

B-N-Kupplung

Platin-vermittelte Kupplung von B=N-Einheiten: Synthese von BNB-N-Analoga von 1,3-Dienen und Butatrien

Carina Brunecker, Merle Arrowsmith, Felipe Fantuzzi und Holger Braunschweig*

Abstract: Die 1:2-Reaktion von $[\mu\text{-}(\text{dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})]_2$ (dmpm = Bis(dimethylphosphino)methan, nbe = Norbornen) mit $\text{Cl}_2\text{BNR}(\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{tBu}$, SiMe_3) führt durch eine B-N-Kupplung über eine ClSiMe_3 -Eliminierung zu unsymmetrischen (*N*-Aminoboryl)aminoboryl- Pt^{II} -Komplexen. Eine anschließende intramolekulare ClSiMe_3 -Eliminierung des *tBu*-Derivats führt zu einer Cyclisierung der BNB-N-Einheit unter Bildung eines einzigartigen 1,3,2,4-Diazadiboretidin-2-yl-Liganden. Im Gegensatz hierzu steht die analoge Reaktion mit $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, die über eine zweifache BrSiMe_3 -Eliminierung zu einem Pt^{II} -A-Frame-Komplex führt, der von einem linearen Isoster des Butatriens verbrückt wird. Strukturelle und theoretische Daten bestätigen eine π -Elektronen-Delokalisierung über die gesamte BNB-N-Einheit.

Der Austausch von C=C-Doppelbindungen in organischen Molekülen durch isostere kovalente B=N-Einheiten ist nicht nur aus fundamentaler Sicht interessant, sondern ermöglicht auch die Erforschung eines weiten hybriden organisch-anorganischen Bereichs.

Während die typische B=N-Doppelbindung (1.39 Å)^[1] nur unwesentlich länger als die C=C-Doppelbindung (1.34 Å, Abbildung 1) ist, verleiht die intrinsisch starke Polarisierung der B-N-Bindung den resultierenden Molekülen und Materialien sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften und Stabilität, die für neue Anwendungen im Bereich der Materialwissenschaften, der Katalyse und der medizinischen Chemie genutzt werden können. Seit der bahnbrechenden Synthese von Borazin durch Stock und Pohland im Jahr 1926 (Abbildung 1, I)^[2] ermöglichten neue Synthesemethoden den Zugang zu einer immer größeren Vielfalt von B=N/C=C-Isosteren Verbindungen und Materialien, wie Bornitrid^[3] und

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16864–16868

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202106161

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202106161

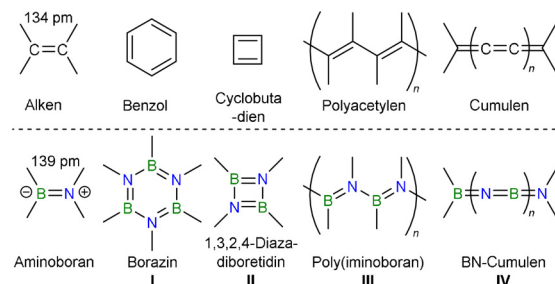
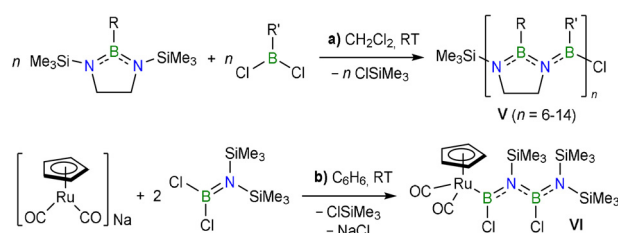


Abbildung 1. Konjugierte organische Systeme und deren BN-Isostere.

Borcarbonitrid ($\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$)-Nanomaterialien,^[4] hybride organisch-anorganische BN-dotierte konjugierte Polymere,^[5] (poly)aromatische Verbindungen^[6] und kleine aromatische Moleküle.^[7] Trotzdem sind wohldefinierte acyclische konjugierte BN-Ketten, wie Poly(iminoborane) (III) oder BN-basierte Cumulene (IV), weiterhin schwer zugänglich. Der gezielte Syntheseweg zu III über die Polymerisierung von Iminoboran ($\text{RB}\equiv\text{NR}'$)-Vorstufen^[8] oder durch Dehydrokupplung von Aminoboran ($\text{H}_2\text{RB}\cdot\text{NH}_2\text{R}'$)-Vorstufen^[9] ist in der Praxis durch die Bildung von cyclischen Oligomeren wie I und II beeinträchtigt. Der effizienteste Zugang zu höheren Oligo(iminoboranen) erfolgt über die B-N-Kupplung von Chlorboranen und Silylamin-Vorstufen durch ClSiMe_3 -Eliminierung.^[10] Die Gruppe um Helten verwendete diese Methodik für die Synthese der ersten wohldefinierten Oligo(iminoborane) (V), welche durch Polykondensation einer 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolidin-Vorstufe mit Dichlor(organo)boranen (Schema 1 a) erfolgt.^[11] Unsere Gruppe hat ebenfalls über eine Kupplung von zwei $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Molekülen an $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]\text{Na}$ unter Abspaltung von NaCl und ClSiMe_3 berichtet, wodurch der (*N*-Aminoboryl)aminoboryl-Komplex VI erhalten wurde (Schema 1 b).^[12]

Wir haben kürzlich über die Synthese von Borandiylverbrückten A-Frame-Komplexen **2-X^Y** berichtet, die durch

Schema 1. Beispiele für Synthesen von Oligo(iminoboranen) durch B-N-Kupplung über ClSiMe_3 -Eliminierung.

[*] C. Brunecker, Dr. M. Arrowsmith, Dr. F. Fantuzzi,

Prof. Dr. H. Braunschweig

Institut für Anorganische Chemie

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

und

Institut für nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID)

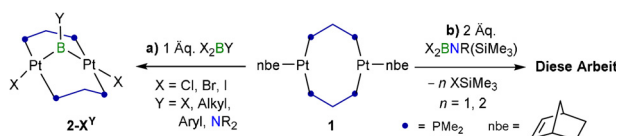
eines Autors sind unter:

<https://doi.org/10.1002/ange.202106161> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

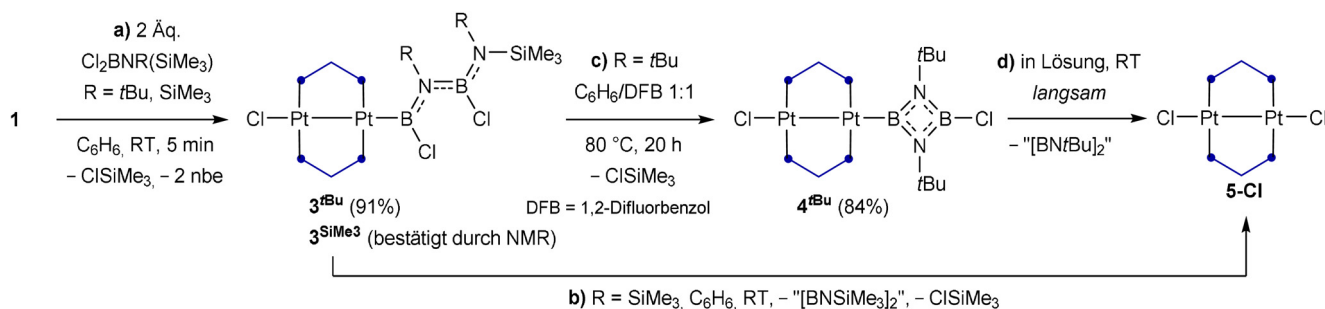
zweifache oxidative Addition von Dihalogenboranen (X_2BY , $X = Cl, Br, I$; $Y = X$, Alkyl, Aryl, Amino) an den Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm)-verbrückten Pt^0_2 -Komplex **1** hergestellt werden können (Schema 2a).^[13] Ebenfalls angeregt durch die Metall-vermittelte Kupplung von zwei BN-Einheiten am Ruthenium in Komplex **VI** (Schema 1b),^[12] berichten wir nun über die Verwendung des $Pt_2(dmpm)_2$ -Gerüsts als Templat für die Kupplung von B=N-Einheiten. Durch Eliminierung von $XSiMe_3$, welche bei der Kupplung von Dihalogen(silylamino)boranen ($X_2BNR(SiMe_3)$, $X = Cl, Br$; $R = tBu, SiMe_3$) stattfindet, konnte die Isolierung des ersten BNB-Cumulens, welches isoster zum Butatrien ist, erfolgen.

Während die Reaktion von Komplex **1** mit Cl_2BNMe_2 zu dem Aminoborandiyl-verbrückten A-Frame-Komplex **2-**



Schema 2. Synthese von Borandiyl-verbrückten Diplatin-A-Frame-Komplexen.

Cl^{NMe_2} (Schema 2a) führt, verliefen die Reaktionen von **1** mit $Cl_2BNR(SiMe_3)$ ($R = tBu, SiMe_3$) immer in einem Verhältnis von 1:2 zu den Produkten **3^{tBu}** und **3^{SiMe3}**, welche als blassgelbe Feststoffe ausfielen. Beide Produkte weisen zwei breite ^{11}B -NMR-Resonanzen, bei 53 (FWHM ≈ 1280 Hz, PtB) und 32 ppm (FWHM ≈ 880 Hz, N_2BCl) für **3^{tBu}** sowie 57 (FWHM ≈ 1990 Hz, PtB) und 33 ppm (FWHM ≈ 750 Hz, N_2BCl) für **3^{SiMe3}** auf (Schema 3a). Die Komplexe **3^R** erinnern an Komplex **VI** (Schema 1b), der ähnliche ^{11}B -NMR-Resonanzen bei 60.3 und 35.0 ppm aufweist.^[12] Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **3^R** zeigen zwei Multipletts mit Satelliten höherer Ordnung, welche in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen, bei -14.3 ($^1J_{P-Pt} = 3195$ Hz, P_2PtCl) und -29.9 ppm ($^1J_{P-Pt} = 2733$ Hz, P_2PtB) für **3^{tBu}** sowie -14.3 ($^1J_{P-Pt} = 3150$ Hz, P_2PtCl) und -29.6 ppm ($^1J_{P-Pt} = 2708$ Hz, P_2PtB) für **3^{SiMe3}**. Röntgenkristallographische Analysen von Einkristallen von **3^{tBu}** bestätigen die Kupplung der beiden BN-Einheiten an ein Platinzentrum (Abbildung 2). Aufgrund der systematischen Fehlorderungen der terminalen $B(Cl)NtBu(SiMe_3)$ -Einheit können die Strukturparameter nicht vollständig diskutiert werden. Der Pt-Pt-Abstand von 2.7067(6) Å weist jedoch eindeutig auf eine Pt-Pt-Bindung hin. Die Pt2-B1-Bindungslänge von 2.039(6) Å liegt im typischen Bereich für quadratisch-planare Platinamino(chloro)borylkomplexe (2.00–



Schema 3. Reaktion von Komplex **1** mit $Cl_2BNR(SiMe_3)$ ($R = tBu, SiMe_3$). Die isolierten Ausbeuten sind in den Klammern angegeben.

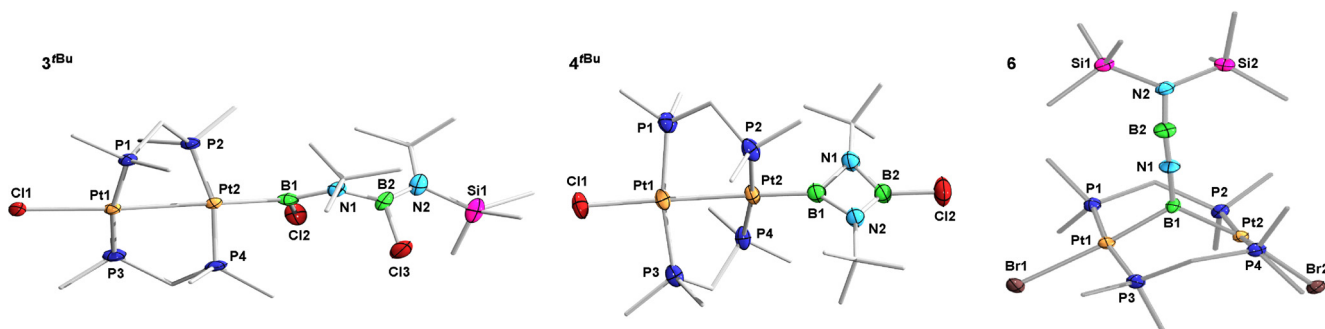
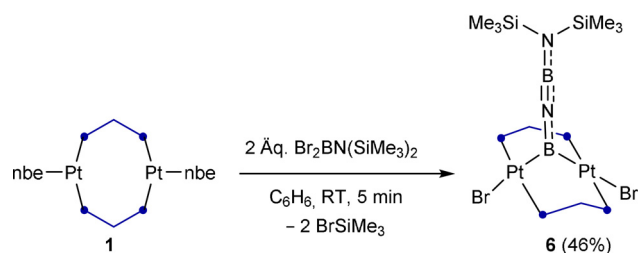


Abbildung 2. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen (von links nach rechts) von **3^{tBu}** (nur eines der beiden Moleküle – das mit der geringsten Fehlordnung – in der asymmetrischen Einheit von **3^{tBu}** ist abgebildet), **4^{tBu}** und **6**.^[26] Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide der Ligandenperipherie und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Nur die Hauptkomponenten der Fehlorderungen in **3^{tBu}** (terminale $B(Cl)NtBu(SiMe_3)$ -Einheit) und **4^{tBu}** (gesamte $(BNtBu)_2Cl$ -Einheit und ein dmpm-Ligand) sind dargestellt. Aufgrund der Einschränkungen, die bei der Verfeinerung der Fehlorderungen angewendet wurden, können die Strukturparameter von **3^{tBu}** und **4^{tBu}** nicht vollständig diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) für **3^{tBu}**: $Cl1-Pt1$ 2.4939(13), $Pt1-Pt2$ 2.7067(6), $Pt-P$ 2.2446(14)–2.2651(14), $Pt2-B1$ 2.039(6), $B1-N1$ 1.421(8), $Cl1-Pt1-Pt2$ 172.32(3), $P1-Pt2-B1$ 174.14(16), $\Sigma(\angle B1)$ 360.0(4), Torsionswinkel $P1-Pt1-Pt2-P2$ $-47.8(4)$, $P3-Pt1-Pt2-P4$ $-54.32(5)$; für **4^{tBu}**: $Cl1-Pt1$ 2.535(3), $Pt1-Pt2$ 2.7214(7); für **6**: $Pt1 \cdots Pt2$ 3.2397(3), $Pt1-B1$ 2.028(6), $Pt2-B1$ 2.021(6), $Pt1-Br1$ 2.6098(6), $Pt2-Br2$ 2.6363(6), $Pt-P$ 2.2679(15)–2.2913(14), $B1-N1$ 1.396(7), $N1-B2$ 1.237(8), $B2-N2$ 1.388(8), $Pt1-B1-Pt2$ 106.3(3), $B1-N1-B2$ 173.8(6), $N1-B2-N2$ 171.3(7), Torsionswinkel $P1-Pt1-Pt2-P2$ $-12.29(5)$, $P3-Pt1-Pt2-P4$ $-23.83(5)$.

2.85 Å), während die B1-N1-Bindung mit 1.421(8) Å, aufgrund der zusätzlichen π -Elektronen-Delokalisation über die gesamte BNBN-Einheit in **3^{tBu}**, etwas länger ist (ca. 1.39 Å).^[14]

Der Komplex **3^{SiMe₃}** konnte nicht vollständig charakterisiert werden, da sich dieser in Lösung schnell in ClSiMe₃ und eine Reihe dmpm-haltiger Platinkomplexe zersetzte, wobei der bekannte Komplex $[\mu\text{-(dmpm)PtCl}]_2$ (**5-Cl**: $\delta(^{31}\text{P}) = -19.3$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2650$ Hz)^[13a] das Hauptzersetzungsprodukt war (Schema 3 b, siehe Abbildung S18 in der SI). Der Verbleib des [BNSiMe₃]₂-Fragments konnte nicht bestimmt werden, da das ¹¹B-NMR-Spektrum des finalen Produktgemischs keine Resonanzen aufwies und sich ein farbloses Nebenprodukt bildete, welches in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war.^[15] Im Gegensatz dazu war **3^{tBu}** in Lösung bei Raumtemperatur stabil, wurde aber bei 80 °C durch intramolekulare Cyclisierung des BNBN-Fragments unter ClSiMe₃-Eliminierung selektiv zu **4^{tBu}** umgewandelt (Schema 3 c). Diese Reaktion ist analog zu der Cyclisierung von RCIB-N(*t*Bu)-B(Cl)-N(*t*Bu)(SiMe₃) (R = NMe₂, NEt₂, Et, *i*Bu) zu 1,3,2,4-Diazadiboretidinen durch ClSiMe₃-Eliminierung, von der Paetzold 1988 berichtete.^[16] Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **4^{tBu}** ist nahezu identisch mit dem von **3^{tBu}** und zeigt zwei breite Resonanzen bei 54 (FWHM \approx 1480 Hz, PtB) und 32 ppm (FWHM \approx 470 Hz, N₂BCl). Die Umwandlung von **3^{tBu}** in **4^{tBu}** wird jedoch deutlicher durch die Verschiebung der Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, welches zwei neue Multipletts mit Satelliten höherer Ordnung im Verhältnis 1:1 zeigt, die beide im Vergleich zu **3^{tBu}** um ca. 2 ppm tieffeldverschoben sind, bei -12.8 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3198$ Hz, $P_2\text{PtCl}$) und -27.6 ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2632$ Hz, $P_2\text{PtB}$); die $^1J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstante des letzteren Signals ist um ca. 100 Hz kleiner als in **3^{tBu}**. Kristallisationsversuche von **4^{tBu}** ergaben immer pseudomeroedrisch verzwilligte Kristalle (siehe Festkörperstruktur in Abbildung 2), in denen der BNBN-Heterocyclus eine zweifache Fehlordnung durch Rotation um die Pt2-B1-Bindung aufweist, weshalb eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln in dieser Einheit nicht möglich ist. Trotz der gut etablierten Chemie von 1,3,2,4-Diazadiboretidinen als η^4 -Liganden in Übergangsmetallkomplexen^[17] stellt **3^{tBu}** einen bisher unbekanntem Bindungsmodus des Ligandentyps dar, welcher als ein anionischer η^1 -Ligand am Bor koordiniert. In Lösung bei Raumtemperatur zersetzte sich Komplex **4^{tBu}** sehr langsam, aber selektiv über einen Zeitraum von mehreren Wochen unter formalem Verlust von „[BN*t*Bu]₂“ zu dem Komplex **5-Cl** und einem nicht identifizierten, unlöslichen, farblosen Feststoff (Schema 3 d).^[15]

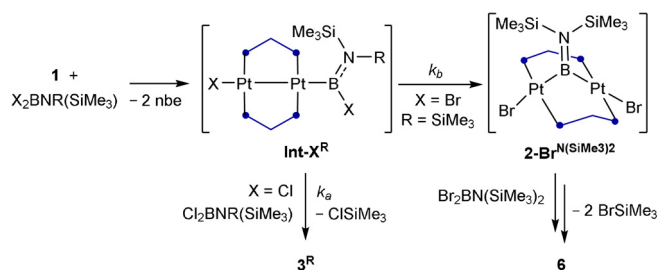
Zu unserer Überraschung führte die Reaktion von **1** mit Br₂BN(SiMe₃)₂ stattdessen zur Bildung des A-Frame-Komplexes **6**, welcher als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 46% isoliert wurde (Schema 4).^[18] Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei breite Resonanzen bei ca. 57 (FWHM \approx 1510 Hz) und 26 ppm (FWHM \approx 690 Hz), wobei Erstere dem Platin-gebundenen Boratom zugeordnet werden kann, durch Vergleich mit dem Dimethylaminoborandiyl-verbrückten A-Frame-Komplex **2-Br^{NMe₂}** ($\delta(^{11}\text{B}) = 52$ ppm).^[13] Die zweite Resonanz kann dem Boratom des NBN-Fragments zugeordnet werden. Das ³¹P{¹H}-Spektrum zeigt ein Singulett bei -7.1 ppm, ähnlich dem von **2-Br^{NMe₂}** ($\delta(^{31}\text{P}) =$



Scheme 4. Reaktion von Komplex **1** mit Br₂N(SiMe₃)₂. Die isolierten Ausbeuten sind in den Klammern angegeben.

-5.6 ppm), mit einem für A-Frame-Komplexe typischen Aufspaltungsmuster mit Satelliten höherer Ordnung ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3568$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 272$ Hz, $^1J_{\text{Pt-Pt}} = 1826$ Hz). Sowohl das ¹¹B- als auch das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigten im Verlauf der Reaktion keine Anzeichen für die Bildung des Bromid-Analogons von **3^{SiMe₃}**.

Wir schlagen deshalb vor, dass die Bildung der Komplexe **3^R** und **6** über denselben intermediären η^1 -(Silylamino)halogenborylkomplex **Int-X^R** erfolgt, welcher durch oxidative Addition von X₂BNR(SiMe₃) an **1** gebildet wird (Schema 5).^[19] Diesem Schritt kann eine B-N-Kupplung mit einem zweiten Äquivalent X₂BNR(SiMe₃) über XSiMe₃-Eliminierung (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_a) folgen,



Scheme 5. Postulierter Mechanismus der Bildung von **3^R** und **6** über das gemeinsame Intermediat **Int-X^R**.

wobei ein η^1 -(*N*-Aminoboryl)aminoboryl-Komplex analog zu **3^R** gebildet wird. Im Falle der oxidativen Addition wird die zweite B-X-Bindung des Silylamino(halogen)borylliganden oxidativ am Platin addiert, wobei ein (Silylamino)borandiyl-A-Frame-Komplex **2-X^{NR(SiMe₃)}** ausgebildet wird (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_b). Für R = SiMe₃ reagiert dieser dann mit einem zweiten Äquivalent X₂BN(SiMe₃)₂, durch zweifache XSiMe₃-Eliminierung, zu Komplex **6**. Die Selektivität der Reaktion wird also durch die relativen Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b bestimmt: Für X = Cl übertrifft die Reaktionsgeschwindigkeit der B-N-Kupplung die der oxidativen Addition von B-Cl an das Pt-Zentrum, was ausschließlich zur Bildung von **3^R** führt. Das Gegenteil ist der Fall für X = Br, was ausschließlich zur Bildung von **6** führt.

Die Festkörperstruktur von **6** (Abbildung 2) bestätigte die Bildung der nahezu linearen BNBN-Einheit, welche die beiden Platin-Zentren überbrückt (B1-N1-B2 173.8(6), N1-B2-N2 171.3(7)°). Während die Pt-B-Bindungslängen von 2.028(6) und 2.021(6) Å denen in Komplex **2-Br^{NMe₂}** (2.028(10), 2.042(9) Å) ähneln, ist die A-Frame-Struktur

selbst stärker verzerrt als in **2-Br^{NMe2}** und weicht somit mehr von der idealen A-Frame-Geometrie ab. Dies macht sich in den deutlich kleineren Pt...Pt-Abständen (**6** 3.2397(3); **2-Br^{NMe2}** 3.3003(4) Å) und aufgeweiteten P1/3-Pt1-Pt2-P2/4 Torsionswinkeln (**6** $-12.29(5)$, $-23.83(5)^\circ$; **2-Br^{NMe2}** 4.96(7), 15.62(8)°) bemerkbar.^[13] Darüber hinaus liegen die B1-N1- und B2-N2-Bindungslängen mit 1.396(7) und 1.388(8) Å im Bereich partieller Doppelbindungen, während die zentrale N1-B2-Bindung deutlich kürzer ist (1.237(8) Å), was einer partiellen Dreifachbindung entspricht.^[1] Während das lineare BNBN-Motiv formal als 1-Boryl-2-(amino)iminoboran betrachtet werden kann, ähnelt es aufgrund der Delokalisierung der π -Elektronendichte, die sich in den B-N-Bindungslängen zeigt, strukturell eher einem BNBN-Isoster des Butatriens. Im Gegensatz zum Butatrien, welches vollständig planar vorliegt, bilden die B1- und N2-Ebenen einen Winkel von ca. 24°, was aus der sterischen Abstoßung zwischen den SiMe₃-Gruppen und dmpm-Liganden resultieren könnte.

Die elektronische Struktur von **6** wurde ebenfalls durch DFT- und „intrinsische Bindungsorbital“- (IBO)-Rechnungen untersucht.^[20] Das BNBN-Motiv in der optimierten Struktur von **6**, erhalten aus dem M06^[21]-D3^[22]/cc-pVDZ^[23], aug-cc-pvdz-PP[Pt]^[24]-Theorieniveau, zeigt eine größere Abweichung von der Linearität (B1-N1-B2 161.3°, N1-B2-N2 176.2°) als das der Festkörperstruktur. Ähnliche Ergebnisse wurden mit anderen Funktionalen erhalten (siehe Details in der SI). Um den Ursprung dieser Abweichung zu untersuchen, führten wir Berechnungen an vier vereinfachten Modellsystemen durch, in denen die PMe₂- und SiMe₃-Gruppen nacheinander durch PH₂ und SiH₃ oder H ersetzt wurden (siehe Abbildung S19 in der SI). In allen Fällen erwies sich der BNBN-Teil als linear (B1-N1-B2 und N1-B2-N2 178.8–180.0°). Die Abweichung von der Linearität scheint daher durch die sterische Abstoßung zwischen PMe₂- und SiMe₂-Substituenten zu entstehen, obwohl der zusätzliche Einfluss von Kristallpackungseffekten in der Festkörperstruktur nicht ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus sind die berechneten Mayer-Bindungsordnungen (MBOs)^[25] des BNBN-Motivs in **4** (B1-N1: 1.38, N1-B2: 2.11, B2-N2: 1.32) sehr ähnlich zu denen, die für das H₂BNBNH₂-Stammsystem erhalten wurden (B1-N1: 1.51, N1-B2: 2.13, B2-N2: 1.43), wobei diese Werte in beiden Fällen einen starken Cumulen-Charakter aufweisen. In der Tat zeigt die Untersuchung der IBOs von **6** (Abbildung 3 a), dass IBO-1 und IBO-3, welche orthogonal zur (Pt1-B1-Pt2)-Ebene liegen, teilweise zu den benachbarten B2- und B1-Atomen delokalisiert sind, was auf eine Abweichung von dem 1-Boryl-2-(amino)iminoboran-Bild hinweist. Dies wird auch durch die Kohn-Sham-Molekülorbitale (MOs) von **6** und H₂BNBNH₂ (Abbildung 3 b und S20 in der SI) deutlich. Hier kann eine π -Elektronen-Delokalisierung über die gesamte BNBN-Einheit beobachtet werden. Die Beschreibung von **6** als ein BNBN-Analogon des Butatriens kann somit durch quantenchemische Berechnungen bestätigt werden.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass das [μ -(dmpm)Pt]₂-Gerüst als effektive Vorlage für die Kupplung von B=N-Einheiten dient, welche durch die intermolekulare B-N-Kupplung von Dihalogen(silylamino)boranen über Halogensilaneliminierung entsteht. Für die Cl₂BNR(SiMe₃)-

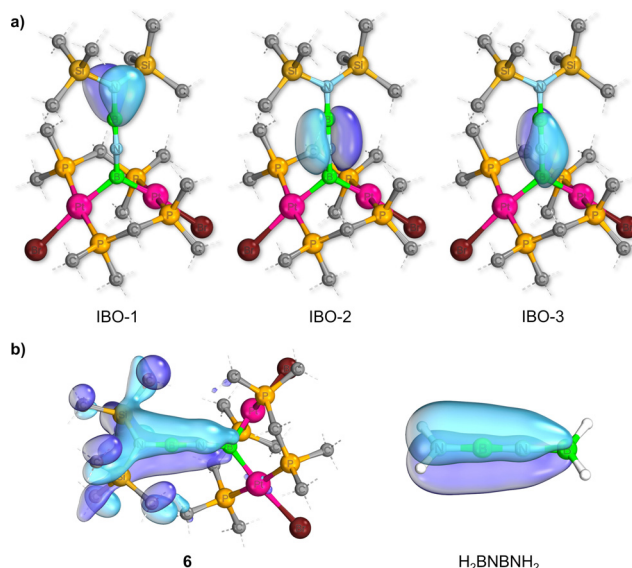


Abbildung 3. a) Ausgewählte IBOs von **6**. b) Die vollständig π -delokalisierten MOs von **6** (links, HOMO-30) und H₂BNBNH₂ (rechts, HOMO-3), die den Cumulen-Charakter ihrer BNBN-Einheit hervorheben.

Vorstufe erfolgt das BN-Kettenwachstum an einem side-on koordinierten Pt₂-Komplex, während für Br₂BN(SiMe₃)₂ ein A-Frame-Pt₂-Komplex gebildet wird, der von einer linearen BNBN-Einheit überbrückt wird. Strukturelle und theoretische Analysen bestätigen eine Cumulen-Struktur, die isoster zum Butatrien ist.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der Alexander von Humboldt (AvH)-Stiftung für ein CAPES-Humboldt Postdoc-Stipendium. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: 1,3,2,4-Diazadiboretidin-2-yl-Ligand · A-Frame-Komplex · B-N-Kupplung · Butatrien-Analogon · Isosterie

[1] S. Berski, Z. Latajkaa, A. J. Gordon, *New J. Chem.* **2011**, 35, 89–96.

[2] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2210–2223.

[3] Für kürzlich erschienene Übersichtsartikel und Buchkapitel, siehe: a) J. Wang, L. Zhang, L. Wang, W. Lei, Z.-S. Wu, *Energy Environ. Mater.* **2021**, <https://doi.org/10.1002/eem2.12159>; b) J.

- Yin, J. Li, Y. Hang, J. Yu, G. Tai, X. Li, Z. Zhang, W. Guo, *small* **2016**, *12*, 2942–2968; c) G. R. Bhimanapati, N. R. Glavin, J. A. Robinson, *2D Boron Nitride: Synthesis and Applications in 2D Materials* (Hrsg.: F. Iacopi, J. J. Boeckl, C. Jagadish), Elsevier Science & Technology, Amsterdam, **2016**, S. 101–148.
- [4] C. N. R. Rao, K. Pramoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 441–468.
- [5] Jüngste Beispiele: a) S. Pang, Z. Wang, X. Yuan, L. Pan, W. Deng, H. Tang, H. Wu, S. Chen, C. Duan, F. Huang, Y. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8813–8817; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 8895–8899; b) H. Oubaha, N. Demitri, J. Rault-Berthelot, P. Dubois, O. Coulembier, D. Bonifazi, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9101–9116; c) B. Thiedemann, P. J. Gliese, J. Hoffmann, P. G. Lawrence, F. D. Sonnichsen, A. Staubitz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7258–7261; Aktuellster Übersichtsartikel: d) H. Helten, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12972–12982.
- [6] J. Huang, Y. Li, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 341; X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, R.-B. Wang, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3764–3767.
- [7] Neueste Übersichtsartikel: a) C. R. McConnell, S.-Y. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3436–3453; b) Z. X. Giustra, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184–1194; c) G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4353–4368; d) E. R. Abbeya, S.-Y. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2060–2069.
- [8] a) J. Kiesgen, J. Munster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1559–1563; b) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [9] Neueste Übersichtsartikel: a) D. Han, F. Anke, M. Trose, T. Beweries, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 260–286; b) A. L. Colebatch, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1379–1390; c) N. T. Coles, R. L. Webster, *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1070–1081.
- [10] a) K. Ma, H.-W. Lerner, S. Scholz, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 94–105; b) H. Nöth, N. Storch, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1028–1037; c) H. Nöth, M. J. Sprague, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 323–327; d) H. Jenne, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 68–70.
- [11] a) O. Ayhan, N. A. Riensch, C. Glasmacher, H. Helten, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5883–5894; b) O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13321–13325; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13515–13519.
- [12] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [13] a) C. Brunecker, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, J. Böhnke, A. Stoy, M. Heß, A. Hofmann, C. Lenczyk, C. Lichtenberg, J. Ramlar, A. Rempel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 3506–3515; b) C. Brunecker, J. H. Müssig, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Stoy, J. Böhnke, A. Hofmann, R. Bertermann, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8518–8523.
- [14] a) J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123; b) D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [15] Dieses unlösliche Nebenprodukt bildet sich wahrscheinlich durch die Polymerisation von „[BNR]₂“.
- [16] K. H. Van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
- [17] a) P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 839–845; b) G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2418–2428; c) K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Platho, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1696–1701; d) K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2994–2999.
- [18] Wie alle **2-Br^Y** Komplexe (siehe Schema 1a) zersetzt sich Komplex **6** langsam in Lösung zu [μ-(dmpm)PtBr]₂ (**5-Br**, siehe Lit. [13]) und einem schwer löslichen Polymer „[BN(SiMe₃)_n]“.
- [19] Aufgrund dessen, dass die Homokupplung von Cl₂BNR(SiMe₃) durch ClSiMe₃-Eliminierung nicht bei Raumtemperatur abläuft, muss der Kupplungsschritt nach der oxidativen Addition von X₂BNR(SiMe₃) an **1** erfolgen.
- [20] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.
- [21] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [22] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [23] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023; b) D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371; c) A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667–7676.
- [24] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108.
- [25] a) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274; b) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 151–154.
- [26] Die Hinterlegungsnummern 2081529 (**4^{bu}**), 2081530 (**6**), 2081531 (**3^{bu}**) enthalten den Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 7. Mai 2021
Akzeptierte Fassung online: 25. Mai 2021
Endgültige Fassung online: 24. Juni 2021