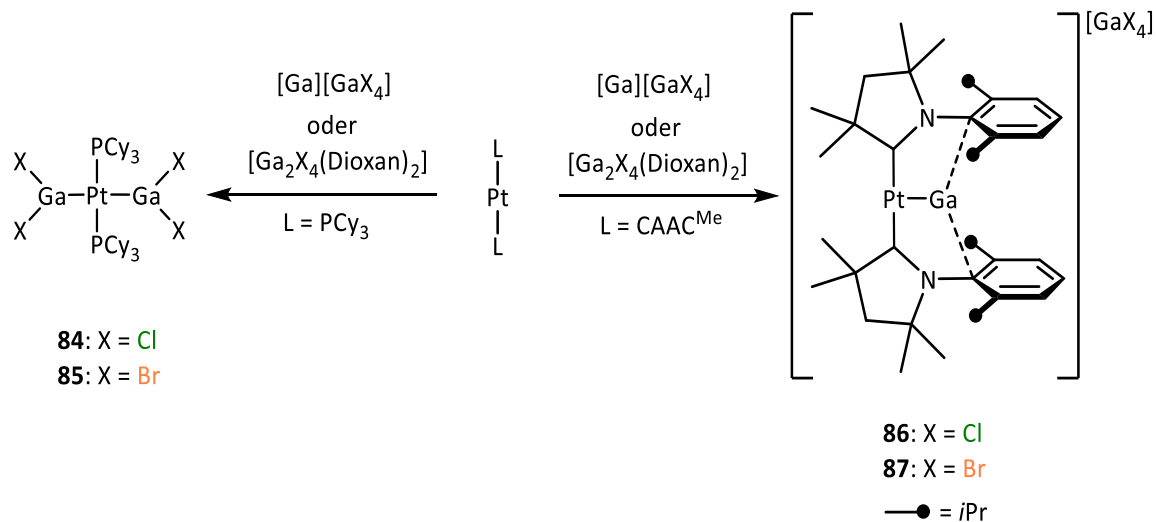


Schema 54 Darstellung von **83** durch Umsetzung von *trans*- $[(Cy_3P)_2PtI(BI_2)]$ mit B_2I_4 .

Um die Frage zu klären, welche Reaktivität die höheren Homologen der Gruppe 13 Elementhalogenide in der formalen Oxidationsstufe +2 gegenüber niedervalenten Platin-Komplexen zeigen, wurden das Verhalten der gemischt-valenten Salze $[M^I][M^{III}X_4]$ ($M = Ga, In; X = Cl, Br$) und der Lewis-Basen Addukte des Typs $[Ga_2X_4(LB)_2]$ ($X = Cl, Br; LB = 1,4$ -Dioxan) gegenüber Pt^0 -Komplexen untersucht.

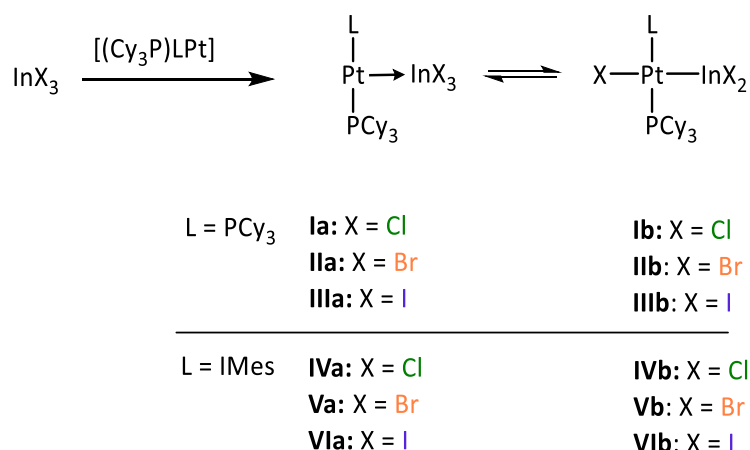
Bei der Umsetzung der Gallium-Verbindungen in der formalen Oxidationsstufe +2 mit den Platin-Komplexen des Typs $[L_2Pt]$ ($L = PCy_3, CAAC^{Me}$) konnten, in Abhängigkeit der Liganden am Platin-Zentrum, unterschiedliche Produkte isoliert werden. Im Falle von $[(Cy_3P)_2Pt]$ wurden die oxidativen Additionsprodukte **84** und **85** isoliert, während mit $[(CAAC^{Me})_2Pt]$ die Verbindungen **86** und **87**, mit einem Platin-gebundenen hypokoordinierten Galliumatom, isoliert wurden. Dabei konnten die Produkte jeweils unter Verwendung des gemischt-valenten Salzes oder der Dioxan-Addukte $[Ga_2X_4(Dioxan)_2]$ ($X = Cl, Br$) dargestellt werden (Schema 55). Analog zu diesen Reaktionen wurde $[In][InCl_4]$ und $[In_2Br_4(IMes)_2]$ mit niedervalenten Platin-Komplexen umgesetzt, wobei allerdings keine analogen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Die Reaktionen von $[In][InCl_4]$ oder

$[\text{In}_2\text{Br}_4(\text{IMes})_2]$ mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ resultiert in der Disproportionierung zu In^0 und InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und anschließender Reaktion des gebildeten Indium(III)-halogenides und der Platin-Lewis-Base.



Schema 55 Reaktivität niedervalenter Platin-Komplexe des Typs $[\text{L}_2\text{Pt}]$ ($\text{L} = \text{PCy}_3, \text{CAAC}^{\text{Me}}$) gegenüber $[\text{Ga}][\text{GaX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{Ga}_2\text{X}_4(\text{Dioxan})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

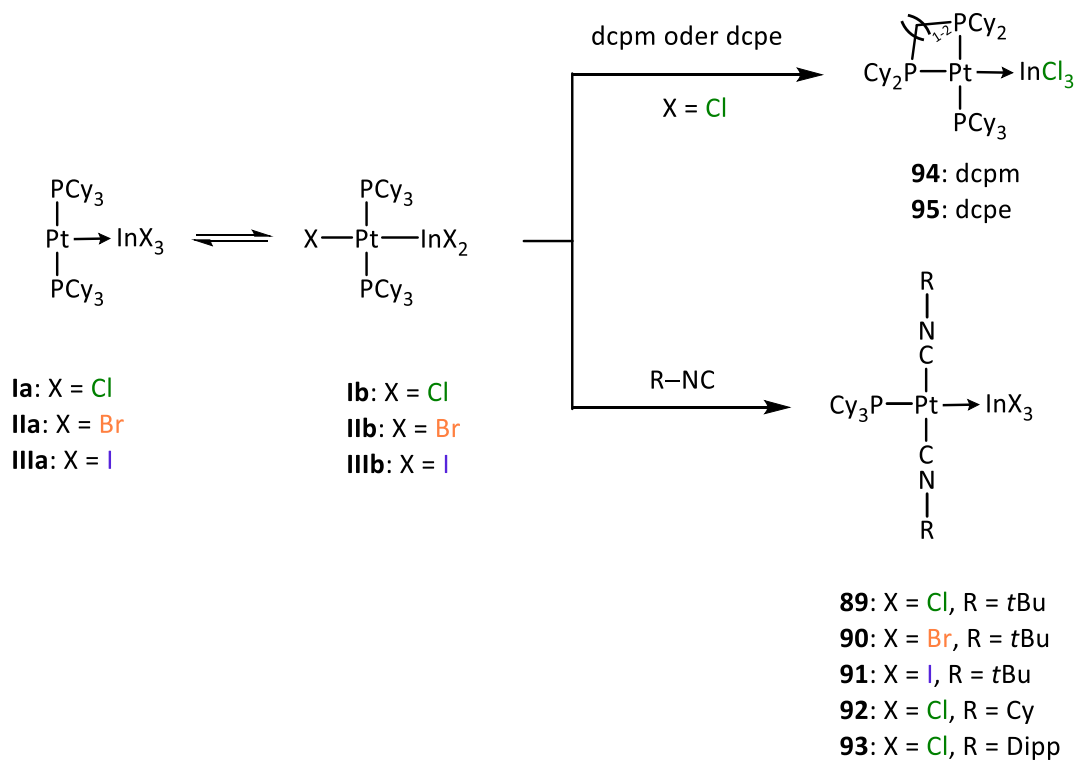
Die Umsetzungen von Indium(III)-halogeniden und Platin-Komplexen des Typs $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{L}\text{Pt}]$ ($\text{L} = \text{Cy}_3\text{P}, \text{IMes}$), welche in der Ausbildung von Gleichgewichten zwischen MOLPs und *trans*-Halo(indyl)-Komplexen resultieren, stellt einen weiteren Teilbereich dieser Arbeit dar (Schema 56).



Schema 56 Darstellung der Lösungsmittel abhängigen Gleichgewichten **I–VI** zwischen MOLPs (Isomer **a**) und oxidativen Additionsprodukten (Isomer **b**) durch Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{LPt}]$ (L = Cy_3P , IMes) mit InX_3 (X = Cl, Br, I).

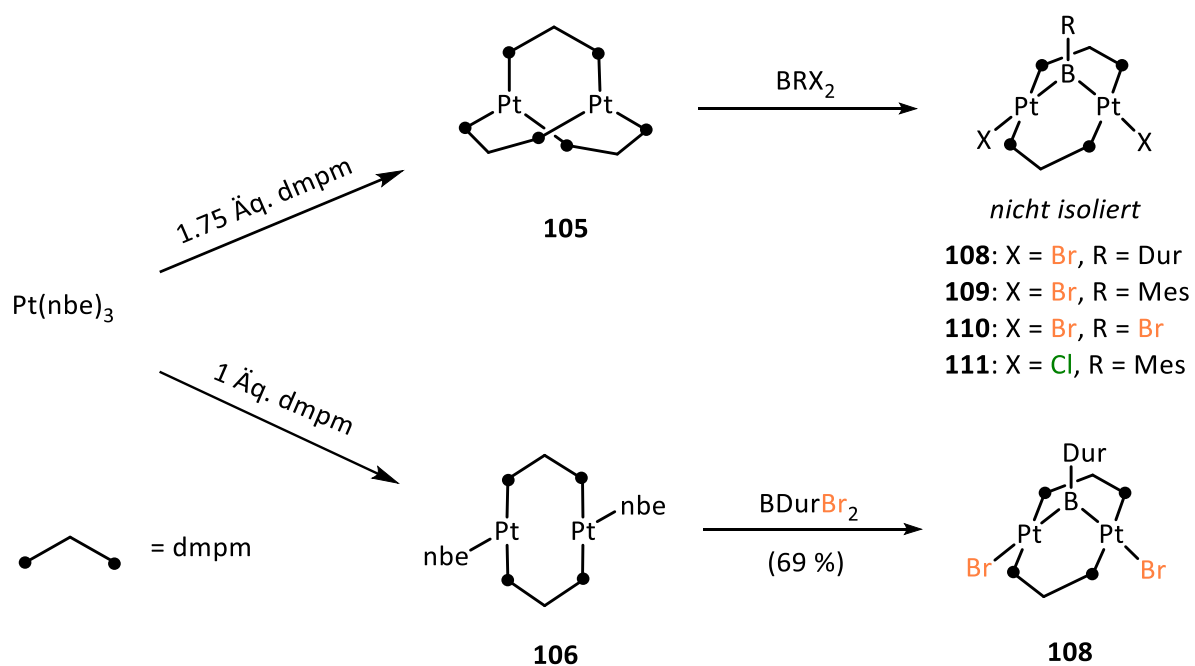
Hierbei wurde das vom Lösungsmittel und Halogen abhängige Gleichgewicht zwischen MOLPs (Isomer **a**) und den entsprechenden oxidativen Additionsprodukten (Isomer **b**) untersucht. Experimentell sowie mittels quantenchemischen Rechnungen, die in Kooperation mit *Leanne Pentecost* und *Dr. Alfredo Vargas* angefertigt wurden, konnte gezeigt werden, dass die *trans*-Halo(indyl)-Komplexe in dem koordinierenden Lösungsmittel THF und mit zunehmender Größe und abnehmender Elektronegativität des Halogens favorisiert sind. In Dichlormethan und mit abnehmender Größe und zunehmender Elektronegativität des Halogens wird das Gleichgewicht zur Seite der MOLPs verschoben.

Durch Umsetzung der Gleichgewichtsmischungen **I–III** mit Isonitrilen, wurde das Gleichgewicht zwischen den Isomeren **a** und **b** beeinflusst und die MOLPs **89–93** isoliert (Schema 57). Hierbei kommt es jeweils, unter Abspaltung eines PCy_3 -Liganden, zur Koordination von jeweils zwei Äquivalenten Isonitril und zur Ausbildung der quadratisch-planaren Platin-Komplexe **89–93**. Die freie Koordinationsstelle, *trans* zur Lewis-Säure, in den Isomeren **a** wird jeweils durch einen Donor-Liganden besetzt und eine Reaktion zu dem entsprechenden *trans*-Halo(indyl)-Komplex unterbunden.



Schema 57 Reaktivität der Lösungsmittel abhängigen Gleichgewichten **I–III** gegenüber Isonitrilen sowie Reaktivität des Gleichgewichtes **I** gegenüber dcpm und dcpe.

Eine vergleichbare Verschiebung des Gleichgewichtes **I** gelang durch den Einsatz von dcpm und dcpe. Hierbei wurden die Metall-zentrierten Lewis-Paare **94** und **95** isoliert (Schema 57). Das abschließende Thema dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger, dinuklearer Platin-Komplexe sowie Platin-A-Frame Borylenen. Durch Reaktion von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ mit 1.75 bzw. einem Äquivalent dmpm konnten die Platin-Komplexe **105** und **106** dargestellt werden (Schema 58). Diese eignen sich für die Synthese von A-Frame Borylenen *via* doppelter oxidativer Addition mit Halogenboranen. Bei der Reaktion von **105** mit unterschiedlichen Boranen (BBr_3 , BBr_2Dur , BBr_2Mes , BCl_2Mes , $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2]$) wurden jeweils die verbrückenden Borylene mit A-Frame Struktur **108–112** nachgewiesen, jedoch konnten diese nicht von den bei der Reaktion gebildeten Phosphan-Boran-Addukten abgetrennt werden. Am Beispiel der Reaktion des Platin-Komplexes **106** mit BBr_2Dur wurde exemplarisch gezeigt, dass die Entstehung des Phosphan-Boran-Adduktes vermieden und der verbrückende Borylen-Komplex **108** isoliert werden konnte (Schema 58). Aus zeitlichen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit diese Synthesestrategie nicht mehr auf die verbleibenden A-Frame-Komplexe übertragen. Die Übertragung dieser Synthesestrategie auf verbrückenden A-Frame Diyl-Komplexen mit Lewis-Säuren der höheren Homologen der Gruppe 13 bleibt weiterhin eine Herausforderung.



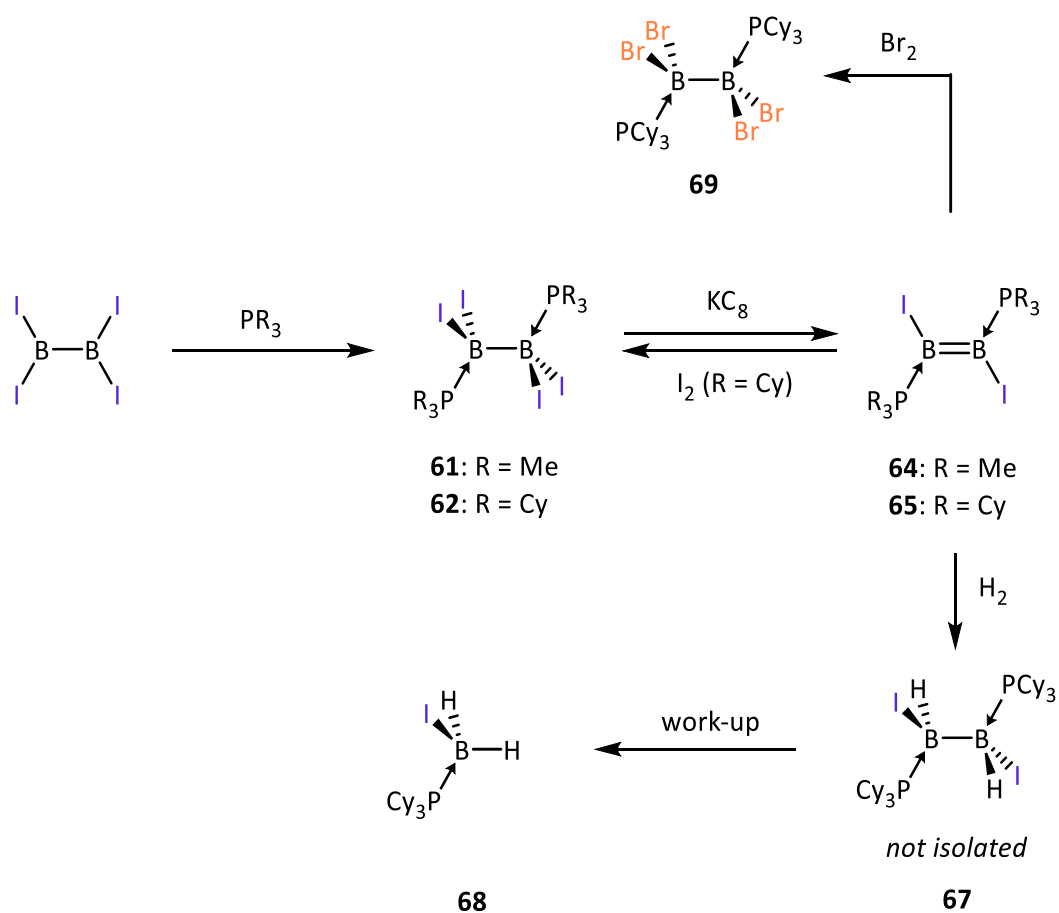
Schema 58 Darstellung von **108–111** durch Reaktion von Boranen mit **105** und **106**.

IV SUMMARY

Within the scope of this work, various reactions of Group 13 halides were performed with metal and non-metal Lewis bases. Properties, characteristics and a new synthesis of the heaviest tetrahalodiborane(4), B_2I_4 , have been demonstrated, as well as the synthesis of novel phosphine-stabilized diiododiborenes. Another part of this work addresses the novel and diverse bonding modes of Group 13 halides in the formal oxidation state +2, and of indium(III) halides at platinum Lewis bases. Furthermore, the access to A-frame borylene platinum complexes has been improved in the present work.

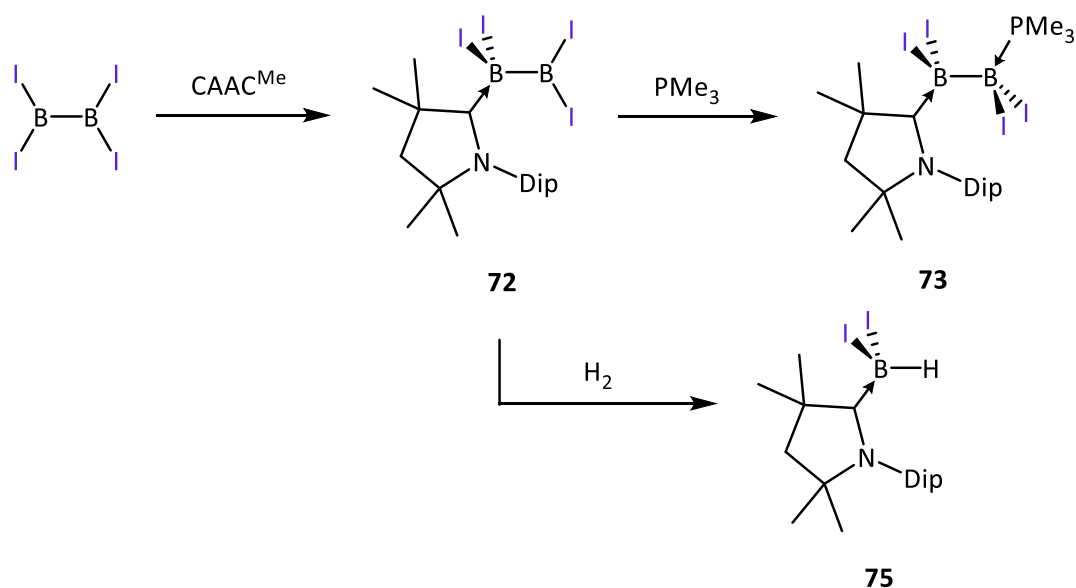
Firstly, the synthetic access to B_2I_4 has been improved and the structure of the sensitive compound in the solid state was investigated by X-ray diffraction, ^{11}B -VACP/MAS NMR and IR spectroscopy. Computational studies, which were performed in cooperation with *Dr. Polina Lisinetskaya* und *Prof. Roland Mitric*, together with the experimental data, showed B_2I_4 to be a coordination polymer in solid state. This is in contrast to literature reports, where B_2I_4 is claimed to be a monomer with D_{2d} symmetry in the solid state.^[35, 167]

Research on symmetrical, double non-metal Lewis base adducts of tetrahalodiboranes(4), and their reduction, represents the first major section of this work. The unprecedented phosphine-stabilized diiododiborenes **64** and **65** were synthesized by reduction of the corresponding phosphine-stabilized tetraiododiboranes **61** and **62** (Scheme 1). Computational comparison of **65** and its non-existent, related bromo derivative **66**^[184-185] showed higher polarization of the π -system over the X-B-B-X unit in the diiododiborene **65**, which was deduced to explain the higher thermal stability of the latter. Reacting **65** with I_2 resulted in formal 1,2-addition across the B-B bond and isolation of the tetraiododiborane(4) adduct **62**, whereas the analogue reaction with Br_2 resulted in a formal 1,2-addition and a halide exchange reaction, to yield $[B_2Br_4(PCy_3)_2]$ (**69**). Additionally, the first hydrogenation of a diborene with H_2 was performed by reacting **65** with dihydrogen. The product of a formal 1,2-addition of H_2 , **67**, was identified as an intermediate, which reacts further upon work-up to yield the monoborane **68** (Scheme 1).



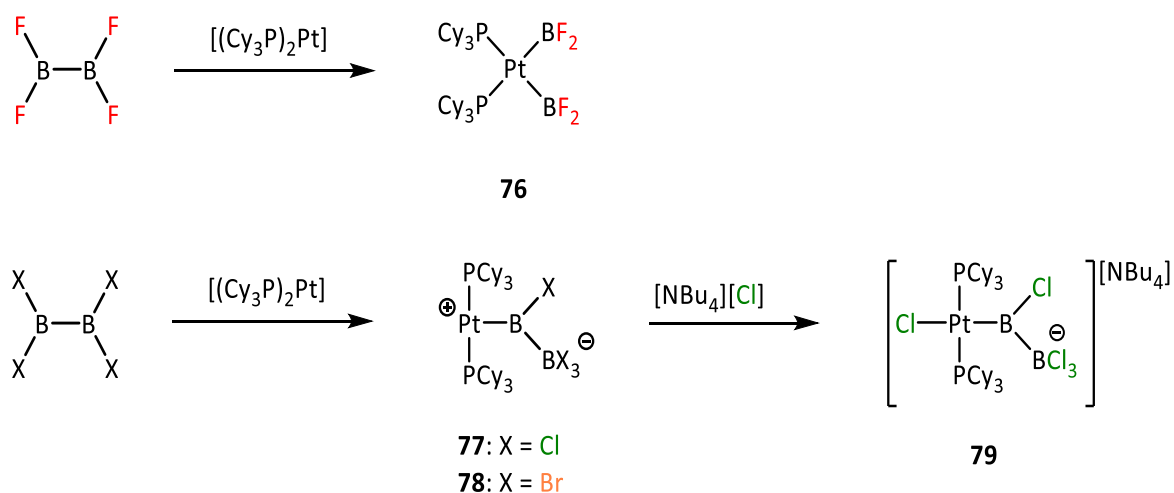
Scheme 1 Syntheses of the phosphine-diborane adducts **61** and **62**, the phosphine-stabilized diborenes **64** and **65** and the reactivity of **65** towards I_2 , Br_2 and H_2 .

Furthermore, the selective coordination of one CAAC^{Me} ligand to B_2I_4 was achieved. The resulting sp^2 - sp^3 diborane **72** was used to synthesize the asymmetrical adduct **73** and to activate H_2 under B–B bond cleavage (Scheme 2).



Scheme 2 Synthesis and reactivity of the $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ diborane **72**

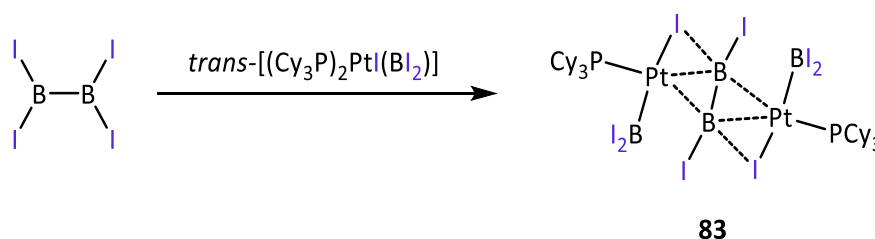
The reactivity of B_2X_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) towards the Lewis basic platinum complex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ represents another section of this work. B_2F_4 reacts with the Pt^0 complex under oxidative addition of the B–B bond, while B_2Cl_4 and B_2Br_4 react under formation of the borylborato complexes **77** and **78**, which are unstable in solution (Scheme 3).



Scheme 3 Reactivity of B_2X_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) towards the low-valent platinum complex and reaction of **77** with $[\text{NBu}_4][\text{Cl}]$.

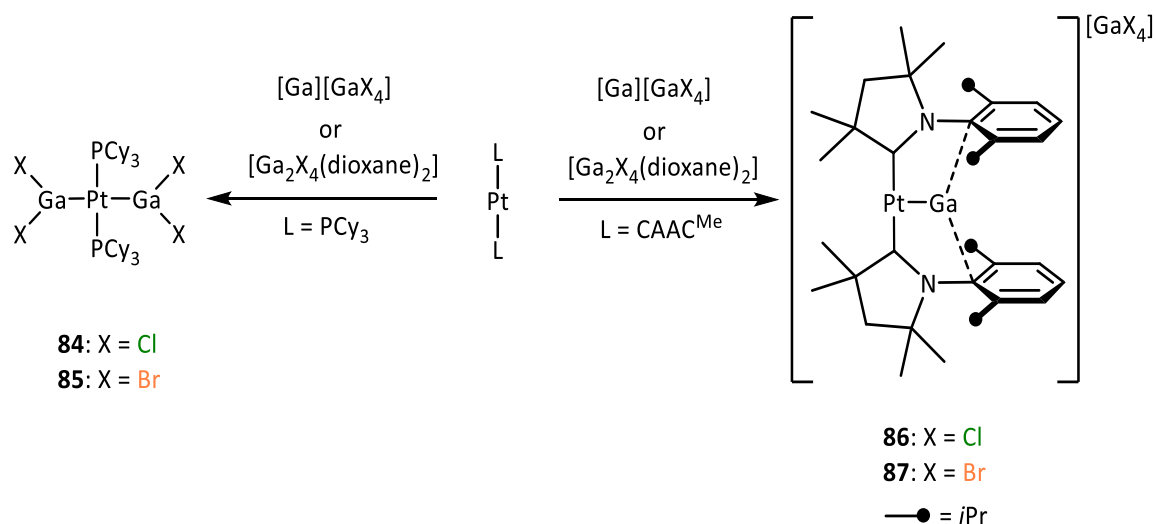
The *trans* influence of the borylborato ligand was judged from the Pt–Cl bond distance after treatment of **77** with the halide transfer reagent $[\text{NBu}_4][\text{Cl}]$ (Scheme 3). Compared to related boryl complexes, the $-\text{B}(\text{X})\text{BX}_3$ unit has one of the strongest *trans* influences and therefore is one of the strongest σ -donor boryl ligands observed so far.

During attempts to isolate a product from the reaction of B_2I_4 and $[(Cy_3P)_2Pt]$, the solid-state structure of **83** was found. The rational synthesis of this interesting and highly unusual structure with two $[(Cy_3P)Pt(BI_2)]$ fragments and one B_2I_4 unit was achieved by reacting equimolar amounts of *trans*- $[(Cy_3P)_2PtI(BI_2)]^{[214]}$ with B_2I_4 . Quantum chemical calculations of the electronic structure of **83** were performed in cooperation with *Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla* and *Dr. Eduard Matito*. These concluded that a bonding situation with two 3c-2e bonds between the two Pt^{II} centers and the $[B_2I_4]^{2-}$ unit represents the best description.



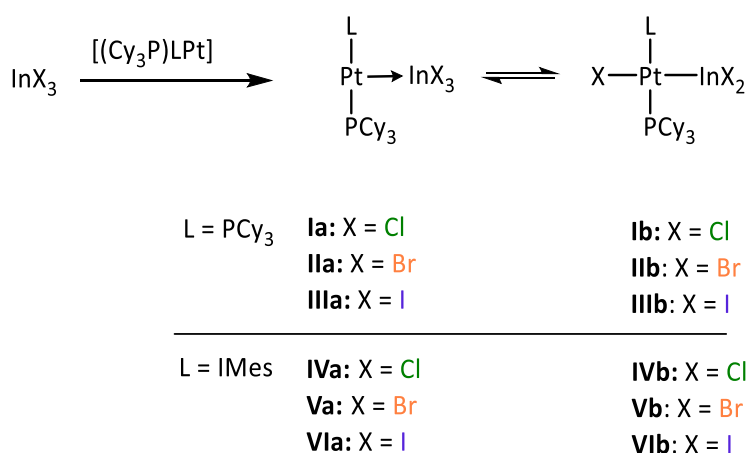
Scheme 4 Synthesis of **83** by reaction of *trans*- $[(Cy_3P)_2PtI(BI_2)]$ with B_2I_4 .

A further goal of this work was to clarify the reactivity of higher homologues of Group 13 halides, in the formal oxidation state +2, towards low-valent platinum complexes. Therefore, the mixed valent salts $[M^I][M^{III}X_4]$ ($M = Ga, In; X = Cl, Br$) and Lewis base adducts of the type $[Ga_2X_4(LB)_2]$ ($X = Cl, Br; LB = 1,4$ -dioxane) were treated with Pt^0 complexes. Reacting gallium compounds in the formal oxidation state +2 with platinum complexes resulted in different reaction products depending on the ligand at the platinum center. In the case of $[(Cy_3P)_2Pt]$, the products of a formal oxidative addition of the Ga–Ga bond, **84** and **85**, were isolated, while with $[(CAAC^{Me})_2Pt]$ the compounds **86** and **87**, with hypocoordinated gallium atoms bound to the Pt center, were formed. All four products could be synthesized by reaction of either the mixed valent salts or bisdioxane adducts with the Pt compounds (Scheme 5). The reactions of $[In][InCl_4]$ and $[In_2Br_4(IMEs)_2]$ with Pt^0 complexes did not yield analogous products. These compounds reacted with $[(Cy_3P)_2Pt]$ *via* disproportionation into In^0 and InX_3 ($X = Cl, Br$) and subsequent reaction of the indium(III) halide with the platinum base.



Scheme 5 Reactivity of low-valent platinum complexes of the type $[L_2Pt]$ ($L = PCy_3, CAAC^{Me}$) towards $[Ga][GaX_4]$ ($X = Cl, Br$) and $[Ga_2X_4(dioxane)_2]$ ($X = Cl, Br$).

The reactions of indium(III) halides with platinum complexes of the type $[(Cy_3P)LPt]$ ($L = Cy_3P, IMes$) resulted in the establishment of equilibria between metal-only Lewis pairs and *trans*-halo(indyl) complexes and represent another section of this work (Scheme 6).

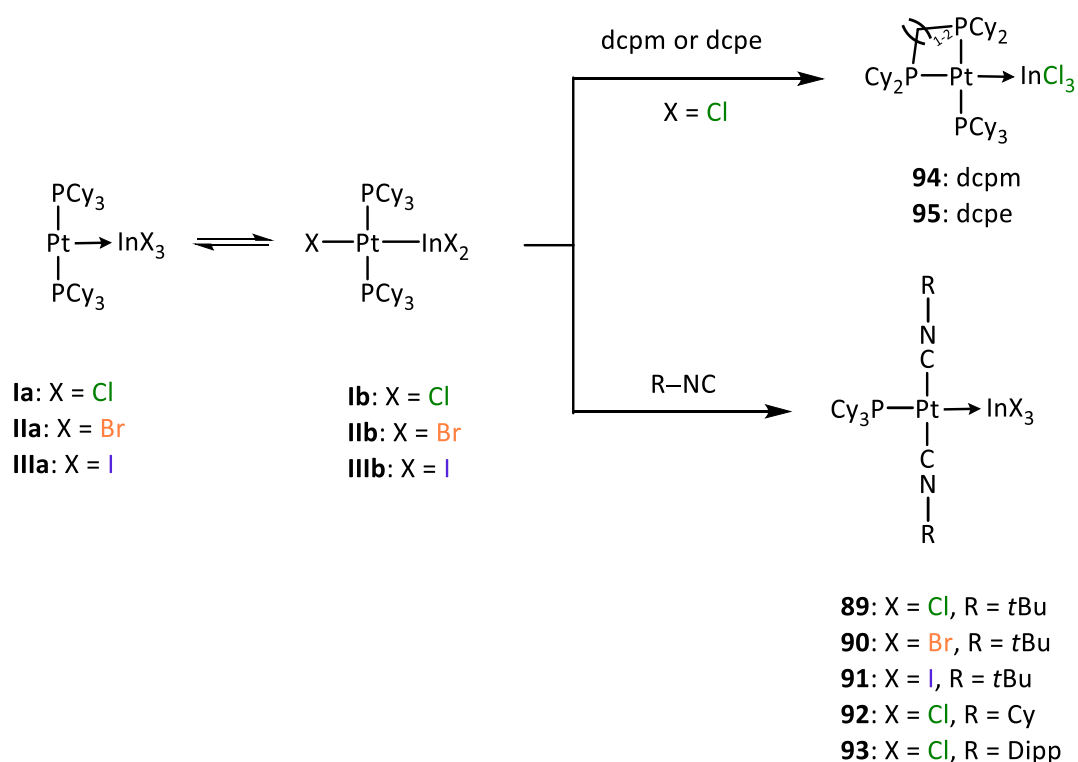


Scheme 6 Solvent dependent equilibria **I–VI** between MOLPs (isomer **a**) and oxidative addition products (isomer **b**) by reaction of $[(Cy_3P)LPt]$ ($L = Cy_3P, IMes$) with InX_3 ($X = Cl, Br, I$).

The equilibria between MOLPs (isomer **a**) and their corresponding oxidative addition products (isomer **b**) were investigated experimentally and by quantum chemical calculations in cooperation with *Leanne Pentecost* und *Dr. Alfredo Vargas* and were found to be dependent on the solvent and the halide. While the *trans*-halo(indyl) complexes are favored in the coordinating solvent thf and with more sterically demanding and less electronegative halides,

the MOLPs are favored in dcm and with less sterically demanding and more electronegative halides.

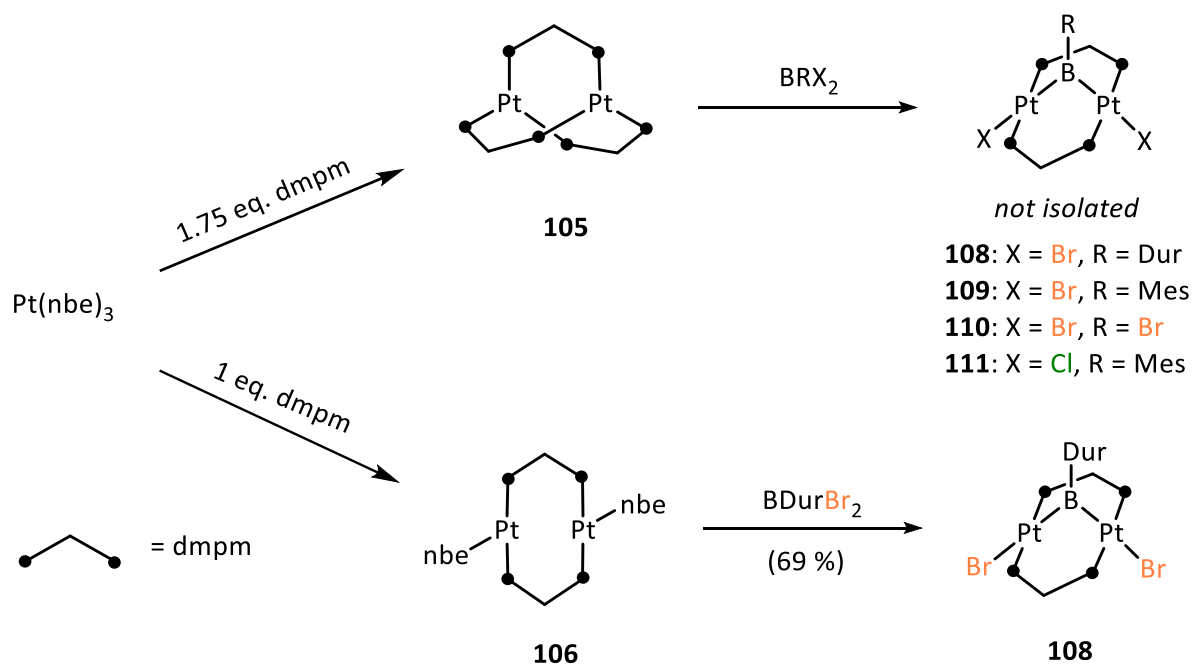
The reactivity of the equilibrium mixtures **I–III** towards isocyanides was also investigated, resulting in formation of the square planar platinum MOLPs **89–93**, which were formed by coordination of two isocyanides and elimination of one PCy₃ ligand (Scheme 7). In these reactions, the free coordination site *trans* to the Lewis acid in isomers **a** was formally occupied by an additional donor ligand, preventing the equilibrium reaction to the *trans*-halo(indyl) complex. A comparable impact on the equilibrium **I** was achieved by the use of dcpm and dcpe, yielding complexes **94** and **95** (Scheme 7).



Scheme 7 Reactivity of the solvent dependent equilibria **I–III** towards isocyanides and the reactivity of **I** towards dcpm and dcpe.

The final chapter of this work deals with the syntheses of dinuclear platinum complexes and platinum A-frame borylenes. By reaction of [Pt(nbe)₃] with either 1.75 or one equivalent of dmpm the complexes **105** and **106** were isolated, respectively. They were found to be ideal precursors for the syntheses of A-frame borylenes *via* double oxidative addition of haloboranes. The reaction of **105** with different boranes (BBR₃, BBR₂Dur, BBR₂Mes, BCl₂Mes, [B₂(NMe₂)₂Br₂]) led to formation of the bridging borylenes **108–112** with A-frame structures. The phosphine-borane adducts, which are formed in these reactions as byproducts, could not

be separated, which made isolation of **108–112** *via* this synthetic strategy impossible. Nevertheless, these complexes can be isolated by the use of platinum complex **106** instead of **105**, as shown in the representative case of the borylene **108** (Scheme 8). Due to time constraints, the efficient synthetic strategy could not be applied to the remaining A-frame complexes. The transfer of this synthetic strategy to bridging A-frame diyl complexes with Lewis acids of the higher homologues of Group 13 remains a challenge.



Scheme 8 Syntheses of **108–111** by reaction of boranes with **105** and **106**.

V EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen, unter inerten Bedingungen (Argon 5.0) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde die Standard Schlenk-Technik, beziehungsweise Glovebox-Technik angewandt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln (Natrium, Kalium, Na/K Legierung, P₂O₅) unter Stickstoffatmosphäre absolutiert und unter Argon über Molekularsieb (4 Å, 3 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (C₆D₆, *d*₈-Toluol, CD₂Cl₂, *d*₈-THF) wurden durch „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb getrocknet und gelagert.

Die **Reaktionsenthalpie** und **Reaktionsentropie** für die Temperaturabhängigen NMR-spektroskopische Messungen von **Ia/Ib** wurden mit Hilfe der Van't-Hoff-Gleichung ausgewertet. Die dazu benötigten ³¹P{¹H}-NMR-Datensätze wurden in 10K Intervallen zwischen -30 °C und +40 °C aufgenommen (Abbildung 46). Die Konzentration der beiden Spezies wurde jeweils anhand der Integrale der ³¹P{¹H}-NMR-Signale bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante wurde anhand der Gleichung (1) bestimmt. Durch graphische Darstellung von ln(*K_{obs}*) (Gleichung 2) als Funktion von 1/T konnte die Reaktionsenthalpie anhand der Steigung und die Entropie anhand des Achsenschnittpunktes der Ausgleichsgeraden bestimmt werden (Abbildung 46) ($\Delta H = 33.9 \text{ kJ/mol}$ ($8.10 \text{ kcal mol}^{-1}$); $\Delta S = 82.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

$$K_{obs} = \frac{[\mathbf{Ia}]}{[\mathbf{Ib}]} \quad (1)$$

$$\ln(K_{obs}) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

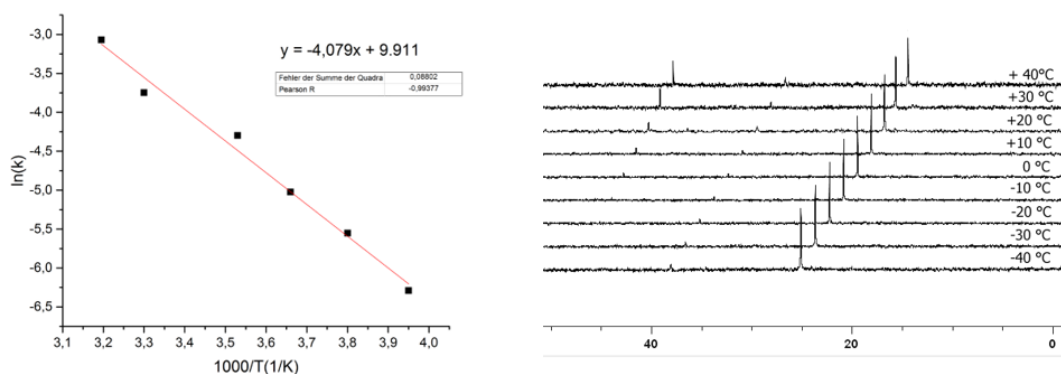


Abbildung 46 Van't-Hoff-Plot (links) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Gleichgewichtes zwischen **Ia** und **Ib** bei unterschiedlichen Temperaturen (rechts).

Die Messung der **NMR-Spektren** wurde auf folgenden Geräten durchgeführt: *Bruker Avance 400* Spektrometer (^1H : 400.1 MHz, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 128.4 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.6 MHz, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: 376.5 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162.0 MHz, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$: 86.0 MHz) oder *Bruker Avance I 500* Spektrometer (^1H : 500.1 MHz, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 160.5 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 202.5 MHz, ^{71}Ga : 152.5 MHz, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$: 107.5 MHz) durchgeführt. Die chemische Verschiebung δ der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan und wurden *via* Restprotonen im Solvens (^1H) oder dem Solvens selbst ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) kalibriert. Die ^{11}B -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^{71}Ga - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurden durch externes $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$, Cl_3CF , 85% H_3PO_4 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ oder $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in D_2O kalibriert.

Die **Festkörper ^{11}B und ^{31}P -VACP/MAS-NMR-Spektren** wurden auf einem *Bruker DSX-400* Spektrometer von *Dr. Rüdiger Bertermann* durchgeführt. Hierbei wurde ein 4 mm ZrO_2 Rotor verwendet, der bei einer Frequenz von 7–15 kHz rotiert wurde. Die chemische Verschiebung wurde extern kalibriert (Adamantan, ^{13}C Tieffeld-Signal bei 38.48 ppm).

IR-Spektren wurden an einem *Jasco FT/IR-6200* oder *Bruker Alpha* Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als Feststoff oder in Lösung auf einem ATR-Probenkopf in einer Glovebox gemessen.

Die Bestimmungen der **hochauflösenden Massen** wurde an einem HRMS-Gerät „*Exactive Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* von *Christoph Mahler* durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma *Linden CMS*.

Die **Elementaranalysen** wurden mit einem *Vario Micro Cube* (Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*) oder *CHNS-932* (Firma *Leco*), teilweise unter Zugabe von Vanadiumpentoxid, von *Liselotte Michels* oder *Sabine Timmroth* gemessen.

Alle **quantenmechanischen Rechnungen** wurden entsprechend der Angaben in Kapitel II von Kooperationspartnern durchgeführt.

Die **Kristalldaten** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mit Hilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator, unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.^[278] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, falls nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Povray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kap. V.4 entnommen werden. Die Messung sowie die Auswertung der erhaltenen Datensätze der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden eigenständig oder von *Dr. Julian Böhnke* bzw. *Dr. Thomas Kupfer* durchgeführt.

2 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

Dipp-NC, Cy-NC, PMe₃, BBr₂Dur, BBr₂Mes, BCl₂Mes, B₂(OMe)₄, [NBu₄][X] (X = Cl, Br)

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:

PCy₃^[279], IMes^[280], [(Cy₃P)₂Pt]^[281], [(IMes)₂Pt]^[259], [(Cy₃P)(IMes)Pt]^[250], [(Cy₃P)(nbe)₂Pt]^[110], *trans*-[(Cy₃P)₂PtI(BI)₂]^[214], Methylisonitril^[282], bis-IMes^O (**96**)^[249], DurLi₂^[251], [(Cy₃P)₂Pt→InBr₃] (**IIa**) und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr(InBr₂)] (**IIb**)^[233], [Ga][GaBr₄]^[283], [Ga₂Cl₄(Dioxan)₂]^[284], [Ga₂Br₄(Dioxan)₂]^[284], BI₃^[285], IMes^[280], B₂Cl₄^[42], B₂Br₄^[40], [B₂Br₄(SMe₂)₂]^[40]

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und vor Gebrauch sublimiert bzw. destilliert:

AlCl₃, GaCl₃, GaBr₃, InCl₃, InBr₃, InI₃, AsCl₃ und SbF₃

Alle hier nicht aufgeführten Chemikalien wurden käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt.

3 Synthese und Charakterisierung

Synthese von B₂F₄:

[B₂Br₄(SMe₂)₂] (200 mg, 459 μmol) und SbF₃ (109 mg, 609 μmol) wurden in *d*₈-Toluol (1.5 mL) suspendiert und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. B₂F₄ (32.7 mg, 335 μmol, 73 %) wurde aus der Reaktionsmischung abkondensiert (−110 °C bis −50 °C / 1 mbar). Alternativ kann LiF (50 mg, 1.93 mmol) in Et₂O (2 mL), anstatt SbF₃ und Toluol benutzt werden (Reaktionszeit = 3 Tage).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, *d*₈-Toluol): δ = 22 (br s) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, *d*₈-Toluol): δ = −55 (br s) ppm.

Synthese von B₂I₄

Route a: Unter Lichtausschluss wurde BI₃ (450 mg, 1.14 mmol) in Hexan (4 mL) suspendiert und eine kalte Lösung von B₂Cl₄ in Hexan (4.11 mL, 0.21 molL^{−1}, 864 μmol) wurde bei −78 °C zugegeben. Anschließend wurde für 30 min bei −78 °C und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf −78 °C wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (2·10^{−1} mbar) entfernt und B₂I₄ (359 mg, 678 μmol, 78 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert, der bei −30 °C unter Lichtausschluss gelagert wurde, um Zersetzung zu vermeiden.

Route b: Unter Lichtausschluss wurde BI₃ (260 mg, 510 μmol) in Hexan (3 mL) suspendiert und eine kalte Lösung von B₂Br₄ in Hexan (4.11 mL, 0.5 molL^{−1}, 510 μmol) bei −78 °C zugegeben. Anschließend wurde für 1.5 h bei −78 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck (2·10^{−1} mbar) entfernt und B₂I₄ (182 mg, 345 μmol, 69 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert, der bei −30 °C unter Lichtausschluss gelagert wurde, um Zersetzung zu vermeiden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 70 (br s) ppm.

Festkörper-¹¹B-VACP/MAS-NMR (15 kHz): δ = −16 ppm.

IR (Feststoff): 1243, 935, 805, 673, 568, 538, 456, 422 cm^{−1}.

IR (Lösung, Toluol): 710, 678, 495, 485, 463 cm^{−1}.

Synthese von [B₂I₄(SMe₂)₂] (59)

Unter Lichtausschluss wurde B₂I₄ (100 mg, 188 μmol) in Toluol (0.6 mL) gelöst, SMe₂ (23.5 mg, 0.1 mL, 378 μmol) bei -78 °C tropfenweise zugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Nach waschen mit Hexan (2 x 1 mL) und anschließender Umkristallisation durch langsames Abdampfen einer Toluollösung bei -30 °C, wurde [B₂I₄(SMe₂)₂] (**59**) (109 mg, 167 μmol, 89 %) als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400.1 MHz, *d*₈-Toluol): δ = 1.79 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, *d*₈-Toluol): δ = -20 (br s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, *d*₈-Toluol): δ = 24.5 (s, CH₃) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₄H₁₂B₂I₄S₂: C 7.35; H 1.85; S 9.81; gefunden: C 7.53; H 1.73; S 9.86.

Synthese von [B₂I₄(*t*BuNC)₂] (60)

In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurden B₂I₄ (40.0 mg, 75.6 μmol) und *t*BuNC (12.6 mg, 151.6 μmol) in Benzol (0.7 mL) gelöst. Nach 15 min wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und [B₂I₄(*t*BuNC)₂] (**60**) (29.9 mg, 48.8 μmol, 64 %) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.78 (s, 18 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = -43 (br s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 28.2 (s, CH₃), 60.9 (s, C(CH₃)₃) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für B₂I₄C₁₀H₁₈P₂N₂: C 17.27, H 2.61, N 4.04; gefunden: C 17.86, H 2.69, N 4.28.

Synthese von [B₂I₄(PMe₃)₂] (61)

B₂I₄ (300 mg, 566 μmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst, PMe₃ (3.0 mL, 0.43 molL⁻¹, 1.29 mmol) zugegeben und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit Hexan (2 x 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck konnte [B₂I₄(PMe₃)₂] (**61**) (376 mg, 552 μmol, 97 %) als farbloser Feststoff isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.37$ (vt, N = $|^2J_{\text{H-P}} + ^5J_{\text{H-P}}| = 11.5$ Hz, 18 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -27$ (br s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 11.3$ (vt, N = $|^1J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 48$ Hz, CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -11$ (br s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₆H₁₈P₂B₂I₄: C 10.58, H 2.66; gefunden: C 11.07, H 2.78.

HRMS (LIFDI): *m/z* berechnet für C₆H₁₈P₂B₂I₄ [M]⁺: 681.7243, B₂I₃C₆H₁₈P₂ [M-I]⁺: 554.8198; gefunden: 554.8198.

Synthese von [B₂I₄(PCy₃)₂] (**62**)

Route a: B₂I₄ (200 mg, 378 μmol) und PCy₃ (212 mg, 756 μmol) wurden in Benzol (6 mL) gelöst und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit Hexan (2 x 2 mL) und mit Benzol (1 x 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck konnte [B₂I₄(PCy₃)₂] (**62**) (350 mg, 322 μmol , 85 %) als farbloser, pulveriger Feststoff isoliert werden.

Route b: In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurden [B₂I₂(PCy₃)₂] (**65**) (40.0 mg, 47.8 μmol) und I₂ (12.0 mg, 46.9 μmol) in Benzol (1.0 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 24 h im Ultraschallbad konnte mittels ¹¹B- und ³¹P{¹H}-NMR Spektroskopie ein vollständiger Umsatz detektiert werden. Durch Umkristallisation aus Benzol konnte [B₂I₄(PCy₃)₂] (**62**) (38.1 mg, 34.9 μmol , 73 %) als kristalliner Feststoff isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 3.38$ (br m, 6H, Cy), 2.74 (m, 12H, Cy), 1.92 (m, 12H, Cy), 1.74 (m, 12H, Cy), 1.58–1.40 (m, 18H, Cy), 1.18 (m, 6H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 37.5$ (br s, C¹, Cy), 32.0 (br s, C² + C⁶, Cy), 28.1 (br s, C³ + C⁵, Cy), 26.3 (br s, C⁴, Cy) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -27$ (br s) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -9$ (br s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆P₂B₂I₄: C 39.67, H 6.10; gefunden: C 39.59, H 6.21.

Synthese von [B₂I₂(PMe₃)₂] (**64**)

[B₂I₄(PMe₃)₂] (**61**) (30.0 mg, 44.0 μmol) und KC₈ (35.0 mg, 258 μmol) wurden in Benzol (1 mL) suspendiert und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit Benzol (1 x 0.5 mL) nachgewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem

Druck konnte $[\text{B}_2\text{I}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**64**) (14.3 mg, 33.4 μmol , 76 %) als gelber Feststoff isoliert werden. **64** zersetzt sich in Lösung innerhalb von Minuten an Raumtemperatur und innerhalb von Stunden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.27$ (vt, $N = |^2J_{\text{H-P}} + ^5J_{\text{H-P}}| = 11.5$ Hz, 18H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.9$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 46$ Hz CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 5$ (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -18$ (br s) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{P}_2\text{B}_2\text{I}_2$ $[\text{M}]^+$: 427.9153, $\text{B}_2\text{I}_2\text{C}_6\text{H}_{19}\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 428.9232; gefunden: 428.9232.

Synthese von $[\text{B}_2\text{I}_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**65**)

$[\text{B}_2\text{I}_4(\text{PCy}_3)_2]$ (**62**) (50.0 mg, 45.8 μmol) und KC_8 (35.0 mg, 258 μmol) wurden in Toluol (2 mL) suspendiert und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Toluol (2 x 3 mL) nachgewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Nach Waschen der Kristalle mit Benzol (1 x 0.5 mL) und Trocknen unter vermindertem Druck konnte $[\text{B}_2\text{I}_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**65**) (32.3 mg, 38.6 μmol , 84 %) als gelbe Kristalle isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.20$ (br m, 6H, Cy), 2.20 (m, 12H, Cy), 1.75 (m, 24H, Cy), 1.63 (m, 6H, Cy), 1.35 (m, 12H, Cy), 1.18 (m, 6H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.9$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 19$ Hz, C^1 , Cy), 29.1 (s, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 28.1 (vt, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 5$ Hz, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 26.9 (s, C^4 , Cy) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 6$ (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 8$ (br s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{B}_2\text{I}_2$: C 51.70, H 7.96; gefunden: C 51.58, H 8.08.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{B}_2\text{I}_2$ $[\text{M}]^+$: 836.2900, $\text{B}_2\text{I}_2\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 837.2988; gefunden: 837.2988

Synthese von $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PCy}_3)_2]$ (**69**)

In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurden $[\text{B}_2\text{I}_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**65**) (40.0 mg, 47.8 μmol) und Br_2 (20.1 mg 125.7 μmol) in Benzol (1.0 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 2 h bei Raumtemperatur konnte mittels $^{11}\text{B-}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ Spektroskopie ein vollständiger

Umsatz detektiert werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter Vakuum wurde mit Benzol (3 x 2 mL) extrahiert und aus einer Benzol/Toluol Mischung (1:1) umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden mit Benzol (2 x 0.3 mL) und Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet [B₂Br₄(PCy₃)₂] (**69**) (21.7 mg, 24.0 μmol, 50 %) konnte als kristalliner Feststoff isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.09 (br s, 6H, Cy), 2.57–2.55 (m, 12H, Cy), 1.90–1.84 (m, 12H, Cy), 1.75–1.72 (m, 12H, Cy), 1.57–1.55 (m, 6H, Cy), 1.31–1.12 (m, 18H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 33.9 (vt, N = |¹J_{C-P} + ⁴J_{C-P}| = 19 Hz, C¹, Cy), 29.1 (s, C² + C⁶, Cy), 28.1 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 5 Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.9 (s, C⁴, Cy) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -3 (br s) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = -8 (br s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆P₂B₂Br₄: C 47.93, H 7.37; gefunden: C 48.51, H 7.57.

Synthese von [BH₂I(PCy₃)] (**68**)

Route a: In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurde [B₂I₂(PCy₃)₂] (**65**) (40.0 mg, 47.8 μmol) in Benzol (0.6 mL) gelöst und die Argonatmosphäre durch 1 atm H₂ getauscht. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 1 h bei 80 °C konnte ein Farbumschlag von gelb zu farblos beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 1 mL) extrahiert. Nach Umkristallisation aus Hexan bei -30 °C konnte [BH₂I(PCy₃)] (**68**) (21.7 mg, 51.6 μmol, 54 %) als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Route b: In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurden [B₂I₂(PCy₃)₂] (**65**) (40.0 mg, 47.8 μmol) und [H₃B·NHMe₂] (2.8 mg, 47.5 μmol) in Benzol (0.6 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 60 °C erhitzt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach farblos beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 1 mL) extrahiert. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Hexan bei -30 °C konnte [BH₂I(PCy₃)] (**68**) (12.1 mg, 22.1 μmol, 23 %) als farblose Kristalle isoliert werden.

Route c: In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurde [B₂I₂(PCy₃)₂] (**65**) (76.8 mg, 91.9 μmol) in Benzol (0.8 mL) 48 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 1 mL)

extrahiert und nach Umkristallisation aus Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte $[\text{BH}_2\text{I}(\text{PCy}_3)]$ (**68**) (27.8 mg, $66.2\text{ }\mu\text{mol}$, 72 %) als farblose Kristalle isoliert werden.

Route d: In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurden $[\text{B}_2\text{I}_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**65**) (20.0 mg, $23.9\text{ }\mu\text{mol}$) und H_2BDur (7.0 mg, $47.9\text{ }\mu\text{mol}$) in Benzol (1 mL) gelöst. Nach 18 h wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 1 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte $[\text{BH}_2\text{I}(\text{PCy}_3)]$ (**68**) (8.8 mg, $20.9\text{ }\mu\text{mol}$, 43 %) als farblose Kristalle isoliert werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.96$ (br m, 3H, Cy), 1.83 (m, 6H, Cy), 1.56 (m, 6H, Cy), 1.46 (m, 10H, Cy + BH_2), 1.01 (m, 9H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.3$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 32\text{ Hz}$, C^1 , Cy), 28.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3\text{ Hz}$, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 27.32 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 11\text{ Hz}$, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 26.2 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 2\text{ Hz}$, C^4 , Cy) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -37$ (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 5$ (br s) ppm.

Synthese von $[\text{B}_2\text{Cl}_3(\text{IMes})_2][\text{BCl}_4]$ (**71**)

Zu einer kalten Lösung von B_2Cl_4 in Hexan (1.55 mL , 0.21 molL^{-1} , $326\text{ }\mu\text{mol}$) wurde eine kalte Lösung von IMes (100 mg, $326\text{ }\mu\text{mol}$) in Hexan (10 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 15 min zu getropft. Es wurde für 3 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (2 x 10 mL) und Benzol (3 x 4 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt um $[\text{B}_2\text{Cl}_3(\text{IMes})_2][\text{BCl}_4]$ (**71**) (105mg, $118\text{ }\mu\text{mol}$, 36 %) als farblosen Feststoff zu isolieren.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.14$ (s, 4H, CH, Mes), 6.96 (s, 8H, CH, NCHCHN), 2.42 (s, 12H, CH_3 , Mes), 1.89 (s, 24H, CH_3 , Mes) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 140.8$ (s, C_q^{Ar}), 135.5 (s, C_q^{Ar}), 133.25 (s, C_q^{Ar}), 129.9 (s, CH, Mes), 135.8 (s, CH, NCHCHN), 21.3 (s, CH_3 , Mes), 18.4 (s, CH_3 , Mes) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14$ (br s), 7.1 (s) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{B}_2\text{Cl}_3$ $[\text{M}]^+$: 735.3125; gefunden: 735.3125.

Synthese von $[\text{B}_2\text{I}_4(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (**72**)

In einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen wurden B_2I_4 (40.0 mg, $75.6\text{ }\mu\text{mol}$) und CAAC^{Me} (21.6 mg, $75.6\text{ }\mu\text{mol}$) in Benzol (0.7 mL) gelöst. Nach 15 min wurde das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt und $[\text{B}_2\text{I}_4(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (**72**) (52.4 mg, 64.3 μmol , 85 %) konnte als hellgelber Feststoff isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.28$ (m, 2H, CH, Dipp), 7.15 (m, 1H, CH, Dipp), 3.14 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H, CH, *iPr*), 1.90 (s, 6H, CH_3 , CAAC), 1.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$ Hz, 6H, CH_3 , CAAC), 1.6 (s, 2H, CH_2 , CAAC) 1.28 (s, 3H, CH_3 , *iPr*) 1.26 (s, 3H, CH_3 , *iPr*) 1.03 (s, 6H, CH_3 , *iPr*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 146.7$ (s, C_q^{Ar} , Dipp), 133.2 (s, C_q^{Ar} , Dipp), 130.6 (s, CH, Dipp), 126.3 (s, CH, Dipp), 81.4 (s, C_q , CAAC), 55.7 (s, C_q , CAAC), 51.7 (s, CH_2 , CAAC), 29.3 (s, CH, *iPr*), 28.4 (s, CH_3 , CAAC), 25.8 (s, CH_3 , *iPr*) ppm

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 29$ (br s), -13 (br s) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NB}_2\text{I}_4$ $[\text{M}]^+$: 814.8816, $\text{B}_2\text{I}_3\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}$ $[\text{M-I}]^+$: 687.9771; gefunden 687.9771.

Synthese von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2\text{I}_4(\text{PMe}_3)]$ (**73**)

B_2I_4 (100 mg, 188 μmol) und CAAC^{Me} (53.9 mg, 188 μmol) wurden in Benzol (5 mL) gelöst und die Reaktionsmischung wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor PMe_3 (14.4 mg, 188 μmol) hinzugegeben wurde. Anschließend wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, zur Lösung wurde Pentan (20 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff erneut abfiltriert. Nach Trocknen im Vakuum konnte $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2\text{I}_4(\text{PMe}_3)]$ (**73**) (47.0 mg, 52.7 μmol , 28 %) als farbloser Feststoff isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.12\text{--}7.03$ (m, 2H, CH, Dipp), 6.97–6.95 (m, 1H, CH, Dipp), 3.43 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 1H, CH, *iPr*), 2.74 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 1H, CH, *iPr*), 2.66 (s, 3H, CH_3 , CAAC), 2.36 (s, 3H, CH_3 , CAAC), 1.79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$ Hz, 3H, CH_3 , *iPr*), 1.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, CH_3 , *iPr*), 1.54 (m, 8H, $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$, CAAC), 1.38 (m, 9H, CH_3 , PMe_3) 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$ Hz, 3H, CH_3 , *iPr*) 1.09 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, CH_3 , *iPr*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 146.9$ (s, C_q^{Ar} , Dipp), 144.6 (s, C_q^{Ar} , Dipp), 138.3 (s, C_q^{Ar} , Dipp), 129.9 (s, CH, Dipp), 126.2 (s, CH, Dipp), 125.2 (s, CH, Dipp), 78.9 (s, C_q , CAAC), 57.0 (s, C_q , CAAC), 56.2 (s, CH_2 , CAAC), 36.6 (s, CH_3 , CAAC), 34.3 (s, CH_3 , CAAC), 29.5 (s, CH, *iPr*) 28.5 (s, CH, *iPr*), 28.0 (s, CH_3 , *iPr*), 27.0 (s, CH_3 , PMe_3), 26.8 (s, CH_3 , *iPr*), 26.1 (s, CH_3 , *iPr*), 25.3 (s, CH_3 , *iPr*), 15.2 (s, CH_3 , CAAC), 14.8 (s, CH_3 , CAAC), 11.6 (s, CH_3 , PMe_3), 11.1 (s, CH_3 , PMe_3) ppm

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -20$ (br s), -27 (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.7$ (s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{NPB}_2\text{I}_4 + (0.25 \text{ Hexan})$: C 32.25, H 4.81, N 1.54; gefunden: C 32.47, H 4.36, N 1.72.

Synthese von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**74**)

KC_8 (8.80 mg, 65.7 μmol) wurde in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen vorgelegt und eine Lösung aus $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2\text{I}_4(\text{PMe}_3)]$ (**73**) (20.0 mg, 21.9 μmol) und Benzol (0.6 mL) sowie PMe_3 (10.0 mg, 65.7 μmol) wurde bei -78°C zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnte eine Grünfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden und anhand der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten konnte ein vollständiger Umsatz von **73** detektiert werden. Nach Abfiltrieren und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde mit Benzol (2 x 1 mL) extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**74**) als grüner Feststoff erhalten werden.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 94$ (br s), -27 (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -25$ (br q, $^1J_{\text{P-B}} = 142$ Hz) ppm.

Synthese von $[\text{BI}_2\text{H}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (**75**)

B_2I_4 (40 mg, 75.6 μmol) und CAAC^{Me} (21.6 mg, 75.6 μmol) wurden in Benzol (0.7 mL) zu $[\text{B}_2\text{I}_4(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (**72**) umgesetzt. Anschließend wurde die Argonatmosphäre durch 1 atm H_2 getauscht und die Reaktionsmischung für 2 h bei 80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck konnte $[\text{BI}_2\text{H}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (**75**) (24.5 mg, 44.5 μmol , 59 %) als farbloser Feststoff isoliert werden. Zur Bestätigung der Wasserstoffquelle wurden Kontrollexperimente mit D_2 durchgeführt.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.04$ (m, 1H, CH, Dipp), 6.91 (m, 2H, CH, Dipp), 3.87 (s, 1H, BH), 2.65 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H, CH, *i*Pr), 2.01 (s, 6H, CH_3 , CAAC), 1.40 (s, 2H, CH, CAAC), 1.39 (s, 3H, CH_3 , CAAC), 1.38 (s, 3H, CH_3 , CAAC), 1.06 (s, 3H, CH_3 , *i*Pr), 1.06 (s, 3H, CH_3 , *i*Pr), 0.69 (s, 6H, CH_3 , *i*Pr) ppm.

^2H -NMR (76.7 MHz, C_6D_6): 3.87 (s, 1D, BD) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.8$ (s, C_q^{Ar} , Dipp), 132.2 (s, C_q^{Ar} , Dipp), 130.0 (s, CH, Dipp), 125.5 (s, CH, Dipp), 77.2 (s, C_q , CAAC), 55.2 (s, C_q , CAAC), 51.7 (s, CH_2 , CAAC),

33.9 (s, CH₃, CAAC), 29.7 (s, CH₃, CAAC), 28.8 (s, CH, *i*Pr), 28.1 (s, CH₃, *i*Pr), 23.5 (s, CH₃, *i*Pr) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -37 (br d, ¹J_{B-H} = 117 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = -37 (br s) ppm.

IR (Feststoff): 2528 cm⁻¹ (ν_{B-H}).

HRMS (LIFDI): *m/z* berechnet für C₂₀H₃₂NBI₂ [M]⁺: 551.0711, BIC₂₀H₃₂N [M-I]⁺: 424.1667; gefunden 424.1667.

Synthese von *cis*-[(Cy₃P)₂Pt(BF₂)₂] (**76**)

[B₂Br₄(SMe₂)₂] (200 mg, 459 μmol) und SbF₃ (109 mg, 609 μmol) wurden in Toluol (1.5 mL) gelöst und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entstandene B₂F₄ auf eine Lösung von [(PCy₃)₂Pt] (100 mg, 132 μmol) in Hexan (5 mL) kondensiert, welche in flüssigem Stickstoff ausgefroren wurde. Nach 1 h bei Raumtemperatur konnte anhand der ¹¹B-, ¹⁹F-, und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten vollständiger Umsatz von [(PCy₃)₂Pt] zu **76** detektiert werden. Nach Abfiltrieren wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und aus einer gesättigten 1,2-Difluorbenzol Lösung umkristallisiert um *cis*-[(Cy₃P)₂Pt(BF₂)₂] (**76**) als farblose Kristalle zu erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse benutzt wurden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, Toluol): δ = 47 (s) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, Toluol): δ = -12.5 (br t, ²J_{F-Pt} = 1044 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, Toluol): δ = 33.8 (s, ¹J_{P-Pt} = 1615 Hz) ppm.

Synthese von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BCl(BCl₃)}] (**77**)

Route a: Zu einer Lösung von [(PCy₃)₂Pt] (200 mg, 264 μmol) in Hexan (10 mL) wurde bei -78 °C eine kalte Lösung von B₂Cl₄ in Hexan (1.26 mL, 0.21 molL⁻¹, 264 μmol) zugegeben. Es wurde 4 h bei -78 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (4 x 6 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BCl(BCl₃)}] (**77**) (163 mg, 177 μmol, 67 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.

Route b: [(PCy₃)₂Pt] (100 mg, 132 μmol) und [B₂Cl₄(SMe₂)₂] (38.0 mg, 132 μmol) wurden in 1,2-Difluorbenzol (2 mL) gelöst und für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende

Feststoff wurde mit einer Benzol/Hexan Mischung (1:5) (3 x 4 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet um *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BCl(BCl₃)}] (**77**) (45.2 mg, 48.9 μmol, 37 %) als gelben Feststoff zu isolieren. **77** zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten sowie bei -30 °C innerhalb von wenigen Stunden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 234 K): δ = 2.25–1.57 (br m, 48H, Cy), 1.28–1.23 (br m, 18H, Cy) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 67 (br s), 5.4 (s) ppm.

Festkörper-¹¹B-VACP/MAS-NMR (15 kHz): δ = 67, 3 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 234 K): δ = 34.0 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 26 Hz, C¹, Cy), 29.7 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 11 Hz, C³ + C⁵, Cy), 27.1 (m, C² + C⁶, Cy), 25.8 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 234 K): δ = 44.8 (s, ¹J_{P-Pt} = 3175 Hz) ppm.

Festkörper-³¹P-VACP/MAS-NMR (15 kHz): δ = 48 (¹J_{P-Pt} = 3160 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆Cl₄B₂P₂Pt: C 46.57, H 7.22; gefunden: C 47.03, H 7.24.

Synthese von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BBr(BBr₃)}] (**78**)

Zu einer Lösung von [(PCy₃)₂Pt] (215 mg, 284 μmol) in Hexan (10 mL) wurde bei -78 °C eine kalte Lösung von B₂Br₄ in Hexan (0.28 mL, 1.01 molL⁻¹, 284 μmol) zugegeben. Es wurde 4.5 h bei -78 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (3 x 8 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt um *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BBr(BBr₃)}] (**78**) (203 mg, 185 μmol, 65%) als gelben Feststoff zu isolieren. **78** zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten sowie bei -30 °C innerhalb von wenigen Stunden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 2.50–1.39 (br m, 48H, Cy), 1.35–1.12 (br m, 18H, Cy) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 66 (br s), -5.0 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 34.0 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 27 Hz, C¹, Cy), 29.7 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 26 Hz, C³ + C⁵, Cy), 27.1 (m, C² + C⁶, Cy), 25.7 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 42.0 (s, ¹J_{P-Pt} = 3160 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆Br₄B₂P₂Pt: C 39.41, H 6.06; gefunden: C 39.21, H 6.21.

Synthese von *trans*-[(Cy₃P)₂PtCl{BCl(BCl₃)}][NBu₄] (79)

trans-[(Cy₃P)₂Pt{BCl(BCl₃)}] (77) (30.0 mg, 32.6 μmol) und [NBu₄][Cl] (9.07 mg, 32.6 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen bei –78 °C in Dichlormethan (0.5 mL) gelöst und für 5 min geschüttelt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde abfiltriert. Nach Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethan Lösung bei –30 °C, wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und *trans*-[(Cy₃P)₂PtCl{BCl(BCl₃)}][NBu₄] (79) (21.6 mg, 22.6 μmol, 69%) wurde als farblose Kristalle isoliert. 79 zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten sowie bei –30 °C innerhalb von wenigen Stunden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.33–3.30 (m, 8H, *n*Bu), 2.40–1.81 (br m, 28H, Cy), 1.81–1.30 (br m, 54H, Cy + *n*Bu), 1.01 (t, ³J_{H-H} = 15 Hz, 12H, *n*Bu) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 78 (br s), 10 (br s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 59.4 (s, C¹, NBu₄), 35.4 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 27 Hz, C¹, Cy), 30.6 (br s, C³ + C⁵, Cy), 27.8 (br s, C² + C⁶, Cy), 26.4 (s, C⁴, Cy), 24.5 (s, C², NBu₄), 20.2 (s, C³, NBu₄), 13.8 (s, C⁴, NBu₄) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 42.7 (s, ¹J_{P-Pt} = 3215 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₅₂H₁₀₂NCl₅B₂P₂Pt: C 52.17, H 8.59, N 1.17; gefunden: C 51.98, H 8.64, N 1.00.

Synthese von *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr{BCl(BCl₃)}][NBu₄] (80)

Die Synthese wurde analog zu der von *trans*-[(Cy₃P)₂PtCl{BCl(BCl₃)}][NBu₄] (79) durchgeführt mit *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BCl(BCl₃)}] (30.0 mg, 32.6 μmol) und [NBu₄][Br] (10.1 mg, 32.6 μmol). *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr{BCl(BCl₃)}][NBu₄] (80) (26.4 mg, 21.3 μmol, 65 %) wurde als farblose Kristalle erhalten. 80 zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten sowie bei –30 °C innerhalb von wenigen Stunden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 231 K): δ = 3.23–3.19 (m, 8H, *n*Bu), 2.37 (br s, 6H, Cy), 2.08–1.94 (br m, 12H, Cy), 1.79–1.62 (br m, 36H, Cy + *n*Bu), 1.43–1.26 (br m, 28H, Cy + *n*Bu), 0.99 (t, ³J_{H-H} = 15 Hz, 12H, *n*Bu) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 69 (br s), 6 (br s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 231 K): $\delta = 58.4$ (s, C^1 , NBu_4), 34.4 (br s, C^1 , Cy), 29.8 (br s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 27.2 (br s, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 25.9 (s, C^4 , Cy), 23.7 (s, C^2 , NBu_4), 19.6 (s, C^3 , NBu_4), 13.6 (s, C^4 , NBu_4) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 43.5$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3216$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{102}\text{Cl}_4\text{BrB}_2\text{P}_2\text{NPt}$: C 50.30, H 8.28, N 1.13; gefunden: C 50.23, H 8.40, N 1.09.

Synthese von $\{[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{BI}_2)]_2(\mu_2:\eta^3:\eta^3\text{-B}_2\text{I}_4)\}$ (**83**)

Trans- $[(\text{PCy}_3)_2\text{PtI}(\text{BI}_2)]$ (50.0 mg, 43.5 μmol) und B_2I_4 (23.0 mg, 43.5 μmol) wurden in einem NMR-Rohr mit Teflon-Stopfen unter Lichtausschluss vorgelegt und anschließend in Dichlormethan bei -78 °C gelöst. Die Reaktionsmischung wurde geschüttelt und innerhalb von 15 min auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Benzol (3 x 0.4 mL) und Hexan (2 x 0.8 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Durch anschließende Umkristallisation (Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung) unter Lichtausschluss innerhalb von 12 h wurde $\{[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{BI}_2)]_2(\mu_2:\eta^3:\eta^3\text{-B}_2\text{I}_4)\}$ (**83**) (73.3 mg, 36.4 μmol , 83 %) als gelbe Kristalle isoliert, welche unter Lichtausschluss bei -30 °C gelagert wurden, um Zersetzung zu vermeiden.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.84\text{--}2.75$ (br m, 6H, Cy), 2.14–2.11 (br m, 12H, Cy), 1.87–1.60 (br m, 30H, Cy), 1.44–1.24 (br m, 18H, Cy) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 40$ (br s), 7.3 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 41.6$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 30$ Hz, C^1 , Cy), 31.2 (s, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 27.6 (vt, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 11$ Hz, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 26.5 (s, C^4 , Cy) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.6$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2835$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{I}_8\text{B}_4\text{P}_2\text{Pt}_2$: C 21.52, H 3.31; gefunden: C 21.12, H 3.42.

Synthese von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GaCl}_2)_2]$ (**84**):

Route a: $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}]$ (500.0 mg, 661 μmol) und Ga_2Cl_4 (205 mg, 729 μmol) wurden in Benzol (5 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wurde der entstandene Feststoff mit Benzol (1 x 1 mL) und Pentan (3 x 10 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet um *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GaCl}_2)_2]$ (**84**) (623 mg, 601 μmol , 91 %) als farblosen Feststoff zu isolieren.

Route b: [(PCy₃)₂Pt] (35.0 mg, 46.1 μmol) und [Ga₂Cl₄(Dioxan)₂] (21.1 mg, 46.1 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in 1,2-Difluorbenzol (0.6 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 1 h wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Benzol (2 x 0.5 mL) und Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet um *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(GaCl₂)₂] (**84**) (36.3 mg, 35.0 μmol, 76 %) als farblosen Feststoff zu isolieren.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.66–2.54 (br m, 6H, Cy), 2.15–2.13 (br m, 12H, Cy), 1.97–1.94 (br m, 12H, Cy), 1.83–1.80 (br m, 6H, Cy), 1.65–1.63 (br m, 12H, Cy), 1.52–1.50 (br m, 12H, Cy), 1.45–1.34 (br m, 6H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.6 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 30 Hz, C¹, Cy), 31.2 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 22 Hz, C³ + C⁵, Cy), 27.6 (vt, N = |²J_{C-P} + ⁴J_{C-P}| = 11 Hz, C² + C⁶, Cy), 26.4 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 39.0 (s, ¹J_{P-Pt} = 2130 Hz) ppm.

⁷¹Ga-NMR (152.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 271 (br s).

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (86.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = –5367 (¹J_{P-Pt} = 2130 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆Cl₄Ga₂P₂Pt: C 41.69, H 6.41; gefunden: C 41.63, H 6.40.

Synthese von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(GaBr₂)₂] (**85**):

Route a: [(PCy₃)₂Pt] (40.0 mg, 52.9 μmol) und Ga₂Br₄ (24.3 mg, 52.9 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Benzol (0.5 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 30 min wurde der entstandene Feststoff mit Benzol (3 x 1 mL) und Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet um *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(GaBr₂)₂] (**85**) (46.1 mg, 37.9 μmol, 72 %) als farbloser Feststoff zu isolieren.

Route b: [(PCy₃)₂Pt] (20.0 mg, 26.4 μmol) und [Ga₂Br₄(Dioxan)₂] (14.3 mg, 26.4 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in 1,2-Difluorbenzol (0.6 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 2 h wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Benzol (2 x 0.5 mL) und Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet um *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(GaBr₂)₂] (**85**) (28.0 mg, 23.0 μmol, 87 %) als farblosen Feststoff zu isolieren.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.64–2.54 (br m, 6H, Cy), 2.07–2.04 (br m, 12H, Cy), 1.87–1.85 (br m, 12H, Cy), 1.74–1.72 (br m, 6H, Cy), 1.61–1.54 (br m, 12H, Cy), 1.47–1.31 (br m, 18H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 40.9 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 29 Hz, C¹, Cy), 30.9 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 21 Hz, C³ + C⁵, Cy), 27.4 (vt, N = |²J_{C-P} + ⁴J_{C-P}| = 11 Hz, C² + C⁶, Cy), 26.3 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.1 (s, ¹J_{P-Pt} = 2150 Hz) ppm.

⁷¹Ga-NMR (152.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 62 (br s).

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (86.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = -5245 (¹J_{P-Pt} = 2150 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆Br₄Ga₂P₂Pt: C 35.59, H 5.48; gefunden: C 35.86, H 5.48.

Synthese von [(CAAC^{Me})₂Pt(Ga)][GaCl₄] (**86**)

Route a: [Pt(CAAC^{Me})₂] (40.0 mg, 52.1 μmol) und Ga₂Cl₄ (14.7 mg, 52.1 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in THF (0.5 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (2 x 1 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet und [(CAAC^{Me})₂Pt(Ga)][GaCl₄] (**86**) (51.7 mg, 49.3 μmol, 95%) wurde als orangefarbener Feststoff isoliert.

Route b: [Pt(CAAC^{Me})₂] (20.0 mg, 26.1 μmol) und [Ga₂Cl₄(Dioxan)₂] (14.3 mg, 31.2 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Benzol (0.5 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 18 h bei Raumtemperatur wurden die entstandenen Kristalle mit Benzol (2 x 0.3 mL) und Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet, um [(CAAC^{Me})₂Pt(Ga)][GaCl₄] (**86**) (21.4 mg, 20.4 μmol, 78 %) als orangefarbene Kristalle zu isolieren.

¹H-NMR (500.1 MHz, *d*₈-THF): δ = 7.39 (m, 1H, CH, Dipp), 7.31 (m, 2H, CH, Dipp), 2.85 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, CH, *i*Pr), 2.19 (s, 2H, CH₂, CAAC), 1.61 (s, 6H, CH₃, CAAC), 1.47 (s, 6H, CH₃, CAAC), 1.37 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, CH₃, *i*Pr), 1.27 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, CH₃, *i*Pr) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, *d*₈-THF): δ = 255.6 (s, C_q^{Ar}, Carben), 146.7 (s, C_q^{Ar}, Dipp), 139.2 (s, C_q^{Ar}, Dipp), 131.3 (s, CH, Dipp), 127.4 (s, CH, Dipp), 81.6 (s, C_q, CAAC), 58.8 (s, C_q, CAAC), 51.4 (s, CH₂, CAAC), 30.9 (s, CH₃, CAAC), 29.4 (s, CH₃, CAAC), 29.3 (s, CH, *i*Pr), 27.1 (s, CH₃, *i*Pr), 24.3 (s, CH₃, *i*Pr) ppm.

^{71}Ga -NMR (152.5 MHz, d_8 -THF): $\delta = -650$ (s, Ga^+), 248 (s, GaCl_4^-) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86.0 MHz, d_8 -THF): $\delta = -3880$ (s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{N}_2\text{Pt}$: C 45.79, H 6.15, N 2.67; gefunden: C 45.55 H 5.81 N 2.31.

Synthese von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}(\text{Ga})][\text{GaBr}_4]$ (**87**):

Route a: $[\text{Pt}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ (30.0 mg, 39.1 μmol) und Ga_2Br_4 (19.7 mg, 42.9 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in THF (0.5 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (2 x 3 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet und $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}(\text{Ga})][\text{GaBr}_4]$ (**87**) (41.5 mg, 33.8 μmol , 86 %) wurde als orangefarbener Feststoff isoliert.

Route b: $[\text{Pt}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ (22.0 mg, 28.6 μmol) und $[\text{Ga}_2\text{Br}_4(\text{Dioxan})_2]$ (21.8 mg, 34.3 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Benzol (0.5 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 18 h bei Raumtemperatur wurden die entstandenen Feststoff mit Benzol (2 x 0.6 mL) und Pentan (2 x 1 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}(\text{Ga})][\text{GaBr}_4]$ (**87**) (30.8 mg, 25.0 μmol , 87 %) wurde als orangefarbener Feststoff isoliert.

^1H -NMR (500.1 MHz, d_8 -THF): $\delta = 7.39$ (m, 1H, CH, Dipp), 7.33 (m, 2H, CH, Dipp), 2.85 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH, *iPr*), 2.20 (s, 2H, CH_2 , CAAC), 1.62 (s, 6H, CH_3 , CAAC), 1.47 (s, 6H, CH_3 , CAAC), 1.36 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, CH_3 , *iPr*), 1.26 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, CH_3 , *iPr*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, d_8 -THF): $\delta = 255.8$ (s, C_q^{Ar} , Carben), 146.8 (s, C_q^{Ar} , Dipp), 139.3 (s, C_q^{Ar} , Dipp), 131.6 (s, CH, Dipp), 127.7 (s, CH, Dipp), 81.8 (s, C_q , CAAC), 59.0 (s, C_q , CAAC), 51.7 (s, CH_2 , CAAC), 31.2 (s, CH_3 , CAAC), 29.6 (br s, CH_3 , CH, CAAC), 27.4 (s, CH_3 , *iPr*), 24.6 (s, CH_3 , *iPr*) ppm.

^{71}Ga -NMR (152.5 MHz, d_8 -THF): $\delta = -838$ (s, Ga^+), 59.6 (s, GaBr_4^-) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86.0 MHz, d_8 -THF): $\delta = -3879$ (s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{Ga}_2\text{N}_2\text{Pt}$: C 39.15, H 5.26, N 2.28; gefunden: C 39.81, H 5.54, 2.32.

Synthese von [(Cy₃P)₂Pt→InCl₃] (Ia) und *trans*-[(Cy₃P)₂PtCl(InCl₂) (Ib)

[(Cy₃P)₂Pt] (200 mg, 264 μmol) wurde in Diethylether (10 mL) gelöst und eine Lösung von InCl₃ (58.5 mg, 264 μmol) in Diethylether (4 mL) wurde bei -30 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 x 5 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet um **I** (175.5 mg, 180 μmol, 68 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.58–2.52 (br m, 6H, Cy), 2.03 (br d, ³J_{H-H} = 12.5 Hz, 12H, Cy), 1.85 (br d, ³J_{H-H} = 11 Hz, 12H, Cy), 1.76 (br d, ³J_{H-H} = 8 Hz, 6H, Cy), 1.69–1.61 (br m, 12H, Cy), 1.41–1.26 (br m, 18H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.9 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 27 Hz, C¹, Cy), 31.5 (s, C² + C⁶, Cy), 27.8 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 11 Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.5 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 48.2 (s, ¹J_{P-Pt} = 2575 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, THF): δ = 49.1 (s), 25.6 (s, ¹J_{P-Pt} = 2021 Hz) ppm (Verhältnis 9:91).

Festkörper ³¹P VACP/MAS-NMR (15 kHz): δ = 48.4, 27.7 ppm (Verhältnis 2:98).

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆P₂PtInCl₃: C 44.25, H 6.81; gefunden: C 44.34, H 6.63.

Synthese von [(Cy₃P)₂Pt→InCl₃] (IIIa) und *trans*-[(Cy₃P)₂PtI(InI₂) (IIIb)

[Pt(Cy₃P)₂] (40.0 mg, 52.9 μmol) und InI₃ (26.2 mg, 52.9 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Diethylether (0.6 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min bei Raumtemperatur geschüttelt und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (2 x 1 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet um **III** (43.1 mg, 34.4 μmol, 65 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.83–2.77 (br m, 6H, Cy), 2.10 (br d, ³J_{H-H} = 12.5 Hz, 12H, Cy), 1.83–1.80 (br d, ³J_{H-H} = 11 Hz, 12H, Cy), 1.73 (br d, ³J_{H-H} = 11 Hz, 6H, Cy), 1.68–1.65 (br m, 12H, Cy), 1.42–1.35 (br m, 18H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 40.2 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 28 Hz, C¹, Cy), 31.2 (s, C² + C⁴, Cy), 27.7 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 11 Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.6 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 27.8 (s, ¹J_{P-Pt} = 1954 Hz) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162.0 MHz, THF): δ = 27.9 (s, ¹J_{P-Pt} = 1954 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₆P₂PtInI₃: C 34.55, H 5.32; gefunden: C 35.18, H 5.45.

Synthese von [(Cy₃P)(IMes)Pt→InCl₃] (IVa) und *trans*-[(Cy₃P)(IMes)PtCl(InCl₂) (IVb)

[(Cy₃P)(IMes)Pt] (20.0 mg, 25.6 μmol) und InCl₃ (5.66 mg, 25.6 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Diethylether (0.7 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (2 x 1 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, um **IV** (18.3 mg, 18.3 μmol, 65 %) als orangefarbenen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.89 (s, 4H, Mes), 6.18 (s, 2H, NCHCHN), 2.43 (br s, 15H, Cy + *o*-CH₃), 2.22 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.90 (br m, 6H, Cy), 1.67 (br m, 6H, Cy), 1.60 (br m, 3H, Cy), 1.45 (br m, 6H, Cy), 1.22 (br m, 9H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 139.87 (s, C_q^{Ar}, Mes), 136.6 (s, C_q^{Ar}, Mes), 130.6 (s, C_q^{Ar}, Mes), 127.9 (s, CH^{Ar}, Mes), 122.9 (d, ⁴J_{C-P} = 3 Hz, NCHCHN), 36.8 (br s, C¹, Cy), 30.7 (s, C² + C⁶, Cy), 27.7 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 11 Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.8 (s, C⁴, Cy), 21.2 (s, CH₃, Mes), 20.3 (s, CH₃, Mes) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 28.5 (s) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.5 (s, ¹J_{P-Pt} = 2610 Hz), 24.6 (s) ppm (Verhältnis 82:18).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, THF): δ = 36.8 (s), 17.6 (s) ppm (Verhältnis 25:75).

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₉H₅₈PN₂PtInCl₃: C 46.74, H 5.83, N 2.80; gefunden: C 46.45, H 5.78, N 2.53.

Synthese von [(Cy₃P)(IMes)Pt→InBr₃] (Va) und *trans*-[(Cy₃P)(IMes)PtBr(InBr₂) (Vb)

[(Cy₃P)(IMes)Pt] (15.0 mg, 19.2 μmol) und InBr₃ (6.81 mg, 19.2 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Diethylether (0.7 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (2 x 1 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, um **V** (20.1 mg, 17.7 μmol, 92 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.89 (s, 2H, Mes), 6.86 (s, 2H, Mes), 6.18 (s, 2H, NCHCHN), 2.58–2.50 (br m, 9H, Cy + CH₃), 2.42 (s, 6H, CH₃), 2.22 (s, 6H, CH₃), 2.00 (br m, 6H, Cy), 1.70–1.67 (br m, 6H, Cy), 1.60 (br m, 3H, Cy), 1.52–1.49 (br m, 6H, Cy), 1.28–1.16 (br m, 9H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 175.1 (s, C_q^{Ar}, Mes), 173.8 (s, C_q^{Ar}, Mes), 140.0 (s, C_q^{Ar}, Mes), 137.0 (s, C_q^{Ar}, Mes), 136.8 (s, C_q^{Ar}, Mes), 133.0 (s, C_q^{Ar}, Mes), 131.0 (s, CH, Mes),

130.6 (s, CH, Mes) 123.2 (d, $^2J_{C-P} = 3$ Hz, NCHCHN), 38.0 (vt, $N = |^1J_{C-P} + ^3J_{C-P}| = 30$ Hz, C¹, Cy), 30.9 (s, C² + C⁶, Cy), 27.7 (vt, $N = |^3J_{C-P} + ^5J_{C-P}| = 11$ Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.9 (s, C⁴, Cy), 21.4 (s, CH₃, Mes), 21.2 (s, CH₃, Mes), 20.3 (s, CH₃, Mes) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 22.8$ (s, $^1J_{P-Pt} = 2016$ Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 34.5$ (s, $^1J_{P-Pt} = 2695$ Hz), 22.7 (s, $^1J_{P-Pt} = 2016$ Hz) ppm (Verhältnis 18:82).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, THF): $\delta = 36.1$ (s), 22.0 (s) ppm (Verhältnis 5:95).

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₉H₅₈PN₂PtInBr₃: C 41.25, H 5.15, N 2.47; gefunden: C 41.28, H 5.12, N 2.48.

Synthese von [(Cy₃P)(IMes)Pt→InI₃] (VIa) und *trans*-[(Cy₃P)(IMes)PtI(InI₂)] (VIb)

[(Cy₃P)(IMes)Pt] (15.0 mg, 19.2 μ mol) und InI₃ (9.48 mg, 19.2 μ mol) wurden in Diethylether (0.7 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (2 x 1 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, um **VI** (20.0 mg, 15.6 μ mol, 82 %) als farbloser Feststoff zu erhalten

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.89$ (s, 4H, H^{Ar}), 6.17 (s, 2H, NCHCHN), 2.74–2.71 (br m, 3H, Cy), 2.54 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.49 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.22 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.00 (br m, 6H, Cy), 1.71–1.68 (br m, 6H, Cy), 1.57 (br m, 9H, Cy), 1.33–1.30 (br m, 6H, Cy), 1.18 (br m, 3H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.2$ (s, C_q^{Ar}, Mes), 137.2 (s, C_q^{Ar}, Mes), 131.2 (s, CH, Mes), 123.7 (d, $^2J_{C-P} = 4$ Hz, NCHCHN), 39.4 (vt, $N = |^1J_{C-P} + ^3J_{C-P}| = 33$ Hz, C¹, Cy), 31.9 (s, C² + C⁶, Cy), 27.7 (vt, $N = |^3J_{C-P} + ^5J_{C-P}| = 11$ Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.9 (s, C⁴, Cy), 22.8 (s, *o*-CH₃, Mes), 22.0 (s, CH₃, Mes), 21.4 (s, CH₃, Mes) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 27.8$ (s), 19.1 (s, $^1J_{P-Pt} = 2016$ Hz) ppm (Verhältnis 30:70).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 28.1$ (s), 20.0 (s) ppm (Verhältnis 24:76)

Synthese von [(Cy₃P)(RNC)₂Pt→InX₃] (**89–93**):

Die Feststoffe der Gleichgewichtsmischungen **I**, **V** wurden jeweils in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) gelöst und ein Überschuss Isonitril zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 30 min bei Raumtemperatur geschüttelt bevor durch Diffusion von Hexan in die

Reaktionsmischung umkristallisiert wurde. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mit Hexan (3 x 0.4 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet um **89–93** zu erhalten.

Für [(Cy₃P)(*t*BuNC)₂Pt→InCl₃] (89):

I: 40.0 mg, 40.9 μmol.

tert-Butylisonitril: 15.1 mg, 180 μmol, 4.4 Äq.

Ausbeute **89**: 29.4 mg, 34.1 μmol, 83 %.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.31–2.29 (br m, 3H, Cy), 1.92 (br m, 12H, Cy), 1.76 (br m, 3H, Cy), 1.65 (s, 18H, *t*Bu), 1.50–1.47 (br m, 6H, Cy), 1.28–1.25 (br m, 9H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): 61.1 (s, C_q, *t*Bu), 36.2 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 21 Hz, C¹, Cy), 30.3 (s, C² + C⁶, Cy), 30.1 (s, CH₃, *t*Bu), 27.8 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 11 Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.4 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 38.1 (s, ¹J_{P-Pt} = 2030 Hz) ppm.

IR (Festkörper): 2177 cm⁻¹ (ν_{C≡N}).

Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₈H₅₁Cl₃InN₂PPt: C 38.97, H 5.96, N 3.25; gefunden: C 39.38, H 6.00, N 3.09.

Für [(Cy₃P)(*t*BuNC)₂Pt→InBr₃] (90):

II: 100 mg, 102 μmol.

tert-Butylisonitril: 36.1 mg, 434 μmol, 4.3 Äq.

Ausbeute **90**: 98.1 mg, 98.5 μmol, 96 %.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.33–2.24 (br m, 3H, Cy), 1.92 (br m, 12H, Cy), 1.76 (br m, 3H, Cy), 1.67 (s, 18H, *t*Bu), 1.56–1.45 (br m, 6H, Cy), 1.37–1.22 (br m, 9H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): 61.1 (s, C_q, *t*Bu), 36.1 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 21 Hz, C¹, Cy), 30.4 (s, C² + C⁶, Cy), 30.3 (s, CH₃, *t*Bu), 27.8 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁵J_{C-P}| = 11 Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.4 (s, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.8 (s, ¹J_{P-Pt} = 1983 Hz) ppm.

IR (Festkörper): 2177 cm⁻¹ (ν_{C≡N}).

Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₈H₅₁Br₃InN₂PPt: C 33.76, H 5.16, N 2.81; gefunden: C 33.41, H 5.14, N 2.77.

Für [(Cy₃P)(*t*BuNC)₂Pt→InI₃] (91):

III: 20.0 mg, 16.0 μmol.

tert-Butylisonitril: 5.71 mg, 68.7 μmol, 4.3 Äq.

Ausbeute **91**: 15.8 mg, 13.9 μmol , 86 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.27\text{--}2.19$ (br m, 3H, Cy), 1.93 (br m, 12H, Cy), 1.77 (br m, 3H, Cy), 1.69 (s, 18H, *t*Bu), 1.57–1.45 (br m, 6H, Cy), 1.36–1.22 (br m, 9H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): 60.9 (s, C_q , *t*Bu), 36.1 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 20$ Hz, C^1 , Cy), 30.5 (s, CH_3 , *t*Bu), 30.3 (s, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 27.8 (vt, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 11$ Hz, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.4 (s, C^4 , Cy) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.8$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1961$ Hz) ppm.

IR (Festkörper): 2175 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$).

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{I}_3\text{InN}_2\text{Ppt}$: C 29.97, H 4.52, N 2.46; gefunden: C 30.89, H 4.85, N 2.78.

Für $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{CyNC})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$ (92**):**

I: 10.0 mg, 10.2 μmol .

Cyclohexylisonitril: 4.57 mg, 41.4 μmol , 4.1 Äq.

Ausbeute **92**: 6.70 mg, 7.31 μmol , 71 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.18\text{--}4.16$ (br m, 2H, Cy), 2.31–2.29 (br m, 3H, Cy), 2.11 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 4H, Cy), 1.92–1.87 (br m, 14H, Cy), 1.81–1.76 (br m, 8H, Cy), 1.57–1.21 (br m, 24H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 61.1$ (s, C^1 , Cy), 36.1 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 21$ Hz, C^1 , Cy), 30.3 (s, CH_2 , Cy), 30.5 (s, CH_2 , Cy) 27.8 (vt, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 11$ Hz, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, P–Cy), 26.4 (s, CH_2 , Cy), 25.1 (s, CH_2 , Cy), 23.8 (s, CH_2 , Cy) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 39.7$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2057$ Hz) ppm.

IR (Festkörper): 2173 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$).

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{PN}_2\text{PtInCl}_3$: C 42.00, H 6.06, N 3.06; gefunden: C 42.32, H 6.14, N 2.81.

Für $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{DippNC})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$ (93**):**

I: 15.0 mg, 15.3 μmol .

2,6-Diisopropylphenylisonitril: 12.6 mg, 67.3 μmol , 4.4 Äq.

Ausbeute **93**: 14.8 mg, 13.8 μmol , 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.45$ (t, 2H, $J = 8$ Hz, H_{Ar}), 7.29 (d, 4H, $J = 8$ Hz, H_{Ar}), 3.32 (m, 4H, *i*Pr), 2.41–2.38 (br m, 3H, Cy), 2.07 (br m, 6H, Cy), 1.84 (br m, 6H, Cy), 1.68 (m, 3H, Cy), 1.58–1.55 (br m, 6H, Cy), 1.33 (s, 12H, *i*Pr), 1.31 (s, 12H, *i*Pr), 1.27 (br m, 3H, Cy), 1.24–1.17 (br m, 6H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 144.9$ (s, *o*- C^{Ar} , Dipp), 130.9 (s, *p*- C^{Ar} , Dipp), 124.2 (s, *m*- C^{Ar} , Dipp), 36.8 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 21$ Hz, C^1 , Cy), 30.7 (s, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 30.4 (s, CH, *i*Pr), 27.8 (vt, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 11$ Hz, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 26.3 (s, C^4 , Cy), 23.4 (s, CH_3 , *i*Pr) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 43.8$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2032$ Hz) ppm.

IR (Festkörper): 2150 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$).

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{Cl}_3\text{InN}_2\text{P}3\text{Pt}$: C 49.33, H 6.30, N 2.62; gefunden: C 49.55, H 6.53, N 2.45.

Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{dcpm})\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$ (**94**):

I (20.0 mg, 20.4 μmol) und dcpm (8.36 mg, 20.4 μmol) wurden in Dichlormethan (0.6 mL) gelöst und für 30 min geschüttelt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (2 x 0.4 mL) und Hexan (2 x 0.6 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet um $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{dcpm})\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$ (**94**) (21.1 mg, 19.1 μmol , 94%) als farblosen Feststoff zu erhalten.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.51$ (m, 2H, Cy), 2.98 (m, 2H, CH_2), 2.67 (br s, 3H, Cy), 2.41 (m, 2H, Cy), 2.12–1.21 (br m, 70H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 37.95$, 27.76, 37.6 (d, $J = 4$ Hz), 37.5 (d, $J = 4$ Hz), 32.5, 31.5, 31.0, 29.7 (m), 28.4 (d, $J = 4$ Hz), 28.0, 27.4, 27.2 (d, $J = 4$ Hz), 27.2, 27.1 (d, $J = 4$ Hz), 27.1, 26.8, 26.3 (d, $J = 4$ Hz), 24.1 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 39.0$ (dd, $trans\text{-}^2J_{\text{P-P}} = 300$ Hz, $cis\text{-}^2J_{\text{P-P}} = 18$ Hz, PCy_3), -21.7 (dd, $trans\text{-}^2J_{\text{P-P}} = 300$ Hz, $cis\text{-}^2J_{\text{P-P}} = 49$ Hz, PCy_2 *cis* zu InCl_3), -26.7 (br s, PCy_2 *trans* zu InCl_3) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{79}\text{Cl}_3\text{InP}_3\text{Pt}$: C 46.73, H 7.20; gefunden: C 45.91, H 6.97.

Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{dcpe})\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$ (**95**):

I (20.0 mg, 20.4 μmol) und dcpe (8.65 mg, 20.4 μmol) wurden in Dichlormethan (0.6 mL) gelöst und für 30 min geschüttelt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (2 x 0.4 mL) und Hexan (2 x 0.6 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet um $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{dcpe})\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$ (**95**) (20.8 mg, 18.6 μmol , 91 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.45$ (m, 2H, CH_2), 3.21 (br s, 2H, CH_2), 2.15–0.96 (br m, 77H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 41.53, 38.8, 38.6, 38.4, 33.3, 32.5, 31.9, 30.5, 28.0$ (d, $J = 7$ Hz), 27.8, 27.6, 27.5, 27.3 (d, $J = 4$ Hz), 27.2, 26.6, 26.4, 26.2, 19.4 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 68.4$ (br s, PCy_2 *trans* zu InCl_3), 64.5 (dd, *trans*- $^2J_{\text{P-P}} = 290$ Hz, *cis*- $^2J_{\text{P-P}} = 9$ Hz, PCy_2 *cis* zu InCl_3), 32.4 (dd, *trans*- $^2J_{\text{P-P}} = 290$ Hz, *cis*- $^2J_{\text{P-P}} = 16$ Hz, PCy_3) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{81}\text{Cl}_3\text{InP}_3\text{Pt}$: C 47.22, H 7.29; gefunden: C 46.73, H 7.20.

Synthese von $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}_2(\mu_2\text{-bis-IMes}^{\text{O}})]$ (**97**)

$[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}]$ (100 mg, 132 μmol) und bis- IMes^{O} (**96**) (42.7 mg, 66.0 μmol) wurden in Toluol (10 mL) gelöst und die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf ca. 4 mL eingengt und für 18 h bei -30 °C gelagert. Der resultierende Feststoff wurde mit kaltem Toluol (2 x 1 mL) und Hexan (3 x 3 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}_2(\mu_2\text{-bis-IMes}^{\text{O}})]$ (**97**) (51.6 mg, 38.7 μmol , 58 %) wurde als grüner Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.73$ (s, 8H, CH , Mes), 2.33 (s, 24H, CH_3 , Mes), 2.09 (s, 12H, CH_3 , Mes), 1.85 (m, 12H, Cy), 1.69 (m, 12H, Cy), 1.61-1.48 (m, 12H, Cy), 1.38-1.26 (m, 12H, Cy), 1.13-1.04 (m, 18H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 137.6$ (s, C_q^{Ar}), 136.2 (s, C_q^{Ar}), (s, C_q^{Ar}), 129.1 (s, CH , Mes), 35.5 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 24$ Hz, C^1 , Cy), 31.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 27.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 11$ Hz, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 26.9 (s, C^4 , Cy), 21.2 (s, CH_3 , Mes), 18.6 (s, CH_3 , Mes) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 57.4$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3795$ Hz) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.0, C_6D_6): $\delta = -5882$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3795$ Hz) ppm

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$ $[\text{M}]^+$: 1612.7550, $\text{C}_{80}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$ $[\text{M}-2\text{H}]^+$: 1610.7394; gefunden: 1610.7394.

Synthese von $[\text{1,4-(Cl}_2\text{Ga)}_2\text{C}_6\text{Me}_4]$ (**98**)

DurBr_2 (5.22 g, 18.0 mmol) wurde in THF (70 mL) suspendiert und $t\text{BuLi}$ (1.82 molL $^{-1}$ in Pentan, 81.9 mmol) bei -78 °C innerhalb von 30 min zu getropft. Es wurde weitere 15 min bei -78 °C gerührt bevor langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Der resultierende Feststoff

wurde abfiltriert, mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 990 mg eines farblosen, pyrophoren Feststoffes erhalten, welcher in Hexan (40 mL) suspendiert wurde. Anschließend wurde eine Lösung von GaCl₃ (2.41 g, 12.7 mmol) in Hexan bei -78 °C in fünf Portionen zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, mit Benzol (3 x 10 mL) und Hexan (2 x 20 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet und [1,4-(Cl₂Ga)₂C₆Me₄] (**98**) (2.31 g) wurde als Rohprodukt erhalten, welches in gängigen Lösungsmitteln (Hexan, Benzol, Toluol, Et₂O, DCM, 1,2-Difluorbenzol, MeNO₂) unlöslich ist oder unter Zersetzung reagiert (MeCN, THF, DMSO, Aceton) und im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter charakterisiert wurde.

Synthese von [((Cy₃P)₂Pt)₂{μ-1,4(Cl₂Ga)₂C₆Me₄}] (**99**):

[1,4-(Cl₂Ga)₂C₆Me₄] (16.3 mg, 39.7 μmol als Rohprodukt) und [(Cy₃P)₂Pt] (60 mg, 79.4 μmol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Toluol (0.5 mL) vereint. Nach 20 min bei Raumtemperatur konnte im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von [(Cy₃P)₂Pt] detektiert werden. Nach Filtration und Umkristallisation aus Toluol wurden gelbe Kristalle erhalten, welche mit Benzol (2 x 0.4 mL) und Hexan (3 x 1 mL) gewaschen wurden um [((Cy₃P)₂Pt)₂{μ-1,4-(Cl₂Ga)₂C₆Me₄}] (**99**) (6,34 mg, 18.1 μmol, 45 %) nach Trocknen im Vakuum zu erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.79 (s, 12H, Cy + CH₃), 2.36-2.27 (br m, 12H, Cy), 2.09-2.00 (br m, 12H, Cy) 1.80-1.53 (br m, 59H, Cy), 1.32-1.07 (br m, 41 H, Cy + 0.5 Äq. Hexan) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.8 (s, C¹, Cy), 31.1 (s, C³ + C⁵, Cy), 27.9 (vt, N = |²J_{C-P} + ⁴J_{C-P}| = 11 Hz, C² + C⁶, Cy), 26.7 (s, C⁴, Cy), 25.7 (s, CH₃) ppm. *Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten die Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome nicht detektiert werden.*

³¹P{¹H}-NMR (162.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 46.8 (s, ¹J_{P-Pt} = 3192 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₈₂H₁₄₄Cl₄Ga₂P₄Pt₂: C 51.15, H 7.54; gefunden: C 51.63, H 7.34.

Synthese von *trans*-[(Cy₃P)(IMes)PtCl(AsCl₂)] (**101**):

[(Cy₃P)(IMes)Pt] (20.0 mg, 25.6 μmol) wurde in Toluol (0.6 mL) gelöst und eine Lösung von AsCl₃ in Diethylether (0.12 molL⁻¹, 0.23 mL, 27.0 μmol) wurde bei Raumtemperatur zu

getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der resultierende Feststoff abfiltriert, mit Diethylether (3 x 1 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet um *trans*-[(Cy₃P)(IMes)PtCl(AsCl₂)] (**101**) (18.2 mg, 18.9 μmol, 74 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR: (400.1 MHz, *d*₈-Toluol): δ = 6.83 (s, 2H, CH, Mes), 6.78 (s, 2H, CH, Mes), 6.18 (s, 2H, NCHCHN), 2.85 (m, 3H, Cy), 2.49 (s, 6H, CH₃), 2.19 (s, 6H, CH₃), 2.16 (s, 6H, CH₃), 2.04 (m, 6H, Cy), 1.66 (m, 9H, Cy), 1.51 (m, 6H, Cy), 1.30 (m, 6H, Cy), 1.17 (m, 3H, Cy) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (86.0 MHz, *d*₈-Toluol): δ = 139.1 (s, C_q^{Ar}, Mes.), 138.0 (s, C_q^{Ar}, Mes), 135.2 (s, C_q^{Ar}, Mes), 134.8 (s, C_q^{Ar}, Mes), 129.9 (s, CH, Mes) 129.5 (s, CH, Mes), 123.5 (d, NCHCHN, ⁴J_{C-P} = 4 Hz), 32.7 (d, ¹J_{C-P} = 26 Hz, C¹, Cy), 30.5 (d, ²J_{C-P} = 1 Hz, C² + C⁶, Cy), 27.9 (d, ²J_{C-P} = 11 Hz, C³ + C⁵, Cy), 26.8 (d, ⁴J_{C-P} = 1 Hz, C⁴, Cy) ppm.

³¹P{¹H}-NMR: (162.0 MHz, *d*₈-Toluol): δ = 13.5 (s, ¹J_{P-Pt} = 2665 Hz) ppm.

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR: (86.0 MHz, *d*₈-Toluol): δ = -3860 (¹J_{P-Pt} = 2665 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₉H₅₈AsCl₃N₂PPt: C 48.68, H 6.08, N 2.91; gefunden: C 48.34, H 6.02, N 2.54.

Synthese von *trans*-[(IMes)₂PtCl(AsCl₂)] (**102**):

[(IMes)₂Pt] (24.5 mg, 30.4 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und eine Lösung von AsCl₃ in Diethylether (0.24 molL⁻¹, 0.13 mL, 30.4 μmol) wurde bei Raumtemperatur zu getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der resultierende Feststoff abfiltriert, mit Diethylether (3 x 1 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet um *trans*-[(IMes)₂PtCl(AsCl₂)] (**102**) (14.0 mg, 14.2 μmol, 46 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR: (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.66 (s, 4H, CH, Mes), 6.47 (s, 4H, CH, Mes), 5.91 (s, 4H, NCHCHN), 2.55 (s, 12H, CH₃), 2.17 (s, 12H, CH₃), 1.67 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 137.9 (s, C_q^{Ar}, Mes.), 137.6 (s, C_q^{Ar}, Mes), 137.5 (s, C_q^{Ar}, Mes) 134.0 (s, C_q^{Ar}, Mes), 130.7 (s, CH, Mes) 129.0 (s, CH, Mes), 124.8 (d, NCHCHN, ⁴J_{C-P} = 4 Hz), 21.7 (s, CH₃), 21.1 (s, CH₃), 19.7 (s, CH₃) ppm.

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR: (107.5 MHz, C₆D₆): δ = -3188 (s) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₂H₅₀AsCl₃N₄Pt: C 51.10, H 5.11, N 5.68; gefunden: C 51.43, H 5.31, N 5.91.

Synthese von [Pt₂(μ₂-dmpm)₃] (105)

[Pt(nbe)₃] (252 mg, 529 μmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und eine Lösung von dmpm (2.76 mL, 925 μmol, 0.34 molL⁻¹) in Benzol wurde zugetropft. Die rote Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Nach Extraktion mit Hexan (3 x 10 mL) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **105** (406 mg, 508 μmol, 48 %) wurde als roter Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.66 (t, ²J_{P-H} = 14.2 Hz, 48H, CH₃), 1.52 (br s, 6H, CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 26.7 (s, CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 8.70 (br s, ¹J_{P-Pt} = 4325 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₁₃H₄₂P₆Pt₂: C 23.59, H 5.69; gefunden: C 23.97, H 5.56.

Synthese von [{(nbe)Pt}₂(μ₂-dmpm)₂] (106)

[Pt(nbe)₃] (118 mg, 247 μmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst und eine Lösung von dmpm (33.7 mg, 247 μmol) in Benzol (3 mL) zu getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltenen Kristalle nach Umkristallisation aus Benzol und anschließend aus Toluol wurden mit Hexan (3 x 1 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurde [{(nbe)Pt}₂(μ₂-dmpm)₂] (**106**) als farblose Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.87 (m, 5H, nbe), 2.35 (m, 5H, nbe), 1.85 (m, 6H, nbe), 1.54 (m, 12H, nbe + PMe₃), 1.37 (m, 14H, nbe + PMe₃), 1.19 (m, 6H, CH₃, dmpm) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -13.4 (¹J_{Pt-P} = 3350 Hz + *Spektrum höherer Ordnung*), -13.6 (¹J_{Pt-P} = 3345 Hz + *Spektrum höherer Ordnung*) ppm.

Synthese von [{Pt₂(μ₂-dmpm)₃}]₂(μ₂-dmpm) (107)

[Pt(nbe)₃] (230 mg, 481 μmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und dmpm (131 mg, 963 μmol) bei 0 °C zugegeben. Die rote Reaktionsmischung wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck bei 100 °C entfernt. Nach Extraktion mit Hexan (3 x 10 mL) wurde aus Hexan umkristallisiert und die erhaltenen Kristalle unter vermindertem Druck getrocknet, um **107** (265 mg, 153 μmol, 32 %) als roten Feststoff zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.62$ (br s, 12H, CH_3), 2.09 (br s, 2H, CH_2), 1.70 (t, $^2J_{\text{P-H}} = 26$ Hz, 72H, CH_3), 1.48 (br s, 12H, CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -20$ (br s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4510$ Hz), -54 (br s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3890$ Hz), -61 (br s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3210$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{98}\text{P}_{14}\text{Pt}_4$: C 24.26, H 5.70; gefunden: C 24.19, H 5.83.

Synthese von $[(\text{BrPt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2\{\mu_2\text{-B}(\text{Dur})\}]$ (**108**)

$[(\text{nbePt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2]$ (**106**) (23.5 mg, 25.1 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) suspendiert, DurBBr_2 (15.2 mg, 50.1 μmol) zugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[(\text{BrPt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2\{\mu_2\text{-B}(\text{Dur})\}]$ (**108**) (16.7 mg, 17.3 μmol , 69 %) als orangefarbene Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.86$ (s, 1H, CH , Dur), 3.09 (s, 6H, CH_3 , Dur), 2.01 (m, 10H, CH_3 Dur + CH_2), 1.85 (m, 12H, CH_3 , dmpm), 1.33 (m, 12H, CH_3 , dmpm) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 99$ (br s) ppm

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -14.2$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3516$ Hz, + *Spektrum höherer Ordnung*) ppm.

Synthese von $[\text{PtCl}(\mu_2\text{-dppm})\text{Pt}(\text{ClAlCl}_3)]$ (**114**)

$[(\text{PtCl})_2(\mu\text{-dppm}_2)]$ (**113**) (15.0 mg, 12.2 μmol) wurde in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Dichlormethan gelöst, AlCl_3 (1.46 mg, 11.0 μmol) zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der resultierende Feststoff mit Hexan (3 x 1 mL) gewaschen und durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung umkristallisiert um $[\text{PtCl}(\mu_2\text{-dppm})\text{Pt}(\text{ClAlCl}_3)]$ (**114**) (7.94 mg, 5.82 μmol) als farbloses Rohprodukt zu erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 14.8$ (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3028$ Hz), -3.5 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2748$ Hz) ppm.

Synthese von [PtCl(μ_2 -dppm)Pt(ClGaCl₃)] (115)

[(PtCl)₂(μ -dppm₂)] (**113**) (15.0 mg, 12.2 μ mol) wurden in einem NMR Rohr mit Teflon-Stopfen in Dichlormethan gelöst, GaCl₃ (1.93 mg, 11.0 μ mol) zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der resultierende Feststoff mit Hexan (3 x 1 mL) gewaschen und durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung bei -30 °C umkristallisiert um [PtCl(μ_2 -dppm)Pt(ClGaCl₃)] (**114**) (7.72 mg, 5.49 μ mol) als farbloses Rohprodukt zu erhalten.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂) δ = 16.4 (s, ¹J_{Pt-P} = 3024 Hz), -2.9 (s, ¹J_{Pt-P} = 2776 Hz) ppm.

4 Kristallographische Daten

Tabelle 6 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **59**, **60** und **61**.

Verbindung	59	60	61
CCDC-Nummer	1545629	--	1884996
Empirische Formel	C ₄ H ₁₂ B ₂ I ₄ S ₂	C ₁₀ H ₁₈ B ₂ I ₄ N ₂	C ₆ H ₁₈ B ₂ I ₄ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	653.48	695.48	681.36
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	7.556(4)	9.016(3)	7.4771(13)
b [Å]	7.455(5)	9.5441(19)	9.298(4)
c [Å]	13.174(8)	12.318(6)	12.674(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.89(3)	109.95(4)	96.64(2)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	717.2(7)	996.4(7)	875.2(5)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	3.026	2.318	2.585
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.938	6.242	7.274
F(000)	580	628	612
Beugungsbereich	2.837 bis 26.730°	2.766 bis 26.362°	2.723 bis 26.371°
Gesammelte Reflexe	7347	11903	8921
Unabhängige Reflexe	1532	2040	1784
Minimale/maximale Transmission	0.4760/0.7454	0.5698/0.7454	0.2504/0.3542
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	1532 / 57 / 0	2040 / 85 / 0	1784 / 67 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.142	1.006	1.274
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0171, wR ² = 0.0402	R ₁ = 0.0348, wR ² = 0.0490	R ₁ = 0.0219, wR ² = 0.0483
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0178, wR ² = 0.0405	R ₁ = 0.0749, wR ² = 0.0567	R ₁ = 0.0272, wR ² = 0.0490
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.794 / -0.889	1.322 / -0.781	0.535 / -0.801

Tabelle 7 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **62**, **63** und **65**.

Verbindung	62	63	65
CCDC-Nummer	1885003	--	1885001
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₆ B ₂ I ₄ P ₂	C ₄₀ H ₆₂ B ₂ I ₄ N ₂ (+ 4 squeezed THF)	C ₃₆ H ₆₆ B ₂ I ₂ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1090.04	1100.14	836.24
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	13.760(9)	13.8691(13)	13.188(8)
b [Å]	16.265(9)	14.9082(15)	12.826(6)
c [Å]	18.270(9)	16.5719(17)	22.902(8)
α [°]	90	68.002(3)	90
β [°]	90.613(18)	78.976(3)	102.71(3)
γ [°]	90	71.230(3)	90
Volumen [Å ³]	4089(4)	2998.3(5)	3779(3)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.771	1.219	1.470
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.151	2.099	1.773
F(000)	2136	1076	1712
Beugungsbereich	1.480 bis 26.371°	2.127 bis 26.372°	1.583 bis 26.372°
Gesammelte Reflexe	41647	57826	33901
Unabhängige Reflexe	8368	12262	7722
Minimale/maximale Transmission	0.6387/0.7454	0.5028/0.7454	0.4059/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8368 / 397 / 0	12262 / 535 / 545	7722 / 379 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.042	1.027	1.040
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0239, wR ² = 0.0587	R ₁ = 0.0421, wR ² = 0.0892	R ₁ = 0.0399, wR ² = 0.0862
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0310, wR ² = 0.0614	R ₁ = 0.0664, wR ² = 0.0980	R ₁ = 0.0592, wR ² = 0.0945
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.890 / -0.844	1.712 / -2.047	1.579 / -1.027

Tabelle 8 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **67**, **68** und **70**.

Verbindung	67	68	70
CCDC-Nummer	1884997	1885000	--
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₈ B ₂ I ₂ P ₂	C ₁₈ H ₃₅ BIP	C ₂₁ H ₂₄ B ₂ Cl ₄ N ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	838.26	420.14	467.84
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	111(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.938(3)	9.595(4)	37.47(2)
b [Å]	10.407(4)	13.813(5)	8.329(6)
c [Å]	11.0925(18)	15.003(7)	14.763(6)
α [°]	110.857(14)	90	90
β [°]	112.332(13)	90.995(13)	93.662(19)
γ [°]	90.26(2)	90	90
Volumen [Å ³]	978.6(5)	1988.0(14)	4598(5)
Z	1	4	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.422	1.404	1.352
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.712	1.685	0.526
F(000)	430	864	1936
Beugungsbereich	2.152 bis 26.751°	2.004 bis 26.022°	2.505 bis 26.733°
Gesammelte Reflexe	24528	35686	44299
Unabhängige Reflexe	4148	3915	4891
Minimale/maximale Transmission	0.6967/0.7454	0.6671/0.7454	0.6734/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	4148 / 194 / 0	3915 / 198 / 0	4891 / 268 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.027	1.075	1.069
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0249, wR ² = 0.0535	R ₁ = 0.0289, wR ² = 0.0588	R ₁ = 0.0507, wR ² = 0.1276
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0324, wR ² = 0.0560	R ₁ = 0.0378, wR ² = 0.0626	R ₁ = 0.0671, wR ² = 0.1355
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.098 / -0.676	1.198 / -0.558	0.479 / -0.726

Tabelle 9 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **71**, **72** und **73**.

Verbindung	71	72	73
CCDC-Nummer	--	---	---
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₈ B ₃ Cl ₇ N ₄	C ₂₀ H ₃₁ B ₂ I ₄ N	C ₂₃ H ₄₀ B ₂ I ₄ NP
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	889.42	814.68	890.75
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	44.652(12)	10.610(6)	10.620(6)
b [Å]	8.5826(15)	14.790(9)	15.732(12)
c [Å]	29.422(8)	17.195(9)	17.940(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	128.266(11)	106.422(11)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	8853(4)	2588(3)	2997(3)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.335	2.091	1.974
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.484	4.822	4.224
F(000)	3696	1520	1688
Beugungsbereich	2.324 bis 26.732°	2.001 bis 26.372°	1.722 bis 26.369°
Gesammelte Reflexe	188442	56776	22584
Unabhängige Reflexe	9395	5294	6133
Minimale/maximale Transmission	0.7152/0.7454	0.4806/0.7454	0.5277/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	9395 / 517 / 0	5294 / 393 / 318	6133 / 291 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.036	1.094	1.025
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0402, wR ² = 0.0805	R ₁ = 0.0403, wR ² = 0.0746	R ₁ = 0.0263, wR ² = 0.0580
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0640, wR ² = 0.0890	R ₁ = 0.0731, wR ² = 0.0941	R ₁ = 0.0290, wR ² = 0.0592
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.403 / -0.492	1.510 / -1.073	1.045 / -0.436

Tabelle 10 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **75**, **76** und **77**.

Verbindung	75	76	77
CCDC-Nummer	---	1851068	1851077
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₂ BI ₂ N	C ₄₈ H ₇₄ B ₂ F ₈ P ₂ Pt	C ₄₃ H ₇₄ B ₂ Cl ₄ P ₂ Pt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	551.07	1081.72	1011.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.535(7)	20.369(7)	9.8688(3)
b [Å]	18.168(15)	11.341(4)	11.0887(4)
c [Å]	13.046(8)	21.654(10)	21.3510(8)
α [°]	90	90	94.419(2)
β [°]	101.218(19)	107.69(2)	99.270(2)
γ [°]	90	90	96.161(2)
Volumen [Å ³]	2217(3)	4765(3)	2282.03(14)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.651	1.508	1.472
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.839	3.076	3.408
F(000)	1080	2208	1036
Beugungsbereich	1.946 bis 26.864°	2.161 bis 26.726°	2.466 bis 26.371°
Gesammelte Reflexe	19946	24043	41159
Unabhängige Reflexe	4717	5054	9324
Minimale/maximale Transmission	0.6311/0.7454	0.4372/0.5864	0.5919/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	4717 / 229 / 0	5054 / 269 / 0	9324 / 526 / 268
GOF von <i>F</i> ²	1.011	1.281	1.051
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0403, wR ² = 0.0697	R ₁ = 0.0241, wR ² = 0.0607	R ₁ = 0.0240, wR ² = 0.0543
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0808, wR ² = 0.0846	R ₁ = 0.0255, wR ² = 0.0612	R ₁ = 0.0278, wR ² = 0.0561
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.686 / -1.025	0.603 / -0.973	2.299 / -1.160

Tabelle 11 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **79**, **81** und **83**.

Verbindung	79	81	83
CCDC-Nummer	1851069	---	1574518
Empirische Formel	C ₅₄ H ₁₀₆ B ₂ Cl ₉ NP ₂ Pt	C ₄₅ H ₈₂ B ₂ Cl ₉ N ₅ PPt	C ₃₈ H ₇₀ B ₄ Cl ₄ I ₈ P ₂ Pt ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1367.09	1259.88	2179.30
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.069(5)	9.609(5)	9.6400(11)
b [Å]	13.923(3)	20.121(11)	18.990(4)
c [Å]	23.605(4)	31.613(14)	16.072(4)
α [°]	99.637(16)	90	90
β [°]	96.307(17)	98.59(2)	92.575(5)
γ [°]	102.375(19)	90	90
Volumen [Å ³]	3150.1(17)	6043(5)	2939.2(10)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.441	1.385	2.462
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.695	2.779	9.219
F(000)	1416	2572	1992
Beugungsbereich	2.147 bis 26.372°	2.201 bis 26.022°	2.371 bis 26.732°
Gesammelte Reflexe	74152	71385	102350
Unabhängige Reflexe	12898	11904	6237
Minimale/maximale Transmission	0.6537/0.7454	0.5795/0.7454	0.5811/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	12898 / 637 / 25	11904 / 553 / 182	6237 / 262 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.082	1.209	0.811
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0489, wR ² = 0.0939	R ₁ = 0.0574, wR ² = 0.1190	R ₁ = 0.0205, wR ² = 0.0455
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0721, wR ² = 0.1013	R ₁ = 0.0697, wR ² = 0.1227	R ₁ = 0.0277, wR ² = 0.0486
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.900 / -2.003	2.018 / -3.343	2.008 / -1.159

Tabelle 12 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **84**, **85** und **86**.

Verbindung	84	85	86
CCDC-Nummer	1831477	1831478	1831475
Empirische Formel	C ₄₈ H ₇₄ Cl ₄ F ₄ Ga ₂ P ₂ Pt	C ₃₆ H ₆₆ Br ₄ Ga ₂ P ₂ Pt	C ₄₀ H ₆₂ Cl ₄ Ga ₂ N ₂ Pt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1265.34	1214.99	1047.24
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	15.809(6)	17.093(3)	12.440(3)
b [Å]	9.929(3)	11.962(2)	13.0829(20)
c [Å]	16.822(5)	21.189(5)	15.271(3)
α [°]	90	90	82.098(13)
β [°]	108.304(11)	99.576(9)	66.809(17)
γ [°]	90	90	72.004(13)
Volumen [Å ³]	2507.1(14)	4272.1(15)	2172.5(8)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.676	1.889	1.601
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.175	8.359	4.718
F(000)	1272	2368	1048
Beugungsbereich	2.134 bis 26.732°	2.217 bis 26.367°	2.105 to 26.733°
Gesammelte Reflexe	45238	45984	62307
Unabhängige Reflexe	5319	4353	9227
Minimale/maximale Transmission	0.5402/0.7454	0.1232/0.3498	0.4872/0.6119
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	5319 / 267 / 46	4353 / 262 / 330	9227 / 458 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.014	1.027	1.043
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0304, wR ² = 0.0686	R ₁ = 0.0236, wR ² = 0.0568	R ₁ = 0.0200, wR ² = 0.0416
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0437, wR ² = 0.0745	R ₁ = 0.0287, wR ² = 0.0589	R ₁ = 0.0249, wR ² = 0.0429
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.452 / -1.370	1.913 / -1.524	0.629 / -0.951

Tabelle 13 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **87**, **88** und **89**.

Verbindung	87	88	89
CCDC-Nummer	1831476	1508331	1508324
Empirische Formel	C ₄₀ H ₆₂ Br ₄ Ga ₂ N ₂ Pt	C ₅₃ H ₆₆ Br ₃ F ₄ InN ₃ PPt	C ₂₈ H ₅₁ Cl ₃ InN ₂ PPt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1225.08	1401.69	862.93
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.623(5)	13.0165(8)	10.537(8)
b [Å]	19.704(11)	22.8785(15)	18.202(5)
c [Å]	18.426(13)	18.2202(13)	17.746(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.24(2)	91.732(2)	96.12(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	4536(4)	5423.5(6)	3384(3)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.794	1.717	1.694
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.808	5.292	5.114
F(000)	2384	2752	1704
Beugungsbereich	2.234 bis 26.369°	1.801 bis 26.386°	2.238 bis 26.733°
Gesammelte Reflexe	44299	33804	72857
Unabhängige Reflexe	9267	11090	7185
Minimale/maximale Transmission	0.6495/0.7454	0.5195/0.7454	0.4273/0.6376
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	9267 / 458 / 39	11090 / 602 / 39	7185 / 331 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.997	1.064	1.096
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0443, wR ² = 0.0609	R ₁ = 0.0261, wR ² = 0.0576	R ₁ = 0.0177, wR ² = 0.0382
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1002, wR ² = 0.0712	R ₁ = 0.0353, wR ² = 0.0602	R ₁ = 0.0244, wR ² = 0.0408
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.808 / -1.282	1.281 / -1.000	0.765 / -1.056

Tabelle 14 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **90**, **91** und **92**.

Verbindung	90	91	92
CCDC-Nummer	1508325	1508326	1508327
Empirische Formel	C ₂₈ H ₅₁ Br ₃ InN ₂ PPt	C ₂₈ H ₅₁ I ₃ InN ₂ PPt	C ₃₂ H ₅₅ Cl ₃ InN ₂ PPt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	996.31	1137.28	915.01
Temperatur [K]	103(2)	103(2)	296(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.626(12)	15.844(7)	10.3824(15)
b [Å]	20.121(16)	11.462(5)	17.613(2)
c [Å]	14.367(10)	21.628(9)	19.569(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	105.01(4)	107.92(2)	91.543(5)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3525(5)	3737(3)	3577.1(9)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.877	2.021	1.699
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.082	6.896	4.844
F(000)	1920	2136	1816
Beugungsbereich	1.783 bis 26.728°	1.351 bis 26.731°	1.556 bis 26.422°
Gesammelte Reflexe	78900	79718	114916
Unabhängige Reflexe	7479	7934	7330
Minimale/maximale Transmission	0.3448/0.6558	0.5721/0.7454	0.5395/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	7479 / 331 / 0	7934 / 331 / 0	7330 / 361 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.060	1.084	1.048
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0389, wR ² = 0.0755	R ₁ = 0.0228, wR ² = 0.0480	R ₁ = 0.0147, wR ² = 0.0376
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0607, wR ² = 0.0841	R ₁ = 0.0294, wR ² = 0.0507	R ₁ = 0.0155, wR ² = 0.0379
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.270 / -2.103	0.820 / -0.683	0.704 / -0.498

Tabelle 15 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **93**, **94** und **95**.

Verbindung	93	94	95
CCDC-Nummer	1508328	1508329	1508330
Empirische Formel	C ₄₄ H ₆₇ Cl ₃ InN ₂ Pt	C _{47.12} H _{87.28} Cl _{11.27} InO P ₃ Pt	C ₄₈ H ₈₉ Cl ₁₁ InP ₃ Pt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1071.22	1456.46	1458.96
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	26.842(5)	14.1686(4)	14.0146(15)
b [Å]	11.4344(19)	18.4070(5)	17.9899(19)
c [Å]	18.267(5)	23.6583(8)	24.582(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	125.656(12)	102.7630(10)	101.702(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	4555.6(18)	6017.7(3)	6068.8(11)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.562	1.608	1.597
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.816	3.317	3.277
F(000)	2152	2935	2944
Beugungsbereich	2.246 bis 26.771°	2.083 bis 26.732°	1.413 to 26.732°
Gesammelte Reflexe	32113	122564	55713
Unabhängige Reflexe	9249	12751	12871
Minimale/maximale Transmission	0.5972/0.6940	0.6414/0.7454	0.5749/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	9249 / 477 / 2	12751 / 571 / 33	12871 / 531 / 692
GOF von <i>F</i> ²	0.807	1.059	1.015
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0190, wR ² = 0.0380	R ₁ = 0.0339, wR ² = 0.0729	R ₁ = 0.0574, wR ² = 0.1034
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0216, wR ² = 0.0389	R ₁ = 0.0435, wR ² = 0.0788	R ₁ = 0.1073, wR ² = 0.1203
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.360 / -0.893	1.846 / -2.821	2.174 / -2.350

Tabelle 16 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **97**, **99** und **101**.

Verbindung	97	99	101
CCDC-Nummer	---	1831479	1885930
Empirische Formel	C ₄₃ H ₅₈ N ₂ OPPt	C ₉₆ H ₁₆₀ Cl ₄ Ga ₂ P ₄ Pt ₂	C ₃₉ H ₅₇ AsCl ₃ N ₂ PPt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	844.97	2109.53	961.19
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	11.469(4)	10.162(7)	10.255(2)
b [Å]	13.166(4)	21.558(5)	10.607(3)
c [Å]	13.383(3)	22.078(5)	19.408(6)
α [°]	96.51(2)	90	81.416(18)
β [°]	90.968(19)	101.48(4)	78.469(16)
γ [°]	105.75(2)	90	71.452(12)
Volumen [Å ³]	1930.0(9)	4740(4)	1952.7(9)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.454	1.478	1.635
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.711	3.728	4.710
F(000)	862	2164	964
Beugungsbereich	2.533 bis 26.372°	2.106 bis 26.730°	2.467 bis 28.281°
Gesammelte Reflexe	25137	53245	39185
Unabhängige Reflexe	7843	10047	9623
Minimale/maximale Transmission	0.6455/0.7454	0.5728/0.7454	0.5362/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	7843 / 439 / 0	10047 / 647 / 992	9623 / 430 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.978	1.020	1.050
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0259, wR ² = 0.0742	R ₁ = 0.0357, wR ² = 0.0641	R ₁ = 0.0228, wR ² = 0.0503
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0759	R ₁ = 0.0697, wR ² = 0.0747	R ₁ = 0.0273, wR ² = 0.0519
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.866 / -1.609	1.066 / -0.975	2.098 / -1.286

Tabelle 17 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **104**, **105** und **106**.

Verbindung	104	105	106
CCDC-Nummer	1885932	---	---
Empirische Formel	C ₇₇ H ₁₄₄ As ₂ Br ₂ P ₄ Pt ₃	C ₁₅ H ₄₂ P ₆ Pt ₂	C ₂₄ H ₄₈ P ₄ Pt ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	2088.72	798.48	850.68
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	15.239(6)	16.415(5)	8.8739(9)
b [Å]	26.032(8)	9.828(3)	9.400(4)
c [Å]	21.255(7)	16.894(8)	9.686(3)
α [°]	90	90	67.30(2)
β [°]	101.68(2)	104.45(2)	89.698(12)
γ [°]	90	90	71.177(10)
Volumen [Å ³]	8257(5)	2639.2(17)	698.9(3)
Z	4	4	1
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.680	2.010	2.021
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.949	10.952	10.237
F(000)	4144	1512	408
Beugungsbereich	1.253 bis 26.796°	2.418 bis 26.371°	2.301 bis 26.016°
Gesammelte Reflexe	155699	25365	11029
Unabhängige Reflexe	17605	5396	2747
Minimale/maximale Transmission	0.5882/0.7454	0.5473/0.7457	0.4197/0.6466
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	17605 / 842 / 162	5396 / 220 / 0	2747 / 140 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.027	1.151	1.041
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0284, wR ² = 0.0557	R ₁ = 0.0323, wR ² = 0.0718	R ₁ = 0.0142, wR ² = 0.0345
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0495, wR ² = 0.0630	R ₁ = 0.0436, wR ² = 0.0751	R ₁ = 0.0151, wR ² = 0.0349
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.861 / -1.435	1.308 / -1.243	0.665 / -1.212

Tabelle 18 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **107**, **108** und **109**.

Verbindung	107	108	109
CCDC-Nummer	---	---	---
Empirische Formel	C ₃₈ H ₁₀₄ P ₁₄ Pt ₄	C ₂₃ H ₄₄ BBr ₂ P ₄ Pt ₂	C ₂₀ H ₄₁ BBr ₂ Cl ₂ P ₄ Pt ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1775.10	1005.27	1037.12
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.7921(6)	17.209(5)	10.731(4)
b [Å]	18.6172(12)	11.805(3)	15.170(4)
c [Å]	35.799(2)	31.175(12)	19.590(9)
α [°]	86.460(2)	90	90
β [°]	82.591(2)	90	90
γ [°]	83.964(2)	90	90
Volumen [Å ³]	6428.2(7)	6333(3)	3189(2)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.834	2.109	2.160
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.050	11.563	11.647
F(000)	3416	3784	1944
Beugungsbereich	2.107 to 26.022°	2.467 to 26.371°	2.164 to 26.722°
Gesammelte Reflexe	113348	83884	177701
Unabhängige Reflexe	25280	6471	6760
Minimale/maximale Transmission	0.2773/0.5183	0.1203/0.3261	0.1604/0.2458
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	25280 / 1036 / 46	6471 / 301 / 0	6760 / 291 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.058	1.067	1.087
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0261, wR ² = 0.0495	R ₁ = 0.0205, wR ² = 0.0529	R ₁ = 0.0115, wR ² = 0.0257
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0332, wR ² = 0.0514	R ₁ = 0.0240, wR ² = 0.0546	R ₁ = 0.0120, wR ² = 0.0258
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.753 / -1.288	1.388 / -1.607	1.152 / -0.605

Tabelle 19 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **115**, **Ia** und **IIIb**.

Verbindung	115	Ia	IIIb
CCDC-Nummer	---	1508317	1508319
Empirische Formel	C ₅₁ H ₄₆ Cl ₇ GaP ₄ Pt ₂	C ₇₄ H ₁₃₆ Cl ₁₀ In ₂ P ₄ Pt ₂	C ₃₆ H ₆₆ I ₃ InP ₂ Pt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1490.81	2124.02	1251.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	13.794(7)	10.0794(19)	20.3253(16)
b [Å]	14.760(8)	13.775(5)	17.5271(16)
c [Å]	25.687(14)	16.137(5)	23.860(2)
α [°]	90	100.904(9)	90
β [°]	98.284(13)	102.293(6)	95.220(3)
γ [°]	90	95.348(8)	90
Volumen [Å ³]	5175(5)	2128.7(10)	8464.9(13)
Z	4	1	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.913	1.657	1.964
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.431	4.238	6.133
F(000)	2872	1064	4784
Beugungsbereich	2.104 bis 26.733°	2.219 bis 26.372°	1.907 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	45171	64469	108603
Unabhängige Reflexe	11004	8709	16465
Minimale/maximale Transmission	0.4793/0.7454	0.4031/0.6287	0.2669/0.3874
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	11004 / 586 / 0	8709 / 415 / 0	16465 / 775 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.010	1.053	1.245
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0245, wR ² = 0.0541	R ₁ = 0.0235, wR ² = 0.0561	R ₁ = 0.0379, wR ² = 0.0730
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0361, wR ² = 0.0586	R ₁ = 0.0264, wR ² = 0.0582	R ₁ = 0.0485, wR ² = 0.0800
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.302 / -1.622	1.491 / -0.957	1.933 / -1.366

Tabelle 20 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **IVa**, **Va** und **Vb**.

Verbindung	IVa	Va	Vb
CCDC-Nummer	1508320	1508321	1508322
Empirische Formel	C ₃₉ H ₅₇ Cl ₃ InN ₂ PPt	C ₄₀ H ₅₉ Br ₃ Cl ₂ InN ₂ PPt	C ₄₀ H ₅₉ Br ₃ Cl ₂ InN ₂ PPt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1001.09	1219.40	1219.40
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	296(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.039(5)	9.7448(5)	11.252(3)
b [Å]	11.374(2)	11.3216(6)	13.5715(18)
c [Å]	18.113(9)	21.2806(11)	14.616(3)
α [°]	85.665(18)	99.695(2)	90
β [°]	84.79(3)	98.538(2)	100.154(9)
γ [°]	79.33(3)	103.025(2)	90
Volumen [Å ³]	2020.4(15)	2211.9(2)	2196.9(8)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.646	1.831	1.843
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.296	6.577	6.621
F(000)	996	1188	1188
Beugungsbereich	2.503 to 26.369°	1.888 to 26.439°	1.415 to 26.429°
Gesammelte Reflexe	32372	113465	53290
Unabhängige Reflexe	8186	9075	8927
Minimale/maximale Transmission	0.6674/0.7454	0.3745/0.7454	0.0465/0.1848
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	8186 / 538 / 636	9075 / 457 / 0	8927 / 458 / 241
GOF von <i>F</i> ²	1.065	1.111	1.020
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0156, wR ² = 0.0381	R ₁ = 0.0171, wR ² = 0.0416	R ₁ = 0.0254, wR ² = 0.0530
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0173, wR ² = 0.0389	R ₁ = 0.0176, wR ² = 0.0418	R ₁ = 0.0267, wR ² = 0.0533
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.891 / -0.790	0.928 / -0.718	1.777 / -0.996

Tabelle 21 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **VIb**.

Verbindung	VIb
CCDC-Nummer	1508323
Empirische Formel	C ₃₉ H ₅₇ I ₃ InN ₂ PPt
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1275.44
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>	
a [Å]	19.3025(10)
b [Å]	14.6591(7)
c [Å]	15.6982(8)
α [°]	90
β [°]	105.338(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4283.7(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.978
Absorptions-koeffizient [mm ⁻¹]	6.028
F(000)	2424
Beugungsbereich	2.391 bis 26.732°
Gesammelte Reflexe	82074
Unabhängige Reflexe	9080
Minimale/maximale Transmission	0.5296/0.6287
Verfeinerungs-methode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	9080 / 430 / 0
GOF von F ²	1.073
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0285, wR ² = 0.0500
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0461, wR ² = 0.0558
Max./Min.	2.282 / -0.907
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	

Text

VI VERZEICHNIS NUMMERIERTER VERBINDUNGEN

- 1 $\{ \{ \text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_2 \} \{ (\text{Mes})_2\text{BB}(\text{Mes})(\text{Ph}) \} \}$
- 2 $\{ \{ \text{CH}(\text{TMS})_2 \}_2 \text{AlAl} \{ \text{CH}(\text{TMS})_2 \}_2 \} [\text{Li}(\text{tmeda})_2]$
- 3 $\{ \{ \text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})_2 \} \{ (\text{Mes}^*)_2\text{GaGa}(\text{Mes}^*)_2 \} \}$
- 4 $[\text{Na}_2 \{ (2,6\text{-Mes}^*_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{GaGa}(2,6\text{-Mes}^*_2\text{C}_6\text{H}_3) \}]$
- 5 $[\text{Na}_2 \{ (2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{AlAl}(2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3) \}]$
- 6 $[\text{B}_2\text{H}_4(\text{IDipp})_2]$
- 7 $[\text{B}_2\text{H}_2(\text{IDipp})_2]$
- 8 $[\text{Al}_2 \{ (t\text{Bu}_2)\text{MeSi} \}_2 (\text{I}^i\text{Pr})_2]$
- 9 $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDipp})_2]$
- 10 $[\text{B}_2(\text{IDipp})_2]$
- 11 $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PMe}_3)_2]$
- 12 $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{PEt}_3)_2]$
- 13 $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{dppm})]$
- 14 $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{dmpm})]$
- 15 $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{dmpe})]$
- 16 $[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{dppe})]$
- 17 $[(\text{Cp})(\text{OC})_2\text{Co} \rightarrow \text{HgCl}_2]$
- 18 $[(\text{Cp}^*)(\text{Cp}^*\text{Ga})_2\text{Rh} \rightarrow \text{GaCl}_3]$
- 19 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{BeCl}_2]$
- 20 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{AlCl}_3]$
- 21 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{ZrCl}_4]$
- 22 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$
- 23 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{GaBr}_2)]$
- 24 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}(\text{GaI}_2)]$
- 25 *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$
- 26 *cis*- $[(\text{dppb})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$
- 27 *trans*- $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{PtBr} \{ \text{B}(\text{NMe}_2)\text{BBr}(\text{NMe}_2) \}]$
- 28 *trans*- $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{PtI} \{ \text{B}(\text{NMe}_2)\text{BI}(\text{NMe}_2) \}]$
- 29 *trans*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtI} \{ \text{B}(\text{NMe}_2)\text{BI}(\text{NMe}_2) \}]$
- 30 *trans*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl} \{ \text{B}(\text{Mes})\text{BCl}(\text{Mes}) \}]$

- 31 *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(Mes)BBr(Mes)}]
 32 *trans*-[(Et₃P)₂Pt(I){B(Mes)BI(Mes)}]
 33 *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Cl){B(Dur)BCl(Dur)}]
 34 *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(Dur)BBr(Dur)}]
 35 [(Et₃P)₂Pt{(Mes)BB(Mes)}]
 36 [(Et₃P)₂Pt{(Dur)BB(Dur)}]
 37 [Al₂(Bbp)₂(C₆H₆)]
 38 [(Et₃P)₂Pt{Al(Bbp)}]
 39 [(Me₃P)₂(Cp*)Rh→AlBr₂Cl]
 40 [Ga₂{N(Dipp)C(H)}₂]₂
 41 *trans*-[(Et₃P)₂Pt([Ga₂{N(Dipp)C(H)}₂]₂)]
 42 *cis*-[(Et₃P)₂Pt([Ga₂{N(Dipp)C(H)}₂]₂)]
 43 [{η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mn}₂(μ-BNMe₂)]
 44 [{η⁵-C₅H₄Me)(CO)₂Mn}₂(μ-BNMe₂)]
 45 [{η⁵-C₅H₄Me)(CO)₂Mn}₂(μ-B*t*Bu)]
 46 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe{BBr(Fc)}]
 47 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe(BBr₂)]
 48 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)Fe(μ-BFc)(μ-CO)Pd(PCy₃)]
 49 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)Fe(μ-BBr)(μ-CO)Pd(PCy₃)]
 50 [{(η⁵-C₅H₄Me)(CO)₂Mn}₂(μ-BCl)]
 51 [{(CO)₅Mn}₂(μ-BCl)]
 52 [{(CO)₅Mn}₂(μ-BBr)]
 53 [{(η⁵-C₅H₅)Ru(CO)₂]₂(μ-BF)]
 54 [(η⁵-C₅H₄Me)(CO)₂Fe(BMes)][BAr^F₄]
 55 *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr(BMes)][BAr^F₄]
 56 [{(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Fe}₂(μ-InCl)]
 57 [{(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Fe}₂(μ-InI)]
 58 [B₂I₄(CO)₂]
 59 [B₂I₄(SMe₂)₂]
 60 [B₂I₄(*t*BuNC)₂]
 61 [B₂I₄(PMe₃)₂]
 62 [B₂I₄(PCy₃)₂]
 63 [B₂I₃(CAAC^{Me})₂][I]
 64 [B₂I₂(PMe₃)₂]

- 65 $[\text{B}_2\text{I}_2(\text{PCy}_3)_2]$
 66 $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{PCy}_2)_2]$
 67 $[\text{B}_2\text{I}_2\text{H}_2(\text{PCy}_3)_2]$
 68 $[\text{BH}_2\text{I}(\text{PCy}_3)]$
 69 $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PCy}_3)_2]$
 70 $[(\text{IMes})\text{B}_2\text{Cl}_4]$
 71 $[\text{B}_2\text{Cl}_3(\text{IMes})_2][\text{BCl}_4]$
 72 $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2\text{I}_4]$
 73 $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2\text{I}_4(\text{PMe}_3)]$
 74 $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}_2(\text{PMe}_3)_2]$
 75 $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BI}_2\text{H}]$
 76 *cis*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$
 77 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCl}(\text{BCl}_3)\}]$
 78 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BBr}(\text{BBr}_3)\}]$
 79 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}\{\text{BCl}(\text{BCl}_3)\}][\text{NBu}_4]$
 80 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}\{\text{BCl}(\text{BCl}_3)\}][\text{NBu}_4]$
 81 $[(\text{Cy}_3\text{P})(t\text{BuNC})_2\text{Pt}(\text{B}_2\text{Cl}_4(t\text{BuNC})_2)]$
 82 $[\text{Pt}\{\text{B}(\text{I})\text{BI}_2\}(\mu\text{-I})(\text{PCy}_3)]_2$
 83 $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{BI}_2)\}_2(\mu_2:\eta^3:\eta^3\text{-B}_2\text{I}_4)]$
 84 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GaCl}_2)_2]$
 85 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GaBr}_2)_2]$
 86 $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}(\text{Ga})][\text{GaCl}_4]$
 87 $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{Pt}(\text{Ga})][\text{GaBr}_4]$
 88 $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{MeNC})(\text{IMes})\text{Pt}\rightarrow\text{InBr}_3]$
 89 $[(\text{Cy}_3\text{P})(t\text{BuNC})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$
 90 $[(\text{Cy}_3\text{P})(t\text{BuNC})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InBr}_3]$
 91 $[(\text{Cy}_3\text{P})(t\text{BuNC})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InI}_3]$
 92 $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{CyNC})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$
 93 $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{DippNC})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$
 94 $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{dcpm})\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$
 95 $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{dcpe})\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$
 96 bis- IMes^{O}
 97 $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}_2(\mu_2\text{-bis-IMes}^{\text{O}})]$
 98 $[1,4\text{-}(\text{Cl}_2\text{Ga})_2\text{C}_6\text{Me}_4]$

- 99 $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-}(\text{Cl}_2\text{Ga})_2\text{C}_6\text{Me}_4\}]$
- 100 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{AsCl}_2)]$
- 101 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{PtCl}(\text{AsCl}_2)]$
- 102 *trans*- $[(\text{IMes})_2\text{PtCl}(\text{AsCl}_2)]$
- 103 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{AsBr}_2)]$
- 104 $[(\text{Cy}_3\text{P})_4\text{Pt}_3\text{Br}_2\text{As}_2]$
- 105 $[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-dmpm})_3]$
- 106 $[\{(\text{nbe})\text{Pt}\}_2(\mu_2\text{-dmpm})_2]$
- 107 $[\{\text{Pt}_2(\mu_2\text{-dmpm})_3\}_2(\mu_2\text{-dmpm})]$
- 108 $[(\text{BrPt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2\{\mu_2\text{-B}(\text{Dur})\}]$
- 109 $[(\text{BrPt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2\{\mu_2\text{-B}(\text{Mes})\}]$
- 110 $[(\text{BrPt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2(\mu_2\text{-BBr})]$
- 111 $[(\text{ClPt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2\{\mu_2\text{-B}(\text{Mes})\}]$
- 112 $[(\text{BrPt})_2(\mu_2\text{-dmpm})_2\{\mu_2\text{-}(\text{B}_2(\text{NMe})_2)\}]$
- 113 $[(\text{PtCl})_2(\mu\text{-dppm}_2)]$
- 114 $[\text{PtCl}(\mu_2\text{-dppm})\text{Pt}(\text{ClAlCl}_3)]$
- 115 $[\text{PtCl}(\mu_2\text{-dppm})\text{Pt}(\text{ClGaCl}_3)]$
- Ia** $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$, **Ib** *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{InCl}_2)]$
- IIa** $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InBr}_3]$, **IIb** *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{InBr}_2)]$
- IIIa** $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{InI}_3]$, **IIIb** *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}(\text{InI}_2)]$
- IVa** $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}\rightarrow\text{InCl}_3]$, **IVb** *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{PtCl}(\text{InCl}_2)]$
- Va** $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}\rightarrow\text{InBr}_3]$, **Vb** *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{PtBr}(\text{InBr}_2)]$
- VIa** $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}\rightarrow\text{InI}_3]$, **VIb** *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{PtI}(\text{InI}_2)]$

VII LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Aldridge, A. J. Downs, *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*, 2011 John Wiley & Sons, Ltd., **2011**.
- [2] T. Ooi, K. Maruoka, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**.
- [3] J. A. Miller, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* Chapman & Hill, London, **1993**.
- [4] C. Peppe, R. Pavão das Chagas, *Synlett* **2004**, 2004, 1187-1190.
- [5] C. Peppe, R. P. das Chagas, *Synlett* **2006**, 2006, 0605-0609.
- [6] K. Wilhelm, T. Woldemar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 207, 175-176.
- [7] S. Alfred, B. Arnold, F. Hans, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 643-657.
- [8] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3573-3574.
- [9] M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 196-199.
- [10] L. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 54-55.
- [11] L. A. Woodward, N. N. Greenwood, J. R. Hall, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1505-1508.
- [12] R. K. McMullan, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4761-4764.
- [13] T. G. Dunne, N. W. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1526-1530.
- [14] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1957**, 4, 84-89.
- [15] H. Schmidbauer, R. Nowak, W. Bublak, P. Brukert, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 553-556.
- [16] H. P. Beck, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 251-252.
- [17] M. A. Khan, D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 97, 73-76.
- [18] S. Andrea, K. Attila, F. Gernot, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1803-1809.
- [19] C. Fliedel, G. Schnee, T. Avilés, S. Dagonne, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 275, 63-86.
- [20] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1113-1118.
- [21] W. Uhl, in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 51, Academic Press, **2004**, 53-108.
- [22] D. G. Tuck, *Polyhedron* **1990**, 9, 377-386.
- [23] D. G. Tuck, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 269-276.
- [24] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 4th ed., W. de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [25] J. Schuster, *Dissertation* **2018**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [26] G. E. Ball, M. L. Cole, A. I. McKay, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 946-952.
- [27] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *Chem. Commun.* **2002**, 1196-1197.
- [28] W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. anorg. Chem.* **1948**, 256, 15-24.
- [29] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 129-149.
- [30] M. Tacke, H. Schnoekel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895-2896.
- [31] A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 513-516.
- [32] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265-3266.
- [33] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1629-1632.
- [34] W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3225-3229.
- [35] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 507, 231-234.
- [36] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1972**, 830-832.
- [37] W. Egon, R. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1937**, 70, 1393-1402.
- [38] W. A., *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 96, 364-375.
- [39] T. Bernhard, F. Rudolph, *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, 131, 303-323.
- [40] N. Heinrich, P. Hans, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 398-399.
- [41] A. Deißberger, *persönliche Mitteilung*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [42] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8265-8267.

-
- [43] W. C. Ewing, *persönliche Mitteilung*.
- [44] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245-6248.
- [45] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401-410.
- [46] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429-2434.
- [47] B. Werner, N. Heinrich, P. Hans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 56-57.
- [48] A. Damme, *Dissertation 2013*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
- [49] H. Herbert, N. Heinrich, K. Jörg, P. Werner, S.-K. Holger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1519-1527.
- [50] R. Hunold, *Dissertation 1988*, Philipps-Universität Marburg.
- [51] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organomet.* **1992**, *11*, 2383-2388.
- [52] G. Bir, W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 267-271.
- [53] H. Andrea, Z. Bernd, H. Ralf, W. Peter, M. Werner, B. Armin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 594-596.
- [54] K. Hartmut, B. Armin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870-871.
- [55] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [56] C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 388-390.
- [57] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970-4976.
- [58] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 5921-5925.
- [59] E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144308.
- [60] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3305-3366.
- [61] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 175-184.
- [62] A. J. Downs, C. R. Pulham, in *Adv. Inorg. Chem., Vol. 41* (Ed.: A. G. Sykes), Academic Press, **1994**, pp. 171-232.
- [63] G. Treboux, J. C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870-4878.
- [64] Z. Palágyi, H. F. Schaefer, E. Kapuy, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 195-200.
- [65] X. Wang, L. Andrews, S. Tam, M. E. DeRose, M. E. Fajardo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9218-9228.
- [66] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem A* **2004**, *108*, 4440-4448.
- [67] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem A* **2004**, *108*, 3396-3402.
- [68] P. Pullumbi, C. Mijoule, L. Manceron, Y. Bouteiller, *Chem. Phys.* **1994**, *185*, 13-24.
- [69] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448-4457.
- [70] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 796-799.
- [71] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471-5472.
- [72] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842-2844.
- [73] K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2320-2322.
- [74] Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3773-3780.
- [75] F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795-1799.
- [76] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [77] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384-14387.
- [78] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96-115.
- [79] 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.
- [80] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [81] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244.
- [82] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
-

- [83] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689-5693.
- [84] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917-15920.
- [85] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702-8707.
- [86] C. Claes, *Dissertation* **2016**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [87] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009-8013.
- [88] C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249-276.
- [89] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329-4346.
- [90] R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830-2850.
- [91] R. A. Fischer, D. Weiß, M. Winter, I. Müller, H. D. Kaesz, N. Fröhlich, G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4611-4623.
- [92] D. Vidovic, S. Aldridge, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 601-608.
- [93] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- [94] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685-2722.
- [95] C. Goedecke, P. Hillebrecht, T. Uhlemann, R. Haunschild, G. Frenking, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1470-1479.
- [96] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171-7176.
- [97] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384-9390.
- [98] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-2785.
- [99] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-680.
- [100] J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5176-5189.
- [101] M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1966**, 267-268.
- [102] I. W. Nowell, D. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2393-2395.
- [103] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55-62.
- [104] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239-4241.
- [105] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782-7784.
- [106] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 913-915.
- [107] S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto, *Organomet.* **1999**, *18*, 4825-4837.
- [108] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8797-8805.
- [109] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595-8597.
- [110] N. Arnold, H. Braunschweig, P. B. Brenner, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Haehnel, T. Kramer, I. Krummenacher, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12357-12362.
- [111] H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828-11837.
- [112] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605-8609.
- [113] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organomet.* **1996**, *15*, 5137-5154.
- [114] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403-4404.
- [115] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1110-1113.
- [116] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367-4368.
- [117] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272-273.
- [118] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623-4624.
- [119] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4032-4037.
- [120] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15927-15931.

- [121] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63-73.
- [122] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11019.
- [123] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organomet.* **1997**, *16*, 1355-1364.
- [124] A. Kerr, N. C. Norman, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, A. Kerr, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 319-320.
- [125] D. Curtis, M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, A. Guy Orpen, J. Starbuck, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687-1694.
- [126] H. Braunschweig, R. Bertermann, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2439-2441.
- [127] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179-7182.
- [128] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7822-7824.
- [129] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nature Chem.* **2012**, *5*, 115.
- [130] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099-1101.
- [131] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415-416.
- [132] H. Braunschweig, K. W. Klinkhammer, M. Koster, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1303-1309.
- [133] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2229-2231.
- [134] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818-10821.
- [135] K. Nagata, T. Agou, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3881-3884.
- [136] A. Hofmann, A. Lamprecht, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Tröster, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11795-11802.
- [137] C. Jones, D. P. Mills, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2008**, 4395-4408.
- [138] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123.
- [139] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825-826.
- [140] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 163-167.
- [141] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295-1298.
- [142] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157-1171.
- [143] A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401-6402.
- [144] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386-1387.
- [145] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organomet.* **2007**, *26*, 4700-4701.
- [146] D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3669-3672.
- [147] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356-6357.
- [148] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979-3982.
- [149] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organomet.* **2012**, *31*, 1897-1907.
- [150] N. D. Coombs, D. Vidovic, J. K. Day, A. L. Thompson, D. D. L. Pevelen, A. Stasch, W. Clegg, L. Russo, L. Male, M. B. Hursthouse, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16111-16124.
- [151] N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5449-5451.
- [152] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organomet.* **1997**, *16*, 4511-4513.
- [153] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 70-72.
- [154] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammer, *Organomet.* **1998**, *17*, 1305-1314.
- [155] H. J. Haupt, W. Wolfes, H. Preut, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2920-2927.
- [156] H.-J. Haupt, H. Preut, W. Wolfes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *448*, 93-99.
- [157] L. M. Clarkson, N. C. Norman, L. J. Farrugia, *Organomet.* **1991**, *10*, 1286-1292.
- [158] J. J. Schneider, U. Denninger, J. Hagen, C. Krüger, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1433-1440.
- [159] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, J. K. Day, C. Jones, L.-I. Ooi, *Organomet.* **2005**, *24*, 5891-5900.
- [160] S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2202-2203.

- [161] C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organomet.* **2003**, *22*, 2705-2710.
- [162] P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, *Organomet.* **1999**, *18*, 4462-4464.
- [163] W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961-963.
- [164] J. R. Daring, J. W. Thompson, J. D. Witt, J. D. Odom, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5339-5343.
- [165] Z.-H. Li, K.-N. Fan, *J. Phys. Chem A* **2002**, *106*, 6659-6664.
- [166] I. V. Kochikov, Y. I. Tarasov, *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 227-238.
- [167] S. Samdal, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1996**, *380*, 43-53.
- [168] N. Lynaugh, D. R. Lloyd, M. F. Guest, M. B. Hall, I. H. Hillier, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2: Mol. Chem. Phys.* **1972**, *68*, 2192-2199.
- [169] L. A. Nimon, K. S. Seshadri, R. C. Taylor, D. White, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2416-2427.
- [170] J. D. Odom, J. E. Saunders, J. R. Durig, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1643-1651.
- [171] D. D. Danielson, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3199-3203.
- [172] K. Hedberg, R. Ryan, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2214-2215.
- [173] D. E. Mann, L. Fano, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1665-1670.
- [174] A. Massey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 1.
- [175] P. Lisinetskaya, *persönliche Mitteilung* **2018**.
- [176] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [177] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.
- [178] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169-17172.
- [179] T. Dellermann, *Dissertation* **2017**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [180] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098-4102.
- [181] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9961-9964.
- [182] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047-5050.
- [183] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276-15281.
- [184] J. Mies, *Dissertation* **2013**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [185] J. Seufert, *Dissertation* **2018**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [186] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594-9607.
- [187] J. H. Muessig, M. Thaler, R. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, doi:10.1002/anie.201814230.
- [188] James D. Mattock, A. Vargas, *persönliche Mitteilung* **2018**.
- [189] F. L. Hirshfeld, *Theo. Chim. Acta* **1993**, *44*, 129-138.
- [190] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504-1518.
- [191] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270-274.
- [192] E. P. Fowe, B. Therrien, G. Süß-Fink, C. Daul, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 42-48.
- [193] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593-2596.
- [194] T. Araki, M. Hirai, A. Wakamiya, W. E. Piers, S. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1714-1717.
- [195] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 107-110.
- [196] S. Ullrich, *Dissertation* **2016**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [197] S. Muthaiah, D. C. H. Do, R. Ganguly, D. Vidović, *Organomet.* **2013**, *32*, 6718-6724.
- [198] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253-7255.
- [199] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785-789.
- [200] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158-7161.
- [201] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.

- [202] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041-2044.
- [203] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [204] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280-9283.
- [205] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085-12088.
- [206] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082-7098.
- [207] H. Wu, S. Radomkit, J. M. O'Brien, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8277-8285.
- [208] S. Radomkit, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3387-3391.
- [209] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066-7071.
- [210] J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985-11992.
- [211] J. H. Muessig, D. Prieschl, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brunecker, A. Haefner, A. Gärtner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13056-13063.
- [212] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651-5654.
- [213] H. Braunschweig, M. Fuß, K. Radacki, K. Uttinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 208-210.
- [214] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8796-8800.
- [215] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661-10664.
- [216] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362-4366.
- [217] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. H. Muessig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 412-416.
- [218] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [219] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem A* **1999**, *103*, 304-314.
- [220] E. Matito, M. Solà, P. Salvador, M. Duran, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 325-345.
- [221] P. Bultinck, R. Ponc, S. Van Damme, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 706-718.
- [222] J. Cioslowski, E. Matito, M. Solà, *J. Phys. Chem A* **2007**, *111*, 6521-6525.
- [223] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834-4843.
- [224] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518-5522.
- [225] T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworth, London, **1958**.
- [226] J. A. Dean, N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, **1934**.
- [227] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5207-5210.
- [228] J. K. Schuster, J. H. Muessig, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9692-9697.
- [229] L. J. Baker, M. J. Taylor, *Polyhedron* **1994**, *13*, 251-260.
- [230] S. Roy, K. C. Mondal, J. Meyer, B. Niepötter, C. Köhler, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Dittrich, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9312-9318.
- [231] M. Halbherr, T. Bollermann, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1878-1881.
- [232] T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10789-10796.
- [233] J. H. Müssig, *Masterarbeit* **2015**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
- [234] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.

- [235] *Hinweis: Die Daten für die Kristallstruktur von trans-[(Cy₃P)₂PtCl(InCl₂)] (Ib) wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation erneut ermittelt, da die Daten der selben Verbindung in der eigenen Masterarbeit von minderer Qualität waren.*
- [236] R. Bertermann, J. Böhnke, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. H. Muessig, L. Pentecost, K. Radacki, S. S. Sen, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16140-16147.
- [237] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210-3221.
- [238] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.
- [239] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Kaufmann, A. K. Phukan, C. Schneider, Q. Ye, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4099-4104.
- [240] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.
- [241] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1987**, *84*, 2565-2569.
- [242] E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 842-855.
- [243] C. R. K. Glasson, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 940-963.
- [244] B. Dietrich, J. M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1225-1228.
- [245] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49-57.
- [246] M. Schmidtendorf, T. Pape, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16128-16141.
- [247] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
- [248] L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 325-334.
- [249] A. G. Tennyson, R. J. Ono, T. W. Hudnall, D. M. Khramov, J. A. V. Er, J. W. Kamplain, V. M. Lynch, J. L. Sessler, C. W. Bielawski, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 304-315.
- [250] F. Hupp, M. Ma, F. Kroll, J. O. C. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Stasch, C. Jones, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16888-16898.
- [251] P. Bissinger, *Dissertation 2013*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [252] C. Jones, P. C. Junk, J. W. Steed, R. C. Thomas, T. C. Williams, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3219-3226.
- [253] C. Jones, S. J. Black, J. W. Steed, *Organomet.* **1998**, *17*, 5924-5926.
- [254] L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bungardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *549*, 73-86.
- [255] V. Grossbruchhaus, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 141-145.
- [256] H. Braunschweig, P. Brenner, P. Cogswell, K. Kraft, K. Schwab, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7894-7896.
- [257] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1860-1862.
- [258] N. Arnold, R. Bertermann, F. M. Bickelhaupt, H. Braunschweig, M. Drisch, M. Finze, F. Hupp, J. Poater, J. A. P. Sprenger, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5948-5952.
- [259] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- [260] J. Muessig, T. Stennett, U. Schmidt, R. D. Dewhurst, L. Mailänder, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2019**, doi: 10.1039/C1038DT04995E.
- [261] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3543-3555.
- [262] P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4185-4189.
- [263] G. J. Arsenault, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 79-80.
- [264] T. Murahashi, H. Kurosawa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 207-228.
- [265] K. D. Wells, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Organomet.* **2008**, *27*, 691-703.
- [266] D. V. Toronto, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6132-6139.
- [267] M. M. Olmstead, H. Hope, L. S. Benner, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5502-5503.
- [268] M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 286-292.
- [269] N. Arnold, *Dissertation 2015*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [270] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Schneider, *Organomet.* **2016**, *35*, 1002-1007.
- [271] S. S. M. Ling, *Dissertation 1985*, Universität von West-Ontario London.
- [272] S. S. M. Ling, I. R. Jobe, A. J. McLennan, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 566-567.
- [273] L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1155-1156.
- [274] M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C13-C16.
- [275] K. A. Brittingham, S. Schreiner, T. N. Gallaher, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 941.

- [276] R. J. Puddephatt, K. A. Azam, R. H. Hill, M. P. Brown, C. D. Nelson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, M. C. Grossel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5642-5646.
- [277] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 951-955.
- [278] G. Sheldrick, *Acta. Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [279] K. Issleb, A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 258-270.
- [280] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [281] T. Yoshida, S. Otsuka, D. G. Jones, J. L. Spencer, P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113-126.
- [282] R. E. Schuster, J. E. Scott, J. Casanova, *Orgn. Synth.* **1966**, *46*, 75.
- [283] W. Höhle, A. Simon, G. Gerlach, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 546-552.
- [284] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220-223.
- [285] T. Renner, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 478-478.