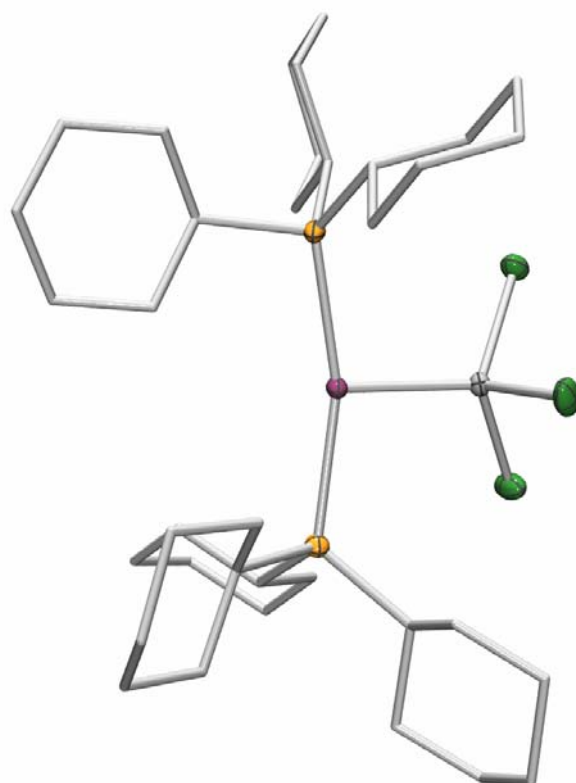


# REAKTIVITÄT VON NIEDERVALENTEN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN GEGENÜBER LEWIS-SÄUREN

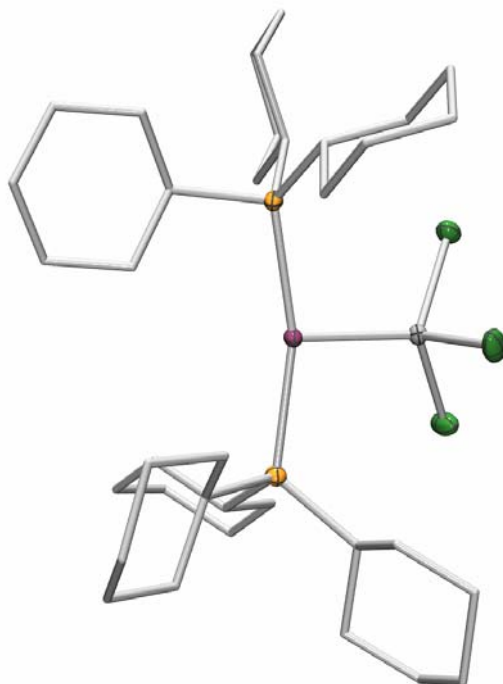


Dissertation  
Katrin Gruß

Würzburg 2011



# REAKTIVITÄT VON NIEDERVALENTEN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN GEGENÜBER LEWIS-SÄUREN



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

vorgelegt von  
Katrin Angelina Gruß  
aus Würzburg

Würzburg 2011



Eingereicht am \_\_\_\_\_  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



***„In uns selbst liegen die Sterne unseres Glücks“***

*Heinrich Heine*





Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2007 bis November 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7929–7931;  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784.

H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**,  
1462–1466.

H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595–8597.

H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4303–4305;  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239–4241.

H. Braunschweig, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 913–915.

H. Braunschweig, P. Brenner, P. Cogswell, K. Kraft, K. Schwab, *Chem. Comm.* **2010**,  
*46*, 7894–7896.

H. Braunschweig, P. Cogswell, K. Schwab, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 101–117.

H. Braunschweig, K. Größ, *Z. Naturforsch.* **2011**, *angenommen*.

S. Bertsch, H. Braunschweig, M. Forster, K. Größ, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**,  
*angenommen*.



# DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig für die interessante Themenstellung, seine zahlreichen inspirierenden Ideen und die rege Diskussionsbereitschaft.

Meinem Laborpartner Dipl.-Chem. Frank Güthlein danke ich für seine heitere Gelassenheit und die stets sehr angenehme Atmosphäre in unserem Labor.

Herrn Dr. Krzysztof Radacki danke ich für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse, Hilfe bei Problemen mit den Daten und die Instandhaltung der Diffraktometer. Ihm und Dr. Thomas Kupfer danke ich zusätzlich für die Messung einiger Kristallstrukturen.

Für kulinarische Highlights möchte ich mich bei Dipl.-Chem. Florian Bauer, Dipl.-Chem. Katharina Kraft und Dipl.-Chem. Ulrich Mayerhöffer bedanken. Für den regen Austausch von Kochvorschriften, auch außerhalb des Labors, möchte ich mich bei Dipl.-Chem. Stefanie Bertsch bedanken.

Dipl.-Chem. Jan Mies danke ich für Joggingrunden in den Weinbergen und Dr. Rainer Dörfler für die Apfelspaziergänge.

Unvergessliche Gitarrenstunden habe ich Dipl.-Chem. Christian Hörl und Dipl.-Chem. Sebastian Östreicher zu verdanken.

Für die akustische und musikalische Untermalung des Laboralltags möchte ich Dr. Justin Wolf, Dipl.-Chem. Peter Brenner und Dipl.-Chem. Bernd Pfaffinger danken.

Dipl.-Chem. Daniela Gamon danke ich für ihre gute Laune, ihre künstlerischen Fähigkeiten und ganz besonders für die Burg.

Für die Korrektur dieser Arbeit danke ich ganz herzlich Dipl.-Chem. Frank Güthlein, Dipl.-Chem. Stefanie Bertsch und Dr. Thomas Kupfer.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die gute Atmosphäre und Motivation danken.

Für die Anfertigung der NMR-Spektren möchte ich mich bei Frau Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann bedanken.

Ebenso gilt mein Dank den Damen von der Elementaranalyse Liselotte Michels und Sabine Timmroth sowie den Herren der Werkstatt und dem Glasbläser für die Instandsetzung und Reparatur der Gerätschaften.

Meinen Mädels Mascha, Conny, Ivo und Smara danke ich für die langjährige Freundschaft und die sonnigen Tage mit ihnen.

Bei meinem Freund Frank möchte ich mich für seine innere Ruhe bedanken, mit der er entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Ich bin glücklich, dass wir uns gefunden haben.

Von ganzem Herzen möchte ich Papa, Christine, Janina und Sebastian für die tolle Unterstützung und den Rückhalt danken.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>13</b>
2.1	Palladium-Borylkomplexe .....	13
2.2	Untersuchungen an Gold-NHC-Komplexen.....	15
2.3	Platin-Bismut-Komplexe.....	21
2.4	Gruppe-10-Beryllium-Addukte .....	24
2.5	Platin(0)-Aluminium-Addukte.....	30
2.6	Platin-Gallium-Komplexe.....	41
2.7	Platin(0)-Übergangsmetall-Addukte .....	46
2.8	Platin(0)- <i>f</i> -Block-Metall-Verbindungen .....	52
2.9	Platin(0)-Carbonyl-Komplexe.....	54
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>58</b>
<b>4</b>	<b>SUMMARY</b> .....	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>71</b>
5.1	Allgemeine Verfahren .....	71
5.1.1	Arbeitstechnik und Analytik .....	71
5.1.2	Ausgangsverbindungen .....	72
5.2	Palladium-Borylkomplexe .....	72
5.2.1	Synthese und Struktur von <i>trans</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pd(Br)(BCat')] ( <b>37</b> ) .....	72
5.2.2	Synthese von <i>trans</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pd(Br){B(Br)Pip}] ( <b>38</b> ).....	73
5.3	Versuche zur Darstellung von Gold(I)borylkomplexen .....	73
5.3.1	Umsetzung von [(ITol)AuCl] ( <b>39</b> ) mit BrBCat' in Benzol.....	73
5.3.2	Umsetzung von [(ITol)AuCl] ( <b>39</b> ) mit Br <sub>2</sub> BPip.....	74
5.3.3	Umsetzung von [(ITol)AuCl] ( <b>39</b> ) mit Br <sub>2</sub> BfBu.....	74
5.3.4	Umsetzung von [(ITol)AuCl] ( <b>39</b> ) mit B <sub>2</sub> Cat <sub>2</sub> .....	75

5.3.5 Umsetzung von [( <i>l</i> fBu)AuCl] ( <b>41</b> ) mit BrBCat' .....	75
5.3.6 Umsetzung von [( <i>l</i> fBu)AuCl] ( <b>41</b> ) mit B <sub>2</sub> Cat <sub>2</sub> .....	75
5.3.7 Umsetzung von [( <i>l</i> fBu)AuCl] ( <b>41</b> ) mit BBr <sub>3</sub> .....	75
5.3.8 Reaktion von [( <i>l</i> fBu)AuCl] ( <b>41</b> ) mit C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Li und B <sub>2</sub> Cat <sub>2</sub> .....	76
5.3.9 Reaktion von [( <i>l</i> fBu)AuCl] ( <b>41</b> ) mit C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Li und BBr <sub>3</sub> .....	76
5.3.10 Umsetzung von [(SImes)AuCl] ( <b>44</b> ) und B <sub>2</sub> Cat <sub>2</sub> .....	76
5.3.11 Umsetzung von [(SImes)AuCl] ( <b>44</b> ) und BBr <sub>3</sub> .....	77
<b>5.4 Platin(II)-Bismut-Komplexe</b> .....	<b>77</b>
5.4.1 Synthese und Struktur von <i>trans</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(Cl)(BiCl <sub>2</sub> )] ( <b>45</b> ) .....	77
5.4.2 Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(Br)(BiBr <sub>2</sub> )] ( <b>46</b> ) .....	78
<b>5.5 Gruppe-10-s-Block-Metall-Addukte</b> .....	<b>78</b>
5.5.1 Synthese und Struktur von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–BeCl <sub>2</sub> ] ( <b>47</b> ) .....	78
5.5.2 Synthese von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–Be(Cl)Mes] ( <b>48</b> ) .....	79
5.5.3 Synthese und Struktur von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–Be(Cl)Me] ( <b>49</b> ) .....	79
5.5.4 Synthese und Struktur von [Be <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>50</b> ) .....	80
<b>5.6 Platin(0)-Gruppe-13-Addukte</b> .....	<b>80</b>
5.6.1 Synthese und Struktur von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–AlCl <sub>3</sub> ] ( <b>51</b> ) .....	80
5.6.2 Synthese und Struktur von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–AlBr <sub>3</sub> ] ( <b>52</b> ) .....	81
5.6.3 Darstellung von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–AlI <sub>3</sub> ] ( <b>53</b> ) .....	82
5.6.4 Synthese, Struktur und Reaktivität von [(Cl)(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)AlCl <sub>2</sub> ·thf] <sub>2</sub> ( <b>54</b> ) ...	82
5.6.5 Synthese und Struktur von [(Br)(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)AlBr <sub>2</sub> ·thf] <sub>2</sub> ( <b>55</b> ) .....	83
5.6.6 Synthese von [(I)(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)AlI <sub>2</sub> ·thf] <sub>2</sub> ( <b>56</b> ) .....	84
5.6.7 Synthese und Struktur von [(Et <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> Pt–AlCl <sub>3</sub> ] ( <b>59</b> ) .....	84
5.6.8 Synthese und Struktur von [(Et <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> Pt–AlI <sub>3</sub> ] ( <b>60</b> ) .....	84
5.6.9 Synthese und Struktur von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–GaCl <sub>3</sub> ] ( <b>61</b> ) .....	84
5.6.10 Synthese und Struktur von <i>trans</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(Br)(GaBr <sub>2</sub> )] ( <b>62</b> ) .....	85
5.6.11 Synthese und Struktur von <i>trans</i> -[(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(I)(Gal <sub>2</sub> )] ( <b>63</b> ) .....	85
<b>5.7 Platin(0)-d-Block-Metall-Addukte</b> .....	<b>86</b>
5.7.1 Synthese und Struktur von [(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt–ZrCl <sub>4</sub> ] ( <b>64</b> ) .....	86
5.7.2 Umsetzung von [Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>35</b> ) mit ZrI <sub>4</sub> .....	86
5.7.3 Umsetzung von [Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>35</b> ) mit weiteren Gruppe-4-Halogeniden .....	87
5.7.4 Umsetzung von [Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>35</b> ) mit Gruppe-5-Halogeniden .....	88
5.7.5 Umsetzung von <b>35</b> mit Acetylenkomplexen der Gruppe-4-Metallocene .....	89



<b>5.8</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Platin-<i>f</i>-Block-Metall-Addukten</b>	<b>90</b>
5.8.1	Umsetzungen ausgehend von $\text{LnCl}_3$	90
5.8.2	Umsetzungen von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ( <b>35</b> ) mit $\text{LnI}_2$	91
5.8.3	Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ( <b>35</b> ) mit $[\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{thf})]$	92
<b>5.9</b>	<b>Platin(0)-Carbonyl-Komplexe</b>	<b>92</b>
5.9.1	Synthese und Struktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$ ( <b>69</b> )	92
5.9.2	Synthese und Reaktivität von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$ ( <b>70</b> )	93
<b>6</b>	<b>KRISTALLSTRUKTURANALYSEN</b>	<b>94</b>
<b>6.1</b>	<b>Verfeinerung der Verbindungen</b>	<b>95</b>
6.1.1	<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Br})(\text{BCat}')]]$ ( <b>37</b> ), CCDC 670175	95
6.1.2	$[(\text{ITol})\text{AuBr}/\text{Cl}]$	96
6.1.3	$[(\text{ItBu})\text{AuBr}]$ ( <b>42</b> ), CCDC 795259	97
6.1.4	$[(\text{ItBuH})(\text{AuBr}_2)]$ ( <b>43</b> ), CCDC 795258	98
6.1.5	<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{BiCl}_2)]$ ( <b>45</b> ), CCDC 771086	99
6.1.6	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$ ( <b>47</b> ), CCDC 717995	100
6.1.7	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{Me}]$ ( <b>48</b> ), CCDC 717996	101
6.1.8	$[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu-\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$ ( <b>50</b> ), CCDC 795511	102
6.1.9	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$ ( <b>51</b> ), CCDC 651210	103
6.1.10	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$ ( <b>52</b> )	104
6.1.11	$[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$ ( <b>54</b> )	105
6.1.12	$[(\text{Br})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlBr}_2\cdot\text{thf}]_2$ ( <b>55</b> )	106
6.1.13	$[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{OH})]$ ( <b>57</b> )	107
6.1.14	$[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$ ( <b>59</b> )	108
6.1.15	$[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlI}_3]$ ( <b>60</b> )	109
6.1.16	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GaCl}_3]$ ( <b>61</b> ), CCDC 689258	110
6.1.17	<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{GaBr}_2)]$ ( <b>62</b> ), CCDC 689259	111
6.1.18	<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})(\text{GaI}_2)]$ ( <b>63</b> ), CCDC 689260	112
6.1.19	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$ ( <b>64</b> ), CCDC 750130	113
6.1.20	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$ ( <b>70</b> ), CCDC 795252	114
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>115</b>

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung	Gl.	Gleichung
Äq.	Äquivalent	h	Stunde(n)
btmsa	1,2-Bis(trimethylsilyl)acetylen	Hz	Hertz
bzw.	beziehungsweise	IMes	<i>N,N'</i> -bis(2,4,6-trimethylphenyl)- imidazol-2-yliden
Cat	Catecholato-		
Cat'	4- <i>tert</i> -Butyl-Catecholato-	IPr	<i>N,N'</i> -bis(2,6-diisopropylphenyl)- imidazol-2-yliden
CCD	Charge-Coupled Device		
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-
Cp	Cyclopentadienyl-	ItBu	<i>N,N'</i> -bis( <i>tert</i> butyl)-imidazol- 2-yliden
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-		
Cy	Cyclohexyl-	ITol	<i>N,N'</i> -bis(4-methylphenyl)- imidazol-2-yliden
$\delta$	chemische Verschiebung		
d	Dublett	<i>J</i>	Kopplungskonstante
d	Tag(e)	m	Multiplett
dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan	Me	Methyl-
dest	destilliert	MePy	Methylpyridin
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin	Mes	Mesityl-
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan	min	Minute(n)
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	mL	Milliliter
Eq.	Equation	mt	methimazolyl
Et	Ethyl-	nbe	Norbonen
Fc	Ferrocenyl-	NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
Fig.	Figure	NMR	Magnetische Kernresonanz
FLP	frustrated Lewis pairs	Ph	Phenyl-

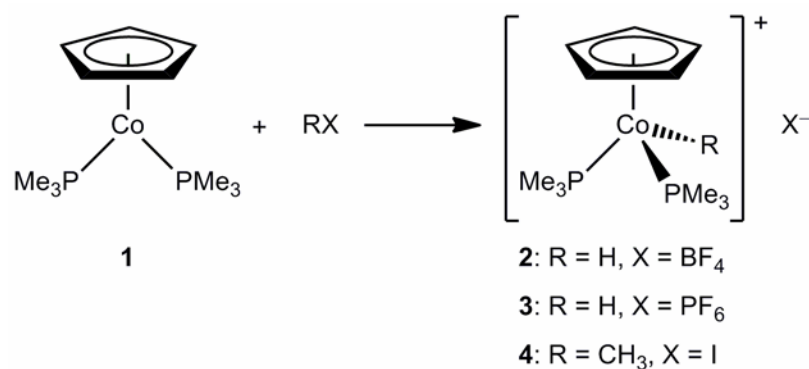
Pin	Pinacolato-	t	Triplett
Pip	Piperidyl-	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-
ppm	parts per million	THF/thf	Tetrahydrofuran
py	Pyridyl-	TMS	Tetramethylsilan
s	Singulett	RT	Raumtemperatur
sek	Sekunde(n)	vt	virtuelles Triplett
SIMes	<i>N,N'</i> -bis(2,4,6-trimethylphenyl)- imidazolidin		



# 1 EINLEITUNG

## Lewis-basische Komplexe später Übergangsmetalle

Das Konzept der Lewis-Basizität von späten Übergangsmetallzentren wurde bereits vor 30 Jahren an der Universität Würzburg in der Arbeitsgruppe von Werner untersucht. Entsprechende Halbsandwichkomplexe wurden aus einem aromatischen Fünf- oder Sechsring, einem  $d^8$ -Metall und entweder zwei Donorliganden oder einem vergleichbaren Chelatliganden aufgebaut.<sup>[1]</sup> Die Liganden am Metallzentrum haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf dessen Nukleophilie. Diese Lewis-basische Eigenschaft wurde genutzt, um neue Metall-Element-Bindungen durch Reaktion mit Elektrophilen  $EX_n$  ( $E = H, \text{ Alkyl}; X = \text{ Halogenid}$ ) aufzubauen. 1977 wurde erstmals über den elektronenreichen Übergangsmetallkomplex  $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)_2]$  (**1**) berichtet, der mit  $\text{H}[\text{BF}_4]$  bzw.  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  das Kation  $[\text{CpCoH}(\text{PMe}_3)_2]^+$  als  $\text{BF}_4^-$  (**2**) bzw.  $\text{PF}_6^-$ -Salz (**3**) bildet. Die analoge Reaktion mit Methyljodid führt zu der methylierten Spezies  $[\text{CpCoMe}(\text{PMe}_3)_2]^+$  (**4**) (Schema 1-1).<sup>[2]</sup>



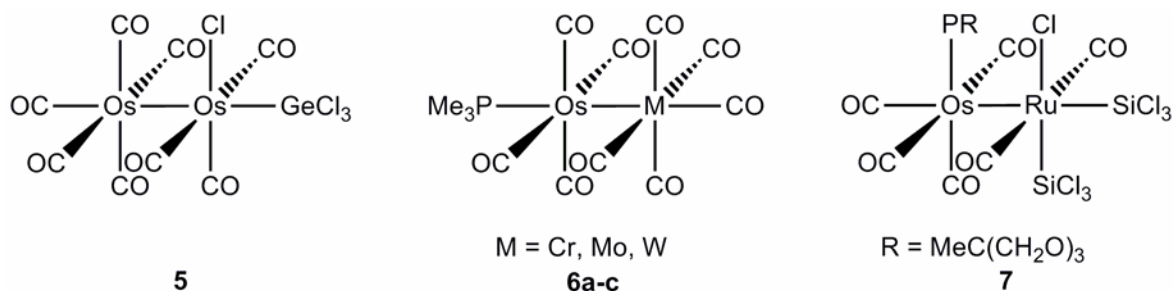
**Schema 1-1:** Reaktion des Lewis-basischen Halbsandwichkomplexes **1**.

Auch die in den folgenden Jahren von Werner *et al.* untersuchten Verbindungen  $[\text{CpRh}(\text{PMe}_3)_2]$ <sup>[3]</sup> und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}; \text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$ )<sup>[4]</sup> reagieren als Lewis-Basen und lassen sich leicht protonieren und alkylieren.<sup>[1,5]</sup> Neben diesen neutralen Halbsandwichverbindungen weisen auch anionische Vertreter eine ausgeprägte Metall-zentrierte Lewis-Basizität auf. So konnten ausgehend von  $\text{M}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) zahlreiche Komplexe mit kovalenten Metall-Element-Bindungen durch Salzeliminierung dargestellt werden.<sup>[6]</sup> Verwandt mit

der bereits erwähnten Klasse der Lewis-basischen Halbsandwichkomplexe sind quadratisch-planare  $d^8$ -Komplexe. Prominente Beispiele hierfür sind der Vaska-Komplex  $trans\text{-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}]$ <sup>[7]</sup> und der Wilkinson-Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ .<sup>[8]</sup> Diese Verbindungen können nicht nur mit Elektrophilen reagieren, sondern aufgrund ihrer Fähigkeit zur oxidativen Addition von E–H-Bindungen (E = H, SiR<sub>3</sub>, BR<sub>2</sub>) auch in der homogenen Katalyse eingesetzt werden.<sup>[9-12]</sup> Es sind jedoch nicht nur neue Verbindungen mit kovalenten Bindungen ausgehend von Lewis-basischen Übergangsmetall-Komplexen zugänglich. Auch ist die Ausbildung dativer Bindungen möglich, wobei der Fokus der vorliegenden Arbeit auf den dativen Metall–Metall-Bindungen liegt. Bislang sind diese Wechselwirkungen fast ausschließlich in Verbindungen mit verbrückenden Liganden<sup>[13]</sup> oder als Bestandteil eines Clustergerüsts bekannt.<sup>[14,15]</sup>

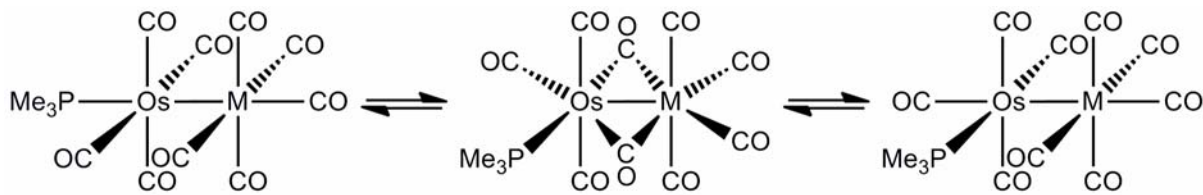
### Komplexe mit dativen Bindungen zwischen *d*-Metallen

Pomeroy *et al.* gelang mit der Darstellung von **5** der erste vollständig charakterisierte Komplex mit einer unverbrückten, dativen Bindung zwischen zwei *d*-Metallen.<sup>[16]</sup> Ähnliche Komplexe wie **6** und **7** sowie drei- und vierkernige Spezies wurden in den Folgejahren dargestellt und eingehend untersucht (Abb. 1-1).<sup>[17-20]</sup>



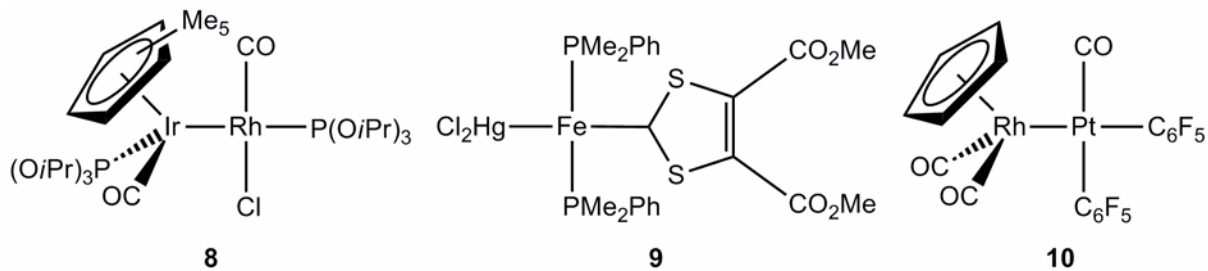
**Abbildung 1-1:** Komplexe mit unverbrückter dativer Bindung zwischen zwei *d*-Metallen.

Wie NMR-spektroskopische Experimente belegen, weisen alle zweikernigen Carbonylkomplexe dieser Art im Festkörper ausschließlich terminale Carbonylliganden auf, während in Lösung gemäß Schema 1-2 Isomerisierung beobachtet wird.<sup>[17]</sup>



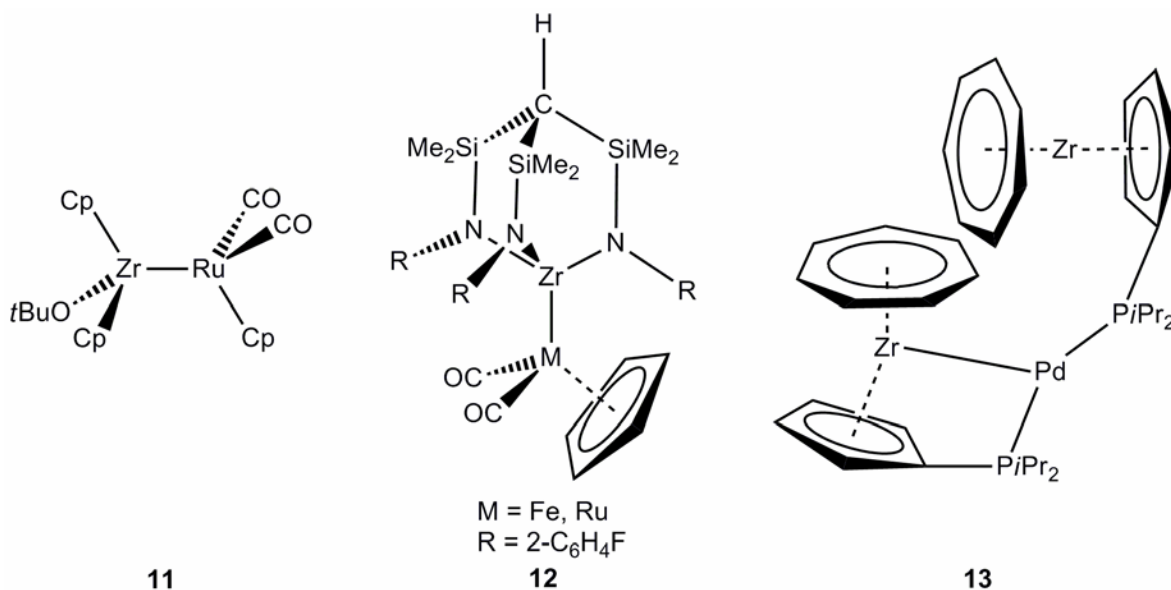
**Schema 1-2:** Isomerisierung von **6a-c** in Lösung.

Neben den Untersuchungen von Pomeroy *et al.* sind nur noch wenige Beispiele neutraler, heterodinuklearer Übergangsmetallkomplexe mit dativen Wechselwirkungen bekannt. Beispiele hierfür sind die bereits in den 1980er Jahren dargestellten Verbindungen **8**<sup>[21]</sup>, **9**<sup>[22]</sup> und **10**<sup>[23]</sup>, wobei Letztere in Lösung ebenfalls brückenständige Carbonylliganden aufweist (Abb. 1-2).



**Abbildung 1-2:** Neutrale, heterodinukleare Übergangsmetallkomplexe.

Neuere Arbeiten zu dativen Bindungen zwischen zwei *d*-Metallen umfassen Fe–Pd-Bindungen<sup>[24]</sup> und Ir–Cd-Bindungen,<sup>[25]</sup> die ausnahmslos durch ihr Molekülgerüst stabilisiert werden. Innerhalb der *d*-Block-Metallverbindungen sind die Komplexe mit Bindungen zwischen frühen und späten Übergangsmetallen von zunehmendem Interesse.<sup>[26-28]</sup> Als erster Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde der Komplex  $[\text{Cp}\{\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})\}\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4]$  strukturell charakterisiert, welcher von Schmid *et al.* durch Umsetzung von  $[\text{CpTiCl}_3]$  und  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  erhalten wurde.<sup>[29]</sup> Zahlreiche Gruppe-4–Gruppe-8- und Gruppe-4–Gruppe-9-Komplexe wurden seither dargestellt und ihre Bindungssituation intensiv untersucht.<sup>[27,30-36]</sup> Mehrere Vertreter dieser Verbindungsklasse wie beispielsweise **11** weisen unverbrückte kovalente Bindungen zwischen frühen und späten Übergangsmetallen auf.<sup>[30]</sup> Weitere Studien von Gade *et al.* zeigten, dass tripodale Amido-Liganden diese effektiv zu stabilisieren vermögen, wodurch eine Reihe neuer Verbindungen mit direkter Bindung zwischen frühen und späten Übergangsmetallen zugänglich wird (ähnlich **12**, Abb. 1-3).<sup>[37, 38]</sup>



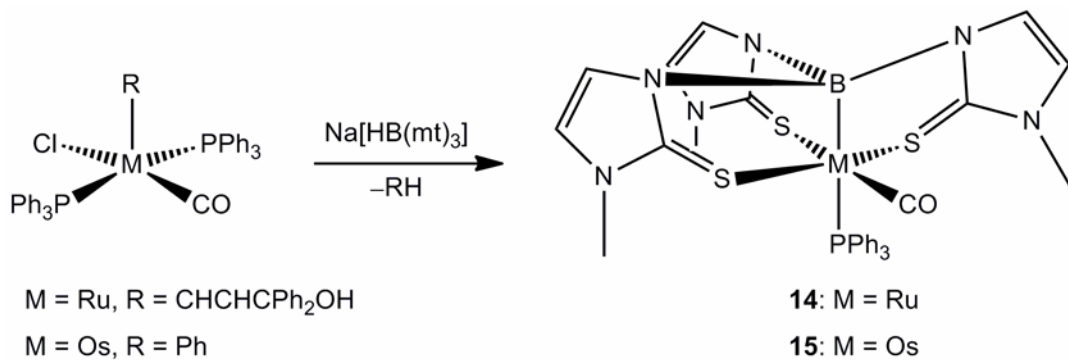
**Abbildung 1-3:** Komplexe mit Bindungen zwischen frühen und späten Übergangsmetallen.

Heterobimetallische Gruppe-4–Gruppe-10-Komplexe sind vergleichsweise selten, wobei die Metall–Metall-Bindung ausschließlich durch verbrückende Liganden oder durch eine Clustereinheit stabilisiert wird.<sup>[39-44]</sup> Vertreter dieser Verbindungsklasse mit dativen Bindungen zwischen frühen und späten Übergangsmetallen weisen ebenfalls ausnahmslos eine Stabilisierung durch verbrückende Liganden auf.<sup>[45-47]</sup> Tamm *et al.* berichteten kürzlich von der Verbindung  $\{[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PiPr}_2)]_2\text{Pd}\}$  (**13**) mit einer dativen Pd–Zr-Bindung (Abb. 1-3). Zusätzliche theoretische Berechnungen bestätigen das Vorliegen einer direkten, dativen Bindung.<sup>[48]</sup>

#### *Dative Bindungen zwischen d- und p-Metallen*

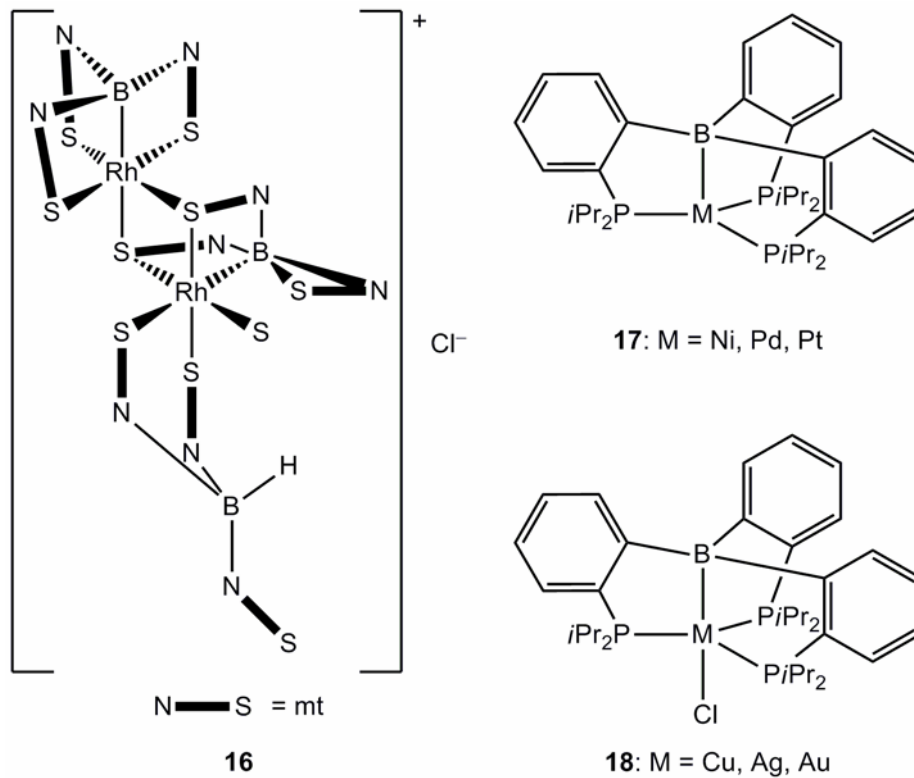
Komplexe mit dativen Wechselwirkungen zwischen *d*- und *p*-Metallen bzw. -Halbmetallen wurden erstmals 1999 von Hill *et al.* publiziert.<sup>[49,50]</sup> Besonderes Interesse galt hierbei dem Bereich der Übergangsmetall-Borankomplexe, die in hohen Ausbeuten durch die Reaktion von  $[\text{M}(\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ru}$ ,  $\text{R} = \text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH}$ ;  $\text{M} = \text{Os}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ) mit  $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$  dargestellt werden konnten (Schema 1-3).<sup>[51]</sup>





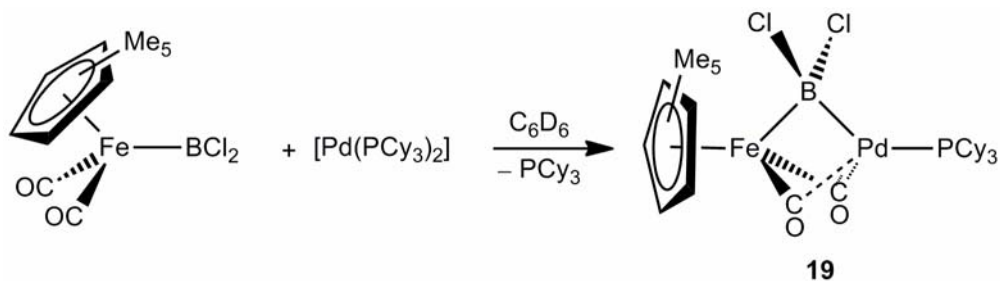
**Schema 1-3:** Darstellung von Metallaboratranen.

In den letzten Jahren wurden durch einen ähnlichen Ansatz zahlreiche Vertreter der Metallaboratranen mit S-, P- und N-Donoratomen dargestellt und deren Bindungsmodi eingehend untersucht.<sup>[52,53]</sup> Die Darstellung des ersten Cobaltoboratranes gelang Rheingold *et al.* im Jahr 2004.<sup>[54]</sup> Weitere Erfolge auf dem Gebiet der Gruppe-9-Metallaboratranen konnten vor allem von Hill *et al.* erzielt werden.<sup>[55-58]</sup> Letztere berichteten zudem von der Zweikernverbindung  $[Rh_2\{B(mt)_3\}_2\{\kappa^2-S,S'-HB(mt)_3\}]Cl$  (**16**)<sup>[59]</sup> und der Isolierung des ersten Platinoboratrans  $[Pt(PPh_3)\{B(mt)_3\}]$ .<sup>[60]</sup> Ausgehend von Borabis- bzw. Boratrisphosphanen gelang Bourissou *et al.* ein alternativer Zugang zu Gruppe-10- und Gruppe-11-Boratranen (**17** bzw. **18**) (Abb. 1-4).<sup>[61-63]</sup>



**Abbildung 1-4:** Zweikernverbindung **16**, Gruppe-10- (**17**) und Gruppe-11-Boratrane (**18**).

Seltener sind Beispiele für Komplexe mit dativen Wechselwirkungen zwischen Übergangmetallzentren und verbrückenden, asymmetrischen Boran- bzw. Borylliganden, welche an ein weiteres Übergangmetallzentrum gebunden sind.<sup>[64,65]</sup> In unserer Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, dass ein Metallbasen-stabilisierter Komplex mit verbrückender Boryleinheit durch Addition von  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  an den Eisenborylkomplex  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BCl}_2)]$  dargestellt werden kann (Schema 1-4).<sup>[66]</sup>

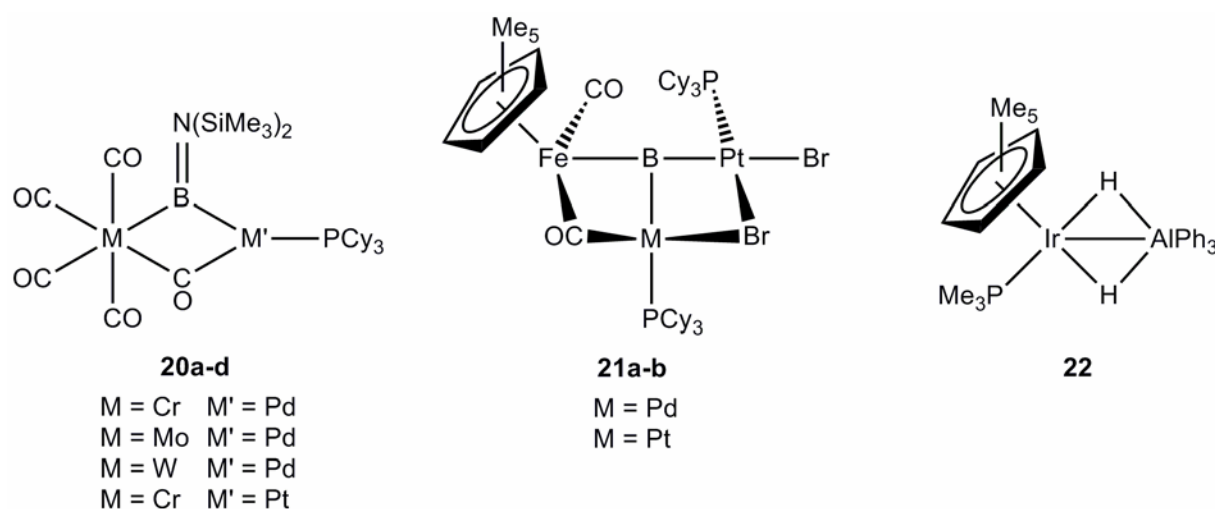


**Schema 1-4:** Komplex mit verbrückendem Borylligand.

Weiterführende Untersuchungen an Metall-Phosphanfragmenten des Typs  $[\text{M}(\text{PCy}_3)]$  (M = Pt, Pd) bestätigten deren ausgeprägtes Lewis-basisches Verhalten gegenüber

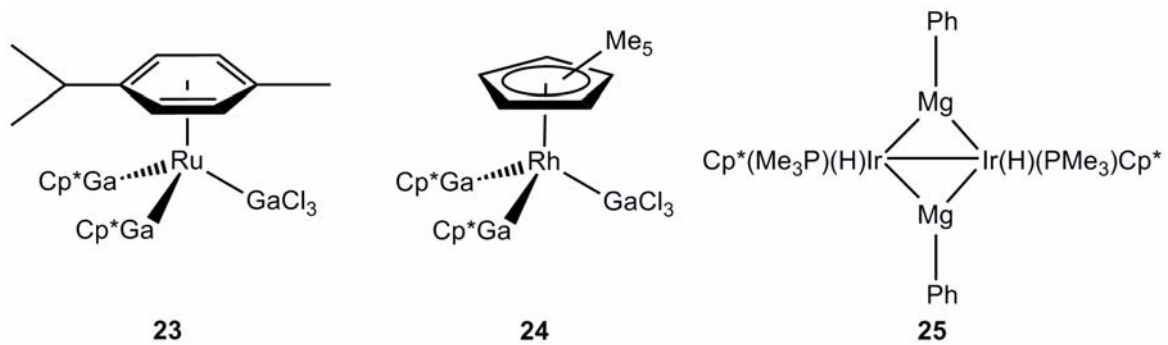
einer Reihe von Borylenliganden, wodurch auch Borylenkomplexe des Typs  $M \rightarrow BXM$  (**20**)<sup>[67-71]</sup> sowie neutrale und anionische Metalloborylenkomplexe  $M \rightarrow BM_2$  (**21**)<sup>[72,73]</sup> stabilisiert werden konnten.

Die Aluminiumanaloga der Borankomplexe, die neutralen Alankomplexe, sind bislang deutlich weniger untersucht und auf die Verbindung  $[Cp^*(PMe_3)Ir(H)_2AlPh_3]$  (**22**)<sup>[74]</sup> und einige Rhodium–Alkylaluminium-Addukte beschränkt.<sup>[75]</sup> In Ersterem belegen die strukturellen Daten eine Ir–Al-Wechselwirkung, bei der das Iridiumatom als Metallbase eine dative Bindung zum Aluminiumzentrum ausbildet, welche allerdings durch zwei verbrückende Wasserstoffatome unterstützt wird. Die Rhodium–Alkylaluminium-Addukte von Mayer *et al.* konnten nur spektroskopisch nachgewiesen werden, eine strukturelle Charakterisierung gelang bisher nicht.



**Abbildung 1-5:** Lewis-Basen-stabilisierte Borylenkomplexe **20a-d**, Metalloborylenkomplexe **21a-b** und Alankomplex **22**.

Übergangsmetall–Gallankomplexe des Typs  $[L_nM-GaR_3]$  sind zahlreicher und besitzen meist donorstabilisierende Substituenten am Galliumzentrum.<sup>[76-81]</sup> Ausnahmen stellen die anionischen Vertreter  $[Na(OEt_2)][Fe(CO)_4(GaCl_3)_2]$  und  $K[\{CpMo(CO)_2\}_2(\mu-PH_2)(GaCl_3)]$  dar.<sup>[82,83]</sup> Die einzigen Beispiele von vollständig charakterisierten Neutralkomplexen mit dativen, nicht-donorunterstützten Gallium–Übergangsmetallbindungen sind die von Fischer *et al.* 2005 beschriebenen Gallankomplexe **23** und **24** (Abb. 1–6).<sup>[84,85]</sup>



**Abbildung 1-6:** Die Übergangsmetall–Gallan-Addukte **23** und **24** und die heterobimetallische Verbindung **25**.

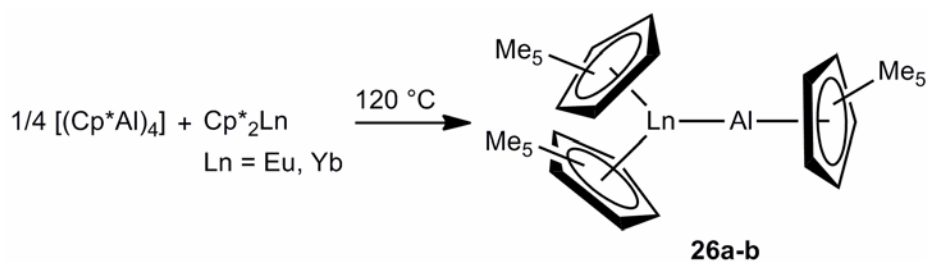
### *Dative Bindungen zwischen d- und s- bzw. d- und f-Metallen*

Bergman *et al.* berichteten auch von einem verwandten Komplex mit einem s-Block-Metall, dem strukturell charakterisierten, vierkernigen Magnesiumkomplex **25**. Ob in dieser Verbindung neben den kovalenten Iridium-Magnesium-Wechselwirkungen jedoch noch zusätzliche, dative Bindungen zwischen den d- und s-Metallzentren auftreten, konnte nicht endgültig geklärt werden.<sup>[74]</sup>

Von Übergangsmetallkomplexen mit dativen Bindungen zu f-Block-Elementen berichteten Shore *et al.* bereits 1991. Die hier beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Fe und Yb beruhen jedoch zum Teil auf der elektrostatischen Anziehung zwischen den geladenen Ionen  $\text{Fe}^{2-}$  und  $\text{Yb}^{2+}$ . Weiterhin sind die Metallzentren in ein Leiterpolymer eingebettet und werden zusätzlich durch schwache Bindungen zu verbrückenden Carbonylliganden stabilisiert.<sup>[86]</sup>

### *Komplexe mit dativen Bindungen zwischen zwei p-Metallen bzw. p- und f-Metallen*

Dative, heterobimetallische Bindungen zwischen zwei p-Block-Metallen wurden erstmals 2004 von Cowley *et al.* vorgestellt. Wenig später wurden einige Donor-Akzeptor-Komplexe von Elementen der Gruppe 13 veröffentlicht.<sup>[87,88]</sup> Dabei wurden die Lewis-basischen Eigenschaften von  $[\text{Cp}^*\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) ausgenutzt, um neuartige Lewis-Säure-Base-Addukte darzustellen.<sup>[89,90]</sup> Mittels dieser Strategie konnten zudem die ersten Verbindungen mit dativen p-f-Metallbindungen erhalten werden. Roesky *et al.* publizierten 2006 mit  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}-\text{AlCp}^*]$  (**26**;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ) erstmals einen derartigen Komplex (Schema 1-5).<sup>[91]</sup>

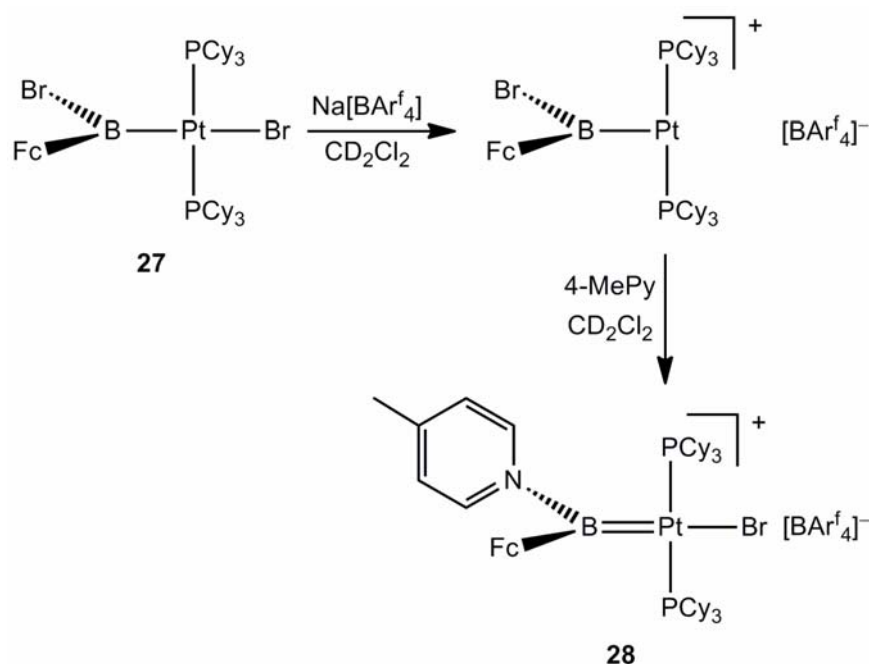


**Schema 1-5:** Darstellung der Lanthanid–Aluminium-Addukte **26a-b**.

Aus den bisherigen Forschungsergebnissen wird ersichtlich, dass insbesondere Metallzentren niedervalenter Komplexe Lewis-basische Eigenschaften aufweisen. In unserer Arbeitsgruppe wurden Platin(0)- und Palladium(0)komplexe intensiv untersucht, wodurch das große Potenzial dieser Verbindungen herausgestellt werden konnte. Für  $[M(PCy_3)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) besteht nicht nur die oben beschriebene Möglichkeit, als Lewis-Base zu wirken, sondern darüber hinaus auch oxidative Additionsreaktionen einzugehen.<sup>[92]</sup>

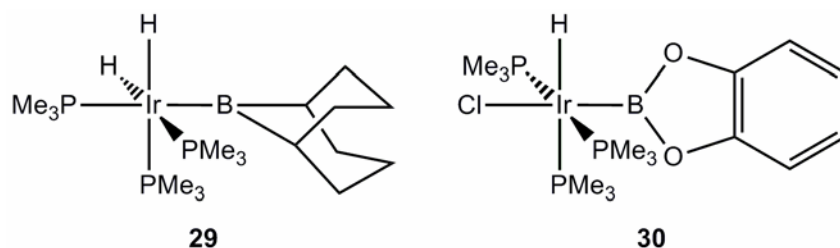
#### *Oxidative Addition an niedervalente Übergangsmetallzentren*

Bei der Darstellung von Boryl- und Borylenkomplexen sind üblicherweise Schritte involviert, die mit einer oxidativen Addition von Halogenboranen an  $Pt^0$ - und  $Pd^0$ -Zentren in Zusammenhang stehen.<sup>[93]</sup> Außergewöhnliche Bindungsmodi zeigten sich beispielsweise in der Umsetzung des Ferrocenylborylkomplexes **27** mit  $Na[BAr^f_4]$  zu einem kationischen  $Pt^{II}$ -Borylkomplex, dessen Folgereaktion mit 4-Methylpyridin zu Verbindung **28** mit basenstabilisiertem Borylenliganden führt (Schema 1-6).<sup>[94]</sup>



**Schema 1-6:** Darstellung des basenstabilisierten, kationischen Borylenkomplexes **28**.

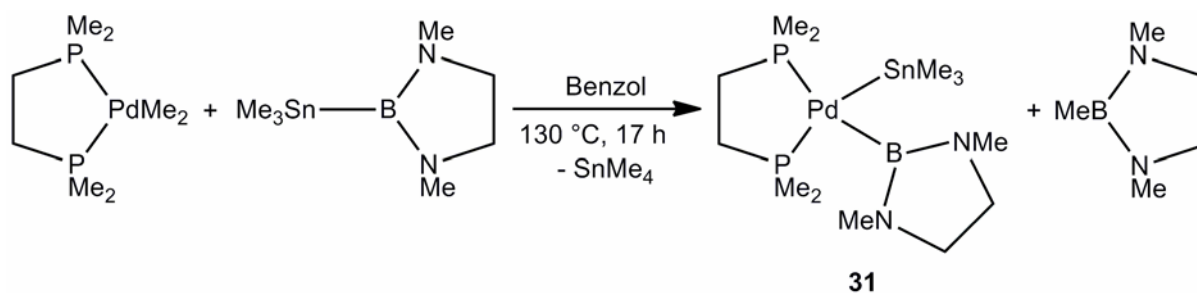
Auch weitere kationische Borylenkomplexe<sup>[95]</sup> sowie die Iminoborylkomplexe<sup>[96]</sup> *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(Br)(BNSiMe<sub>3</sub>)] (M = Pd, Pt) sind über niedervalente Gruppe-10-Vorstufen zugänglich. Die größte Verbindungsklasse mit elektronenpräzisen Übergangsmetall–Bor-Bindungen stellen jedoch die Borylkomplexe des Typs [M–BR<sub>2</sub>] dar, welche ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Boratom besitzen.<sup>[97,98]</sup> Die beiden ersten strukturell charakterisierten Borylkomplexe (**29** und **30**) wurden bereits 1990 von Marder *et al.* (**29**) bzw. Merola *et al.* (**30**) beschrieben (Abb. 1-7).<sup>[99,100]</sup>



**Abbildung 1-7:** Die beiden ersten strukturell charakterisierten Übergangsmetall-Borylkomplexe.

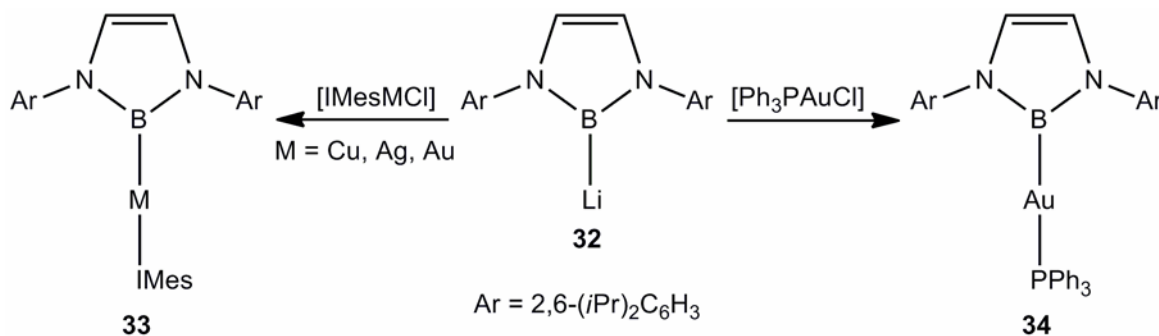
Der Fokus soll im Folgenden auf Gruppe-10- und Gruppe-11-Borylkomplexen liegen, da vor allem Erstere in unserer Arbeitsgruppe in den letzten Jahren intensiv erforscht wurden. Norman *et al.* gelang die Synthese der Platinborylkomplexe [PtCl(BCl<sub>2</sub>)(PR)] (R = Ph<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>Me, PhMe<sub>2</sub>) ausgehend von [Pt(nbe)<sub>3</sub>] und den entsprechenden

Chlorboranen.<sup>[101]</sup> Der Reaktionspfad der oxidativen Addition wurde auch in unserer Arbeitsgruppe ausgiebig zur Synthese einer Reihe von Platinborylkomplexen durch Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit Brom-<sup>[102,103]</sup> bzw. Iodboranen<sup>[104]</sup> verfolgt. Während die Platin-Vertreter in großer Zahl bekannt und dementsprechend gut untersucht sind, gibt es nur vergleichbar wenige Palladiumborylkomplexe. Seit der Veröffentlichung des ersten Komplexes dieser Art,  $[\{\text{MeN}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{MeN}\}\text{B}](\text{Me}_3\text{Sn})\text{Pd}(\text{dmpe})$  (**31**) 1996 durch Tanaka *et al.*,<sup>[105]</sup> wird diese Verbindungsklasse vor allem im Hinblick auf deren Bedeutung in der homogenen Katalyse untersucht (Schema 1-7).<sup>[106]</sup>



**Schema 1-7:** Darstellung des ersten Palladiumborylkomplexes **31**.

Experimentelle und theoretische Studien lassen vermuten, dass speziell die oxidative Addition von B–B Bindungen an Pd Zentren thermodynamisch benachteiligt ist und damit vermutlich nach einem anderen Mechanismus erfolgt als die entsprechenden Pt-Katalysatoren.<sup>[107-109]</sup> Über verwandte Verbindungen des leichtesten Homologen der Gruppe, von Nickel, ist noch weniger bekannt. Einige Veröffentlichungen berichten von der Nickel-vermittelten Borylierung von ungesättigten organischen Substraten, in denen das Auftreten eines intermediären Nickelborylkomplexes postuliert wird.<sup>[110-113]</sup> Es gelang jedoch erst Mindiola *et al.* 2007 eine derartige Spezies zu isolieren und deren katalytische Aktivität zu belegen.<sup>[114]</sup> Der erste Gruppe-11-Borylkomplex wurde 2005 von Sadighi *et al.* durch die Umsetzung von  $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{OtBu})]$  mit Bis(pinakolato)diboran zu  $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{BPin})]$  erhalten.<sup>[115]</sup> Ein allgemeinerer Zugang über ein Borylanion wurde später von Yamashita *et al.* entwickelt.<sup>[116,117]</sup> Ausgehend von **32** konnten mittels NHC-stabilisierten Gruppe-11-Chloriden bzw.  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$  die entsprechenden Borylkomplexe **33** und **34** dargestellt werden (Schema 1-8).



**Schema 1-8:** Gruppe-11-Borylkomplexe ausgehend vom Borylanion **32**.

Die für Gruppe-10-Metalle etablierte Strategie der oxidativen Addition von Halogenboranen an niedervalente Gruppe-11-Verbindungen konnte bislang nicht demonstriert werden.

### Zielsetzung

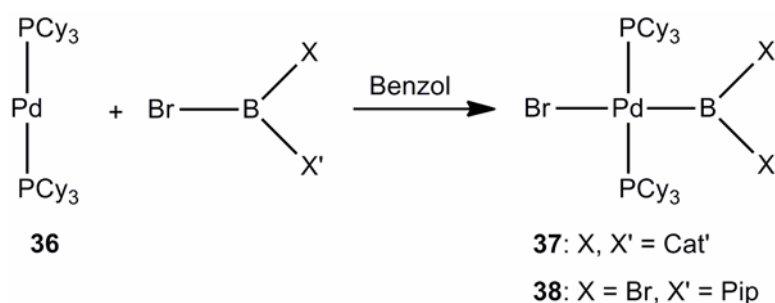
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten von niedervalenten Übergangsmetallkomplexen für die Darstellung neuartiger Verbindungen zu nutzen. Ein Teilaspekt soll die Synthese neuer Borylkomplexe durch oxidative Addition sein. Hierbei soll vor allem [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als Ausgangsverbindung dienen, um die Reihe der bekannten Platinborylkomplexe um ihre Palladianaloga zu ergänzen. Auch Gold(I)-Verbindungen sollen auf ihre Fähigkeit zur oxidativen Addition von Halogenboranen untersucht werden. Schwerpunkt der Arbeit ist die Darstellung von Komplexen mit unverbrückten, dativen Wechselwirkungen zwischen einem *d*-Metall und einem *s*-, *p*-, *d*- bzw. *f*-Block-Metall sowie die Untersuchung der Reaktivität der resultierenden Lewis-Säure-Base-Addukte. Als Ausgangsverbindungen werden [M(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) gewählt, da diese bereits ausgeprägte Lewis-basische Eigenschaften demonstrieren haben. Von besonderem Interesse ist die Bindungssituation innerhalb dieser Addukte.



## 2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1 Palladium-Borylkomplexe

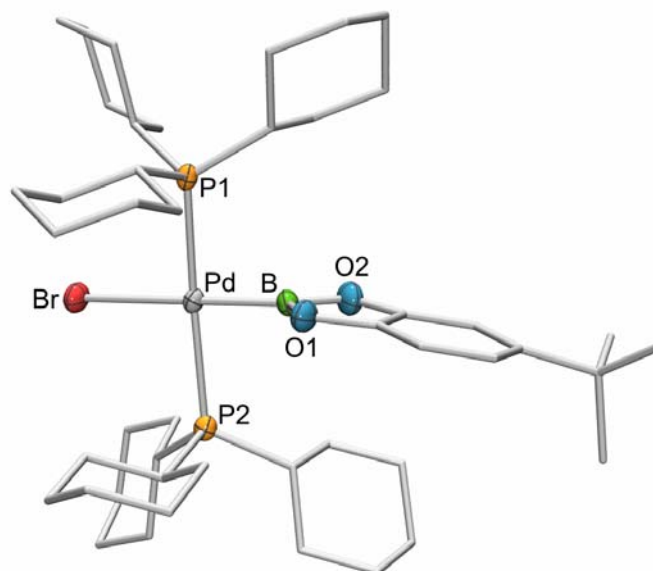
Eine Reihe von Platinborylkomplexen wurde durch oxidative Addition von Halogenboranen an niedervalente  $Pt^0$ -Komplexe dargestellt.<sup>[101,103,104]</sup> Besonders die Reaktion von Bromboranen mit  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) erwies sich hierfür als effektiv.<sup>[103]</sup> In Analogie dazu sollen Palladiumborylkomplexe ausgehend von Bromboranen und  $[Pd(PCy_3)_2]$  (**36**) dargestellt werden. Die stöchiometrische Umsetzung von  $[Pd(PCy_3)_2]$  (**36**) mit  $BrBCat'$  bzw.  $Br_2BPip$  in Benzol führt zu den gewünschten Palladiumborylkomplexen  $trans-[(Cy_3P)_2Pd(Br)(BCat')]$  (**37**) und  $trans-[(Cy_3P)_2Pd(Br)\{B(Br)Pip\}]$  (**38**) (Schema 2-1).<sup>[118]</sup> Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist hierbei eine Hochfeldverschiebung zu 30.6 (**37**) bzw. 26.9 ppm (**38**) im Vergleich zu  $[Pd(PCy_3)_2]$  (**36**) (39.3 ppm) zu beobachten, welche mit einer Tieffeldverschiebung im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (**37**: 38.0 ppm, **38**: 40.0 ppm) im Vergleich zu den Boran- edukten ( $\delta = 26.9$  bzw. 24.1 ppm) einhergeht.



**Schema 2-1:** Darstellung der Palladiumborylkomplexe **37** und **38**.

Die neuen Verbindungen werden als farbloser (**37**) bzw. gelber (**38**) Feststoff erhalten. Im Gegensatz zu den Platinborylkomplexen ist in diesem Fall eine ausreichende  $\pi$ -Stabilisierung durch die Bor-gebundenen Substituenten notwendig, da die resultierenden Komplexe zu Zersetzung neigen. **37** und **38** sind als Feststoff stabil, in Lösung ist bei Raumtemperatur jedoch innerhalb weniger Tage die Bildung der Zersetzungsprodukte  $trans-[(Cy_3P)_2Pd(Br)(H)]$  und  $trans-[(Cy_3P)_2PdBr_2]$  zu erkennen. Letztere können durch entsprechende Signale im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 43.6$  bzw.  $\delta = 26.2$  ppm eindeutig identifiziert werden.<sup>[119,120]</sup> Zur

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **37** werden aus einer Diethylether-Lösung bei  $-30\text{ °C}$  erhalten. **37** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und weist die erwartete, annähernd quadratisch planare Geometrie mit *trans*-ständigen Phosphanliganden auf (Abb. 2-1).



**Abbildung 2-1:** Molekülstruktur von *trans*-[( $\text{Cy}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pd}(\text{Br})(\text{BCat}')$ ] (**37**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd–Br 2.5729(5), Pd–B 1.9701(45), B–O1 1.4061(57), B–O2 1.4004(51); P1–Pd–B1 86.46(15), P2–Pd–B1 86.13(15).

Die Boryleinheit, definiert durch die O–B–O-Ebene, steht annähernd senkrecht zum P1–Pd–P2-Fragment ( $83.77^\circ$ ), wodurch eine maximale Pd–B  $\pi$ -Rückbindung resultiert. Die Pd–B-Bindung liegt mit 1.9701(45) Å im erwarteten Bereich für Palladiumborylkomplexe.<sup>[105,121]</sup> Im Vergleich zu dem isostrukturellen Pt-Analogon *trans*-[( $\text{Cy}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{BCat}')$ ] zeigen sich ähnliche Strukturparameter. Insbesondere die M–Br-Bindungen liegen in einem vergleichbarem Bereich (Pd: 2.5729(5) Å; Pt: 2.5617(10) Å), wohingegen die Pd–B-Bindung (1.9701(45) Å) deutlich kürzer als die Pt–B-Bindung (2.048(6) Å) ist. Gleichzeitig sind die Bor–Sauerstoff-Abstände in **37** (1.4033 Å) größer als in der Pt-Spezies (1.368 Å). Der direkte Vergleich von **37** mit dem auf gleichem Weg dargestellten *trans*-[( $\text{Cy}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pd}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2\}$ ] zeigt, dass die Boryleinheit auch in Letzterem senkrecht zum Platinphosphanfragment steht. Der von Platinborylkomplexen bekannte Trend, dass eine kürzere M–B-Bindung mit einer kürzeren *trans*-M–Br-Bindung und somit einem schwächeren *trans*-Einfluss korreliert,

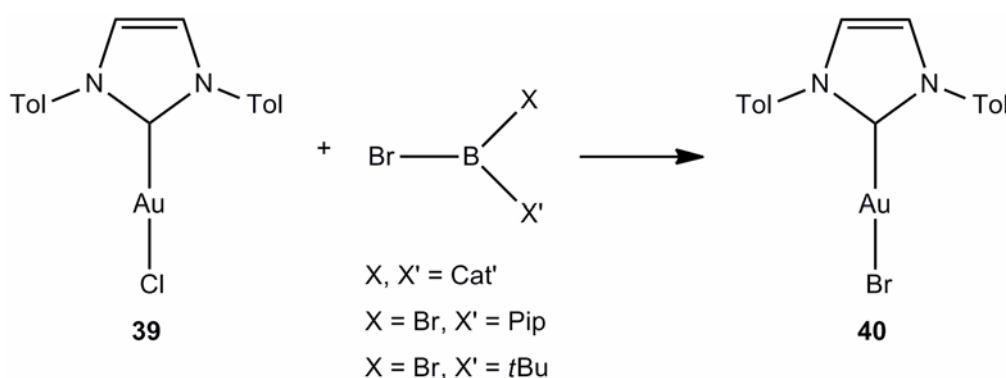
wird somit auch hier bestätigt. Dies kann auf den höheren s-Charakter der Pt–B-Bindung zurückgeführt werden, welcher durch elektronegative Substituenten am Borzentrum gefördert wird und eine Verkürzung der Metall–Bor-Bindung zur Folge hat. Die längere Pd–B- (2.0118(71) Å) und Pd–Br-Bindung (2.6162(8) Å) in *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br){B(Br)NMe<sub>2</sub>}] lassen einen größeren *trans*-Einfluss des B(Br)NMe<sub>2</sub>-Liganden vermuten.<sup>[118,122]</sup> In unserer Arbeitsgruppe wurden zudem die Palladiumborylkomplexe *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br)(BCat)], der bereits erwähnte Komplex *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br){B(Br)NMe<sub>2</sub>}] und *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br){B(Br)Mes}] dargestellt, welche gemeinsam mit den hier vorgestellten Komplexen die ersten Beispiele einer oxidativen Addition von Halogenboranen an Palladiumkomplexe demonstrieren.

## 2.2 Untersuchungen an Gold-NHC-Komplexen

Im Gegensatz zu Gruppe-10-Borylkomplexen sind Gruppe-11-Borylkomplexe bislang nur auf ungewöhnlichen Reaktionswegen zugänglich. Sadighi *et al.* gelang 2005 die Synthese des ersten Kupferborylkomplexes [(IPr)Cu(BPin)].<sup>[115]</sup> Yamashita *et al.* entwickelten anschließend ein für die gesamte Triade anwendbaren Zugang durch nukleophile Substitution eines Borylanions an Gruppe-11-Chloride.<sup>[116]</sup> Der direkte Zugang zu dieser Verbindungsklasse über die oxidative Addition von Halogenboranen an niedervalente Gruppe-11-Komplexe ist bisher nicht bekannt. Er soll durch Gold(I)-Komplexe mit NHC-Liganden als Ausgangsverbindung ermöglicht werden. Diese sollten durch ihren  $\sigma$ -donierenden Einfluss die Lewis-Basizität des Metallzentrums zusätzlich erhöhen.

Die Umsetzung von [(ITol)AuCl] mit einer äquimolaren Menge BrBCat' führt in Benzol nach 10 d zu einem strukturell nicht charakterisierten Boran, dessen chemische Verschiebung mit  $\delta = 23.6$  ppm gegenüber dem Edukt hochfeldverschoben ist. Die Bildung des Borans ClBCat' kann ausgeschlossen werden, da hierbei eine chemische Verschiebung von  $\delta = 28.6$  ppm im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zu erwarten ist.<sup>[123]</sup> Vielmehr ist die Gegenwart eines dreifach Sauerstoff-kordinierten B-Atoms zu vermuten, welches gegebenenfalls einem der beiden Nebenprodukte (Cat'B)<sub>2</sub>O oder B<sub>2</sub>(Cat')<sub>3</sub> zugeordnet werden kann. Deren Catecholanaloga (CatB)<sub>2</sub>O bzw. B<sub>2</sub>(Cat)<sub>3</sub> weisen Verschiebungen im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von  $\delta = 22.6$  bzw. 22.7 ppm auf<sup>[124]</sup> und wurden bei Umsetzungen mit Catecholboranen beobachtet.<sup>[125]</sup>

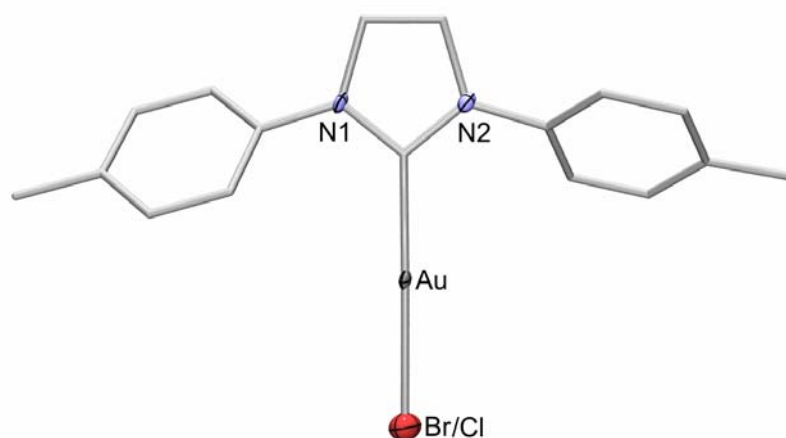
Der im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtbare Hochfeldshift steht jedoch nicht im Einklang mit der Bildung eines Gold(III)borylkomplexes, da bei analogen Umsetzungen von Pt- bzw. Pd-Komplexen mit BrBCat' stets ein Tieffeldshift für die gebildeten Borylkomplexe zu verzeichnen ist, was ebenfalls für die hier ausgeführten Reaktionen zu erwarten ist.<sup>[103,118]</sup> Das wird auch durch die von Yamashita *et al.* synthetisierten Goldborylkomplexe bestätigt, welche im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einen deutlichen Tieffeldshift im Vergleich zum Edukt aufweisen.<sup>[116]</sup> Zusätzlich ist bei oben beschriebener Reaktion die Bildung von  $[(\text{ITol})\text{AuBr}]$  (**40**) durch nukleophile Substitution am Gold(I)-Zentrum zu beobachten (Schema 2-2).



**Schema 2-2:** Umsetzung von **39** mit Bromboranen.

Variation des Lösemittels sowie der Reaktionsbedingungen führt zur bevorzugten Entstehung von **40**, welches mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden kann. Im Kristall wird jedoch eine 50% statistische Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Chlorid bzw. Bromid auf der Position des Halogenids aufgefunden, was durch die Au–X-Bindungslänge von 2.3458(9) Å untermauert wird, da sie zwischen bekannten Au–Cl- (2.290(2) Å)<sup>[126]</sup> bzw. Au–Br-Bindungslängen (2.3810(7) Å) liegt. Die Au–C-Bindungslänge beträgt 1.9982(63) Å und der C–Au–X-Bindungswinkel weist mit 179.09(19)° eine lineare Anordnung auf, wobei Letzterer in Übereinstimmung mit dem vergleichbaren Komplex  $[(\text{IMes})\text{AuCl}]$  (180.0°) ist. Beide Komplexe ähneln sich zudem im N1–C–N2-Winkel (105.4(6) bzw. 106.9(4)°).<sup>[127]</sup> Die Reaktion von  $[(\text{ITol})\text{AuCl}]$  (**39**) mit einer äquimolaren Menge an Dibrom(piperidyl)boran zeigt nach Lösen in Dichlormethan ein einziges, nicht zuzuordnendes Signal bei  $\delta = 7.1$  ppm im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Aus der Lösung

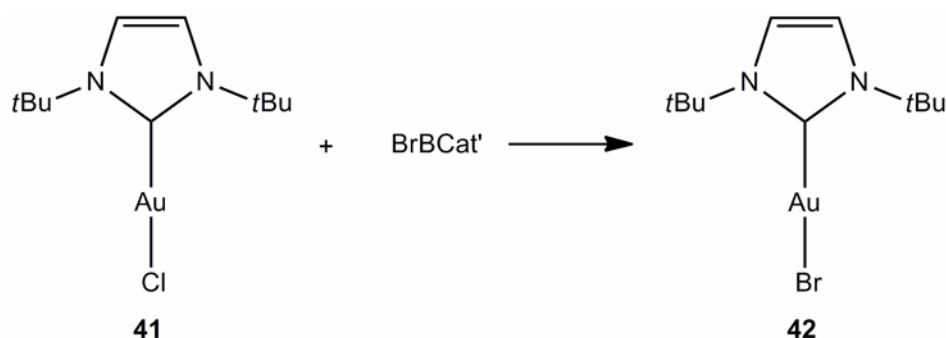
können farblose Kristalle erhalten werden, deren Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse ebenfalls als [(ITol)AuBr/Cl] identifiziert werden kann.



**Abbildung 2-2:** Molekülstruktur von [(ITol)AuBr/Cl]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au–X 2.3458(9), Au–C 1.9982(63); C–Au–X 179.09(19), N1–C–N2 105.4(6).

Die analoge Umsetzung von **39** mit Br<sub>2</sub>BfBu resultiert ebenfalls in der Bildung des Komplexes [(ITol)AuBr] (**40**), wie aus dem Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Parameter hervorgeht. Um die Bildung von [(NHC)AuBr] zu vermeiden, wird [(ITol)AuCl] (**39**) zudem mit Bis(catecholato)diboran zur Reaktion gebracht, wobei keine Hinweise auf die Bildung eines Borylkomplexes erhalten werden können.

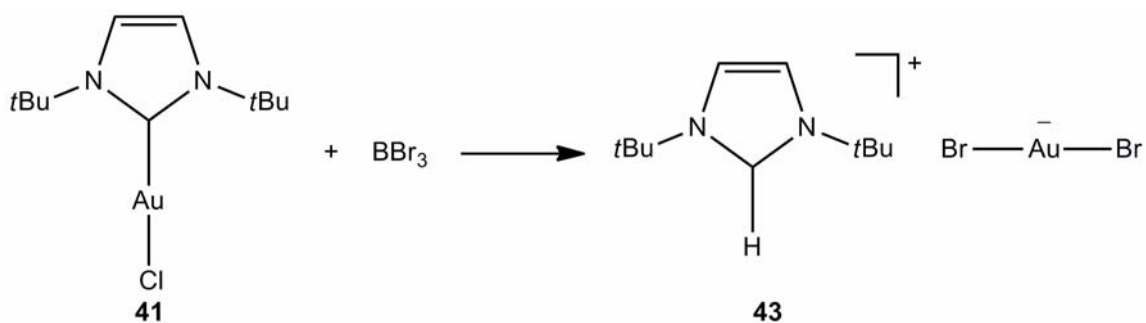
Verfolgung der Umsetzung von [(IfBu)AuCl] (**41**) mit BrBCat' mittels NMR-Spektroskopie zeigt ebenfalls die Bildung eines Borans bei δ = 22.8 ppm an. Die Bildung von ClBCat' (δ = 28.6 ppm) kann aufgrund der chemischen Verschiebung wiederum ausgeschlossen werden. Vermutlich handelt es sich auch hier um B<sub>2</sub>(Cat)<sub>3</sub>. Die neuen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind eindeutig dem Komplex [(IfBu)AuBr] (**42**) zuzuordnen, der in Analogie zu **40** teilweise durch nukleophile Substitution gebildet wird (Schema 2-3).



**Schema 2-3:** Umsetzung von **41** mit BrBCat'.

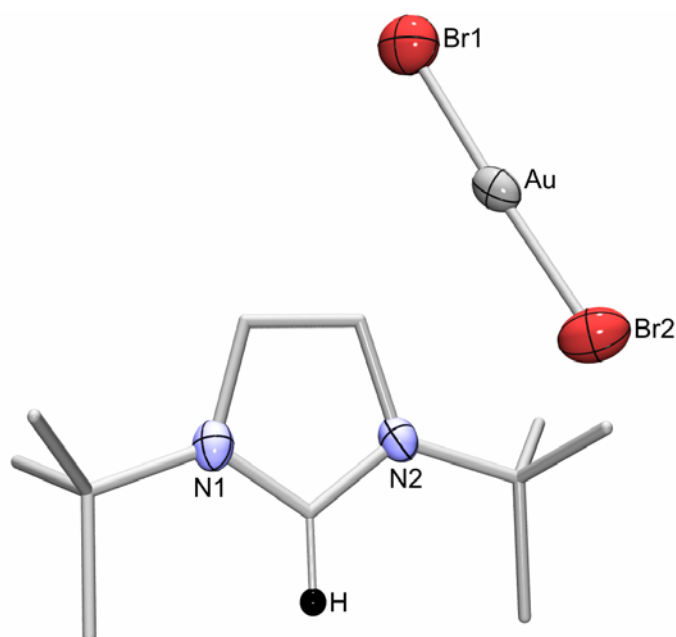
Die Reaktion von **41** mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  in Benzol ist unmittelbar mit der Abscheidung von elementarem Gold verbunden. Nach 3 d bei  $80^\circ\text{C}$  ist ein deutlicher Goldspiegel zu beobachten. Es kann kein NMR-Signal im erwarteten Bereich für einen Borylkomplex detektiert werden.

Die Umsetzung von  $[(\text{tBu})\text{AuCl}]$  (**41**) mit einer äquimolaren Menge  $\text{BBr}_3$  in Benzol resultiert in der sofortigen Ausbildung eines schwarzen Feststoffes. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere stark hochfeldverschobene Signale, welche auf die Zersetzung von  $\text{BBr}_3$  hindeuten. Der schwarze Rückstand kann in Dichlormethan in Lösung gebracht werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt ein scharfes Singulett bei  $\delta = 6.5$  ppm, welches nicht eindeutig zugeordnet werden kann, jedoch auf die Bildung eines Borats schließen lässt. Diese Daten stehen somit nicht im Einklang mit einem Produkt der oxidativen Addition, da in diesem Fall ein breites Signal aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Goldatom zu erwarten ist. Nach 14 d bei RT kann ein farbloser, nadelförmiger Einkristall erhalten werden, der eine strukturelle Charakterisierung von  $[(\text{tBuH})(\text{AuBr}_2)]$  (**43**) ermöglicht. Bei **43** handelt es sich demnach um eine salzartige Verbindung aus einem *tert*-Butylimidazoliumkation und einem linearen Dibromaurat(I)-Anion (Schema 2-4).



**Schema 2-4:** Reaktion von  $[(\text{tBu})\text{AuCl}]$  (**41**) mit  $\text{BBr}_3$  zu **43**.

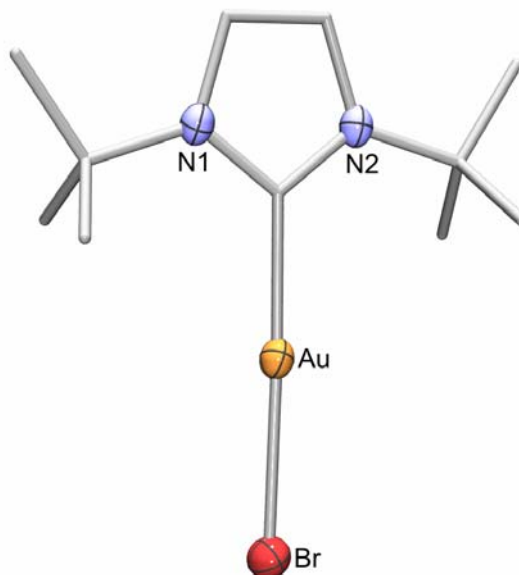
Die Bindungslänge zwischen dem Goldatom und den Bromatomen beträgt 2.342(2) bzw. 2.3519(19) Å und der zwischen Br1–Au–Br2 aufgespannte Winkel ist mit 177.55(7)° nahezu linear. Der N1–C–N2-Winkel im vorliegenden Imidazolium-Salz ist mit 110.8(10)° im Vergleich zu dem eines freien Carbens deutlich aufgeweitet,<sup>[128-130]</sup> liegt aber im Bereich des verwandten Imidazolium-Salzes [(1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden)HfCl<sub>5</sub>][1,3-Diisopropylimidazolium] (109.41°) (Abb. 2-3).<sup>[131]</sup>



**Abbildung 2-3:** Molekülstruktur von [(tBu)AuBr<sub>2</sub>] (**43**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au–Br1 2.342(2), Au–Br2 2.3519(19); Br1–Au–Br2 177.55(7), N1–C–N2 110.8(10).

Um die nukleophile Substitution des Chloratoms durch Bromid zu vermeiden, wird **41** *in situ* mit einem Äquivalent C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li umgesetzt, was zur Substitution des Chlorliganden durch einen Perfluorphenylliganden führen sollte. Der erwünschte Komplex [(tBu)Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] kann jedoch weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden, womit dessen intermediäre Bildung nicht eindeutig bestätigt werden kann. Die erhaltene Lösung wird mit B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht und nach 2 d werden mehrere Signale im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei δ = 23.8 und 14.7 ppm detektiert, welche allerdings nicht mit einem Produkt der oxidativen Addition vereinbar sind. Im weiteren Verlauf der Reaktion tritt Zersetzung zu elementarem Gold ein. Umsetzung der erhaltenen Lösung mit BBr<sub>3</sub> führt zu einem Verschwinden jeglicher <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale innerhalb von 30 min. Aus der Lösung werden nach

3 Tagen farblose Einkristalle erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Auf diese Weise kann die Struktur der gebildeten Verbindung  $[(\text{IfBu})\text{AuBr}]$  (**42**) eindeutig nachgewiesen werden (Abb.2-4).



**Abbildung 2-4:** Molekülstruktur von  $[(\text{IfBu})\text{AuBr}]$  (**42**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au–Br 2.4049(3), Au–C 2.008(3); C–Au–Br 177.90(7), N1–C–N2 105.7(2).

Der C–Au–Br-Bindungswinkel ist wie in **40** annähernd linear (177.90(7)°). Auch der N1–C–N2-Winkel (105.7(2)°) liegt in einem ähnlichen Bereich (105.4(6)°). Erwartungsgemäß sind die Werte der C–Au–Br- (178.9(2)°) und N1–C–N2-Winkel (104.5(7)°) vergleichbar zu denen von  $[(\text{IfBu})\text{AuCl}]$ .<sup>[126]</sup>

Um zusätzlich die Auswirkung des Carben-Rückgrates auf diese Reaktivität zu untersuchen, wird der sterisch anspruchsvolle Gold(I)-Komplex  $[(\text{SiMes})\text{AuCl}]$  (**44**) mit gesättigtem NHC verwendet. Weder die Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$ , noch mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  führt laut NMR-Spektroskopie zur Bildung eines Borylkomplexes. Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass die Darstellung von Gold(III)borylkomplexen über den Weg der oxidativen Addition bislang nicht gelungen ist.

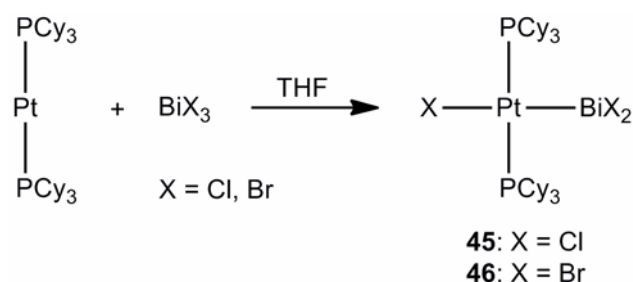


## 2.3 Platin-Bismut-Komplexe

Neben der Synthese neuer Borylkomplexe mit niedervalenten  $\text{Pd}^0$  und  $\text{Au}^I$ -Komplexen sollen weitere Reaktionen zwischen  $d$ - und  $p$ -Blockmetallen untersucht werden. Da sich die Syntheseroute ausgehend von  $\text{Pt}^0$ -Verbindungen mit Boranen als erfolgreich erwiesen hat, wird im Folgenden das  $p$ -Block-Metall variiert. Insbesondere Bismutverbindungen stellen vielversprechende Reagenzien zur Darstellung neuartiger Komplexe mit  $\text{Pt-M}$ -Bindung ( $M = p$ -Block-Metall) dar. Die Chemie der Übergangsmetall-Bismut-Verbindungen hat sich seit den siebziger Jahren stetig entwickelt und eine Vielfalt an Clustern und Übergangsmetallkomplexen mit koordiniertem Dibismut wurden erfolgreich dargestellt und charakterisiert. Häufig werden Bismuttrihalogenide als Ausgangsmaterial eingesetzt, welche mit Übergangsmetall-Anionen bereitwillig Salzeliminierungsreaktionen eingehen, wodurch eine mehrfache Substitution am Bismutzentrum möglich ist. Infolge des kontrahierten freien Elektronenpaares am Bismut, welches sich in einem  $6s$  Orbital befindet und deshalb nicht für die Wechselwirkung mit den Halogenidorbitalen zur Verfügung steht, sind Bismuttrihalogenide starke Lewis-Säuren.<sup>[132]</sup> Verbindungen des Typs  $\text{BiX}_3$  sind zudem leicht handhabbar, günstig und ungiftig, weshalb diese routinemäßig als Lewis-Säuren in der Ringöffnung von Epoxiden,<sup>[133,134]</sup> der Hydroaminierung<sup>[135]</sup> sowie weiteren Reaktionen der organischen Chemie<sup>[136-138]</sup> und als Co-Katalysator in verschiedenen Reduktionsprozessen verwendet werden.<sup>[139-141]</sup> Bei der Umsetzung mit  $\text{Pt}^0$ -Verbindungen sind prinzipiell zwei Reaktionspfade denkbar. Zum Einen ist die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts möglich, zum Anderen eine Reaktivität ähnlich der von Halogenboranen und Diboranen. Letztere gehen bevorzugt oxidative Additionsreaktionen mit  $\text{Pt}^0$  und  $\text{Pd}^0$  ein, wodurch eine Vielzahl von Boryl-, Bisboryl- und Borylenverbindungen zugänglich werden. Vorangegangene Studien zur Reaktivität von Bismutverbindungen mit niedervalentem Palladium sind bislang auf  $\text{BiPh}_3$  limitiert, welches als Arylierungsreagenz in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen verwendet wird.<sup>[142-150]</sup>

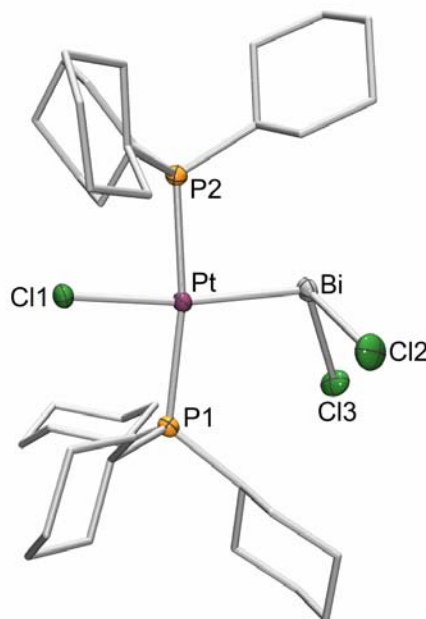
Die Reaktion von  $\text{BiCl}_3$  mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  in THF liefert das Produkt der oxidativen Addition *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{BiCl}_2)]$  (**45**) als orangefarbene Lösung. Die im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtete Hochfeldverschiebung zu  $\delta = 24.1$  ppm und die signifikante Abnahme der Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2574$  Hz) gegenüber dem

Pt<sup>0</sup>-Edukt ( $\delta = 62.4$  ppm,  $^1J_{P-Pt} = 4260$  Hz) deuten auf die Bildung eines quadratisch-planaren Platin(II) Komplexes hin. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen der gut untersuchten Reihe der Borylkomplexe. In der Literatur sind einige wenige Beispiele von Übergangsmetallverbindungen mit terminalen BiX<sub>2</sub> Gruppen beschrieben, wie zum Beispiel  $[\{Cp(CO)_2Fe\}BiCl_2]$ , das erstmals 1971 von Cullen *et al.* erhalten werden konnte.<sup>[151,152]</sup> Obwohl die oxidative Addition von Bi–C-Bindungen als erster Schritt im katalytischen Zyklus von BiPh<sub>3</sub>-Kreuzkupplungsreaktionen postuliert wurde,<sup>[153]</sup> ist bislang keine oxidative Addition von Bismuthalogenid-Bindungen an Übergangsmetallzentren bekannt. Pt<sup>0</sup> ist in der Lage als Lewis-Base aufzutreten und somit die Elektronendichte im Bi–Cl  $\sigma^*$ -Orbital zu erhöhen, wodurch eine Bindungsschwächung resultiert. Die bindenden  $\sigma$ -Elektronen können anschließend eine Wechselwirkung mit dem leeren d-Orbital von Platin eingehen, welche zur Spaltung der Bi–Cl-Bindung und der Ausbildung von zwei neuen Bindungen führt (Schema 2-5).



**Schema 2-5:** Oxidative Addition von BiCl<sub>3</sub> an [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**45** kann nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile als relativ luftstabiler, jedoch feuchtigkeitsempfindlicher orangefarbener Feststoff isoliert werden. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte THF-Lösung erhalten. **45** nimmt im Festkörper eine quadratisch-planare Geometrie um das Platinzentrum mit *trans*-ständigen Phosphanliganden ein. Der Cl1–Pt–Bi-Winkel weist mit 172.16(2)° eine annähernd lineare Anordnung auf und ermöglicht so eine maximale Orbitalwechselwirkung. Das Bismutatatom ist verzerrten trigonal-pyramidal koordiniert mit Winkeln von 95.63(3) für Cl2–Bi–Cl3 bzw. 101.19(3)° für Pt–Bi–Cl2. Dies spiegelt den hohen p-Charakter der Bindungen wider, welcher auf die fehlende Wechselwirkung der 6s- und 6p-Orbitale aufgrund der kontrahierten Natur des 6s-Orbitals zurückzuführen ist.<sup>[136,137]</sup>



**Abbildung 2-5:** Molekülstruktur von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BiCl<sub>2</sub>)] (**45**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Bi 2.6052(7), Pt–Cl1 2.4155(9), Bi–Cl2 2.554(1), Bi–Cl3 2.615(1); Cl1–Pt–Bi 172.16(2), P1–Pt1–P2 170.41(3), Pt–Bi–Cl2 101.19(3), Pt–Bi–Cl3 110.20(2), Cl2–Bi–Cl3 95.63(3).

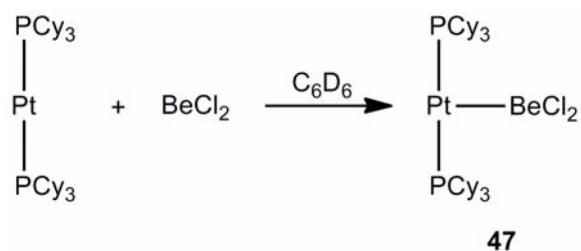
Der im Gegensatz hierzu aufgeweitete Pt–Bi–Cl<sub>3</sub>-Winkel von 110.20(2)° deutet hingegen auf eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierung hin und resultiert vermutlich aus der sterischen Wechselwirkung zwischen dem Chlorid und einem Wasserstoffatom des benachbarten Cyclohexylrings. Im Kristall zeigt BiCl<sub>3</sub> drei verschiedene Cl–Bi–Cl-Winkel (94.9(3), 92.3(3), 84.5(1)°) und bestätigt somit die verminderte Hybridisierung, welche für schwerere Hauptgruppenelemente ausführlich dokumentiert ist.<sup>[154]</sup> Das einzige weitere Beispiel einer kovalenten Pt–Bi-Bindung findet sich in der von Razuvaev *et al.* synthetisierten Verbindung [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge]<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)], einem Fünfring mit verbrückender Bi–Ge–Bi-Einheit.<sup>[153]</sup> Die Pt–Bi-Bindung (2.759(3) Å) ist hier deutlich länger als die in *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BiCl<sub>2</sub>)] (**45**) (2.6052(7) Å). Die Bi–Cl-Bindungslängen von **45** (2.554(1), 2.615(1) Å) sind im Vergleich zu BiCl<sub>3</sub> (2.468(7), 2.513(7) und 2.518(7) Å) geringfügig verlängert, jedoch kürzer als die in [(Cp<sup>''</sup>(CO)<sub>2</sub>Fe]BiCl<sub>2</sub>] (Cp<sup>''</sup> = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>; 2.605(2), 2.678(2) Å).<sup>[155,156]</sup> Die Festkörperstruktur von **45** deutet zudem eine intermolekulare Bi–Cl<sub>3</sub>-Wechselwirkung (Bi⋯Cl<sub>3</sub> 3.141 Å) zwischen zwei monomeren Einheiten an. Ein Vergleich der Pt–Cl<sub>1</sub>-Bindungslängen von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BiCl<sub>2</sub>)] (**45**) (2.4155(9) Å) mit den Platin-Chlorborylkomplexen *trans*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BCl<sub>2</sub>)] und

*trans*-[(Ph<sub>2</sub>MeP)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BCl<sub>2</sub>)] (2.4368(8) bzw. 2.4461(8) Å) verdeutlicht den verringerten *trans*-Einfluss des –BiCl<sub>2</sub> Liganden im Vergleich zum korrespondierenden Dichloroborylkomplex.<sup>[101]</sup> Die Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) mit BiBr<sub>3</sub> führt ebenfalls zum Produkt der oxidativen Addition. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist die allmähliche Entstehung von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(BiBr<sub>2</sub>)] (**46**) durch ein Signal bei δ = 22.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2552 Hz zu beobachten. Das Produkt zersetzt sich jedoch sehr schnell zu *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtBr<sub>2</sub>] (δ = 13.4 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2320 Hz),<sup>[157]</sup> so dass weder eine vollständige NMR-spektroskopische noch eine strukturelle Charakterisierung möglich ist. Die Reaktion von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit BiI<sub>3</sub> resultiert lediglich in der Bildung von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtI<sub>2</sub>].<sup>[158]</sup>

## 2.4 Gruppe-10-Beryllium-Addukte

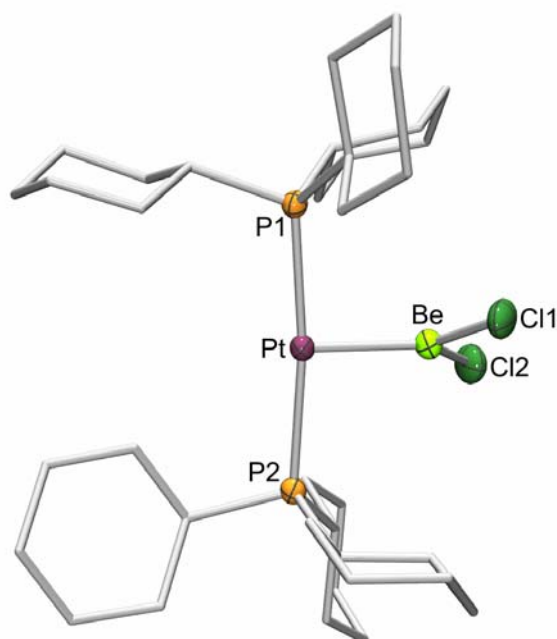
Die Chemie des Berylliums hat sich zeitgleich mit der Erkenntnis über die Toxizität von Berylliumverbindungen entwickelt.<sup>[159,160]</sup> Daher sind für Beryllium deutlich weniger detaillierte Untersuchungen durchgeführt worden als für seine Nachbarelemente. In jüngerer Zeit hat sich die Forschung auf Anwendungen im materialwissenschaftlichen Bereich fokussiert, was auf die besonderen Eigenschaften berylliumhaltiger Werkstoffe zurückzuführen ist.<sup>[161]</sup> Weiterhin wurde die Koordinationschemie von Be(II) in wässriger Lösung im Zusammenhang mit seiner Toxizität studiert.<sup>[162,163]</sup> Die Koordination neutraler Hauptgruppenelement-Donorliganden an Be ist vor allem für tetraedrisch-kordinierte Verbindungen gut dokumentiert.<sup>[164-166]</sup> Komplexe mit dreifach-kordiniertem Berylliumatom sind zwar ebenso lange bekannt, jedoch deutlich seltener.<sup>[167-169]</sup> Neben Produkten mit dativen Be–E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) haben insbesondere berylliumhaltige Cluster reges Interesse geweckt.<sup>[170,171]</sup> Zwar enthalten einige dieser Cluster Übergangsmetalle, vor allem Zr, elektronenpräzise Bindungen zwischen Be und Übergangsmetallen sind bislang jedoch unbekannt. Die Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) mit einem geringen Überschuss BeCl<sub>2</sub> in Benzol führt innerhalb von 18 h bei 80 °C zu einer neuen Verbindung. Das Signal bei δ = 53.6 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3240 Hz) im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist einen leichten Hochfeldshift im Vergleich zur Ausgangsverbindung (δ = 62.3 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 4160 Hz) auf, welcher

deutlich geringer ausfällt, als für ein Produkt der oxidativen Addition zu erwarten wäre.



**Schema 2-6:** Darstellung des Platin-Beryllium-Addukts (**47**).

Eine eindeutige Identifizierung des Reaktionsproduktes gelingt demnach erst mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse, welche die Bildung des Pt<sup>0</sup>-Be-Addukts [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–BeCl<sub>2</sub>] (**47**) mit ungewöhnlicher T-förmiger Struktur belegt (Abb. 2-6).



**Abbildung 2-6:** Molekülstruktur von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–BeCl<sub>2</sub>] (**47**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Be 2.168(4), Be–Cl1 1.923(4), Be–Cl2 1.921(4); P1–Pt–P2 172.63(2), Cl1–Be–Cl2 118.61(18).

Die P1–Pt–P2-Einheit weist einen nahezu lineare Anordnung (172.63(2)°) auf und der Cl1–Be–Cl2-Winkel (118.61(18)°) bestätigt eine nahezu trigonal planare Koordination des Be-Atoms. Das BeCl<sub>2</sub>-Fragment ist hierbei jedoch um 71.82°

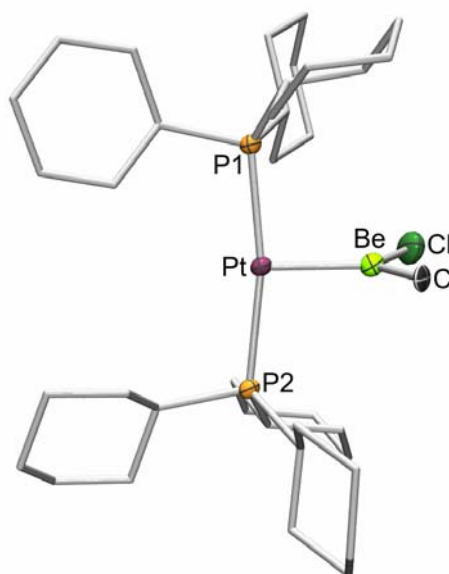
gegenüber der P1–Pt–P2-Einheit gedreht. Der durchschnittliche Be–Cl-Abstand von 1.922 Å ist vergleichbar mit Werten für Be–N-Addukte wie  $[\text{Cl}_2\text{Be}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PEt}_3\}]$  (1.927 Å), einem der wenigen dreifach-kordinierten Beryllium-Base-Addukten, über das Dehnicke *et al.* 2004 berichteten.<sup>[172]</sup> Die Pt–Be-Bindung (2.168(4) Å) stellt das erste Beispiel einer klassischen Übergangsmetall–Beryllium-Bindung dar. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass bislang kaum Beispiele für dative Wechselwirkungen zwischen *d*-Block-Metallen und Erdalkalimetallen bekannt sind. Lediglich Bergman *et al.* berichteten von einem Komplex, in dem zwei  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)\text{H}]$ -Fragmente über zwei MgPh-Einheiten verbrückt vorliegen. Unterschiedlich lange Übergangsmetall–Magnesium-Bindungen lassen auf einen dativen Bindungsanteil schließen, wobei jedoch keine weitere Einzelheiten diskutiert wurden.<sup>[74]</sup> Die Bildung eines  $\text{Pt}^0\text{-Be(II)}$ -Addukts ist zwar präzedenzlos, bestätigt jedoch die Resultate der theoretischen Arbeiten von Frenking *et al.* über Beryllium-Chloro-Komplexe mit Stickstoffdonoren, in denen  $\text{BeCl}_2$  als starke Lewis-Säure charakterisiert wurde.<sup>[173]</sup> Um die Bindungsstärke abzuschätzen, wird  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-BeCl}_2]$  (**47**) mit 4-Methylpyridin umgesetzt, was zur Abstraktion der  $\text{BeCl}_2$ -Einheit als 4-Methylpyridin-Addukt und zur Bildung von freiem  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) führt. Die Entstehung des Monopyridin-Addukts kann hierbei  $^9\text{Be}$ -NMR-spektroskopisch eindeutig durch eine Resonanz bei  $\delta = 7.08$  ppm (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $\text{BeCl}_2$  in Diethylether kann die Bildung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-BeCl}_2]$  (**47**) NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Ebenso wie die Umsetzung mit 4-Methylpyridin führt die Behandlung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-BeCl}_2]$  (**47**) mit Diethylether zur Freisetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**). Um weitere Informationen über die Reaktivität von **47** zu erhalten, wird  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-BeCl}_2]$  mit R–Li (R = Mes, Me) umgesetzt (Schema 2-7). Die Reaktion von Mesityllithium mit **47** wird mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei Das neu entstandene Signal bei  $\delta = 52.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3535$  Hz) auf eine Substitution am Berylliumzentrum und somit auf die Bildung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-Be}(\text{Cl})\text{Mes}]$  (**48**) hindeutet. Bislang ist es jedoch nicht gelungen, **48** strukturell mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Aus diesem Grund wird im Folgenden Methylolithium verwendet, welches bereits erfolgreich in der einfachen Substitution von Chlorid im Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{BeCl}]$  eingesetzt wurde.<sup>[174,175]</sup> Komplexe des heteroleptischen Cl–Be–CH<sub>3</sub>-Fragments mit einem Donorliganden sind hingegen noch nicht bekannt. Die Umsetzung von **47** mit einem

leichten Überschuss MeLi führt zu einem neuen Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 54.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3460$  Hz) sowie zu einer charakteristischen Resonanz für eine Methylgruppe bei  $\delta = 0.14$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt in Übereinstimmung hiermit ein breites Singulett bei  $\delta = 0.6$  ppm.



**Schema 2-7:** Nukleophile Substitution am Beryllium-Zentrum.

Nach Filtration und Überschichten mit Hexan kann  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{CH}_3]$  (**49**) in Form kubischer Kristalle erhalten werden (Abb. 2-7).



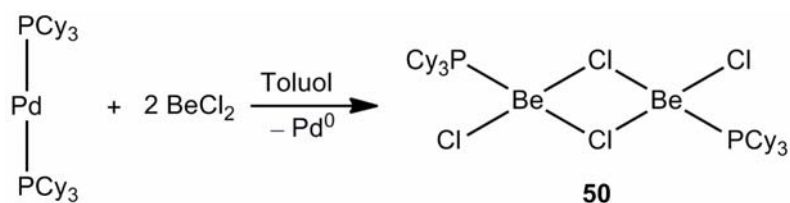
**Abbildung 2-7:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{CH}_3]$  (**49**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Be 2.195(3), Be–Cl 1.933(3), Be–C 1.788(4); P1–Pt–P2 167.34(2), Cl–Be–C 123.70(17), Pt–Be–Cl 116.12(15), Pt–Be–C 120.18(18).

Im Vergleich zu  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  (**47**) (2.168(4) Å; Cl1–Be–Cl2 118.61(18)°) ist der Pt–Be-Abstand in  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{CH}_3]$  (**49**) leicht aufgeweitet (2.195(3) Å) und der Cl–Be–C-Winkel deutlich größer (123.70(17)°). Wie durch DFT-Rechnungen an den

Modellverbindungen  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ ) bestätigt wird, ist die kürzere Pt–Be-Bindung sowie der spitzere Cl–Be–Cl-Winkel in **47** auf eine stärkere Platin–Beryllium-Wechselwirkung zurückzuführen. Die Verwendung kleinerer Phosphanliganden in den Rechnungen ist bei beiden Molekülen mit einer Verkürzung der Pt–Be-Bindungen um ca. 0.1 Å sowie einer Aufweitung der Cl–Be–X-Winkel um 15° verbunden. Die Dissoziationsenergien ( $D_0$ ) der Pt–Be-Bindungen (77.6 bzw. 47.8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) stützen die Annahme stärkerer Pt–Be-Wechselwirkungen im Fall des stärker Lewis-sauren  $\text{BeCl}_2$ .

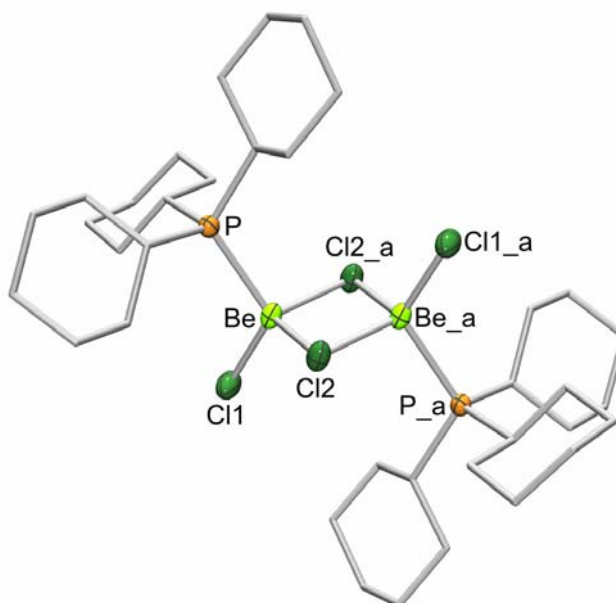
Da sich  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) zur Bildung eines Beryllium-Lewis-Base-Addukts als geeignet erwiesen hat, wird die Reaktivität der analogen  $\text{Pd}^0$ -Verbindung  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (**36**) ebenfalls untersucht. Bei der Umsetzung von **36** mit einem leichten Überschuss  $\text{BeCl}_2$  kann im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein leichter Hochfeldshift von  $\delta = 39.3$  ppm nach  $\delta = 33.3$  ppm beobachtet werden. Für einen quantitativen Umsatz ist jedoch ein Erhitzen auf 80 °C für 18 h sowie die Zugabe von weiterem  $\text{BeCl}_2$  (zwei Äquivalenten) notwendig. Die Reaktion ist hierbei mit der Abscheidung eines dunkelgrauen Feststoffs aus der gelbgrünen Lösung begleitet, bei dem es sich vermutlich um elementares Palladium handelt.  $^9\text{Be}$ -NMR-spektroskopische Studien zeigen ein breites Signal bei  $\delta = 12.7$  ppm, dessen chemische Verschiebung vergleichbar mit anderen dreifach-koordinierten Berylliumspezies wie  $\text{ArBeCl}(\text{OEt}_2)$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ ) ( $\delta = 12.8$  ppm) ist. Im Vergleich zu entsprechenden Addukten mit vierfach-koordinierten Berylliumatomen, welche ausschließlich an elektronenziehende Substituenten wie  $\text{BeCl}_2(\text{OEt}_2)_2$  und  $\text{Be}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{CPh}\}_2$  ( $\delta = 2.6$  bzw. 5.5 ppm) gebunden sind, ist diese Resonanz deutlich abgeschirmt. Im Fall des Platin–Beryllium-Addukts  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  (**47**) kann im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum wahrscheinlich durch die nicht-aufgelöste Kopplung mit den Phosphor- und Platinkernen kein Signal detektiert werden. Diese Daten sowie der erforderliche zweifache Überschuss an  $\text{BeCl}_2$  deuten darauf hin, dass in dieser Reaktion kein Pd–Be-Addukt gebildet wird. Nach der Aufarbeitung kann ein farbloser, kristalliner Feststoff in 62% Ausbeute isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Bildung des palladium-freien dinuklearen Phosphan-Addukts  $[\text{Be}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$  (**50**) mit  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie (Schema 2-8).





**Schema 2-8:** Darstellung der dimeren Berylliumverbindung **50**.

In der dimeren Verbindung **50** liegt jedes Berylliumzentren verzerrt-tetraedrisch, von zwei verbrückenden und einem terminalen Chlorid sowie einem Tricyclohexylphosphanliganden koordiniert vor (Abb. 2-8).



**Abbildung 2-8:** Molekülstruktur von  $[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$  (**50**). Symmetrieeerzeugte Positionen  $(-x+1, -y, -z+1)$  sind mit *\_a* markiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be–Cl1 1.932(2), Be–P 2.216(2), Be–Cl2 2.088(2); P–Be–Cl1 114.47(10), P–Be–Cl2 110.54(10), Cl2–Be–Cl2\_a 97.13(9).

Die Be–P Bindungslänge (1.932(2) Å) ist deutlich kürzer als im vergleichbaren Diphosphanberylliumkomplex  $[\text{BeCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$  (2.206(3) Å), der kürzlich von Dehnicke *et al.* vorgestellt wurde.<sup>[176]</sup> Die P–Be–Cl1-Ebene in **50** steht annähernd senkrecht zur zentralen Be–Cl2–Be\_a–Cl2\_a-Einheit (88.2°). Wie erwartet ist der exocyclische Be–Cl1-Abstand (1.932(2) Å) kürzer als die endocyclischen Be–Cl-Bindungen (Be–Cl2 2.088(2) Å). Ähnliche Befunde werden auch bei dem Vergleich mit dem strukturell verwandten  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  erhalten.<sup>[177]</sup> So sind die terminalen

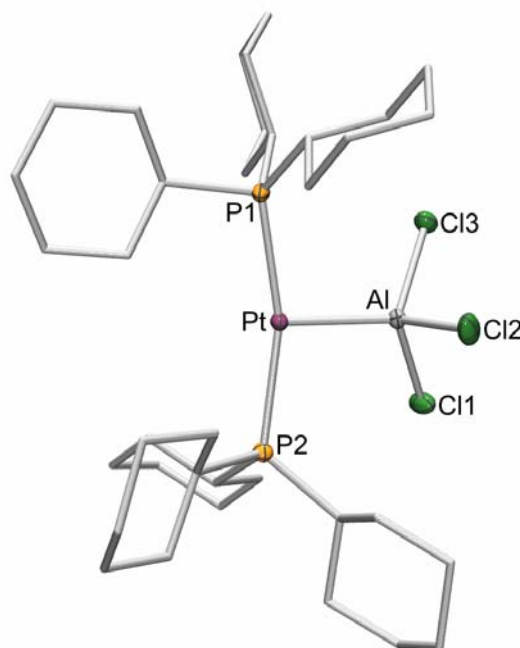
(1.952(3) Å) und die verbrückten Be–Cl-Bindungen (2.102(3) Å) in Letzterem nur unwesentlich länger als in **50**. Gleichmaßen ähneln sich die Winkel im zentralen Vierring mit 97.13(9)° (Cl2–Be–Cl2\_a) in **50** und 95.6(1)° in  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ . Überraschend ist, dass laut der Kristallstrukturdatenbank CCDC keine weiteren strukturell charakterisierten Berylliumchlorid-Verbindungen vom Typ (L)ClBe-( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>-BeCl(L) (L = neutraler Donorligand) existieren, in der ein Donorligand das tetraedrische Berylliumzentrum elektronisch stabilisiert. Ähnliche Struktur motive sind lediglich bei den Verbindungen  $[\text{Hg}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]^{[178]}$  und  $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]^{[179]}$  anzutreffen, wobei der Letztere jedoch eine verzerrt quadratisch-planare Anordnung am Pd-Zentrum aufweist.

## 2.5 Platin(0)–Aluminium-Addukte

Ähnlich dem Bor bilden auch die schwereren Gruppe-13-Elemente eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen.<sup>[180]</sup> Unter den vielen bekannten Verbindungen mit Übergangsmetall-Aluminium-Bindungen sind entsprechende Alankomplexe  $[\text{L}_n\text{M}-\text{AlR}_3]$  jedoch sehr selten. Eine unverbrückte dative Übergangsmetall-Aluminium-Bindung wurde bisher nur für die ionische Spezies  $[\text{NEt}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Fe}-\text{AlPh}_3)]$  strukturanalytisch nachgewiesen.<sup>[181]</sup> Weiterhin berichteten Bergman *et al.* über die Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{IrH}_2(\text{AlPh}_3)]$ , dessen strukturelle Parameter auf eine Ir–Al-Wechselwirkung hinweisen, welche jedoch durch zwei verbrückende Wasserstoffatome zusätzlich stabilisiert wird.<sup>[74]</sup> Aufgrund der bereits erwähnten Neigung von Platin(0)-Spezies, oxidative Additionsreaktionen mit dreifach-koodinierten Borzentren einzugehen, wird im Folgenden versucht, dieses Reaktionsmuster auf entsprechende Aluminiumverbindungen zu übertragen.

Die spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  mit einer äquimolaren Menge  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt eine neue Resonanz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 53.5$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3032$  Hz), welche im Vergleich zu  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta = 62.3$  ppm) nur geringfügig hochfeldverschoben ist. Analoge Reaktionen mit  $\text{BCl}_3$  oder anderen Borhalogeniden verlaufen gewöhnlich über eine oxidative Addition der Bor-Halogen-Bindung an das Platinzentrum, welche mit einer signifikanten Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen verbunden sind.<sup>[101]</sup> Die hier vorliegende chemische

Verschiebung liegt dagegen im Bereich des Platin-Beryllium-Addukts  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  (**47**) ( $\delta = 53.6$  ppm;  $^1J_{\text{P}-\text{Pt}} = 3240$  Hz). Nach Aufarbeitung werden farblose Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert, deren elementaranalytische Untersuchung eine 1:1-Zusammensetzung in Bezug auf die Ausgangsmaterialien belegt. Durch eine Röntgenstrukturanalyse gelingt die eindeutige Identifizierung als Platin-Alan-Komplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**) (Abb. 2-9).

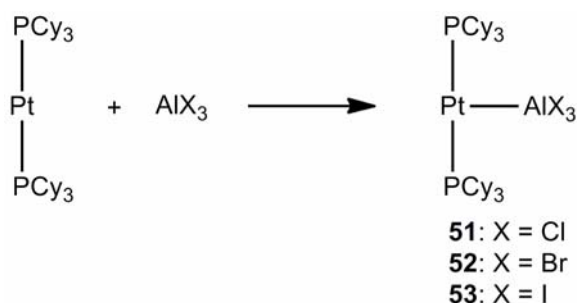


**Abbildung 2-9:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Al 2.3857(7), Al–Cl1 2.1548(10), Al–Cl2 2.1511(10), Al–Cl3 2.1576(9); P1–Pt–P2 162.07(2).

**51** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Geometrie der P–Pt–P-Einheit ( $162.07(2)^\circ$ ) ähnelt derjenigen des verwandten  $\text{SO}_2$ -Komplexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SO}_2]$  (P–Pt–P =  $165.72(4)^\circ$ )<sup>[182]</sup> sowie des kationischen Platin(II)-Borylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}][\text{BAr}^f_4]$  ( $\text{Ar}^f = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ; P–Pt–P =  $162.96(3)^\circ$ ).<sup>[94]</sup> Das herausragendste Strukturmerkmal von **51** ist die Platin-Aluminium-Bindung, welche durch keinen weiteren Brückenliganden stabilisiert wird. Der Pt–Al-Abstand ( $2.3857(7)$  Å) ist hierbei nur geringfügig größer als in Platin(0)-Alandiyl-Komplexen wie  $[(\text{dcpe})\text{Pt}(\text{AlCp}^*)_2]$  ( $2.327(2)$  und  $2.335(2)$  Å), welche jedoch eine zusätzliche Pt–Al- $\pi$ -Rückbindung aufweisen, die für den geringen Pt–Al-Abstand verantwortlich ist.<sup>[183]</sup> Da es sich bei **51** um den ersten isolierten und strukturell charakterisierten

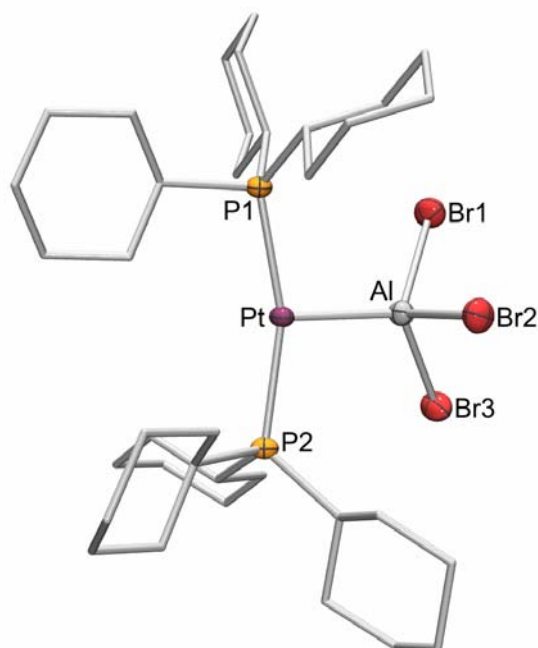
Platin-Alan-Komplex handelt, werden die geometrischen Parameter in der  $\text{AlCl}_3$ -Einheit mit denen entsprechender Addukte  $[\text{Cl}_3\text{Al}-\text{D}]$  mit Hauptgruppenelement-Basen D verglichen. Für diese Systeme kann aus den Ergebnissen theoretischer und experimenteller Studien eine Korrelation zwischen den  $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ -Winkeln, den  $\text{Al}-\text{Cl}$ -Bindungslängen sowie der Stabilität der Addukte abgeleitet werden.<sup>[184]</sup> Während monomeres  $\text{AlCl}_3$  trigonal planar ist, führt die Bildung des Addukts  $[\text{AlCl}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3)]$  zu einer signifikanten Verkleinerung der  $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ -Winkel ( $113.2^\circ$ ) und einer Verlängerung der  $\text{Al}-\text{Cl}$ -Bindungen (von 2.06 auf 2.107 Å).<sup>[185]</sup> Ein ähnlicher Trend kann für  $[\text{AlCl}_3(\text{DMAP})]$  ( $111.6^\circ$ , 2.116 Å) beobachtet werden.<sup>[186]</sup> Im Vergleich dazu weist  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**) noch spitzere  $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ -Winkel (durchschnittlich  $105.91^\circ$ ) sowie verlängerte  $\text{Al}-\text{Cl}$ -Bindungen (durchschnittlich 2.1545 Å) auf, was auf eine starke dative  $\text{Pt}-\text{Al}$ -Bindung hindeutet.

Die analogen Umsetzungen mit  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlI}_3$  zeigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die Bildung der jeweiligen Platin-Alan-Addukte mit chemischen Verschiebungen von  $\delta = 51.2$  ppm ( $^1J_{\text{P}-\text{Pt}} = 3046$  Hz) für  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$  (**52**) und  $\delta = 46.8$  ppm ( $^1J_{\text{P}-\text{Pt}} = 3062$  Hz) für  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlI}_3]$  (**53**) an (Schema 2-9).



**Schema 2-9:** Synthese der Platin-Alan-Komplexe **51-53**.

Die Produkte können in nahezu quantitativer Ausbeute als hellorangefarbener bzw. rotbrauner Feststoff isoliert werden. Alle Alan-Komplexe erweisen sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Während alle Verbindungen als Feststoff stabil sind, neigen **52** und **53** in Lösung nach 1–2 d zur Zersetzung unter Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtX}_2]$  und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{X}]$  (X = Br, I).<sup>[158,187]</sup> Nichtsdestotrotz gelingt die strukturelle Charakterisierung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$  (**52**) im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2-10).

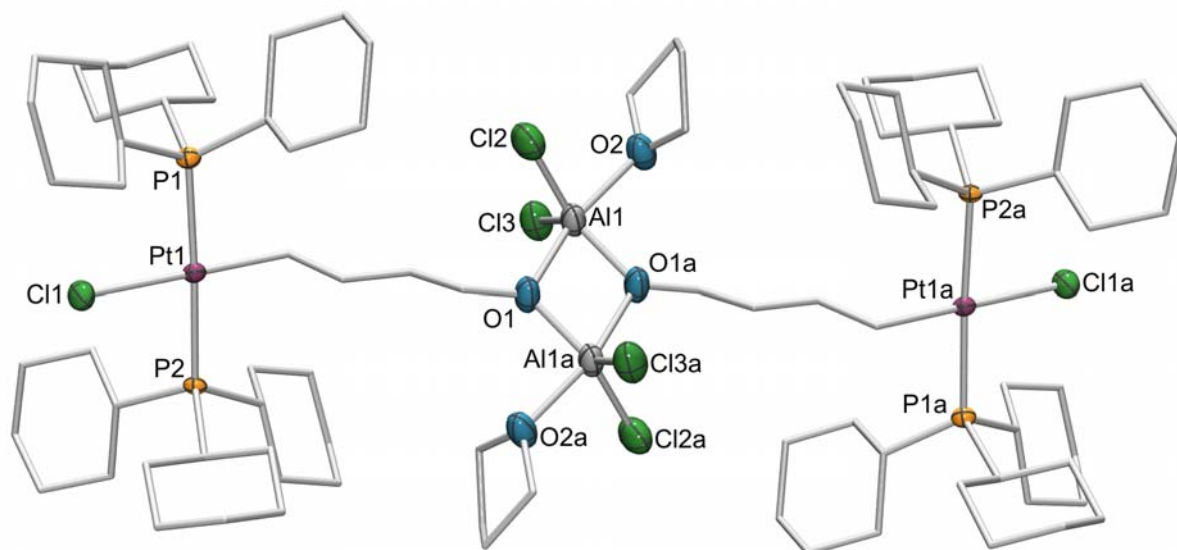


**Abbildung 2-10:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$  (**52**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Al 2.3809(11), Al–Br1 2.3193(11), Al–Br2 2.3154(11), Al–Br3 2.3175(11); P1–Pt–P2 160.09(3).

Der zu  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**) isostrukturelle Komplex zeichnet sich durch eine leicht verkürzte Pt–Al-Bindung (2.3809(11) Å) aus (**51**: 2.3857(7) Å). Der P1–Pt–P2-Winkel ist mit 160.09(3)° zudem etwas kleiner als in **51** (162.07(2)°), was auf den größeren sterischen Anspruch der Br-Atome zurückzuführen ist. Theoretische Untersuchungen von Frenking *et al.* bestätigen die T-förmige Struktur mit einer leicht verlängerten Pt–Al-Bindung von 2.439 Å für  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**: 2.3857(7) Å) sowie 2.435 Å für  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$  (**52**: 2.3809(11) Å). Die Bindungsdissoziationsenergien liegen zwischen 36.9 und 37.9 kJ/mol.<sup>[188]</sup>

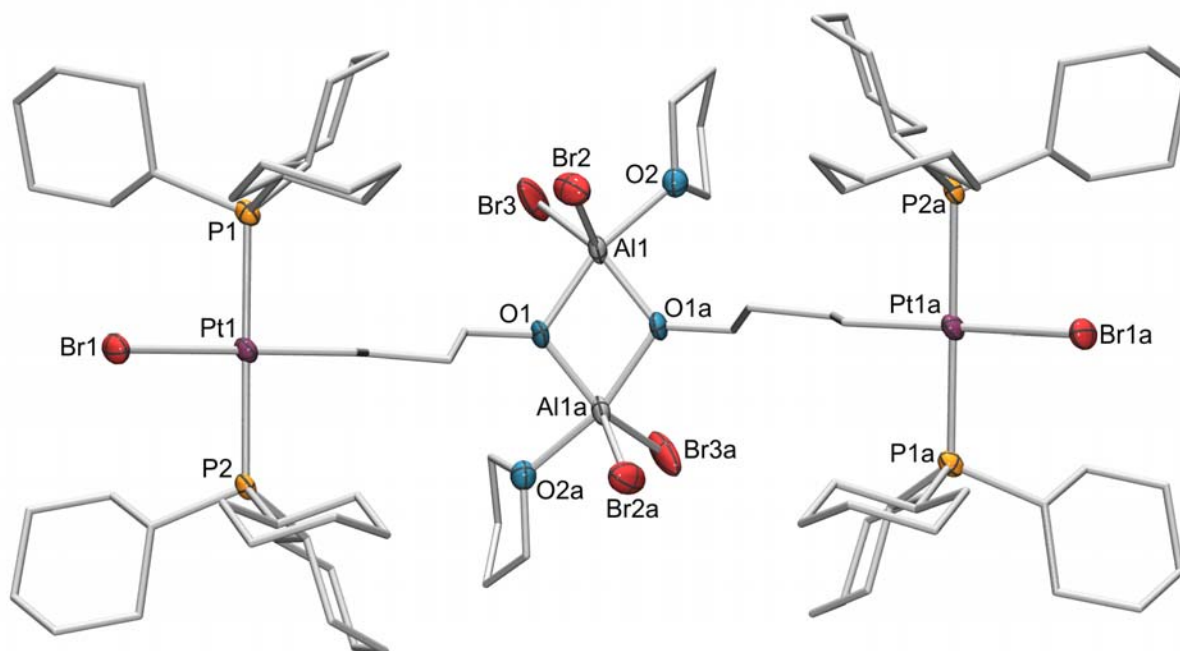
Entscheidend bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit Aluminiumhalogeniden ist die Wahl des Lösemittels. Verwendung von Benzol und Toluol führt wie oben beschrieben zur Bildung der jeweiligen Lewis-Säure-Base-Addukte, wohingegen die Reaktion in THF in einem anderen Produkt resultiert. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist unmittelbar nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  zu  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) ein neues Signal bei  $\delta = 19.1$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2931$  Hz) auf, dessen Verschiebung in einem typischen Bereich für  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe liegt und somit auf eine oxidative Additionsreaktion hindeutet. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan und langsames Entfernen des Lösemittels können nadelförmige, farblose Kristalle erhalten werden. Das Produkt

kann röntgenkristallographisch eindeutig als  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**54**) identifiziert werden (Abb. 2-11).



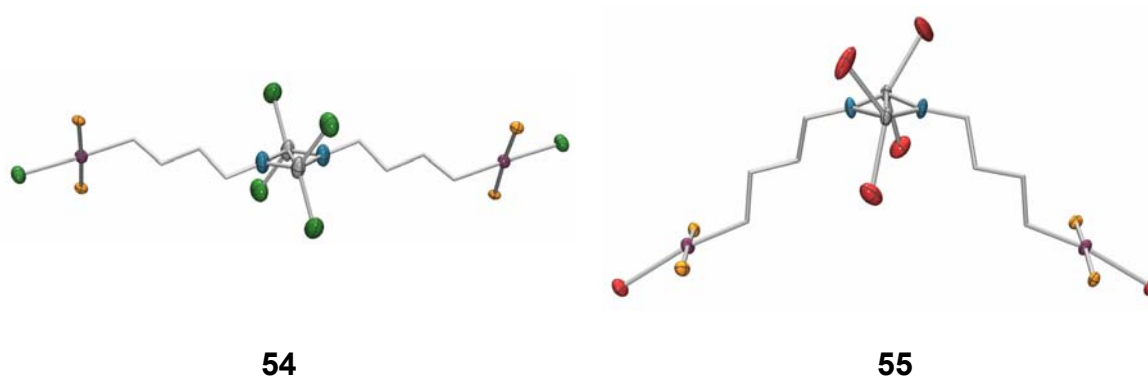
**Abbildung 2-11:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**54**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Cl1 2.4268(13), O1–Al1 1.881(4); P1–Pt1–Cl1 87.51(4), P2–Pt1–Cl1 90.69(4).

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $\text{AlBr}_3$  verläuft analog und liefert das dimere Ringöffnungsprodukt  $[(\text{Br})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlBr}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**55**) in Form feiner Nadeln. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 17.0$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2910$  Hz) liegt erwartungsgemäß in einem ähnlichen Bereich. Auch die Molekülstruktur von **55** kann im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 2-12).



**Abbildung 2-12:** Molekülstruktur von  $[(\text{Br})(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlBr}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**55**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Br1 2.5795(7), O1–Al1 1.802(5); P1–Pt1–Br1 89.83(4), P2–Pt1–Br1 88.93(4).

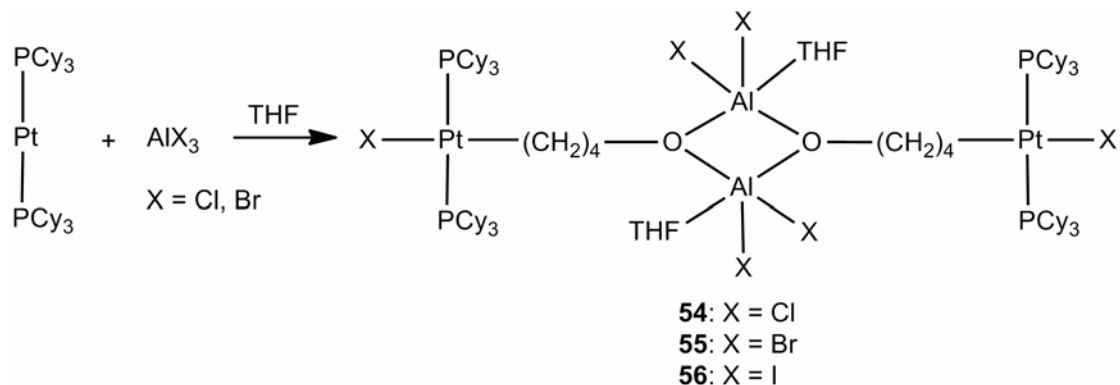
Obwohl beide Strukturen eng miteinander verwandt sind, zeigen **54** und **55** eine unterschiedliche Anordnung im Kristall. Während **54** eine lineare Zickzack-Kette bildet, nimmt **55** eine halbkreisförmige Geometrie ein (Abb. 2-13).



**Abbildung 2-13:** Unterschiedliche Anordnung von **54** und **55** im Kristallgitter.

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $\text{AlI}_3$  resultiert ebenfalls in einem Produkt mit einem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von  $\delta = 13.1$  ppm mit einer Kopplungskonstante von 2891 Hz. Da beide Werte vergleichbar mit denen von **54** bzw. **55** sind, kann auch in

diesem Fall von der Bildung des dimeren Komplexes  $[(I)(Cy_3P)_2Pt(C_4H_8O)AlI_2 \cdot thf]_2$  (**56**) ausgegangen werden. Der strukturelle Nachweis durch Bestimmung der Konstitution im Festkörper konnte bislang nicht erbracht werden.

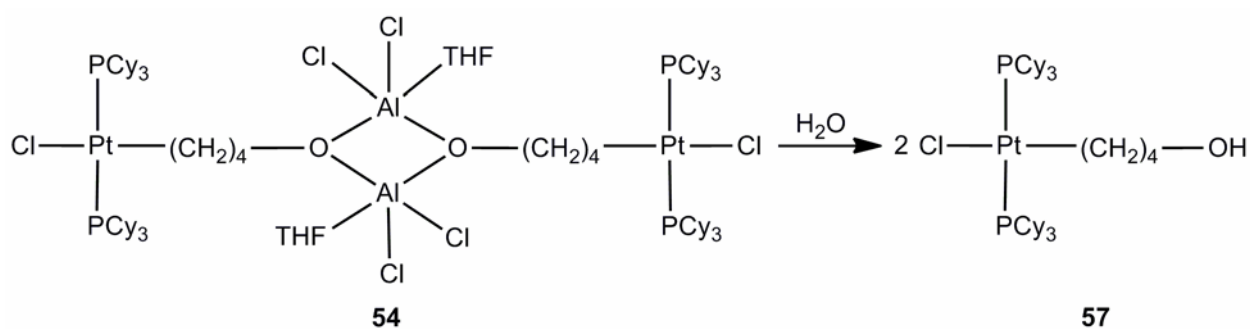


**Schema 2-10:** Dimere THF-Öffnungsprodukte **54**, **55** und **56**.

Aus der Reaktionslösung der Umsetzung mit  $AlCl_3$  kristallisieren neben dem Produkt **54** auch wenige farblose Plättchen aus, bei denen es sich um  $[Al(thf)_4Cl_2][AlCl_4]$  handelt. Weiterführende NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen zudem, dass  $AlCl_3$  keine Ringöffnung von  $d^8$ -THF herbeiführt, d. h. beide Ausgangsverbindungen zeigen alleine keine Reaktivität gegenüber THF. Die Aktivierung von THF ist in der Literatur besonders im Bereich der frustrierten Lewis-Säure-Base-Paare (FLP) ausführlich dokumentiert. Den Grundstein dieser Arbeiten legten Wittig *et al.* bereits im Jahre 1950 mit der Reaktion von  $Ph_3CNa$  und  $THF(BPh_3)$ , die mit einer Ringöffnung von THF verbunden war. In den letzten Jahren untersuchte die Arbeitsgruppe von Stephan die Bildung von FLPs in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs im Detail.<sup>[189]</sup> Während kleine Lewis-basische Phosphane mit kleinen Lewis-sauren Boranen P–B-Addukte bilden, reagieren sperrige Phosphane  $PR_3$  ( $R = iPr, Cy$ ) bzw.  $PR_2H$  ( $R = tBu, C_6H_2Me_3-2,4,6$ ) mit  $B(C_6F_5)_3$  über eine nukleophile aromatische Substitution mit gleichzeitigem Fluorid-Transfer in Toluol.<sup>[190]</sup> Die Umsetzung der sterisch anspruchsvollen Phosphane mit  $(THF)B(C_6F_5)_3$  ermöglicht desweiteren den Zugang zu einer Reihe von zwitterionischen Phosphan-Boraten mit offenkettigem THF.<sup>[191]</sup> Die Forschung an frustrierten Lewis-Säure-Base-Paaren konzentriert sich aktuell vor allem auf Lewis-saure Hauptgruppenelementverbindungen. Seit den neunziger Jahren wurden zudem einige Ringöffnungsreaktionen von THF durch Lewis-saure Übergangsmetall-,<sup>[192-198]</sup>

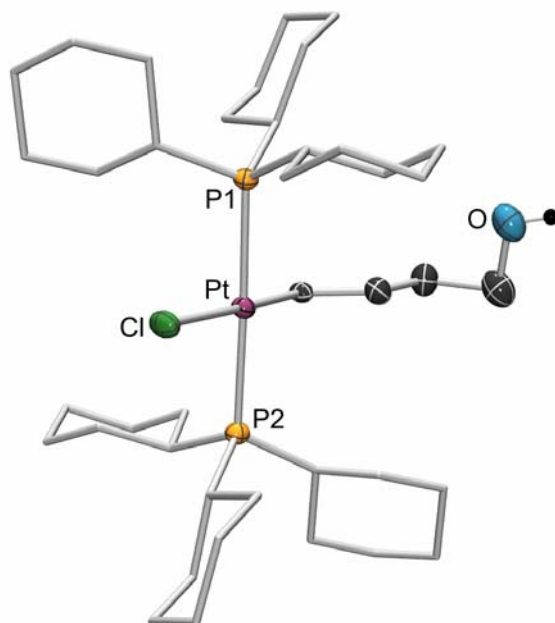


Lanthanoid-<sup>[199]</sup> und Actinoidkomplexe<sup>[200,201]</sup> beschrieben. Die hier vorgestellten Ringöffnungs-Reaktionen zu **54-56** beinhalten zwar keine sterisch anspruchsvollen Ausgangsverbindungen, die in Benzol und Toluol zudem die Lewis-Paare  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlX}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ; **51-53**) bilden, ihr Verhalten gegenüber THF ähnelt jedoch stark dem der FLPs. Mechanistisch gesehen wird THF vermutlich durch  $\text{AlX}_3$  aktiviert. Der anschließende Angriff des Lewis-basischen  $\text{Pt}^0$ -Komplexes resultiert letztendlich in der Etherspaltung und der Ringöffnung. Die Stabilisierung des kationischen Übergangszustands erfolgt wahrscheinlich durch sofortige Abstraktion eines Halogenids am Aluminiumzentrum, welches durch Koordination eines weiteren Moleküls THF sowie Dimerisierung stabilisiert wird. Versuche zur Reaktivität zeigen, dass die Umsetzung von **54** mit dest. Wasser zur hydrolytischen Bindungsspaltung und zur Bildung von  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{OH})]$  (**57**) führt (Schema 2-11).



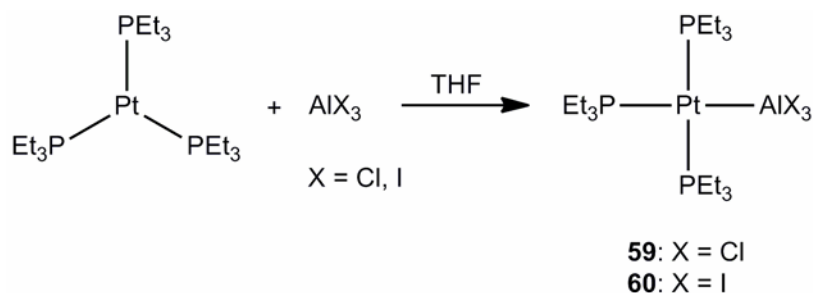
**Schema 2-11:** Hydrolytische Bindungsspaltung von **54**.

Die chemische Verschiebung von **57** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 18.8$  ppm,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 2938$  Hz) ist annähernd identisch mit der des dimeren THF-Öffnungsprodukts **54** ( $\delta = 18.7$  ppm,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 2937$  Hz in  $\text{CDCl}_3$ ). Die Bildung von **57** kann eindeutig mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse belegt werden. Die annähernd quadratisch-planare Geometrie sowie die Bindungslängen und -winkel sind im erwarteten Bereich und vergleichbar mit denen von **54**. Der  $\text{Pt}-\text{Cl}$ -Abstand (2.4489(19) Å) ist nur geringfügig länger als der in  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2 \cdot \text{thf}]_2$  (**54**: 2.4268(13) Å) (Abb. 2-14).



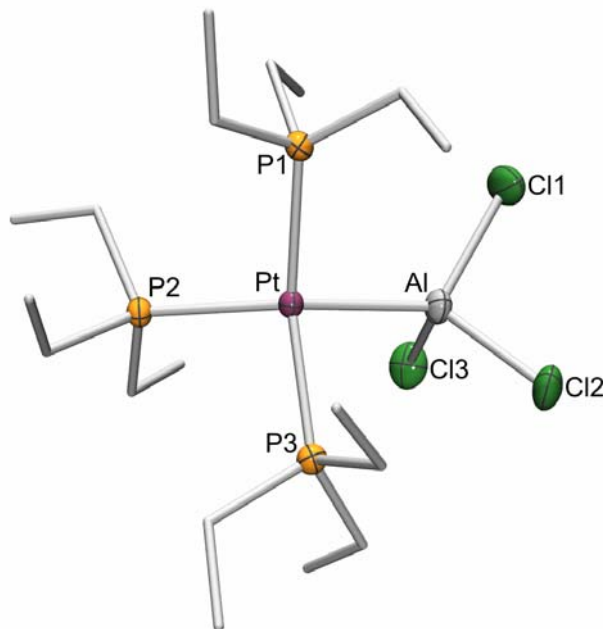
**Abbildung 2-14:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{OH})]$  (**57**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Cl 2.4489(19); P1–Pt–Cl 89.92(13), P2–Pt–Cl 91.28(13).

Neben dem Einfluss des Lösemittels wird auch der der Phosphanliganden auf die Reaktivität gegenüber  $\text{AlX}_3$  untersucht, wobei insbesondere der Einfluss von zusätzlichen  $\sigma$ -Donorliganden von Interesse ist. Da  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) aus sterischen Gründen in Lösung keinen dritten Phosphanliganden anlagert, wird  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**58**) als Ausgangsverbindung eingesetzt. Die Umsetzung von **58** mit  $\text{AlCl}_3$  führt hierbei ebenfalls zum entsprechenden Platin-Aluminium-Addukt  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**59**) (Schema 2-12). Dieses konnte allerdings nur strukturell im Festkörper nachgewiesen werden, während im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Lösung lediglich ein Singulett bei  $\delta = 41.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 4207$  Hz) detektiert wird. Zu erwarten wären aufgrund der *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Phosphanliganden zwei getrennte Signale, was auf Dissoziation bzw. Fluktuation in Lösung hindeutet.



**Schema 2-12:** Synthese von  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlX}_3]$  (**59** und **60**).

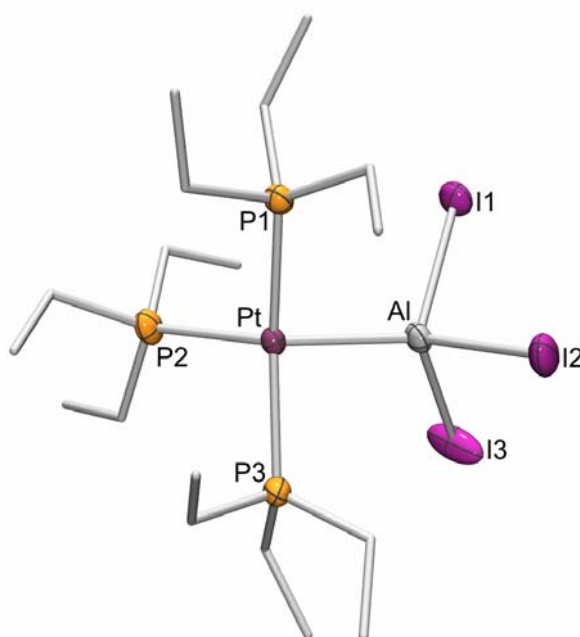
Da nur wenige Einkristalle der jeweiligen Produkte isoliert werden können, steht eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung bislang noch aus.



**Abbildung 2-15:** Molekülstruktur von  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**59**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Al 2.4581(10), Al–Cl1 2.1826(14), Al–Cl2 2.1875(13), Al–Cl3 2.1932(14), Pt–P2 2.4226(8); P1–Pt–P3 149.04(3), P2–Pt–Al 145.23(3).

Die Molekülstruktur von **59** weist eine außergewöhnliche Geometrie am Platinzentrum auf. Weder eine quadratisch-planare noch eine tetraedrische Beschreibung ist in diesem Fall angemessen. Vielmehr wird eine Zwischenstellung aufgefunden. Die Pt–Al-Bindung (2.4581(10) Å) ist im Vergleich zu  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**; 2.3857(7) Å) deutlich verlängert. Dieser Trend ist unerwartet, da durch den zusätzlichen  $\sigma$ -Donor-Einfluss des Phosphanliganden die Elektronendichte am Platinzentrum deutlich erhöht wird und somit die ausgebildete Bindung zur Lewis-Säure eigentlich verstärkt sein sollte. Die Pt–P2-Bindung (2.4226(8) Å) ist jedoch ebenfalls länger als die senkrecht dazu stehenden Pt–P1- (2.3137(8) Å) bzw. Pt–P3-Bindungen (2.2853(8) Å). Daher liegt die Vermutung nahe, dass aus sterischen Gründen, der erhöhten Koordinationszahl am Pt-Zentrum und der daraus resultierenden außergewöhnlichen Geometrie keine optimale Orbitalwechselwirkung möglich ist, wodurch die Pt–Al-Bindung labiler wird. Die Al–Cl-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.1878 Å zudem signifikant länger als in **51** (2.1545 Å). Die

Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**58**) mit  $\text{AlBr}_3$  in THF liefert laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ein vergleichbares Ergebnis. Es wird lediglich ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 41.7$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 4222$  Hz) detektiert. Eine Isolierung des Produkts aus der rotbraunen Lösung gelingt jedoch nicht. Die analoge Umsetzung von **58** mit  $\text{AlI}_3$  in THF resultiert in einer orangefarbenen Lösung, deren  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung Resonanzen bei  $\delta = 19.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2669$  Hz) und  $\delta = 0.80$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2281$  Hz) liefert. Durch Übersichten der Lösung mit Hexan kann bei  $-30$  °C nach 7 d ein Einkristall des Platin-Alan-Addukts  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt-AlI}_3]$  (**60**) erhalten werden (Abb. 2-16).

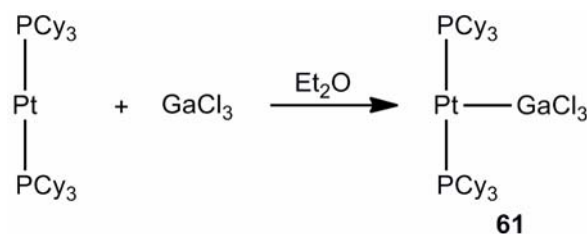


**Abbildung 2-16:** Molekülstruktur von  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt-AlI}_3]$  (**60**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Al 2.422(3), Al–I1 2.613(3), Al–I2 2.588(3), Al–I3 2.611(3), Pt–P2 2.413(3); P1–Pt–P3 149.20(11), P2–Pt–Al 140.39(11).

Wie zu erwarten ist **60** isostrukturell zu **59**. Die Koordinationssphäre am Platinzentrum liegt mit dem P1–Pt–P3-Winkel von  $149.20(11)^\circ$  und dem P2–Pt–Al-Winkel von  $140.39(11)^\circ$  ebenfalls zwischen einer quadratisch-planaren und tetraedrischen Geometrie. Die Pt–Al-Bindung ( $2.422(3)$  Å) ist im Vergleich zu **59** ( $2.4581$  Å) leicht verkürzt. Auch die Pt–P2-Bindung ( $2.413(3)$  Å) ist etwas kürzer als in **59** ( $2.4226(8)$  Å). Erneut ist die *trans*-ständige Pt–P2-Bindung deutlich länger als die Pt–P1- ( $2.307(3)$  Å) bzw. Pt–P3-Bindungen ( $2.299(3)$  Å).

## 2.6 Platin-Gallium-Komplexe

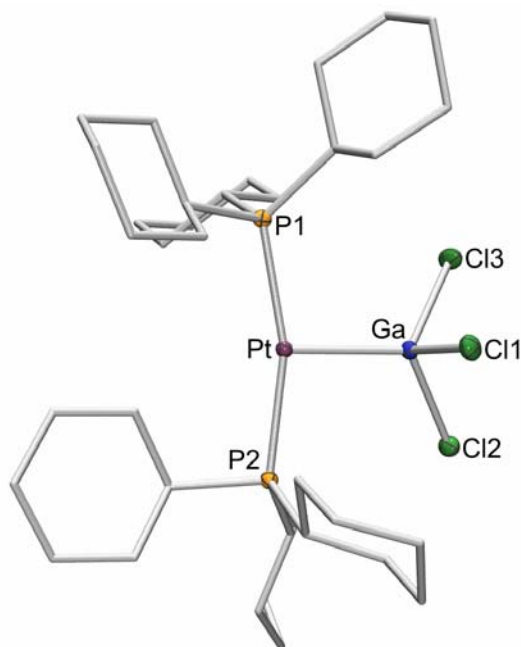
Weiterführende Erkenntnisse zur Reaktivität von Gruppe-13-Halogeniden gegenüber Platinbasen werden mit Hilfe von Galliumtrihalogeniden durchgeführt. Übergangsmetall-Gallium-Komplexe sind bereits seit über 40 Jahren bekannt und intensiv untersucht.<sup>[180,202-207]</sup> Insbesondere aufgrund ihrer zahlreichen Anwendungen in der metallorganischen Gasphasenabscheidung haben Galliumkomplexe in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Die elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Koordinationsmodi wurden eingehend untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetall-Zentrum und gering-kordinierten Gruppe-13-Diyliganden  $[L_nM(ER)]$  (E = Gruppe-13-Element) gelegt wurde. Im Gegensatz hierzu sind deutlich weniger Übergangsmetall-substituierte Gallane  $[L_nM-GaR_3]$  bekannt, in denen niedervalente Übergangsmetalle als Lewisbasen fungieren.<sup>[208]</sup> Zudem wurden einige wenige Übergangsmetall-Gallyl-Komplexe des Typs  $[L_nM-GaR_2]$  durch  $\sigma$ -Bindungsmetathese erfolgreich dargestellt. Im Fall eines anionischen Bis(gallyl)zirkonium(III)komplexes wurde auch die oxidative Addition eines Digallans an „ZrCp<sub>2</sub>“ und sukzessive Umsetzung mit BuLi beschrieben.<sup>[209]</sup> Wie die folgenden Ausführungen belegen, zeigen Gallium(III)halogenide ein überraschendes Verhalten gegenüber  $[Pt(PCy_3)_2]$ . Die Umsetzung von GaCl<sub>3</sub> mit  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) zeigt ein neues Signal im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei  $\delta = 49.3$  ppm mit einer Pt-P-Kopplungskonstante von 2798 Hz, welches somit im typischen Bereich von bekannten Platin-Alan-Addukten liegt (Schema 2-13).



Schema 2-13: Darstellung des Platin-Gallan-Addukts **61**.

Es kann demnach von der Bildung des Platin-Gallan-Addukts  $[(Cy_3P)_2Pt-GaCl_3]$  (**61**) ausgegangen werden. Ein endgültiger struktureller Beleg wird durch eine Einkristallstrukturanalyse erhalten. Die annähernd T-förmige Struktur von **61** mit

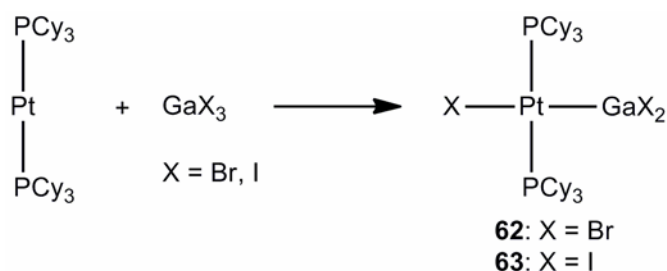
einem P1–Pt–P2-Winkel von 162.21(2) untermauert die Verwandtschaft mit den Platin-Alan-Addukten  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**) und  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$  (**52**) (162.07(2) bzw. 160.09(3)°) zusätzlich (Abb 2-17).



**Abbildung 2-17:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GaCl}_3]$  (**61**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Ga 2.4019(2), Ga–Cl1 2.2033(5), Ga–Cl2 2.2091(5), Ga–Cl3 2.2092(5); P1–Pt–P2 162.21(2).

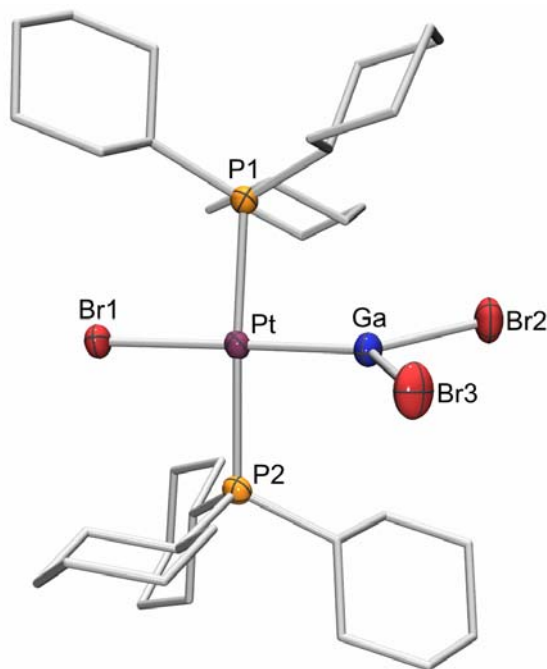
Die Pt–Ga-Bindung in **61** (2.4019(2) Å) ist im Vergleich zum trigonal-planaren  $\text{Pt}^0$ -Komplex  $[\text{Pt}\{\text{Ga}[\text{N}(\text{Ar})_2\text{CNCy}_2]_3]$  (Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>[210]</sup> mit der kürzesten bekannten Pt–Ga-Bindung (2.3118(6) Å) und dem tetraedrischen  $\text{Pt}^0$ -Komplex  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ <sup>[211]</sup> (2.335(2) Å) signifikant verlängert. Desweiteren sind die Cl–Ga1–Cl-Winkel größer als jene in den verwandten, neutralen Ruthenium- und Rhodium-Gallan-Addukten **23** und **24** (106.67° bzw. 101.47° im Durchschnitt).<sup>[84,85]</sup> Dieser Effekt korreliert mit der leichten Verlängerung der Ga–Cl-Bindung von 2.265 Å in **23** und 2.244 Å in  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{GaCp}^*)_2(\text{GaCl}_3)]$  im Vergleich zu **61** (2.2072 Å). Die Stabilität eines derartigen Addukts ist eng mit dem Cl–E–Cl-Winkel (E = Gruppe-13-Element) und der E–Cl-Bindungslänge verknüpft, wodurch eine Abschätzung der Pt–E-Bindungsstärke ermöglicht wird.<sup>[184]</sup> Der direkte Vergleich von **61** mit  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**) führt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Atomgrößen zu vergleichbaren Werten für die Cl–E–Cl Winkel (**61**: 106.67°; **51**: 105.91°) sowie die

Pt–E Bindungslängen (**61**: 2.4019(2) Å; **51**: 2.3857(7) Å) weshalb von einer relativ starken dativen Bindung ausgegangen werden kann. Während mit GaCl<sub>3</sub> die Bildung eines Addukts beobachtet wird, deuten die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten der analogen Umsetzung mit GaBr<sub>3</sub> und GaI<sub>3</sub> einen anderen Reaktionspfad an (Schema 2-14). Die deutlich hochfeldverschobenen Signale ( $\delta = 27.6$  bzw. 23.1 ppm) liegen vielmehr im Bereich der Produkte einer oxidativen Addition an das Pt<sup>0</sup>-Zentrum.<sup>[102,103]</sup>



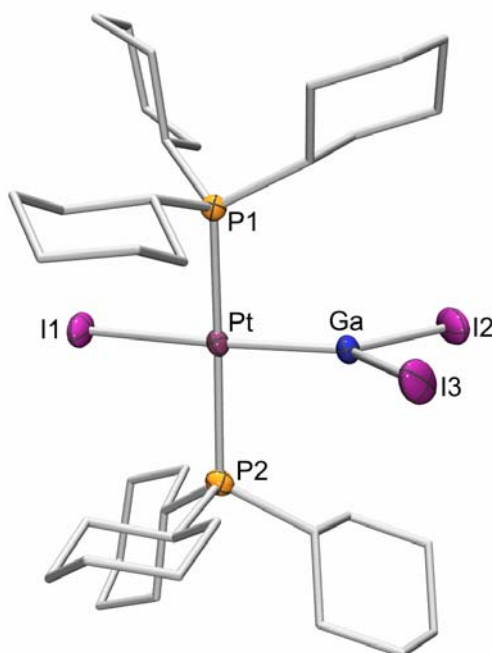
**Schema 2-14:** Synthese der Platin-Gallylkomplexe **62** und **63**.

Dies kann sowohl für *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(GaBr<sub>2</sub>)] (**62**) als auch für *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(I)(GaI<sub>2</sub>)] (**63**) mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen bestätigt werden (Abb. 2-18 und 2-19).



**Abbildung 2-18:** Molekülstruktur von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(GaBr<sub>2</sub>)] (**62**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Ga 2.3403(4), Pt–Br1 2.5087(3), Ga–Br2 2.3428(5), Ga–Br3 2.3348(5); P1–Pt–P2 171.39(3), P1–Pt–Br1 90.02(2), P2–Pt–Br1 90.22(2), Br2–Ga–Br3 101.65(2).

Die isostrukturellen Verbindungen weisen eine annähernd quadratisch-planare Geometrie am Platinzentrum sowie einen zur PtP<sub>2</sub>-Achse orthogonal stehenden Gallylliganden auf, wodurch eine maximale Metall-Ligand  $\pi$ -Rückbindung ermöglicht wird. Diese Anordnung hat sich bereits für vergleichbare Platinborylkomplexe als charakteristisch erwiesen.<sup>[101,103,104]</sup> Die Pt–Ga-Bindungen (**62**: 2.3403(4) Å; **63**: 2.3383(7) Å) sind in beiden Fällen geringfügig kürzer im Vergleich zu dem Platin-Gallan-Addukt **61** (2.4019(2) Å) bzw. dem bekannten Platingallykomplex [(dcpe)Pt{Ga(CH<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub>}(CH<sub>2</sub>tBu)] (2.376(2) Å).<sup>[212]</sup> Die *trans*-Position des Halogenids und des Gallylliganden lässt dessen signifikanten *trans*-Einfluss erkennen. Die deutlich kürzere Pt–Br1-Bindung in **62** (2.5087(3) Å) als in den vergleichbaren Platin(II)borylkomplexen (2.5617(10) bis 2.6454(4) Å) belegt jedoch, dass der *trans*-Einfluss der Gallyleinheit deutlich schwächer ist. Die von Fischer *et al.* dargestellte Verbindung [FeCp\*(GaCp\*)(GaBr<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>[213]</sup> weist zudem deutlich längere Ga–Br Bindung (2.4156 Å) auf als **62** (2.3388 Å im Durchschnitt).



**Abbildung 2-19:** Molekülstruktur von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(I)(Gal<sub>2</sub>)] (**63**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Ga 2.3383(6), Pt–I1 2.6902(5), Ga–I2 2.5538(7), Ga–I3 2.5472(8); P1–Pt–P2 167.86(4), P1–Pt–I1 92.40(4), P2–Pt–I1 91.43(3), I2–Ga–I3 105.77(3).

Vergleich der Gal<sub>2</sub>-Einheit in **63** mit dem kürzlich von Aldridge *et al.* vorgestellten [Cp\*Fe(dppe)(Gal<sub>2</sub>)] (2.5538(7) und 2.5472(8) Å)<sup>[205]</sup> offenbart verlängerte



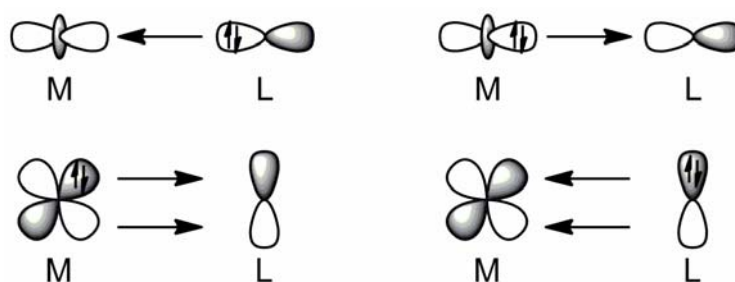
Ga–I-Bindungen (2.6287(9) und 2.6314(9) Å) sowie einen kleineren I–Ga–I-Winkel (94.32(3)° zu 105.77(3)°).

Die ungewöhnliche Reaktivität der Halogengallane gegenüber [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) kann der unterschiedlichen Bindungsstärke der Ga–Cl-, Ga–Br- und Ga–I-Bindung zugeschrieben werden. Die Bindungsdissoziationsenergie nimmt im Allgemeinen mit der Ordnungszahl der Halogenide ab, weshalb die starke Ga–Cl-Bindung (354 kJ/mol) zur Bildung eines Addukts führt, während die schwächeren Ga–Br- und Ga–I-Bindungen (302 bzw. 237 kJ/mol) eine oxidative Addition ermöglichen.<sup>[214]</sup> Erwähnenswert ist hier, dass im Fall von EX<sub>3</sub> (E = B, Al; X = Cl, Br, I) trotz eines ähnlichen Trends in den E–X-Bindungsdissoziationsenergien eine völlig andere Reaktivität auftritt. Mit Ausnahme der Umsetzung von [Cp\*(OC)<sub>2</sub>Fe–BX<sub>2</sub>] (X = Cl, Br)<sup>[215,216]</sup> mit [M(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt)<sup>[66,72,93]</sup> bevorzugen B–X-Bindungen die Addition an Platinzentren, wohingegen Aluminiumtrihalogenide die Adduktbildung [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–AlX<sub>3</sub>] favorisieren. Auch theoretische Untersuchungen haben sich mit beiden Typen von Platin-Gallium-Komplexen beschäftigt. So studierten Frenking *et al.* Verbindungen des Typs [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M–EX<sub>3</sub>] (M = Ni, Pd, Pt; E = B, Al, Ga, In, Tl; X = H, F, Cl, Br, I) eingehend,<sup>[188]</sup> während Pandey *et al.* die Bindungssituation in Komplexen des Typs *trans*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(X)(GaX<sub>2</sub>)] (M = Ni, Pd, Pt; X = Cl, Br, I) berechneten.<sup>[217]</sup>

Die optimierten Geometrien dieser Übergangsmetallgallylkomplexe sind in guter Übereinstimmung mit den Strukturen von **62** und **63**. Der Pt–Ga-Abstand in *trans*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(GaBr<sub>2</sub>)] (2.374 Å) ist lediglich leicht verlängert (**62**: 2.3403(4) Å). Diese Tendenz wird auch bei *trans*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(I)(GaI<sub>2</sub>)] (2.383 Å) beobachtet (**63**: 2.3383(6) Å). Die Pt–Ga-Bindung besitzt vor allem  $\sigma$ -Charakter mit einer Polarisierung zum Platinatom und weist mit 70.2% für *trans*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(GaBr<sub>2</sub>)] und 68.8% für *trans*-[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(I)(GaI<sub>2</sub>)] einen signifikanten ionischen Anteil auf. Der GaX<sub>2</sub>-Ligand verhält sich als  $\sigma$ -Donor, wobei der Einfluss des *trans*-ständigen Halogenids eher gering ist. Zwar sagen die Rechnungen einen stärkeren *trans*-Einfluss von I<sup>–</sup> im Vergleich zu Br<sup>–</sup> und eine damit einhergehende M–Ga-Bindungsschwächung voraus, was jedoch nicht durch die Festkörperstrukturen bestätigt wird.

Die Berechnungen von Frenking *et al.* stützen sich auf das inverse Dewar-Chatt-Duncanson-Modell zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse. Dabei werden die

$\sigma$ -Hinbindung vom Metall zum Liganden und die  $\pi$ -Rückbindung von einem besetzten Orbital des Liganden in ein leeres d-Orbital des Metalls betrachtet.



**Abbildung 2-20:** Schematische Darstellung des regulären (links) und des inversen (rechts) Dewar-Chatt-Duncanson-Modells.

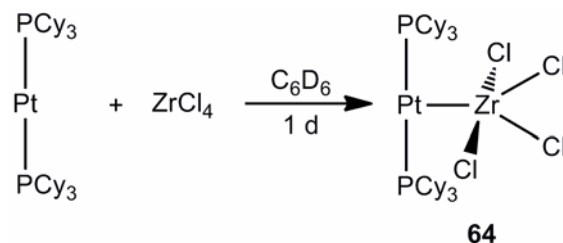
Detaillierte Untersuchungen der  $\pi$ -Wechselwirkung zeigen, dass neben der  $M \leftarrow EX_3$ - $\pi$ -Rückbindung eine ähnlich starke  $M \rightarrow EX_3$ - $\pi$ -Hinbindung vorliegt, die aber nicht exakt quantifiziert wurde.<sup>[188]</sup>

Die Geometrie-Optimierung an  $[(Me_3P)_2Pt-GaX_3]$  bestätigt die T-förmige Struktur von **61**. Die Pt–Ga-Bindung (2.456 Å) ist im Vergleich zu  $[(Cy_3P)_2Pt-GaCl_3]$  (**61**) leicht verlängert (2.4019(2) Å). Die Stärke der Lewis-Säure-Base-Addukte folgt dem Trend  $F > Cl > Br > I > H$ . Der  $\pi$ -Anteil der Pt–Ga-Bindung ist mit 23.3% ebenfalls deutlich geringer als der  $\sigma$ -Anteil. Die Bindungsdissoziationsenergie der Pt–Ga-Bindung von  $[(Me_3P)_2Pt-GaCl_3]$  ist mit 36.8 kJ/mol nur etwa 2 kJ/mol größer als von  $[(Me_3P)_2Pt-GaBr_3]$ . Dennoch wird experimentell in ersterem Fall das Addukt und in Letzterem das Produkt der oxidativen Addition erhalten. Keine der beiden Veröffentlichungen geht näher auf dieses Ergebnis ein oder liefert eine mögliche Erklärung. Nur die marginalen Differenzen in der Bindungsdissoziationsenergie geben einen Hinweis auf den unterschiedlichen Reaktionsverlauf.

## 2.7 Platin(0)-Übergangsmetall-Addukte

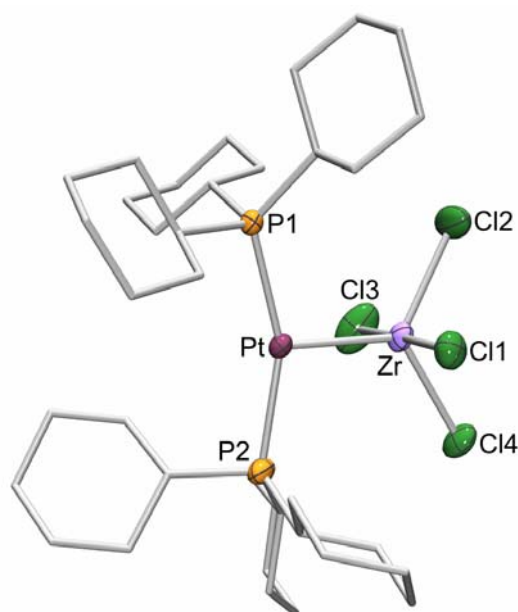
Unverbrückte dative Bindungen zwischen frühen und späten Übergangsmetallen sind bislang unbekannt. Da sich die Darstellung von  $d$ - $p$ -Block- und  $d$ - $s$ -Block-Addukten ausgehend von  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) als erfolgreich erwiesen hat, soll eine mögliche Übertragbarkeit dieser Reaktivität auf  $d$ - $d$ -Block-Systeme untersucht werden. Das heterobimetallische Addukt  $[(Cy_3P)_2Pt-ZrCl_4]$  (**64**) wird in Analogie zu den bereits

bekannten *s*- und *p*-Block-Metall-Addukten synthetisiert. Die Umsetzung von  $\text{ZrCl}_4$  mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur verläuft laut Multikern-NMR-Spektroskopie innerhalb von 24 h quantitativ (Schema 2-15).



**Schema 2-15:** Darstellung des Platin-Zirkonium-Addukts **64**.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von **64** ( $\delta = 44.2$  ppm) ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung hochfeldverschoben. Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3460$  Hz) liegen im Bereich bekannter Platin-Hauptgruppenmetall-Addukte. Durch Überschichten einer hellgelben Lösung von **64** in Benzol mit Hexan und langsames Verdampfen des Lösemittels kann **64** in Form farbloser Kristalle in 64% Ausbeute isoliert werden (Abb. 2-21).



**Abbildung 2-21:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  (**64**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Zr 2.5258(6), Zr–Cl1 2.4262(17), Zr–Cl2 2.3933(19), Zr–Cl3 2.428(2), Zr–Cl4 2.3964(16); P1–Pt1–P2 155.60(5), Cl1–Zr–Cl3 177.98(7), Pt–Zr–Cl2 120.03(5), Pt–Zr–Cl4 121.20(5).

**64** erweist sich in Lösung bei Raumtemperatur als stabil, zeigt jedoch eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luft. Kontakt mit Ethern führt zur sofortigen Zersetzung. Die Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  (**64**) ist erneut durch die bekannte T-förmige Geometrie eines  $\text{Pt}^0$ -Lewissäure-Addukten charakterisiert (Abb. 2-21). Die Zirkoniumeinheit wird in einer verzerrt-trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre aufgefunden, in der die  $\text{Cl}_2-\text{Zr}-\text{Cl}_4$ -Ebene parallel zur  $\text{P}_1-\text{Pt}-\text{P}_2$ -Ebene angeordnet ist, während die  $\text{Cl}_3-\text{Zr}-\text{Cl}_1$ -Ebene senkrecht hierzu steht. Der  $\text{P}_1-\text{Pt}-\text{P}_2$ -Winkel ( $155.60(5)^\circ$ ) ist etwas stärker gewinkelt als im Platin-Alan- **51** ( $162.07(2)^\circ$ ) bzw. Platin-Gallan-Addukt **61** ( $162.21(2)^\circ$ )<sup>[218,219]</sup> und deutlich kleiner als der des Beryllium-Addukts **47** ( $172.63(2)^\circ$ ).<sup>[220]</sup> Demzufolge korreliert der sterische Anspruch des Metallhalogenids mit der Abweichung des  $\text{P}_1-\text{Pt}-\text{P}_2$ -Winkels von der Linearität. Eine  $\text{Pt}-\text{Zr}$ -Bindung ist bislang unbekannt und der Abstand von  $2.5258(6) \text{ \AA}$  ist länger als die bisher längste unverbrückte dative  $\text{Pt}-\text{M}$ -Bindung mit  $2.4019(2) \text{ \AA}$  in  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GaCl}_3]$  (**61**), jedoch deutlich kürzer als der  $\text{Pd}-\text{Zr}$ -Abstand ( $2.9709(3) \text{ \AA}$ ) für die verbrückte Spezies **13**.<sup>[48,219]</sup>

Um die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  (**64**) aufzuklären, wird die Reihe der analogen Verbindungen  $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  ( $\text{R} = \text{Cy}, \text{Me}, \text{H}$ ) mit Hilfe von quantenchemischen Methoden untersucht.

**Tabelle 2-1:** Ausgewählte experimentelle (**64**) bzw. berechnete (**64a-c**) geometrische und elektronische Parameter von  $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$ .

	<b>64</b> ( <i>Exp.</i> )	<b>64a</b> ( $\text{R} = \text{Cy}$ )	<b>64b</b> ( $\text{R} = \text{Me}$ )	<b>64c</b> ( $\text{R} = \text{H}$ )
$\text{Pt}-\text{Zr} [\text{\AA}]$	2.526	2.657	2.648	2.730
$\text{P}-\text{Pt}-\text{P} [^\circ]$	155.6	159.5	167.4	172.9
$\text{Cl}_1-\text{Zr}-\text{Cl}_3 [^\circ]$	178.0	173.4	167.5	160.5
$\text{Cl}_2-\text{Zr}-\text{Cl}_4 [^\circ]$	118.7	115.2	120.3	120.1
$\text{Pt}-\text{Zr}-\text{Cl}_1 (\alpha) [^\circ]$	90.0	86.7	73.7	80.2

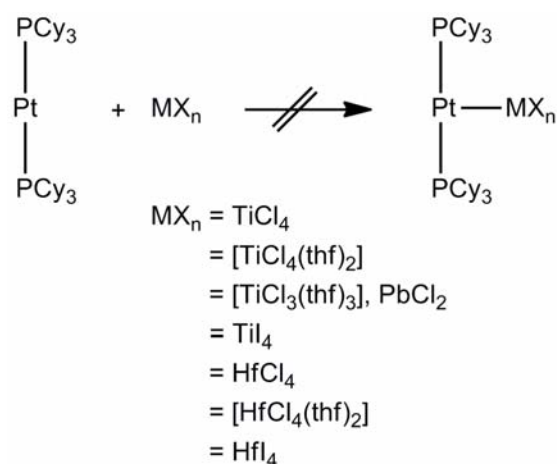
	<b>64</b> ( <i>Exp.</i> )	<b>64a</b> (R = Cy)	<b>64b</b> (R = Me)	<b>64c</b> (R = H)
<i>natural charge</i>				
Pt		-0.24	-0.25	-0.23
Zr		1.17	1.11	1.10
$WBI^a$ (Pt–Zr)		0.67	0.66	0.56
$D_0^b$ (Pt–Zr)		-82.6	-104.2	-52.7
$\Delta E_{\text{int}}^c$ (Pt–Zr)		-269.8	-244.7	-160.2
$\Delta E_{\text{prep}}^d$ (ZrCl <sub>4</sub> )		45.6	14.9	7.1
$\Delta E_{\text{prep}}^d$ (Pt(PR) <sub>2</sub> )		141.7	125.8	100.4

<sup>a</sup> Wiberg Bond Index. <sup>b</sup> Bindungsdissoziationsenergie in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . <sup>c</sup> Wechselwirkung in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
<sup>d</sup> Bildungsenergie in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Wie erwartet sind werden die Bindungslängen im Rahmen der theoretischen Untersuchungen leicht überschätzt. Wie sich herausstellt, korreliert die Pt–Zr-Bindungslänge nicht mit der Größe des an das Phosphan gebundenen Restes R. Dennoch kann ein direkter Zusammenhang zwischen dem P1–Pt–P2-Winkel und dem sterischen Anspruch des Phosphanliganden extrahiert werden. Der deutlichste Unterschied zwischen den Strukturen **64** und **64a–c** ist die Abwinkelung der axialen Chloratome zum Platinzentrum hin, wie aus den sehr spitzen Winkeln Pt–Zr–Cl1 hervorgeht. In der experimentell bestimmten Struktur ist die Cl1–Zr–Cl3-Achse orthogonal zur Pt–Zr–Cl2–Cl4-Ebene angeordnet. Im Fall der berechneten Strukturen ist der Pt–Zr–Cl1-Winkel deutlich kleiner als  $90^\circ$ , womit die Chloratome in Richtung des Platinzentrums weisen. Dieser Effekt ist für R = Cy (**64a**;  $\alpha = 86.7^\circ$ ) am geringsten und für R = Me (**64b**;  $\alpha = 73.7^\circ$ ) am stärksten ausgeprägt. Die Bindungsdissoziationsenergie ( $D_0$ ) von **64c** ( $-52.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist vergleichbar mit der von  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{Me}]$  ( $-47.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und etwas kleiner als für  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  ( $-77.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Im Gegensatz hierzu übersteigen die Werte für  $D_0$  von **64a** ( $-82.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und **64b** ( $-104.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) diese Werte deutlich.<sup>[220]</sup> Um die Änderung in der Bindungsdissoziationsenergie in der Reihe **64a–c** verstehen zu

können, muss die Aufteilung von  $D_0$  in die Wechselwirkungsenergie zwischen den Verbindungen ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) und die Bildungsenergie ( $\Delta E_{\text{prep}}$ ) vorgenommen werden. Die stärkste Wechselwirkung wird für **64a** gefunden, wie durch einen leicht vergrößerten Ladungsunterschied zwischen Pt sowie Zr und einem größeren Wiberg Bond Index (*WBI*) angedeutet wird. Allerdings zeigen die Molekülfragmente in diesem Molekül die größte Störung von ihren relaxierten Strukturen, weshalb die Bildungsenergien  $\Delta E_{\text{prep}}$  sehr groß sind. Dies resultiert in einer geringeren BDE als in **64b**.

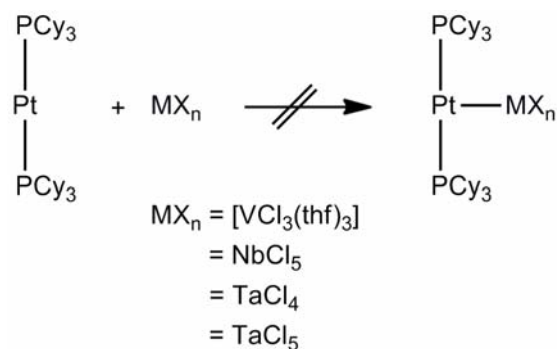
Erstaunlicherweise verläuft die Umsetzung von  $\text{ZrI}_4$  mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) nicht auf analog, sondern resultiert lediglich in der Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{I}]$  (**67**).<sup>[120]</sup> Auch weitere Versuche mit Gruppe-4-Metallhalogeniden führen nicht zu den erwarteten Addukten (Schema 2-16).



**Schema 2-16:** Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit Gruppe-4-Halogeniden.

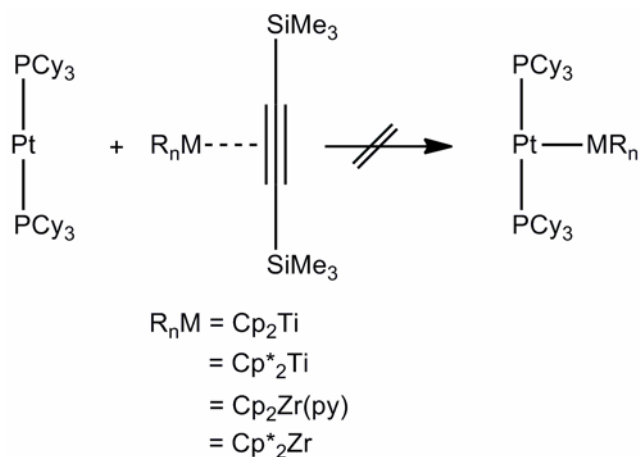
Stattdessen werden vornehmlich die Nebenprodukte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  (**66**) bei Umsetzungen mit Übergangsmetallchloriden<sup>[158,187]</sup> bzw. *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{I}]$  (**67**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}_2]$  (**68**) bei den entsprechenden Reaktionen mit Metalliodiden beobachtet.<sup>[120]</sup>

Versuche zur Darstellung von dativen Platin-Übergangsmetall-Addukten werden auch mit Gruppe-5-Halogeniden durchgeführt. Die in Schema 2-17 dargestellten Reaktionen resultieren jedoch ebenfalls in den bereits bekannten Nebenprodukten *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) bzw. *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  (**66**).



**Schema 2-17:** Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit Gruppe-5-Halogeniden.

Zur Vermeidung dieser Nebenprodukte werden zudem Metallocene der Gruppe 4 mit side-on-gebundener Acetyleneinheit eingesetzt (Schema 2-18).

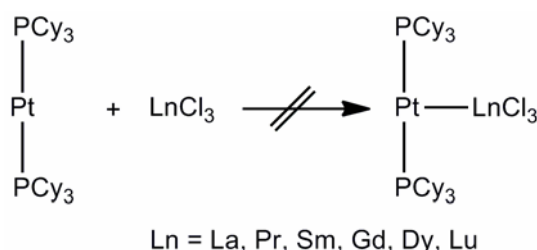


**Schema 2-18:** Reaktion von **35** mit Gruppe-4-Metallocenen.

In allen Fällen ist das Auftreten eines neuen Signals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu detektieren, welches sich jedoch als unabhängig von der Art des eingesetzten Reaktionspartners erweist und somit nicht mit der Bildung der entsprechenden Addukte vereinbar ist. Eine Koordination der Acetyleneinheit an das Platinfragment kann ausgeschlossen werden, wie aus Kontrollexperimenten mit freiem Acetylen hervorgeht.<sup>[221]</sup>

## 2.8 Platin(0)-*f*-Block-Metall-Verbindungen

Der Lewis-saure Charakter von *f*-Block-Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ) konnte von Roesky *et al.* durch die Darstellung der *p-f*-Metalladdukte  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}-\text{AlCp}^*]$  (**26**;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ) demonstriert werden. Zudem konnten Li *et al.* erfolgreich die Pyridin-Addukte der Seltenerd-Trihalogenide  $[\text{YCl}_3(\text{py})_4]$  und  $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}$ ) isolieren.<sup>[222]</sup> Bislang gelang es hingegen nicht, diese Reaktivität auf Übergangsmetallverbindungen zu übertragen und entsprechende *d-f*-Addukte darzustellen. Somit stellt die Synthese eines Addukts einer Lewis-basischen Übergangsmetallverbindung und eines Lewis-sauren Lanthanoidkomplexes eine besondere Herausforderung dar. Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$ ) in Toluol bzw. Benzol liefert jedoch keine Hinweise auf die Bildung einer derartigen Spezies. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird lediglich die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) beobachtet.<sup>[187]</sup> Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der schlechten Löslichkeit der Lanthanoidtrichloride begründet, welche selbst durch Erhitzen auf 80 °C oder Behandlung der Suspension im Ultraschallbad nicht verbessert werden kann. Polarere Lösemittel wie beispielsweise THF erhöhen zwar die Löslichkeit, führen jedoch bereits bei Raumtemperatur zur ausschließlichen Bildung von **65** (Schema 2-19).

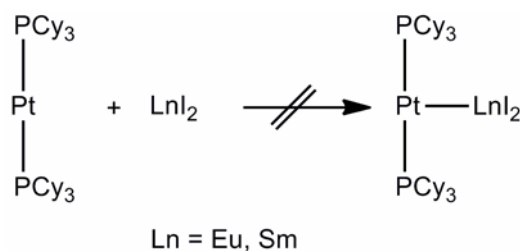


**Schema 2-19:** Reaktion von **35** mit Lanthanoidtrihalogeniden.

Da ausgehend von  $\text{LnCl}_3$  keine Addukte mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) zugänglich sind, wird im Folgenden die Reaktivität von Lanthanoiddiodiden  $\text{LnI}_2$  untersucht, von denen die Bildung von Stickstoffbasen Addukte ebenfalls belegt wurde.<sup>[223,224]</sup> So konnten Addukte des Typs  $[\text{LnI}_2(\text{py})_4]$  mit substituierten Pyridinderivaten in THF synthetisiert werden.<sup>[225]</sup> Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $\text{EuI}_2$  in THF verläuft jedoch nicht erfolgreich. NMR-spektroskopisch werden erneut keine Hinweise auf die Bildung



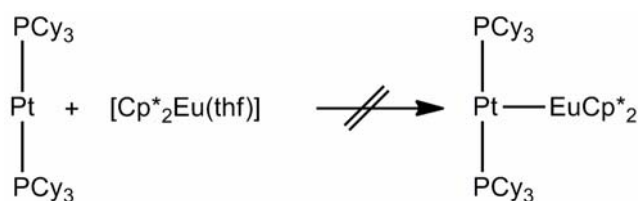
eines Addukts erhalten. Aus der Reaktionslösung erhaltene zartviolette Kristalle erwiesen sich lediglich als THF-stabilisiertes  $\text{EuI}_2$ .



**Schema 2-20:** Reaktion von **35** mit  $\text{LnI}_2$ .

Im Fall der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $\text{SmI}_2$  in Benzol bzw. THF kann ein neues Signal bei  $\delta = 36.1$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2747$  Hz) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, welches jedoch dem Nebenprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{I}]$  zuzuordnen ist.<sup>[120]</sup>

Wie bereits erwähnt, nutzten Roesky *et al.* die Lewis-sauren Eigenschaften von Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}]$  (Ln = Eu, Yb) zur Darstellung der ersten Verbindungen mit dativer *p-f*-Metallbindung  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}-\text{MCp}^*]$  (M = Al, Ga, In). Die Synthese gelang hierbei durch Erhitzen einer Mischung aus den jeweiligen Ausgangsverbindungen in einer evakuierten Ampulle auf  $120$  °C.<sup>[91]</sup>

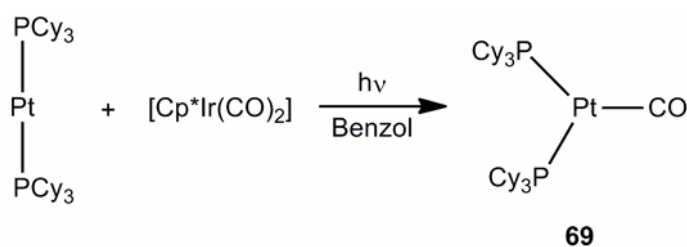


**Schema 2-21:** Umsetzung von **35** mit  $[\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{thf})]$ .

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $[\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{thf})]$  in THF führt zu keiner Umsetzung, weshalb das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Feststoff in einer evakuierten Ampulle auf  $120$  °C erhitzt wird. Nach drei Wochen ist die Bildung von roten und hellgelben Kristallen zu beobachten, deren Identität mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen lediglich als Ausgangsverbindungen bestimmt werden konnte. Die Bildung eines Addukts kann weder spektroskopisch, noch kristallographisch nachgewiesen werden.

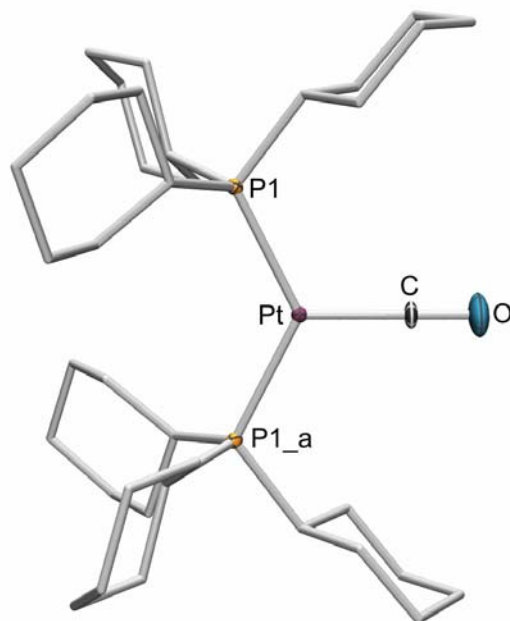
## 2.9 Platin(0)-Carbonyl-Komplexe

Die Lewis-basischen Eigenschaften von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) wurden bislang zur Synthese neuartiger Lewis-Säure-Base-Addukte ausgenutzt. Im Folgenden werden Platinkomplexe untersucht, welche ausschließlich  $\sigma$ -Donor-Liganden aufweisen. Die Struktur von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_3]$  ist bekannt und durch eine trigonal-planare Geometrie am Platinzentrum charakterisiert.<sup>[226]</sup> In unserer Arbeitsgruppe wurde bei der Umsetzung von  $[\text{CpCo}(\text{CO})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**)  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$  (**69**) als Nebenprodukt isoliert und röntgenkristallographisch identifiziert, wobei ein gezielter Zugang bislang nicht möglich war.<sup>[227]</sup> Erst die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  unter photolytischen Bedingungen führt zur selektiven Übertragung einer Carbonyleinheit auf das Platinzentrum, wodurch **69** als orangefarbener Feststoff in 31% Aubeute erhalten werden kann.



**Schema 2-22:** Darstellung des Platin-Monocarbonylkomplexes **69**.

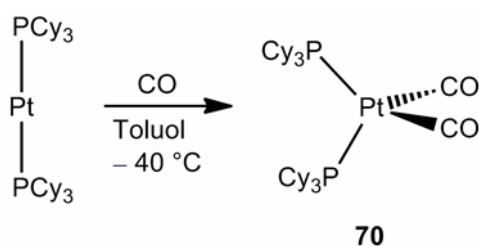
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein im Vergleich zum Edukt  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) ( $\delta = 62.3$  ppm,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 4160$  Hz) leicht tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 63.7$  ppm mit einer geringfügig kleineren Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 4101$  Hz). Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse belegen die Gegenwart einer  $C_{2v}$ -symmetrischen Verbindung mit einer trigonal-planaren Geometrie am Platinzentrum und einem P1–Pt–P1<sub>a</sub>-Winkel von  $124.0(9)^\circ$  (Abb. 2-22).



**Abbildung 2-22:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$  (**69**). Symmetrieeerzeugte Positionen  $(-x, y, -z+1/2)$  sind mit  $\_a$  markiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–C1 1.885(12), C1–O1 1.131(18); P1–Pt–P1 $\_a$  124.0(9).

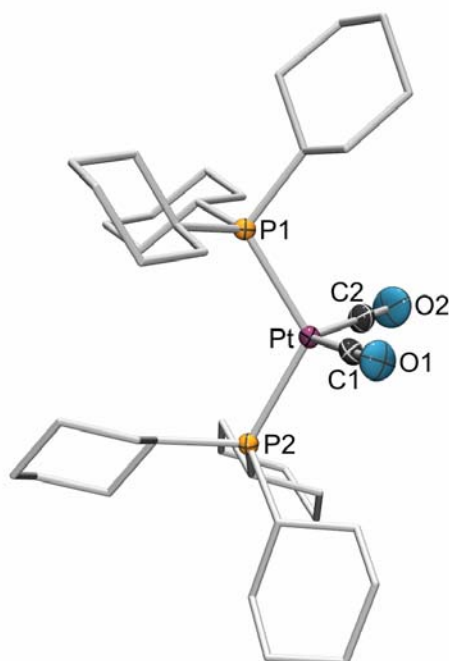
**69** repräsentiert den ersten strukturell charakterisierten Vertreter des Typs  $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$ . Die Pt–C-Bindung in **69** (1.885(12) Å) ist vergleichbar zu der in  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{CO})]$  gefundenen (dieser besitzt zwei verschiedene Polymorphe: 1.86(3) und 1.84(2) Å).<sup>[228]</sup> Auch die C–O-Bindungslängen (**69**: 1.131(18) Å) liegen im gleichen Bereich (1.139(7), 1.12(4) Å). Versuche, einen entsprechenden Platin(0)-dicarbonylkomplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**) darzustellen sind auf einem anderen Ansatz erfolgreich. Hier kann  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) direkt mit CO in Toluol umgesetzt werden. Eine ähnliche Reaktionsführung wurde bereits 1979 von Clark *et al.* beschrieben,<sup>[229]</sup> wobei *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtH}_2]$  mit CO bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht wurde und ein neues Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 19.8$  ppm beobachtet werden konnte. Anstelle des erwarteten Produkts wurde jedoch nur der Cluster  $[(\text{Cy}_3\text{P})_3\text{Pt}_3(\text{CO})_3]$  isoliert. Spätere Arbeiten der gleichen Gruppe berichten von einer analogen Synthese bei tiefer Temperatur, wodurch letztendlich eine spektroskopische Charakterisierung von **70** gelang.<sup>[230]</sup> Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit CO bei Temperaturen unter  $-20$  °C resultiert in einer gelben Reaktionslösung und der Bildung einer neuen Verbindung mit der chemischen

Verschiebung von  $\delta = 21.2$  ppm und einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3138$  Hz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Schema 2-23).



**Schema 2-23:** Darstellung des Platindicarbonylkomplexes **70**.

Der Dicarbonylkomplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**) erweist sich lediglich bei Temperaturen unter  $-20$  °C für mehrere Tage als stabil. Nach 7 d bei  $-30$  °C können farblose Kristalle erhalten werden, die eine strukturelle Charakterisierung von **70** im Festkörper ermöglichen. **70** weist eine verzerrt-tetraedrische Struktur am Platinzentrum mit einem P1–Pt1–P2-Winkel von  $116.62(2)^\circ$  auf und ist somit etwas stärker abgewinkelt als **69** ( $124.0(9)^\circ$ ) (Abb. 2-23).



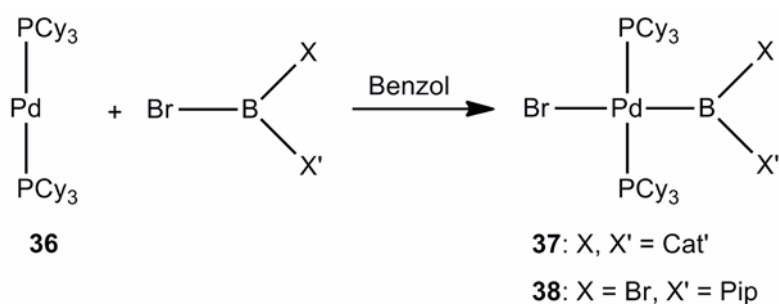
**Abbildung 2-23:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–C1 1.920(3), Pt1–C2 1.897(3), C1–O1 1.139(4), C2–O2 1.143(4); P1–Pt1–P2 116.62(2).

Erstaunlicherweise ist bisher nur die Struktur eines einzigen weiteren Platin(0)-dicarbonylphosphankomplexes,  $[(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$ , bekannt.<sup>[231]</sup> Dessen P–Pt–P-Winkel ist im Vergleich zu **70** deutlich spitzer ( $97.9(2)^\circ$ ). Die Pt–C- und C–O-Bindungslängen sind von der Anzahl der Carbonylliganden unabhängig. Der Pt–C-Abstände in **70** ( $1.920(3)$  bzw.  $1.897(3)$  Å) sind vergleichbar mit dem in **69** ( $1.885(12)$  Å) bzw.  $[(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  ( $1.92(2)$  Å). Auch die C–O-Abstände ( $1.139(4)$  bzw.  $1.143(4)$  Å) liegen im gleichen Bereich ( $1.131(18)$  und  $1.14(2)$  Å). Wie bereits erwähnt, ist **70** nur bei Temperaturen unter  $-20$  °C haltbar. Höhere Temperaturen führen zu einer roten Lösung der Pt<sub>3</sub>-Cluster  $[(\text{Cy}_3\text{P})_3\text{Pt}_3(\text{CO})_3]$  und  $[(\text{Cy}_3\text{P})_4\text{Pt}_3(\text{CO})_3]$ , was durch ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 69.8$  ppm für Ersteren sowie durch Röntgenstrukturanalysen beider Spezies bestätigt werden kann.<sup>[232,233]</sup>

Wie aus theoretischen Berechnungen hervorgeht, ist der Borylenligand ein besserer  $\sigma$ -Donor als CO sowie ein vergleichbarer  $\pi$ -Akzeptor, wodurch dieser eine stärkere Bindungen zu Übergangsmetallen ausbildet.<sup>[234]</sup> Aufgrund dessen wurden eine Vielzahl von Übergangsmetall-Borylenkomplexen durch intermetallischen Borylenttransfer von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (M = Cr, Mo, W) auf Übergangsmetall-carbonyle dargestellt.<sup>[235-242]</sup> Die Reaktivität von Verbindung **69** wird auf thermisch- und photochemisch-induzierten Borylenttransfer durch Umsetzung mit  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  bzw.  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  untersucht. Die detektierten  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale erlauben jedoch keine Rückschlüsse auf die Bildung des terminalen Platinborylenkomplexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ .

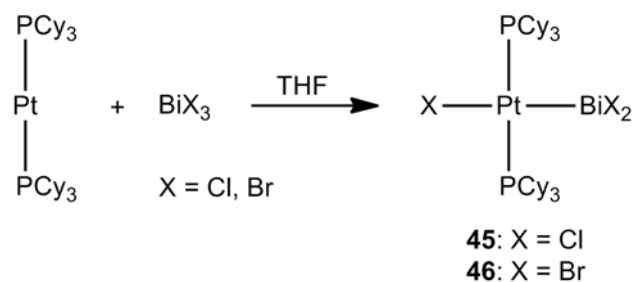
### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von niedervalenten Übergangsmetallkomplexen gegenüber Lewis-Säuren systematisch untersucht. Dabei konnten zwei unterschiedliche Reaktionsmuster aufgedeckt werden. Einerseits wurden Produkte der oxidativen Addition isoliert, andererseits wurde die Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten beobachtet. Die Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (**36**) mit den Bromboranen  $\text{BrBCat}'$  und  $\text{Br}_2\text{BPip}$  resultiert in den Palladiumborylkomplexen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Br})(\text{BCat}')]$  (**37**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{Pip}\}]$  (**38**).



**Schema 3-1:** Darstellung der Palladiumborylkomplexe **37** und **38**.

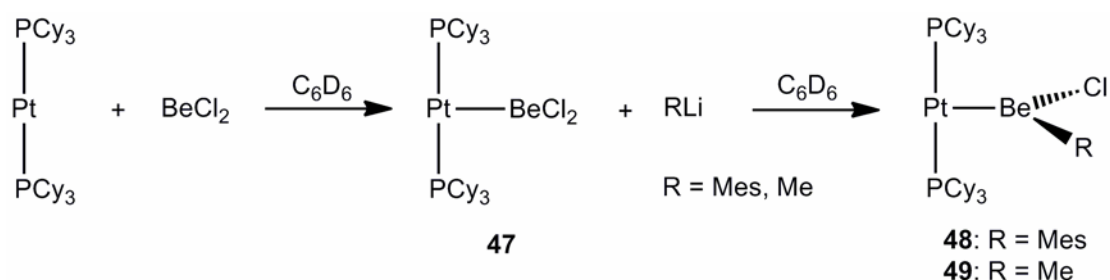
Diese stellen zusammen mit weiteren in unserer Arbeitsgruppe dargestellten Palladiumborylkomplexen die ersten Beispiele einer oxidativen Addition von Halogenboranen an Palladium(0)komplexe dar. Alle Versuche, analoge Gold(I)borylkomplexe ausgehend von NHC-substituierten Gold(I)-Verbindungen darzustellen, waren hingegen nicht erfolgreich. Da sich insbesondere niedervalente Platinverbindungen als wertvoll auf diesem Forschungsgebiet erwiesen haben, lag der Fokus weiterführender Studien auf dieser Verbindungsklasse, wobei vor allem die Lewis-Säure variiert wurde. Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit den Bismuthalogeniden  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{BiBr}_3$  lieferte die jeweiligen Produkte der oxidativen Addition (**45** und **46**; Schema 3-2).



**Schema 3-2:** Oxidative Addition von Bismuthalogeniden an  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**).

Von Ersterem konnten Kristalle erhalten werden, wobei der annähernd quadratisch-planare Komplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{BiCl}_2)]$  (**45**) die erste oxidative Addition eines Bismuthalogenids an ein niedervalentes Übergangsmetallzentrum repräsentiert.

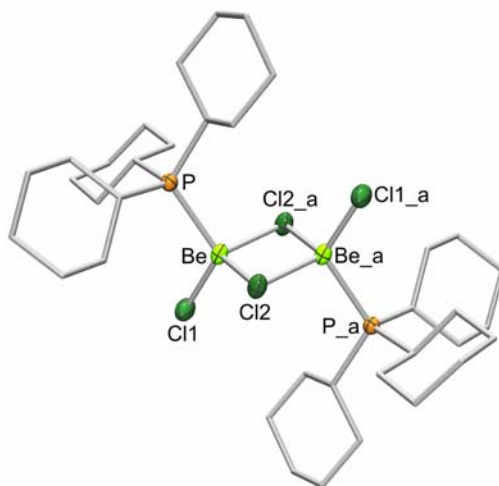
Der relativ einfache Zugang zu Systemen mit neuartigen Bindungsmodi ausgehend von Platin(0)komplexen war jedoch nicht nur auf Lewis-Säuren des *p*-Blocks beschränkt. Die Übertragung der Reaktivität auf das stark Lewis-saure *s*-Block-Halogenid  $\text{BeCl}_2$  ermöglichte die Isolierung des Addukts  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  (**47**). Eine besondere Eigenschaft dieser Verbindung ist die Möglichkeit einer weiterführenden Substitution am Berylliumzentrum. So konnten durch Umsetzung mit Mesityllithium bzw. Methylithium die entsprechenden heteroleptischen Verbindungen  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{Mes}]$  (**48**) und  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{Me}]$  (**49**) erhalten werden (Schema 3-3).



**Schema 3-3:** Darstellung der Platin-Beryllium-Addukte **47-49**.

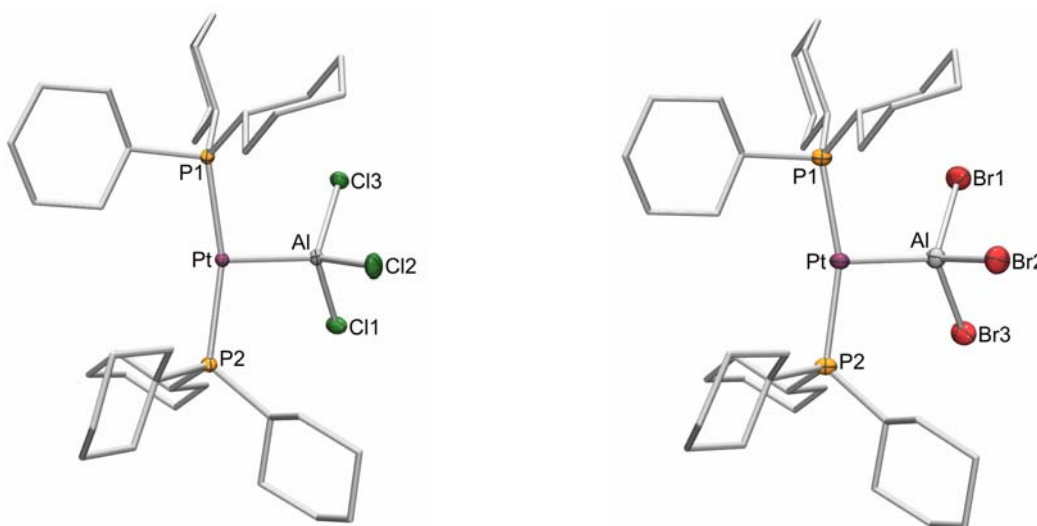
Die Bestimmung der Molekülstruktur von **47** und **49** ermöglichten den direkten Vergleich der strukturellen Parameter. So hat der Methylsubstituent am Berylliumzentrum eine leichte Verlängerung der Platin-Beryllium-Bindung von 2.168(4) Å auf 2.195(3) Å zur Folge. Die analoge Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (**36**) mit  $\text{BeCl}_2$  resultierte nicht in der Bildung eines Addukts. Stattdessen bildet sich

neben elementarem Palladium die dinukleare Verbindung  $[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$  (**50**). Deren Strukturmotiv ist erstaunlicherweise eher selten. Jedes Berylliumzentrum ist von einem verbrückenden und einem terminalen Chlorsubstituenten sowie einem Phosphanliganden annähernd tetraedrisch umgeben (Abb. 3-1).



**Abbildung 3-1:** Molekülstruktur von  $[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$  (**50**).

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit Aluminiumhalogeniden in Toluol bzw. Benzol lieferte die unerwarteten Addukte  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-AIX}_3]$  (**51-53**; X = Cl, Br, I) (Abb. 3-2).

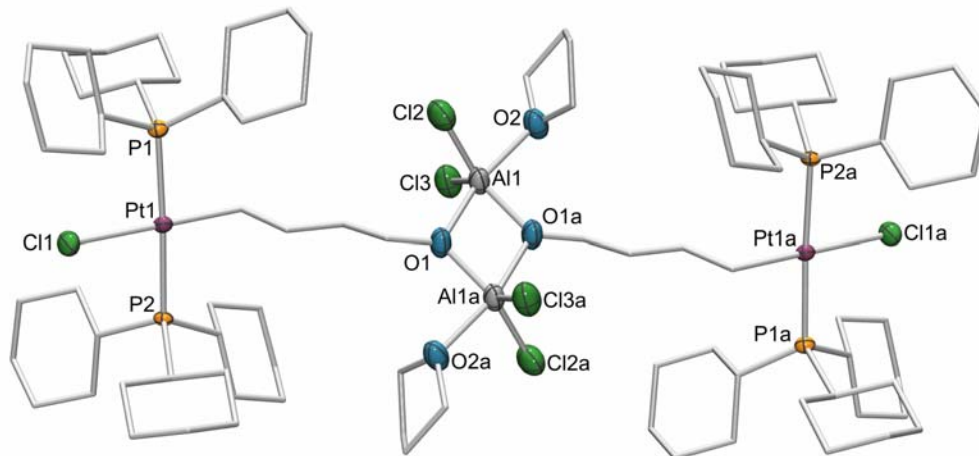


**Abbildung 3-2:** Molekülstrukturen der T-förmigen Platin-Alan-Addukte **51** und **52**.

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-AlCl}_3]$  (**51**) und  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-AlBr}_3]$  (**52**) konnten hierbei strukturell charakterisiert werden. Beide Spezies zeigen eine außergewöhnliche T-förmige

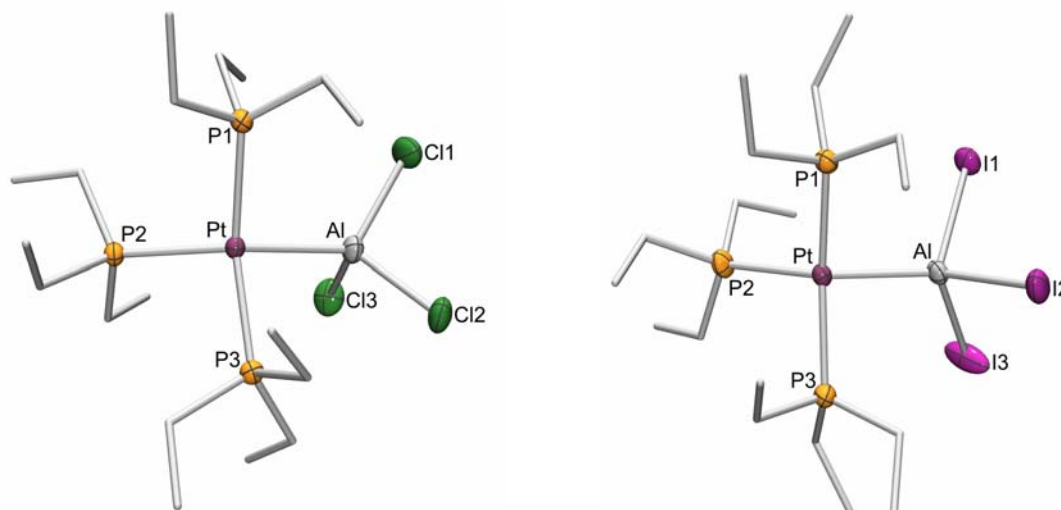


Struktur. Eine völlig andere Reaktivität wurde bei der analogen Reaktion von  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{AlBr}_3$  mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) in THF beobachtet. Hier fand eine Ringöffnung statt und es resultierten die dimeren Produkte  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**54**) und  $[(\text{Br})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlBr}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**55**). Ein Vergleich der Kristallstrukturen zeigt eine unterschiedliche Geometrie im Festkörper. Während **54** über Zickzack-Ketten verbrückt vorliegt, ist **55** halbkreisförmig angeordnet (Abb. 3-3).



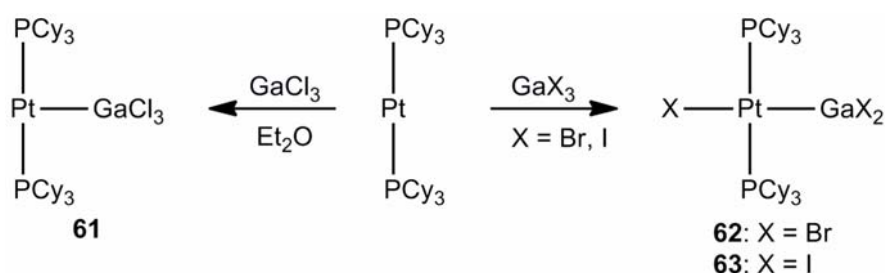
**Abbildung 3-3:** Molekülstruktur von  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**54**).

Eine weitere Variation der Addukt-Systeme war nicht nur durch das Lösemittel, sondern auch die Anzahl der Phosphanliganden möglich. Mit  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  (**58**) als Ausgangsmaterial konnten durch die Umsetzung mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlI}_3$  in Benzol bzw. Toluol ebenfalls die entsprechenden Addukte dargestellt und strukturell charakterisiert werden.  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**59**) und  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlI}_3]$  (**60**) zeigen eine ungewöhnliche Geometrie am Platinzentrum, die zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch liegt (Abb. 3-4).



**Abbildung 3-4:** Molekülstruktur der Platin-Alan-Addukte **59** und **60**.

Die Platin-Aluminium-Bindung von  $[(Et_3P)_3Pt-AlCl_3]$  (**59**; 2.4581(10) Å) ist im Vergleich zu  $[(Cy_3P)_2Pt-AlCl_3]$  (**51**; 2.3857(7) Å) deutlich länger. Analoge Studien zu Galliumhalogeniden  $GaX_3$  (X = Cl, Br, I) lieferten überraschende Ergebnisse. Die Umsetzung von  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) mit  $GaCl_3$  führte zum Platin-Gallium-Addukt  $[(Cy_3P)_2Pt-GaCl_3]$  (**61**), wohingegen die Reaktionen mit  $GaBr_3$  bzw.  $GaI_3$  zur Bildung der entsprechenden Produkte der oxidativen Addition *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(Br)(GaBr_2)]$  (**62**) bzw. *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(I)(GaI_2)]$  (**63**) führen (Schema 3-4).

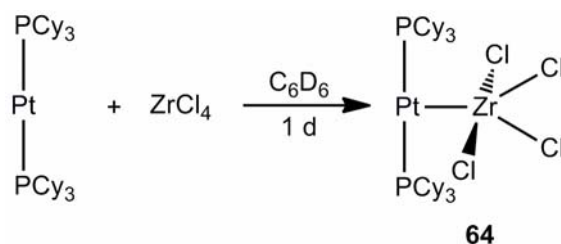


**Schema 3-4:** Reaktivität von  $GaX_3$  (X = Cl, Br, I) gegenüber  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**).

Diese Befunde konnten sowohl NMR-spektroskopisch, als auch durch Röntgenstrukturanalysen belegt werden. Im Fall von **61** zeigt sich eine T-förmige Struktur, während bei **62** und **63** die Geometrie am Platinzentrum annähernd quadratisch-planar ist.

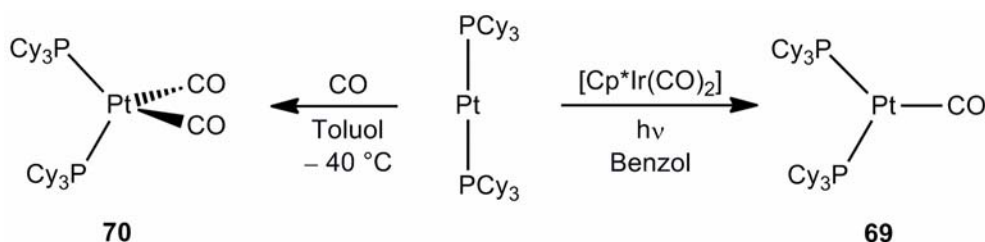
Da die Umsetzungen von niedervalenten Übergangsmetallverbindungen mit *p*- und *s*-Block-Metallhalogeniden erfolgreich war, wurde die Übertragbarkeit auf entsprechende *d*-Block-Verbindungen untersucht. Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit  $\text{ZrCl}_4$  in Benzol resultierte in dem Platin-Zirkonium-Addukt  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  (**64**). Dieses repräsentiert das erste Beispiel einer dativen Bindung zwischen einem frühen und einem späten Übergangsmetall (Schema 3-5).

Analoge Versuche zur Darstellung von Platin-*f*-Block-Addukten waren bislang nicht erfolgreich.



**Schema 3-5:** Darstellung des ersten Addukts eines frühen und späten Übergangsmetalls.

Neben den Addukten mit metallhaltigen Lewis-Säuren konnten auch die Platincarbonylkomplexe  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$  (**69**) und  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**) ausgehend von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) realisiert werden. Der Monocarbonylkomplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$  (**69**) ist hierbei lediglich durch photolytischen Transfer einer Carbonyleinheit von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  darstellbar. **69** erwies sich bei Raumtemperatur als stabil und nimmt im Festkörper eine trigonal-planare Struktur am Platinzentrum ein.



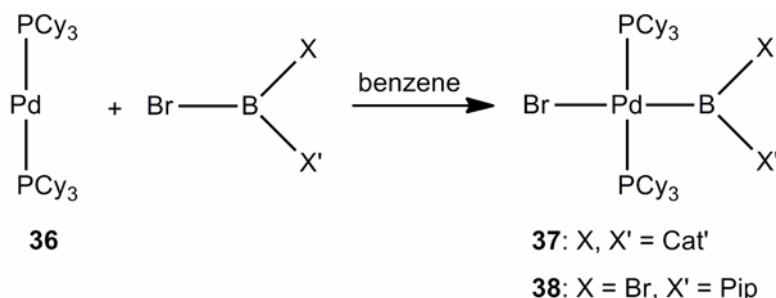
**Schema 3-6:** Darstellung der Platincarbonylkomplexe **69** und **70**.

Der Dicarbonylkomplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**) konnte durch direkte Behandlung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) mit Kohlenstoffmonoxid erhalten werden und ist nur bei Temperaturen unterhalb von  $-20\text{ °C}$  haltbar. Die Kristallstruktur zeigt eine verzerrt-tetraedrische Geometrie am Platinzentrum mit leicht verlängerten Platin-Kohlenstoff-

Bindungen (durchschnittlich 1.909 Å) im Vergleich zu **69** (1.885(12) Å). Beide Verbindungen sind seltene Vertreter von Platin-Monocarbonyl- bzw. Platin-Dicarbonylkomplexen. **69** ist das erste strukturell charakterisierte Beispiel mit nicht-chelatisierenden Phosphanliganden.

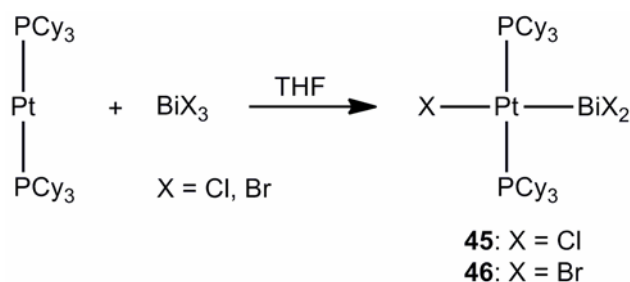
## 4 SUMMARY

Within the scope of the presented thesis, the reactivity of low-valent transition metal complexes towards Lewis acids was systematically investigated. In doing so, two different reaction patterns were observed: (i) oxidative addition reactions and (ii) formation of Lewis acid base adducts. The reaction of  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (**36**) with the bromoboranes  $\text{BrBCat}'$  and  $\text{Br}_2\text{BPip}$  resulted in the corresponding palladium boryl complexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Br})(\text{BCat}')]$  (**37**) and *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{Pip}\}]$  (**38**) (Scheme 4-1).



**Scheme 4-1:** Synthesis of the palladium boryl complexes **37** and **38**.

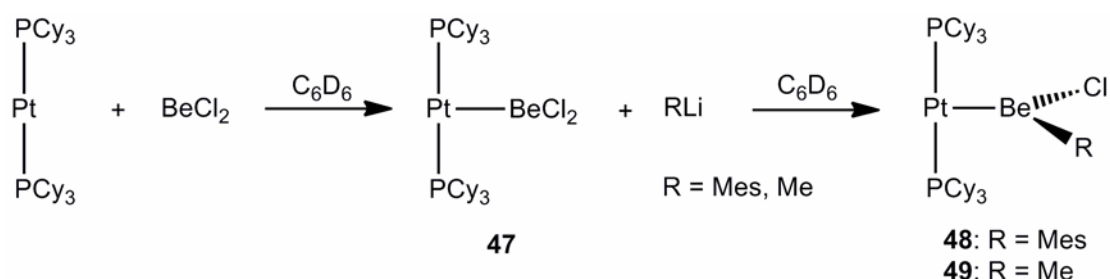
Together with other palladium boryl complexes synthesized in our group, these complexes represent the first examples of an oxidative addition of haloboranes to palladium(0) centers. All attempts to prepare related gold boryl complexes from NHC-substituted gold(I) complexes were not successful. So far, the most promising results were obtained with platinum species. Therefore, we focused on this class of complexes and modified the Lewis acid. The reaction of  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) with the bismuth halides  $\text{BiCl}_3$  and  $\text{BiBr}_3$  resulted in the unprecedented oxidative addition to afford complexes **45** and **46** (Scheme 4-2).



**Scheme 4-2:** Oxidative addition of bismuth halides to  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**).

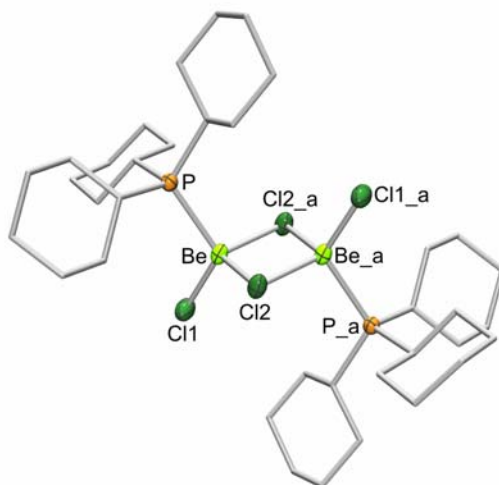
Crystals of the nearly square-planar complex *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BiCl<sub>2</sub>)] (**45**) were obtained representing the first oxidative addition of a bismuth halide to a low-valent transition metal center.

Facile access to novel bonding modes based on platinum(0) complexes was not sought solely with *p*-block metals. Extension of this concept to *s*-block halides, especially the strong Lewis acid BeCl<sub>2</sub>, resulted in the adduct [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–BeCl<sub>2</sub>] (**47**). A special feature of this species is given by the possibility of a further functionalization at the beryllium center.



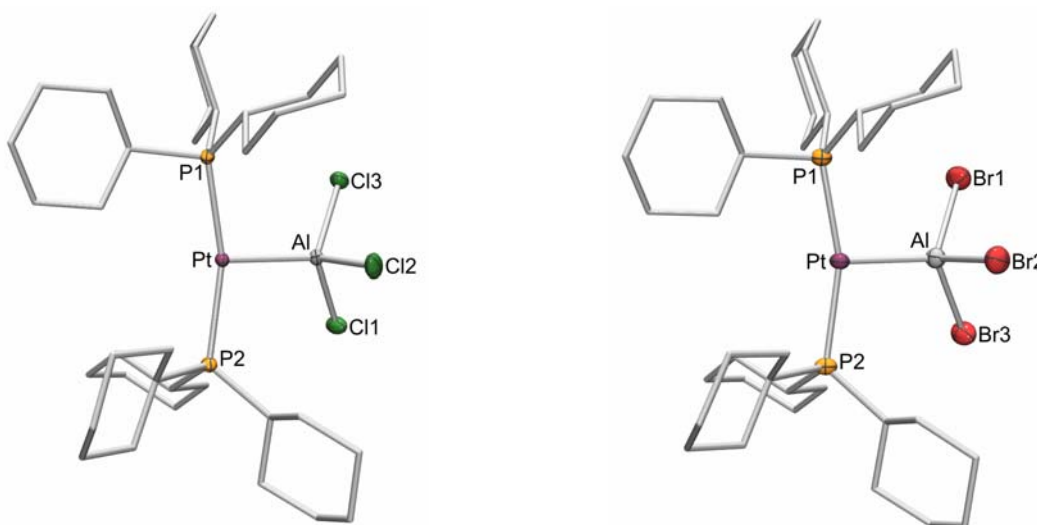
**Scheme 4-3:** Synthesis of the platinum-beryllium adducts **47–49**.

Thus, the reaction with mesityllithium and methyllithium afforded the corresponding heteroleptic compounds [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–Be(Cl)Mes] (**48**) and [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–Be(Cl)Me] (**49**), respectively. The crystal structure of the latter allowed a comparison of the structural data with **47**. The methyl substituent at the beryllium center effects a slightly elongated platinum-beryllium bond (2.168(4) Å) with respect to **47** (2.195(3) Å). By contrast, the reaction of [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) with BeCl<sub>2</sub> did not result in an adduct formation. Instead, elemental palladium precipitated and the dinuclear compound [Be<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**50**) was formed. This structural motif is astonishingly rare, with each beryllium center surrounded nearly tetrahedral by a terminal and a bridging chloride substituent in addition to a phosphine ligand (Fig. 4-1).



**Fig. 4-1:** Molecular structure of  $[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$  (**50**).

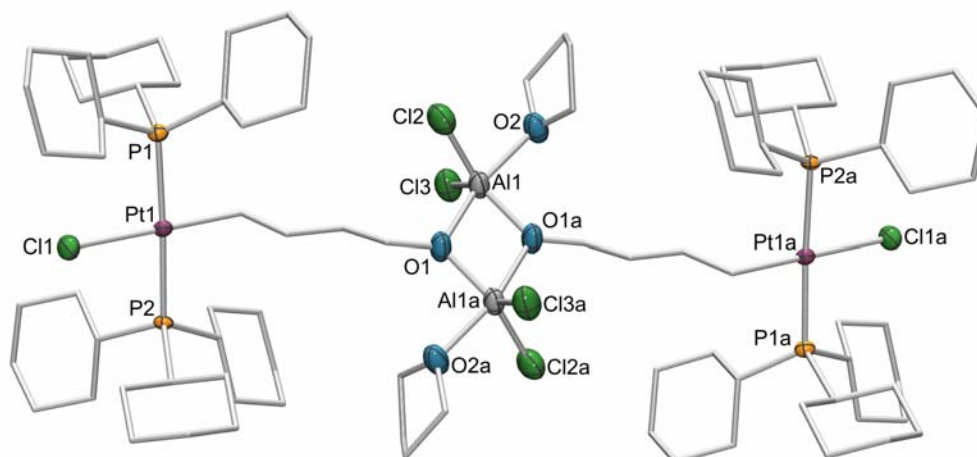
Reaction of  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) with the aluminium halides  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), yielded the unexpected adducts  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlX}_3]$  (**51-53**;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in toluene and benzene, respectively (Fig. 4-2).



**Fig. 4-2:** Molecular structure of the T-shaped platinum-alane adducts **51** and **52**.

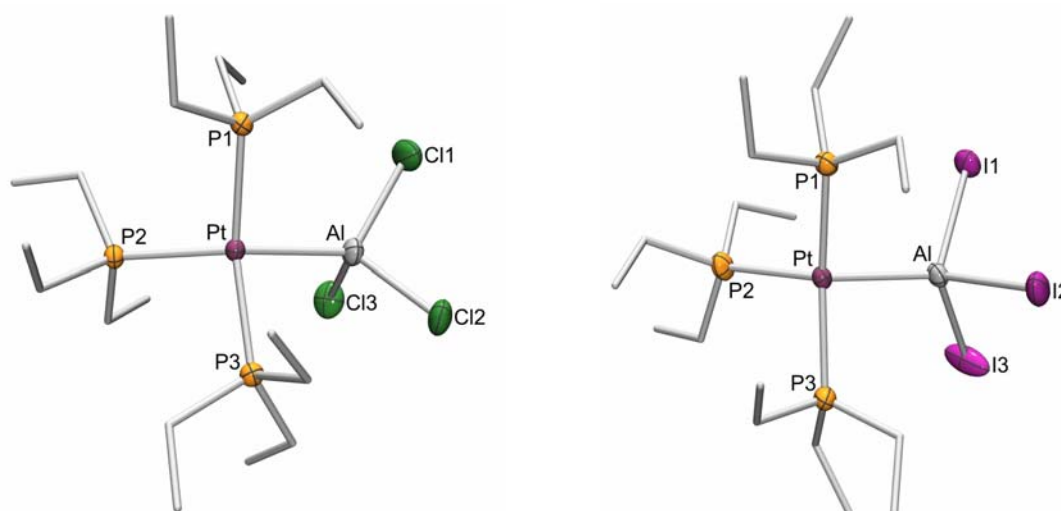
Both  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**) and  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$  (**52**) were studied by X-Ray diffraction, which reveal an unusual T-shaped geometry at the platinum centers. A different reactivity was observed when the analogous reaction of  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) with  $\text{AlCl}_3$  or  $\text{AlBr}_3$  was carried out in tetrahydrofuran. The solvent molecule was ring-opened and the dimeric products  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**54**) and  $[(\text{Br})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlBr}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**55**) were obtained. **54** and **55** feature a different

geometry in the solid state. While **54** displays zigzag alkyl chains, **55** is orientated semicircularly (Fig. 4-3).



**Fig. 4-3:** Molecular structure of  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2 \cdot \text{thf}]_2$  (**54**).

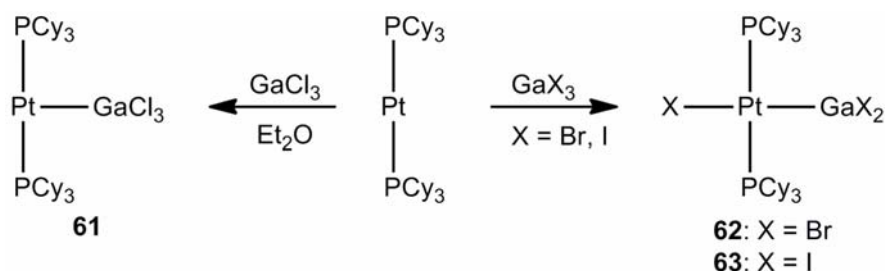
An additional variation of the adduct systems is not only possible by solvent exchange but also by the number of phosphine ligands. The reaction of  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**58**) with  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{AlI}_3$ , respectively, were also successful, which was proven by structural characterization of the respective adducts  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**59**) and  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlI}_3]$  (**60**). The geometry at the platinum center is in between square-planar and tetrahedral (Fig. 4-4).



**Fig. 4-4:** Molecular structure of the platinum-alane adducts **59** and **60**.



The platinum-aluminium bond of  $[(Et_3P)_3Pt-AlCl_3]$  (**59**; 2.4581(10) Å) is significantly elongated with respect to  $[(Cy_3P)_2Pt-AlCl_3]$  (**51**; 2.3857(7) Å). Related studies with the gallium halides  $GaX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) showed surprising results. The reaction of  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) and  $GaCl_3$  yielded the platinum-gallane adduct  $[(Cy_3P)_2Pt-GaCl_3]$  (**61**). In contrast, the reaction of  $GaBr_3$  and  $GaI_3$  display a different reactivity and the products of the oxidative addition *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(Br)(GaBr_2)]$  (**62**) and *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(I)(GaI_2)]$  (**63**) were formed (Scheme 4-4).

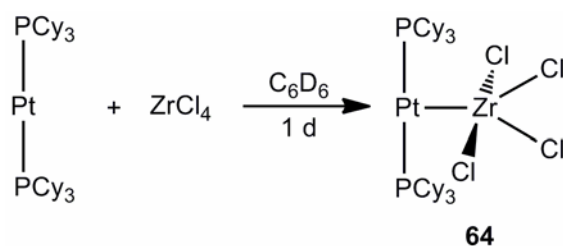


**Scheme 4-4:** Reactivity of  $GaX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) towards  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**).

These results were detected by NMR-spectroscopy and supported by additional X-Ray diffraction. The crystal structure of **61** displays a T-shaped geometry, while **62** and **63** are nearly square-planar.

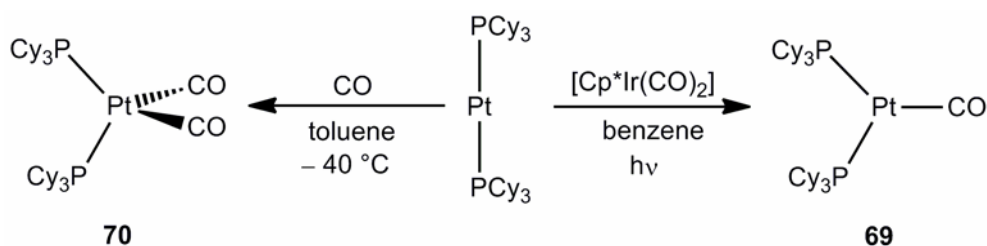
As all previous investigations on low-valent transition metal complexes towards *p*- and *s*-block metal halides were successful, the research was further extended to related *d*-block compounds. The reaction of  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) with  $ZrCl_4$  in benzene resulted in the platinum-zirconium adduct  $[(Cy_3P)_2Pt-ZrCl_4]$  (**64**). The latter represents the first example of an early-late heterobimetallic complex with an unsupported dative bond (Scheme 4-5).

Attempts to generate a platinum-*f*-block adduct have met with no success as yet.



**Scheme 4-5:** Synthesis of the first early-late heterobimetallic complex with an unsupported dative bond.

Further investigations showed that novel adducts derived from  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) are not limited to metal-only complexes. The platinum carbonyl complexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$  (**69**) and  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**) were synthesized via two different reaction pathways. The monocarbonyl complex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$  (**69**) required a photolytic transfer of one carbonyl moiety from  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ . The resulting orange crystals are stable at room temperature and show a trigonal planar geometry at the platinum center.



**Scheme 4-6:** Synthesis of the platinum carbonyl complexes **69** and **70**.

The dicarbonyl complex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**) could be obtained by direct treatment of  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) with carbon monoxide but decomposes at temperatures above  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . The crystal structure shows a distorted tetrahedral geometry at the platinum center with slightly elongated platinum-carbon bonds of  $1.909\text{ \AA}$  at an average in comparison to **69** ( $1.885(12)\text{ \AA}$ ). **69** is the first example of this class of compounds with unbridged phosphine ligands. Both compounds are rare examples of platinum(0) monocarbonyl and platinum(0) dicarbonyl complexes, respectively.

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Allgemeine Verfahren

#### 5.1.1 Arbeitstechnik und Analytik

Aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Reaktionen in inerter Argonatmosphäre durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Glovebox-Techniken angewandt. Alle Lösemittel wurden nach Standardmethoden absolutiert, vor Gebrauch unter Argonatmosphäre destilliert und über aktivierten Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Deuterierte Lösemittel wurden zusätzlich durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Besondere Vorsicht ist bei allen Versuchen mit Beryllium-haltigen Verbindungen geboten, da diese stark toxisch sind. Diese Reaktionen wurden ausschließlich in kleinem Maßstab und in J. Young NMR-Rohren durchgeführt. Alle verwendeten Glasgeräte wurden separat gereinigt und sämtlicher Abfall in gesonderten Behältern gesammelt.

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden auf folgenden Geräten durchgeführt: Bruker Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.130 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81.014 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.210 MHz), Bruker DRX 300 ( $^1\text{H}$ : 300.130 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.468 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121.495 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 96.294 MHz), Bruker AMX 400 ( $^1\text{H}$ : 400.132 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.613 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.976 MHz) und Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.130 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.758 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.456 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.462 MHz,  $^9\text{Be}$ : 70.277 MHz). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle aufgeführten  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband entkoppelt. Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ),  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  ( $^{11}\text{B}$ ) und einer wässrigen Lösung von  $\text{BeCl}_2$  ( $^9\text{Be}$ ) als externen Standard.

Bestrahlungsexperimente wurden mit einer Quecksilber-Xenon-Lampe des Typs Oriol 66142 (500 W) und Elementaranalysen mit einem Vario MICRO Cube Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Als Ultraschallquelle wurde ein Ultraschallbad Bandelin Sonorex RK 100 der Firma Bandelin electronic verwendet.

## 5.1.2 Ausgangsverbindungen

[Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**),<sup>[243]</sup> [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**),<sup>[244]</sup> [HC(N*t*BuCH)<sub>2</sub>]Cl,<sup>[245]</sup> [HC(N*p*TolCH)<sub>2</sub>]Cl,<sup>[246]</sup> [HC(NMesCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl,<sup>[130]</sup> [(Me<sub>2</sub>S)AuCl],<sup>[247]</sup> BrBCat',<sup>[123]</sup> Br<sub>2</sub>BPip,<sup>[248]</sup> Br<sub>2</sub>B*t*Bu,<sup>[249]</sup> C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li,<sup>[250]</sup> [(ITol)AuCl] (**39**),<sup>[127]</sup> [(*l*tBu)AuCl] (**41**),<sup>[127]</sup> [(SIMes)AuCl] (**44**),<sup>[127]</sup> [Cp\*Ir(CO)<sub>2</sub>],<sup>[251,252]</sup> [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**58**),<sup>[253,254]</sup> [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>],<sup>[255]</sup> [TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>],<sup>[255]</sup> [HfCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]<sup>[255]</sup> und [VCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>]<sup>[255]</sup> wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Alle weiteren Verbindungen wurden käuflich erworben und soweit nicht anders erwähnt ohne Vorbehandlung eingesetzt. BiCl<sub>3</sub>, BiBr<sub>3</sub>, BiI<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, AlI<sub>3</sub> und ZrI<sub>4</sub> wurden käuflich erworben und durch zweimalige Sublimation gereinigt. [Cp\*AlCl<sub>2</sub>] wurde von Dr. Thomas Kupfer zur Verfügung gestellt. [Cp\*<sub>2</sub>Eu(thf)] wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Roesky und [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)], [Cp\*<sub>2</sub>Ti(btmsa)], [Cp\*<sub>2</sub>Zr(btmsa)] und [(py)Cp<sub>2</sub>Zr(btmsa)] von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Uwe Rosenthal erhalten.

## 5.2 Palladium-Borylkomplexe

### 5.2.1 Synthese und Struktur von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br)(BCat')] (**37**)

Zu einer hellgelben Lösung von [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) (20 mg, 0.030 mmol) in Benzol (3.0 mL) wird BrBCat' (8.0 mg, 0.030 mmol) gegeben. Das Lösemittel wird nach 10 min im Vakuum entfernt und ein hellgelber Feststoff erhalten. Nach erneutem Lösen in Diethylether und langsamen Verdampfen des Lösemittels bei -30 °C resultiert *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br)(BCat')] (**37**) in Form farbloser Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (11 mg, 41%).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.37 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 2 Hz, H<sub>arom</sub>), 7.14 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, H<sub>arom</sub>), 6.92 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, <sup>4</sup>J = 2 Hz, H<sub>arom</sub>), 2.46 (m, 6H, Cy), 2.25–2.22 (m, 12H, Cy), 1.80–1.44 (m, 30H, Cy), 1.42–1.14 (m, 18H, Cy), 1.20 ppm (s, 9H, *t*Bu);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 150 (s), 148 (s), 146 (s), 119 (s), 111 (s), 109 (s, alle C<sub>arom</sub>), 36.4 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 21 Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 34.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (s, CH<sub>3</sub>), 30.8 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 28.0 (vt, *N*<sup>[257]</sup> = 11 Hz, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 26.9 ppm (s, C<sup>4</sup>, Cy);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 30.6 ppm (s);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 38.1 ppm (bs).

### 5.2.2 Synthese von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br){B(Br)Pip}] (38)

Br<sub>2</sub>BPip (38 mg, 0.150 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (36) (100 mg, 0.150 mmol) in Benzol (5.0 mL) gegeben. Nach 10 min wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br){B(Br)Pip}] (38) als gelber Feststoff erhalten (114 mg, 82%). In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> kann das Produkt NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Zur Kristallisation wird dieses in Toluol (5.0 mL) gelöst, mit Hexan überschichtet und im Gefrierschrank bei -30°C gelagert. In Lösung wird Zersetzung zu *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(H)(Br)] beobachtet.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.02 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>, Pip), 3.60 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>, Pip), 3.22 (m, 1H, NP), 3.12 (m, 2H, NP), 2.84 (m, 6H, Cy), 2.09–2.34 (m, 23H, Cy und NP), 1.89–1.62 (m, 71H, Cy und NP), 1.36–1.02 ppm (m, 55H, Cy und NP, Pip);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 55.9 (s, Pip), 51.8 (s, freies Boran), 50.8 (s, Pip), 45.0 (s, freies Boran), 36.1 (vt,  $N^{[256]}$  = 19 Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 35.6 (t, NP), 34.4 (t, NP), 32.7 (d,  $J$  = 18 Hz, C<sup>1</sup>, freies Phosphan), 32.2 (d,  $J$  = 13 Hz, freies Phosphan), 31.7 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 31.5 (s, NP), 31.2 (s, NP), 31.1 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 28.8–28.4 (m, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 28.2 (t, NP), 27.5 (s, C<sup>4</sup>, Cy), 27.4 (s, NP), 26.6 (bs, Pip), 26.2 (bs, Pip), 25.8 (bs, Pip), 24.8 ppm (bs, NP);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 26.9 ppm (s);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.0 ppm (s).

## 5.3 Versuche zur Darstellung von Gold(I)borylkomplexen

### 5.3.1 Umsetzung von [(ITol)AuCl] (39) mit BrBCat' in Benzol

Zu einer Suspension von [(ITol)AuCl] (39) (10 mg, 0.021 mmol) in Benzol (2.0 mL) wird BrBCat' (5.0 mg, 0.021 mmol) gegeben. Bei Raumtemperatur erfolgt keine Reaktion. Nach 24 h bei 80 °C ist neben dem Eduktsignal bei δ = 28.7 ppm ein weiteres Signal bei δ = 23.6 ppm zu beobachten. Nach 10 d bei 80 °C ist die Umsetzung vollständig. Der Rückstand wird abfiltriert und die Lösung mit Hexan überschichtet, wodurch farblose Kristalle erhalten werden, bei denen es sich um den Goldkomplex [(ITol)AuBr/Cl] handelt. Der Kristall hat eine statistische Besetzung der Halogenid-Position von 50% Chlorid und Bromid. Die analoge Umsetzung in Diethylether liefert das gleiche Resultat.

$^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.32$  (d, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.93–6.77 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.34 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{imidazol}}$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19 ppm (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.6$  ppm (s).

### 5.3.2 Umsetzung von $[(\text{ITol})\text{AuCl}]$ (**39**) mit $\text{Br}_2\text{BPip}$

$\text{Br}_2\text{BPip}$  (5.0 mg, 0.021 mmol) wird zu einer bräunlichen Suspension von  $[(\text{ITol})\text{AuCl}]$  (**39**) (10 mg, 0.021 mmol) in Diethylether (1.0 mL) gegeben. Nach 30 min ist neben dem Eduktsignal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 23.2$  ppm ein weiteres Signal bei  $\delta = -8.15$  ppm nachweisbar. Nach 1 d wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand in Dichlormethan gelöst, wonach nur noch eine Resonanz bei  $\delta = 7.1$  ppm im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen ist. Durch Überschichtung der Lösung mit Hexan kann ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter, farbloser Kristall erhalten werden, bei dem es sich um den Goldkomplex  $[(\text{ITol})\text{AuBr/Cl}]$  handelt.

$^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.61$  (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.39–7.35 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{imidazol}}$ ), 2.44 (s, 6H,  $\text{tol-CH}_3$ ), 1.93–0.82 ppm (m, NPip, Nebenprodukte);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.1$  ppm (s).

### 5.3.3 Umsetzung von $[(\text{ITol})\text{AuCl}]$ (**39**) mit $\text{Br}_2\text{BfBu}$

$[(\text{ITol})\text{AuCl}]$  (**39**) (10 mg, 0.021 mmol) wird in Diethylether (0.7 mL) aufgeschlämmt und mit  $\text{Br}_2\text{BfBu}$  (5.0 mg, 0.021 mmol) versetzt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nach 30 min ein Produktsignal bei  $\delta = 41.7$  ppm als breites Singulett detektierbar. Das Lösemittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Erneute spektroskopische Untersuchungen zeigen danach kein  $^{11}\text{B}$ -Signal mehr. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten deuten erneut auf die Bildung von **40** hin.

$^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.64$ – $7.57$  (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.40–7.34 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{imidazol}}$ ), 2.44 (s, 6H,  $\text{tol-CH}_3$ ), 2.12 (s), 1.42 (s), 1.26 (s), 0.90–0.83 ppm (m).

### 5.3.4 Umsetzung von [(ITol)AuCl] (39) mit B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub>

Zu einer Suspension von [(ITol)AuCl] (39) (10 mg, 0.021 mmol) in Diethylether (0.8 mL) wird im J. Young NMR-Rohr B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> (5.0 mg, 0.021 mmol) gegeben. Bereits unmittelbar nach der Zugabe liegen neben dem Edukt im <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei  $\delta = 30.2$  ppm Nebenprodukte bei  $\delta = 22.6$  ppm beziehungsweise  $\delta = 19.1$  ppm vor, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Nach 4 d bei 80 °C kann NMR-spektroskopisch keine weitere Veränderung festgestellt werden.

### 5.3.5 Umsetzung von [(ItBu)AuCl] (41) mit BrBCat'

[(ItBu)AuCl] (41) (10 mg, 0.024 mmol) wird in Dichlormethan (0.7 mL) gelöst und mit BrBCat' (5.0 mg, 0.021 mmol) versetzt, wobei eine schwach braune Lösung entsteht. Nach 2 d bei 20 °C ist NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz erkennbar. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten deuten auf die Bildung eines Produktgemisches aus einem unbekanntem Boran und dem Goldkomplex [(ItBu)AuBr] (42) hin.

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.29$  (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.12 (s, 3H, CH<sub>arom</sub>, CH<sub>imidazol</sub>), 1.86 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34–1.23 ppm (m);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (64.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 22.8$  ppm (s).

### 5.3.6 Umsetzung von [(ItBu)AuCl] (41) mit B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub>

B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> (6.0 mg, 0.024 mmol) wird zu einer Lösung von [(ItBu)AuCl] (41) (10 mg, 0.024 mmol) in Benzol (0.7 mL) gegeben. Es entsteht eine blaue Lösung mit einem schwarzen, unlöslichen Bodensatz. Nach 3 d bei 80 °C ist ein leichter Goldspiegel am NMR-Rohr erkennbar und spektroskopisch lässt sich neben dem Eduktsignal im <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei  $\delta = 30.9$  ppm ein Produktsignal bei  $\delta = 23.3$  ppm detektieren, wobei das Verhältnis Edukt zu Produkt 2:1 beträgt. Eine Isolierung des Produkts ist nicht möglich.

### 5.3.7 Umsetzung von [(ItBu)AuCl] (41) mit BBr<sub>3</sub>

[(ItBu)AuCl] (41) (10 mg, 0.024 mmol) wird in Benzol (0.8 mL) aufgeschlämmt und mit BBr<sub>3</sub> (6.0 mg, 0.024 mmol) versetzt. Die Umsetzung ist von der unmittelbaren Bildung eines schwarzen Niederschlags begleitet. 15 min nach Zugabe ist eine

Orangefärbung der Lösung zu beobachten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen die Bildung mehrerer Nebenprodukte im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -1.13$ ,  $-7.19$  und  $-14.3$  ppm an. Nach 3 d bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Signal mehr zu beobachten. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat mit Hexan überschichtet. Aus der roten Lösung können nach 14 d bei RT für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose, nadelförmiger Kristalle erhalten werden, bei denen es sich um die Verbindung  $[(\text{tBuH})(\text{AuBr}_2)]$  (**43**) handelt.

### 5.3.8 Reaktion von $[(\text{tBu})\text{AuCl}]$ (**41**) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ und $\text{B}_2\text{Cat}_2$

Eine Suspension von  $[(\text{tBu})\text{AuCl}]$  (**41**) (20 mg, 0.048 mmol) in Benzol (1.0 mL) wird langsam mit einer Lösung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  (9.0 mg, 0.050 mmol) in Diethylether (0.2 mL) versetzt und 10 min bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, wobei sich eine violette Lösung bildet.  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  (12 mg, 0.050 mmol) wird zu dieser Lösung gegeben, was von einem sofortigem Farbumschlag von violett nach blau begleitet ist. Nach 2 d bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sind neben dem Eduktsignal bei  $\delta = 30.6$  ppm neue Signale im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 23.8$  und  $14.7$  ppm zu erkennen. Nach 13 d bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ist das Eduktsignal quantitativ verschwunden und es ist eine starke Abscheidung von Gold zu beobachten. Die Lösung wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Da im Folgenden kein Signal mehr im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen ist, wird die Reaktion abgebrochen.

### 5.3.9 Reaktion von $[(\text{tBu})\text{AuCl}]$ (**41**) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ und $\text{BBr}_3$

Der Goldkomplex  $[(\text{tBu})\text{AuCl}]$  (**41**) (20 mg, 0.048 mmol) wird zu einer Lösung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  (9.0 mg, 0.050 mmol) in Diethylether (0.2 mL) gegeben. Die resultierende blaue Suspension wird 2 h bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Benzol (0.6 mL) aufgeschlämmt, mit  $\text{BBr}_3$  (12 mg, 0.048 mmol) versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Bereits nach 30 min ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Signal mehr detektierbar. Nach 3 d bei RT ist die Bildung farbloser Kristalle zu beobachten, die durch Röntgenstrukturanalyse als  $[(\text{tBu})\text{AuBr}]$  (**42**) identifiziert werden können.

### 5.3.10 Umsetzung von $[(\text{SIMes})\text{AuCl}]$ (**44**) und $\text{B}_2\text{Cat}_2$

Zu einer Suspension von  $[(\text{SIMes})\text{AuCl}]$  (**44**) (10 mg, 0.019 mmol) in Benzol (0.8 mL) wird  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  (4.0 mg, 0.017 mmol) gegeben. Nach 10 min ist bereits ein neues Signal



im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 21.9$  ppm zu erkennen. Nach 3 d bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt eine starke Goldabscheidung. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Multiplett bei  $\delta = 2.22\text{--}0.67$  ppm, jedoch keine Imidazolium-Wasserstoffatome zu beobachten, weshalb die Reaktion nicht weiter verfolgt wird. Die analoge Reaktion in Diethylether liefert identische Ergebnisse.

### 5.3.11 Umsetzung von $[(\text{SiMes})\text{AuCl}]$ (**44**) und $\text{BBr}_3$

$\text{BBr}_3$  (7.0 mg, 0.028 mmol) wird zu einer Suspension von  $[(\text{SiMes})\text{AuCl}]$  (**44**) (15 mg, 0.028 mmol) in Diethylether (0.8 mL) gegeben. Die Edukte lösen sich nicht und die überstehende Lösung bleibt farblos. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bereits nach 10 min eine Umsetzung erkennbar ( $\delta = 20.9, 17.7$  und  $16.7$  ppm). Nach 3 d bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  hat sich quantitativ ein einziges Produkt mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 16.9$  ppm gebildet. Die farblose Lösung wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die rosafarbene Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.35$  (s),  $7.02$  (bs, 4H, *m*- $\text{CH}_3$ ),  $4.00$  (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{imidazol}}$ ),  $2.34$  (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ),  $2.12$  (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ),  $1.26\text{--}1.12$  (m),  $0.88\text{--}0.85$  ppm (m);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 19.7$  ppm (bs).

## 5.4 Platin(II)-Bismut-Komplexe

### 5.4.1 Synthese und Struktur von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{BiCl}_2)]$ (**45**)

$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (20 mg, 0.026 mmol) wird in THF (0.5 mL) gelöst und mit zwei Äquivalenten  $\text{BiCl}_3$  (16 mg, 0.052 mmol) versetzt. Die resultierende orangefarbene Lösung wird filtriert und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt, wodurch *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{BiCl}_2)]$  (**45**) als orangefarbenen Feststoff isoliert werden kann (21 mg, 77%). Einkristalle werden aus der THF-Lösung von **45** durch Übersichten mit Hexan und langsames Entfernen des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $d_8$ -THF):  $2.84$  (6 H, m, Cy),  $2.13$  (12 H, m, Cy),  $1.68$  (30 H, m, Cy),  $1.31$  ppm (18 H, m, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $d_8$ -THF): 33.8 (vt,  $N^{[256]} = 27$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 30.3 (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 27.5 (vt,  $N^{[257]} = 11$ ,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 26.6 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta = 24.1$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2574$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{PtBi}$ : C 40.39, H 6.21; gefunden: C 41.26, H 6.34.

#### 5.4.2 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{BiBr}_2)]$ (46)

Ein Überschuss von  $\text{BiBr}_3$  (18 mg, 0.039 mmol) wird zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (35) (10 mg, 0.013 mmol) in THF (0.4 mL) gegeben. Die rote Lösung wird im Dunkeln gehandhabt, um die Bildung des Nebenproduktes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$  zu vermeiden. Dennoch verhindert eine rasche Zersetzung des Produkts eine vollständige Charakterisierung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, THF):  $\delta = 22.4$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2552$  Hz).

### 5.5 Gruppe-10-s-Block-Metall-Addukte

#### 5.5.1 Synthese und Struktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$ (47)

$\text{BeCl}_2$  (5.0 mg, 0.068 mmol) wird zu einer blassgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (35) (30 mg, 0.040 mmol) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gegeben. Die Reaktion wird für 18 h bei 80 °C erhitzt und die entstandene hellgelbe Lösung mit Hexan überschichtet. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur in der Glovebox wird  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  (47; 29 mg, 87%) als farblose Kristalle erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.31$ – $2.26$  (m, 6H, Cy), 2.12– $2.09$  (m, 12H, Cy), 1.76– $1.60$  (m, 30H, Cy), 1.27– $1.21$  ppm (m, 18H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 35.3$  (vt,  $N^{[256]} = 21$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 31.1 (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 27.7 (vt,  $N^{[257]} = 9$  Hz,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 26.5 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 53.6$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3240$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{BeCl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ : C 51.73, H 7.96; gefunden: C 52.44, H 7.92.

### 5.5.2 Synthese von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–Be(Cl)Mes] (48)

Zu einer hellgelben Lösung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) (30 mg, 0.040 mmol) wird BeCl<sub>2</sub> (6.0 mg, 0.080 mmol) gegeben und die Umsetzung zu **47** NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 1 d bei 80 °C ist die Reaktion vollständig und MesLi (8.0 mg, 0.040 mmol) wird zugegeben. Nach 1 d bzw. 2 d bei RT wird erneut ein bzw. zwei weitere Äquivalente MesLi zugegeben, wodurch ein vollständiger Umsatz erreicht werden kann. Die Reaktionslösung wird mit Hexan überschichtet und das Lösemittel langsam entfernt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–Be(Cl)Mes] (**48**) konnten bislang nicht erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.09–6.80 (br s, 2H, CH), 3.32 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.67–2.62 (br s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.30–2.26 (m, 6H, Cy), 2.26–2.23 (m, 12H, Cy), 1.82–1.70 (m, 30H, Cy), 1.26 ppm (m, 18H, Cy);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 146.3 (s, *p*-C, Mes), 135.4 (s, *o*-C, Mes), 35.6 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 26 Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 31.2 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 28.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 27.7 (vt, *N*<sup>[257]</sup> = 11 Hz, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 26.7 (s, C<sup>4</sup>, Cy), 21.5 ppm (*p*-CH<sub>3</sub>);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 52.2 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>P–Pt</sub> = 3535 Hz).

### 5.5.3 Synthese und Struktur von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–Be(Cl)Me] (49)

[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–BeCl<sub>2</sub>] (**47**) (29 mg, 0.035 mmol) wird ohne vorherige Isolierung mit 2.4 Äquivalenten Methyllithium (2.1 mg, 0.096 mmol) versetzt. Es erfolgt eine sofortige Farbaufhellung, welche von der Bildung eines feinen weißen Niederschlags begleitet ist. Das NMR Rohr wird für 1 min in einem Ultraschallbad behandelt und anschließend für 18 h bei 80 °C erhitzt, wodurch die Reaktion quantitativ abläuft. Der dunkle Niederschlag wird abfiltriert und die resultierende orangefarbene Lösung mit Hexan überschichtet. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei RT können prachthvolle farblose Kristalle von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–Be(Cl)Me] (**49**; 20 mg, 71%) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.22–2.17 (m, 6H, Cy), 2.14–2.12 (m, 12H, Cy), 1.78–1.62 (m, 30H, Cy), 1.26 (m, 18H, Cy), 0.14 ppm (s, 3H, Be-CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 35.5 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 27 Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 31.2 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 27.8 (vt, *N*<sup>[257]</sup> = 11 Hz, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 26.7 ppm (s, C<sup>4</sup>, Cy), 0.6 (bs, CH<sub>3</sub>);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 54.2 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>P–Pt</sub> = 3460 Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_{37}H_{69}BeClP_2Pt$ : C 54.50, H 8.53; gefunden: C 54.93, H 8.45.

#### 5.5.4 Synthese und Struktur von $[Be_2Cl_2(\mu-Cl)_2(PCy_3)_2]$ (**50**)

Ein Überschuss von  $BeCl_2$  (3.0 mg, 0.035 mmol) wird zu einer blassgelben Lösung von  $[Pd(PCy_3)_2]$  (**36**) (20 mg, 0.030 mmol) in Toluol (0.4 mL) gegeben. Die Reaktion wird für 18 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wird ein weiteres Äquivalent  $BeCl_2$  zugegeben (2.0 mg, 0.025 mmol). Die Lösung wird nochmals für 18 h bei 80 °C erhitzt, wobei die Abscheidung von elementarem Palladium als dunkelgrauer Feststoff beobachtet werden kann. Die grün-gelbliche Lösung wird anschließend filtriert und mit Hexan überschichtet. Langsames Verdampfen des Lösemittels bei RT liefert  $[Be_2Cl_2(\mu-Cl)_2(PCy_3)_2]$  (**50**; 13 mg, 62%) in Form farbloser Kristalle. Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung werden die Kristalle in  $C_6D_6$  gelöst.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.11–2.05 (m, 18H, Cy), 1.75–1.61 (m, 30H, Cy), 1.26 ppm (m, 18H, Cy);

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 34.1 (vt,  $N^{[256]} = 18$  Hz,  $C^1$ , Cy), 31.5 (s,  $C^3$ ,  $C^5$ , Cy), 27.8 (vt,  $N^{[257]} = 11$  Hz,  $C^2$ ,  $C^6$ , Cy), 26.6 ppm (s,  $C^4$ , Cy);

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 33.3 ppm ;

$^9Be$ -NMR (70.3 MHz,  $C_6D_6$ ): 12.7 ppm (br s).

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_{36}H_{66}Be_2Cl_4P_2$ : C 60.00, H 9.23; gefunden: C 59.19, H 8.58.

## 5.6 Platin(0)–Gruppe-13-Addukte

### 5.6.1 Synthese und Struktur von $[(Cy_3P)_2Pt-AlCl_3]$ (**51**)

Zu einer hellgelben Lösung von  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) (20 mg, 0.026 mmol) in Benzol (0.6 mL) wird  $[Cp^*AlCl_2]$  (6.0 mg, 0.026 mmol) gegeben. Da die Umsetzung nach 30 d bei 70 °C noch nicht vollständig ist, wird ein weiteres Äquivalent  $[Cp^*AlCl_2]$  hinzugegeben. Nach 5 d bei 70 °C ist der Umsatz vollständig, nach weiteren 24 h bei Raumtemperatur können Einkristalle aus Benzol erhalten werden, bei dem es sich jedoch um  $[(Cy_3P)_2Pt-AlCl_3]$  (**51**) handelt. **51** kann alternativ durch äquimolare Umsetzung von  $AlCl_3$  (4.0 mg, 0.026 mmol) mit einer Lösung von  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**)

(20 mg, 0.026 mmol) in Benzol (0.6 mL) nach 24 h bei RT in Form farbloser Kristalle erhalten werden (21 mg, 93%).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.60\text{--}0.92$  ppm (m, 66H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.3$  (vt,  $N^{[256]} = 26$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 31.6 (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 27.9 (m,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 26.6 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 53.5$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3032$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{AlCl}_3\text{P}_2\text{Pt}$ : C 48.62, H 7.48; gefunden: C 48.34, H 7.14.

Die Umsetzung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-AlCl}_3]$  (**51**) mit einem Äquivalent  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  (23 mg, 0.026 mmol) führt zu einem unmittelbaren Farbwechsel der Lösung nach dunkelrot. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (20 mg, 0.026 mmol) resultiert in einer Farbänderung nach kirschrot. Durch Übersichten mit Hexan und langsamen Entfernen des Lösemittels wird ein gelblicher Feststoff erhalten, bei dem es sich um den Hydridkomplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{Cl})\text{-AlCl}_3]$  handelt.

$^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.88\text{--}0.87$  ppm (m, 66H, Cy),  $-17.8$  ppm (t, 1H,  $\text{H-Pt}$ );

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.9$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2811$  Hz).

### 5.6.2 Synthese und Struktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-AlBr}_3]$ (**52**)

$\text{AlBr}_3$  (8.0 mg, 0.029 mmol) wird zu einer gelblichen Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (21 mg, 0.028 mmol) in Toluol (0.8 mL) gegeben. Von der resultierenden orangefarbenen Lösung wird das Lösemittel entfernt, wodurch  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-AlBr}_3]$  (**52**; 28 mg, 98%) als orangegelber Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle werden durch Umkristallisation von **52** aus Toluol und Hexan bei  $-30$  °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $d_8\text{-tol}$ ):  $\delta = 2.69\text{--}2.65$  (m, 6H, Cy),  $2.22\text{--}1.03$  ppm (m, 60H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $d_8\text{-tol}$ ):  $\delta = 36.3$  (vt,  $N^{[256]} = 25$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 31.6 (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 27.9 (vt,  $N^{[257]} = 11$  Hz,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 26.6 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.5 MHz,  $d_8\text{-tol}$ ):  $\delta = 51.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3046$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{AlBr}_3\text{P}_2\text{Pt}$ : C 42.28, H 6.50; gefunden: C 42.03, H 6.68.

### 5.6.3 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlI}_3]$ (**53**)

Zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (10 mg, 0.013 mmol) in Benzol (0.6 mL) wird  $\text{AlI}_3$  (5.0 mg, 0.013 mmol) gegeben. Nach Entfernen des Lösemittels nach 10 min wird das Produkt als rotbrauner Feststoff erhalten, der NMR-spektroskopisch und mittels Elementaranalyse als  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlI}_3]$  (**53**; 14 mg, 92%) identifiziert werden kann. In Lösung sind bereits nach 24 h deutlich Zersetzungsprodukte zu beobachten. Versuche der Umkristallisation resultieren lediglich in der Bildung der Nebenprodukte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{I})]$  (**67**,  $\delta = 37.1$  ppm) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}_2]$  (**68**,  $\delta = 10.8$  ppm).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.82\text{--}2.77$  (m, 6H, Cy), 2.26–1.13 ppm (m, 60H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.5$  (vt,  $N^{[256]} = 25$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 32.0 (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 28.3 (vt,  $N^{[257]} = 11$  Hz,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 26.9 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3062$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{AlI}_3\text{P}_2\text{Pt}$ : C 37.16, H 5.72; gefunden: C 37.20, H 5.92.

### 5.6.4 Synthese, Struktur und Reaktivität von $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$ (**54**)

Zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (21 mg, 0.027 mmol) in 0.2 mL THF wird  $\text{AlCl}_3$  (7.0 mg, 0.052 mmol) im 0.3 mL THF gegeben. Die Reaktion ist nach 24 h bei RT vollständig. Das Lösemittel der farblosen Lösung wird entfernt und der Rückstand mit Hexan (2 x 0.5 mL) gewaschen und in  $\text{d}^8$ -THF gelöst. Nach 2 d kristallisieren feine farblose Nadeln von  $[(\text{Cl})(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{AlCl}_2\cdot\text{thf}]_2$  (**54**; 12 mg, 21%) aus.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{d}^8$ -THF):  $\delta = 2.55$  (m, 12H, Cy), 2.05–2.00 (m, 24H, Cy), 1.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78–1.71 (m, 60H, Cy), 1.33–1.29 (m, 36H, Cy), 0.90 ppm (t, 7 Hz);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{d}^8$ -THF):  $\delta = 33.0$  (vt,  $N^{[256]} = 26$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 31.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 31.1 (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 28.9 (vt,  $N^{[257]} = 10$  Hz,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 26.5 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{d}^8$ -THF):  $\delta = 19.1$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2931$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{88}\text{H}_{164}\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{Pt}_2$ : C 51.14, H 8.12; gefunden: C 52.07, H 8.00.

Da jedoch nicht alle erwarteten Signale im NMR-Spektrum aufgefunden werden können, wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand in  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Trotz

teilweiser Zersetzung zu *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] (**66**), können drei Signale der vier CH<sub>2</sub>-Gruppen gefunden werden.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.68 (m, CH<sub>2</sub>), 3.56 (m, CH<sub>2</sub>), 2.56–0.81 ppm (m, Cy; CH<sub>2</sub>; NP);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 68.3 (s, O-CH<sub>2</sub>), 63.3 (s, CH<sub>2</sub>), 38.4 (s, CH<sub>2</sub>), 32.2 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 25 Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 30.3 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 28.2 (vt, *N*<sup>[257]</sup> = 10 Hz, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 27.1 ppm (s, C<sup>4</sup>, Cy);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.7 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>P-Pt</sub> = 2937 Hz).

Umsetzung der Reaktionslösung mit dest. H<sub>2</sub>O (0.5 mL) führt zur Bildung eines flockigen weißen Niederschlags. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand mit dest. H<sub>2</sub>O (3 x 0.5 mL) gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und aus CDCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Nach einer Woche bei –30 °C werden Kristalle von [(Cl)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH)] (**57**; 6.5 mg, 88%) isoliert.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.8 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>P-Pt</sub> = 2938 Hz).

### 5.6.5 Synthese und Struktur von [(Br)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlBr<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (**55**)

AlBr<sub>3</sub> (7.4 mg, 0.028 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) (20 mg, 0.027 mmol) in d<sup>8</sup>-THF (0.4 mL) gegeben. Es erfolgt ein sofortiger Umsatz zu [(Br)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlBr<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (**55**) sowie den Nebenprodukten *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtBr<sub>2</sub>] mit Resonanzen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei δ = 13.2 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>P-Pt</sub> = 2358 Hz) und *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(H)Br] bei δ = 37.8 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>P-Pt</sub> = 2793 Hz).

Nach einer Woche bei –30 °C können nadelförmige, farblose Kristalle isoliert werden, welche mit kaltem THF (3 x 0.5 mL) gewaschen werden. Die analysenreine Isolierung gelang bisher nicht.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = 2.92–0.87 ppm (m, Cy; CH<sub>2</sub>; NP);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = 36.2 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 28 Hz, NP), 33.7 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 24 Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 33.0 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 27 Hz, NP), 31.3 (bs, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 30.8 (s, NP), 28.9 (m, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 28.7 (m, NP), 28.5 (vt, *N*<sup>[256]</sup> = 11 Hz, NP), 27.8 (m, C<sup>4</sup>, Cy), 27.3 (s, NP), 23.4 (s, NP), 14.6 (s, NP), 1.55 ppm (s, NP);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.5 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = 37.8 (<sup>1</sup>*J*<sub>P-Pt</sub> = 2793 Hz), 17.2 (<sup>1</sup>*J*<sub>P-Pt</sub> = 2908 Hz); 13.2 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>P-Pt</sub> = 2358 Hz).

### 5.6.6 Synthese von $[(I)(Cy_3P)_2Pt(C_4H_8O)AlI_2 \cdot thf]_2$ (**56**)

Zu einer hellgelben Lösung von  $[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) (20 mg, 0.027 mmol) in THF (0.5 mL) wird  $AlI_3$  (20 mg, 0.049 mmol) gegeben, wobei eine geringfügige Farbaufhellung zu beobachten ist. Zusätzlich zur Bildung von  $[(I)(Cy_3P)_2Pt(C_4H_8O)AlI_2 \cdot thf]_2$  (**56**) können NMR-spektroskopisch die Nebenprodukte *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(H)I]$  (**67**) und *trans*- $[(Cy_3P)_2PtI_2]$  (**68**) detektiert werden.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.0 MHz,  $d^8$ -THF):  $\delta = 34.9$  ( $^1J_{P-Pt} = 2748$  Hz) (**67**), 13.2 ( $^1J_{P-Pt} = 2891$  Hz) (**68**), 8.71 ppm ( $^1J_{P-Pt} = 2307$  Hz).

### 5.6.7 Synthese und Struktur von $[(Et_3P)_3Pt-AlCl_3]$ (**59**)

$[Pt(PEt_3)_4]$  (22 mg, 0.040 mmol) wird in einem J. Young NMR-Rohr unter Vakuum vorsichtig auf 60 °C erhitzt, wodurch die Abspaltung eines Äquivalents  $PEt_3$  resultiert. Das rote Öl wird in Benzol (0.4 mL) gelöst und anschließend mit  $AlCl_3$  (5.0 mg, 0.036 mmol) versetzt. Nach 1 d bei RT wird das Lösemittel entfernt und der hellgelbe Feststoff bei -30 °C aus Toluol umkristallisiert. Nach 14 d wird ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall von  $[(Et_3P)_3Pt-AlCl_3]$  (**59**) erhalten.

$^1H$ -NMR (400.1 MHz):  $\delta = 1.80$ – $1.74$  (m, 18H,  $CH_2$ ), 1.12– $0.97$  ppm (m, 27H,  $CH_3$ );

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz):  $\delta = 26.0$  (m,  $CH_2$ ), 20.2 (m,  $CH_2$ ), 9.44 (m,  $CH_3$ ), 8.91 ppm (m,  $CH_3$ );

$^{31}P\{^1H\}$  (162.0 MHz): 41.8 ppm ( $^1J_{P-Pt} = 4207$  Hz).

### 5.6.8 Synthese und Struktur von $[(Et_3P)_3Pt-AlI_3]$ (**60**)

$[Pt(PEt_3)_4]$  (50 mg, 0.075 mmol) wird unter Vakuum vorsichtig auf etwa 60 °C erhitzt, wodurch die Abspaltung eines Äquivalents  $PEt_3$  indiziert wird. Das rote Öl wird in Toluol (0.5 mL) gelöst und anschließend mit  $AlI_3$  (31 mg, 0.077 mmol) zugefügt. Nach 7 d bei -30 °C kristallisiert ein roter Kristall von  $[(Et_3P)_3Pt-AlI_3]$  (**60**) aus, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet ist.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.0 MHz): 19.8 ( $^1J_{P-Pt} = 2669$  Hz), 0.80 ppm ( $^1J_{P-Pt} = 2281$  Hz).

### 5.6.9 Synthese und Struktur von $[(Cy_3P)_2Pt-GaCl_3]$ (**61**)

$[Pt(PCy_3)_2]$  (**35**) (28 mg, 0.037 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von  $GaCl_3$  (7.0 mg, 0.037 mmol) in Diethylether (0.5 mL) gegeben, was mit einer



Farbintensivierung verbunden ist. Langsames Verdampfen des Lösemittels bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  resultiert in der Bildung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GaCl}_3]$  (**61**) als farblose Kristalle (31 mg, 90%). Spektroskopische Daten werden durch das Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Lösen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 2.24\text{--}2.17$  (m, 6H, Cy),  $1.76\text{--}1.66$  (m, 12H, Cy),  $1.54\text{--}1.31$  (m, 30H, Cy),  $1.03\text{--}0.95$  ppm (m, 18H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 35.0$  (vt,  $N^{[256]} = 26$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy),  $30.5$  (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy),  $27.1$  (vt,  $N^{[257]} = 11$  Hz,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy),  $25.7$  ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 49.3$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2798$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{GaCl}_3\text{P}_2\text{Pt}$ : C 46.39, H 7.14; gefunden: C 47.13, H 7.73.

#### 5.6.10 Synthese und Struktur von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{GaBr}_2)]$ (**62**)

Eine hellgelbe Lösung von  $\text{GaBr}_3$  (9.0 mg, 0.028 mmol) in Toluol (1.0 mL) wird mit festem  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (21 mg, 0.028 mmol) versetzt. Die entstandene orange-rote Lösung wird mit Hexan überschichtet. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur wird *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{GaBr}_2)]$  (**62**; 28 mg, 94%) als farblose Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{d}^8\text{-Tol}$ ):  $\delta = 2.87\text{--}2.81$  (m, 6H, Cy),  $2.23\text{--}2.20$  (m, 12H, Cy),  $1.78\text{--}1.60$  (m, 30H, Cy),  $1.39\text{--}1.16$  ppm (m, 18H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{d}^8\text{-Tol}$ ):  $\delta = 38.4$  (vt,  $N^{[256]} = 29$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy),  $31.0$  (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy),  $27.8$  (vt,  $N^{[257]} = 11$  Hz,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy),  $26.8$  ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{d}^8\text{-Tol}$ ):  $\delta = 27.6$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2291$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{GaBr}_3\text{P}_2\text{Pt}$ : C 40.59, H 6.24; gefunden: C 40.86, H 6.17.

#### 5.6.11 Synthese und Struktur von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})(\text{GaI}_2)]$ (**63**)

$\text{GaI}_3$  (13 mg, 0.028 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (21 mg, 0.028 mmol) in Diethylether (1 mL) gegeben. Der Diethylether wird anschließend im Vakuum entfernt und der dunkelorange-farbene Rückstand in Dichlormethan gelöst. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})(\text{GaI}_2)]$  (**63**) in Form gelber Kristalle isoliert werden (22 mg, 80%).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25° C):  $\delta = 2.86\text{--}2.83$  (m, 6H, Cy), 2.16–2.13 (m, 12H, Cy), 1.83–1.69 (m, 30H, Cy), 1.40–1.14 ppm (m, 18H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25° C):  $\delta = 39.3$  (vt,  $N^{[256]} = 29$  Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 31.0 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 27.6 (vt,  $N^{[257]} = 11$  Hz, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 26.5 ppm (s, C<sup>4</sup>, Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25° C):  $\delta = 23.1$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2281$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Gal}_3\text{P}_2\text{Pt}$ : C 35.84, H 5.51; gefunden: C 35.44, H 5.40.

## 5.7 Platin(0)-*d*-Block-Metall-Addukte

### 5.7.1 Synthese und Struktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-ZrCl}_4]$ (**64**)

$\text{ZrCl}_4$  (14 mg, 0.060 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (23 mg, 0.030 mmol) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gegeben. Nach 24 h bei RT wird die Lösung filtriert und mit Hexan überschichtet. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur werden farblose Kristalle von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-ZrCl}_4]$  (**64**) erhalten, welche mit Hexan (2 x 0.5 mL) gewaschen werden (19 mg, 64%).

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.53\text{--}2.47$  (m, 6H, Cy), 2.19–2.11 (m, 12H, Cy), 1.84–1.78 (m, 30H, Cy), 1.28–1.26 ppm (m, 18H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.7$  (vt,  $N^{[256]} = 26$  Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 31.0 (s, C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, Cy), 27.8 (vt,  $N^{[257]} = 11$  Hz, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, Cy), 26.5 ppm (s, C<sup>4</sup>, Cy);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 44.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3320$  Hz).

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{PtZr}$ : C 43.7, H 6.73; gefunden: C 44.4, H 6.87.

### 5.7.2 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**35**) mit $\text{ZrI}_4$

Zu der hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (11 mg, 0.015 mmol) in Benzol (0.4 mL) wird frisch sublimiertes  $\text{ZrI}_4$  (48 mg, 0.080 mmol) gegeben. Die Reaktionlösung wird auf 80 °C erhitzt und die Umsetzung NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach zwei Wochen bei 80 °C ist vollständige Zersetzung zu *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtI}_2]$  (**68**) zu beobachten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.9$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2303$  Hz).

### 5.7.3 Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) mit weiteren Gruppe-4-Halogeniden

[Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) (10.0 mg, 0.013 mmol) wird in Benzol (1.0 mL) gelöst und mit einer 3%-igen benzolischen TiCl<sub>4</sub>-Lösung (0.1 mL, 0.013 mmol) versetzt. Nach einem Tag bei RT ist neben dem Signal von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] ein unbekanntes Signal im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zu beobachten. Die Isolierung der unbekanntes Verbindung gelingt nicht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.3, 17.4 ppm (*trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>], **66**).

Eine Lösung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) (18 mg, 0.024 mmol) in THF (0.4 mL) wird auf –60 °C gekühlt und mit [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (8.1 mg, 0.024 mmol) versetzt. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt, wobei eine Farbintensivierung zu beobachten ist. NMR-spektroskopisch kann eine neue Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von δ = 14.4 ppm im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum detektiert werden. Eine Isolierung gelingt nicht. Die analoge Umsetzung in Toluol bei RT sowie bei tiefen Temperaturen führt ausschließlich zu Bildung von **65** und **66**.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 38.6 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2823 Hz) (**65**), 16.8 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2427 Hz) (**66**), 14.4 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3533 Hz).

[Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) (18 mg, 0.024 mmol) in THF (0.4 mL) wird auf –60 °C gekühlt und mit [TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (9.3 mg, 0.025 mmol) versetzt. Zu der grünen Lösung wird anschließend PbCl<sub>2</sub> gegeben und der Ansatz langsam auf RT erwärmt. Auch hier kann NMR-spektroskopisch ein neues Signal beobachtet werden. Die Isolierung der Verbindung gelingt jedoch nicht. Analoge Versuche bei RT sind ebenfalls nicht erfolgreich. In diesem Fall ist nach Zugabe von PbCl<sub>2</sub> eine Braunfärbung der Reaktionslösung, wobei laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen lediglich *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(H)Cl] (**65**) und freies PCy<sub>3</sub> vorliegen. In Toluol entsteht bei –75 °C und analoger Reaktionsführung ausschließlich **65**.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 38.7 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2806 Hz) (**65**), 14.6 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3529 Hz).

Eine hellgelbe Lösung [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**35**) (11 mg, 0.014 mmol) in d<sup>8</sup>-Toluol (1.0 mL) wird mit TiI<sub>4</sub> (7.9 mg, 0.014 mmol) versetzt. Innerhalb einer Woche bei RT erfolgt quantitative Zersetzung zu *trans*-[(H)(I)Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**67**) und *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtI<sub>2</sub>] (**68**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $d^8$ -Tol):  $\delta = 35.7$  ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2751$  Hz) (**67**), 9.42 ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2311$  Hz) (**68**).

$\text{HfCl}_4$  (36 mg, 0.113 mmol) wird zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (11 mg, 0.014 mmol) in Toluol (3.0 mL) gegeben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von  $\text{HfCl}_4$  wird die Reaktionsmischung für fünf Sekunden im Ultraschallbad behandelt. NMR-spektroskopisch kann neben dem Edukt lediglich *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) und freies  $\text{PCy}_3$  nachgewiesen werden. Bei Durchführung der Reaktion bei  $-60$  °C und ist kein Umsatz detektierbar. Die Zugabe eines weiteren Äquivalentes  $\text{HfCl}_4$  führt zur Bildung von **65**. Auch in THF bei  $-60$  °C wird ausschließlich die Bildung von **65** beobachtet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.7$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2806$  Hz) (**65**).

Eine hellgelbe Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (12 mg, 0.016 mmol) in THF (1.0 mL) wird auf  $-60$  °C gekühlt und mit  $[\text{HfCl}_4(\text{thf})_2]$  (7.6 mg, 0.016 mmol) versetzt. Nach 5 d kann neben den Nebenprodukten *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  (**66**) noch ein weiteres Signal detektiert werden. Die Isolierung der neuen Spezies gelingt jedoch nicht. Durchführung der Reaktion bei RT bzw. in Toluol (RT und  $-60$  °C) liefert ebenfalls lediglich **65**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.6$  ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2817$  Hz) (**65**), 16.9 ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2419$  Hz) (**66**), 14.5 ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3532$  Hz).

$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (10 mg, 0.014 mmol) wird in Toluol (1.0 mL) gelöst und mit  $\text{HfI}_4$  (8.6 mg, 0.013 mmol) versetzt, wobei  $\text{HfI}_4$  kaum in Lösung geht. NMR-spektroskopisch ist lediglich die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{I})]$  (**67**) und freiem  $\text{PCy}_3$  zu beobachten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 37.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2750$  Hz) (**67**).

#### 5.7.4 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**35**) mit Gruppe-5-Halogeniden

$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$  (6.0 mg, 0.016 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (13 mg, 0.017 mmol) in THF (1.0 mL) gegeben, was in einer Farbänderung nach rosa resultiert. NMR-spektroskopisch kann jedoch nur die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) nachgewiesen werden. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Lösen des Rückstandes in Toluol (1.0 mL) wird eine braun-schwarze

Lösung erhalten. NMR-spektroskopisch ist erneut ausschließlich die Bildung von **65** detektierbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2814$  Hz) (**65**).

Zugabe von festem  $\text{NbCl}_5$  (10 mg, 0.0374 mmol) zu einer hellgelben Lösung von **35** (16 mg, 0.021 mmol) in Toluol (1.0 mL) führt umgehend zur Bildung einer tiefgelben Reaktionsmischung sowie zu einer Farbänderung des  $\text{NbCl}_5$ -Pulver von gelb nach rot. Nach 3 d sind im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  (**66**) nachweisbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2814$  Hz) (**65**), 17.1 ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2422$  Hz) (**66**).

$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) und  $\text{TaCl}_4$  (6.6 mg, 0.020 mmol) werden in Toluol (1.0 mL) gelöst. Nach einem Tag bei 80 °C ist NMR-spektroskopisch nur die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) nachweisbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2815$  Hz) (**65**).

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (11 mg, 0.014 mmol) mit  $\text{TaCl}_5$  (7.2 mg, 0.020 mmol) in Toluol (1.0 mL) und anschließendem Erhitzen auf 80 °C für 1 d führt zu einem neuen Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 47.5$  ppm. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan werden nach 7 d Kristalle von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}-\text{TaCl}_4]$  erhalten. Weiteres Erhitzen führt zur Zersetzung zu *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  (**66**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 47.5$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2740$  Hz).

### 5.7.5 Umsetzung von **35** mit Acetylenkomplexen der Gruppe-4-Metallocene

Zugabe von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  (7.1 mg, 0.021 mmol) zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (16 mg, 0.021 mmol) in Benzol (0.5 mL) ist von einer Farbänderung nach sonnengelb begleitet. Nach zwei Wochen bei 80 °C und Zugabe eines weiteren Äquivalents  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  (7.9 mg, 0.023 mmol) ist die Umsetzung laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum noch nicht vollständig. Weiteres Erhitzen und Zugabe von zusätzlichem  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  (16 mg, 0.047 mmol) führt ebenfalls nicht zu einem vollständigen Umsatz der Reaktion. Die neue Verbindung mit einer Resonanz bei  $\delta = 52.9$  ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann nicht isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 52.9$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2872$  Hz).

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (16 mg, 0.021 mmol) mit  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{btmsa})]$  (8.1 mg, 0.021 mmol) in Benzol (0.5 mL) verläuft analog.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 52.9$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2872$  Hz).

Zugabe von  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{btmsa})]$  (**43**) (10 mg, 0.023 mmol) zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (16 mg, 0.022 mmol) in Benzol (0.5 mL) resultiert in einer sofortigen Grünfärbung der Reaktionslösung. Die Reaktionsführung ist analog zu den vorangegangenen Versuchen.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch wird ein neues Produkt bei  $\delta = 53.2$  ppm nachgewiesen, dessen Isolierung jedoch nicht gelingt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 53.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2905$  Hz).

$[(\text{py})\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{btmsa})]$  (9.3 mg, 0.020 mmol) wird zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) in Benzol (1.0 mL) gegeben. Nach zwei Wochen bei 80 °C ist neben der Bildung eines unbekanntes Produkts auch *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) und freies  $\text{PCy}_3$  im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 52.9$  ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2872$  Hz), 38.8 ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2810$  Hz), 10.0 ppm ( $\text{PCy}_3$ ).

## 5.8 Versuche zur Darstellung von Platin-*f*-Block-Metall-Addukten

### 5.8.1 Umsetzungen ausgehend von $\text{LnCl}_3$

Zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) in Toluol (0.5 mL) wird  $\text{LaCl}_3$  (6.0 mg, 0.024 mmol) zugefügt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Letzterem wird die Suspension für 30 sek im Ultraschallbad behandelt. Da im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum fast ausschließlich Edukt zu sehen ist, wird die Reaktion für 3 d bei 80 °C erhitzt. Trotz der weiteren Zugabe von 1.5 Äq.  $\text{LaCl}_3$  ist nur *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) NMR-spektroskopisch detektierbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.6$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2816$  Hz).

Die analoge Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) mit  $\text{PrCl}_3$  (5.0 mg, 0.021 mmol) in Benzol (0.5 mL) resultiert nach 1 d bei 80 °C ebenfalls in der Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**). In THF bildet sich bereits ohne weiteres Erhitzen **65**.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2811$  Hz).

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (11 mg, 0.014 mmol) mit  $\text{SmCl}_3$  (36 mg, 0.139 mmol) in Fluorbenzol (0.5 mL) und anschließendem Erhitzen auf 80 °C für 18 h resultiert lediglich in der Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  (**66**).<sup>[158]</sup>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2806$  Hz), 17.0 ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2430$  Hz).

Zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) in Toluol (0.4 mL) wird  $\text{GdCl}_3$  (5.0 mg, 0.020 mmol) zugefügt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von  $\text{GdCl}_3$  wird die Suspension für 1 d auf 80 °C erhitzt. Neben dem Edukt ist lediglich *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum detektierbar.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2814$  Hz).

$\text{DyCl}_3$  (5.0 mg, 0.020 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) in Toluol (0.4 mL) gegeben. Nach 1 d bei 80 °C ist im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Edukt lediglich *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**) zu beobachten. Die analoge Umsetzung in THF führt umgehend zur Bildung **65**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2814$  Hz).

Die Reaktion von  $\text{LuCl}_3$  (6.0 mg, 0.021 mmol) mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) in Toluol (0.4 mL) führt nach Erhitzen der Suspension auf 80 °C für 18 h ebenfalls nur zu Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (**65**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.8$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2815$  Hz).

### 5.8.2 Umsetzungen von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**35**) mit $\text{LnI}_2$

Zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (15 mg, 0.020 mmol) in Benzol (0.4 mL) wird  $\text{SmI}_2$  (0.1M Lösung in THF, 0.2 mL, 0.020 mmol) gegeben. NMR-spektroskopisch ist sofort neben dem Edukt das Nebenprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{I}]$

(**67**) nachweisbar. Die Reaktion ist nach 1 d bei 80 °C vollständig. Das gleiche Ergebnis wird bei der analogen Reaktion in THF erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ):  $\delta = 36.1$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2747$  Hz).

Die Umsetzung von  $\text{EuI}_2$  (33 mg, 0.048 mmol) mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (12 mg, 0.016 mmol) erfolgt nur in THF (0.4 mL). Aus der hellorangefarbenen Lösung werden durch Überschichten mit Hexan und langsames Verdampfen des Lösemittels violette, extrem luftempfindliche Kristalle erhalten. Eine röntgenkristallographische Untersuchung ergibt, dass es sich um hierbei THF-stabilisiertes  $\text{EuI}_2$  handelt.

### 5.8.3 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**35**) mit $[\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{thf})]$

Eine hellgelbe Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (20 mg, 0.026 mmol) in THF (0.4 mL) wird mit  $[\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{thf})]$  (13 mg, 0.026 mmol) versetzt und 1 d bei 65 °C erhitzt. Anschließend wird weiteres  $[\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{thf})]$  (9.0 mg, 0.018 mmol) zugegeben und erneut 1 d auf 65 °C erhitzt. Da kein Umsatz zu erkennen ist, wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in eine Ampulle überführt. Diese wird unter Vakuum abgeschmolzen, für 30 sek im Ultraschallbad behandelt und anschließend auf 120 °C erhitzt. Nach drei Wochen bilden sich rote und hellgelbe Kristalle der Ausgangsmaterialien.

## 5.9 Platin(0)-Carbonyl-Komplexe

### 5.9.1 Synthese und Struktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$ (**69**)

$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (22 mg, 0.029 mmol) wird zu einer hellgelben Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (11 mg, 0.029 mmol) in Benzol (1.0 mL) gegeben. Nach 24 h bei RT wird die Lösung für 18 h bestrahlt. Die resultierende orangefarbene Lösung wird mit Hexan überschichtet und das Lösemittel langsam verdampft. Nach 3 d entstehen orangefarbene Kristalle von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$  (**69**), welche mit Hexan (10 x 0.5 mL) gewaschen werden (7.0 mg, 31%).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $d^8$ -Tol):  $\delta = 2.07$ – $1.11$  ppm (m, 66H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $d^8$ -Tol):  $\delta = 38.6$  (m,  $\text{C}^1$ , Cy), 30.9 (bs,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 28.1 (m,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 27.0 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $d^8$ -Tol):  $\delta = 63.7$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 4101$  Hz).

IR:  $1916\text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{37}\text{H}_{66}\text{OP}_2\text{Pt}$ : C 56.69, H 8.49; gefunden: C 56.94, H 8.40.

### 5.9.2 Synthese und Reaktivität von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$ (**70**)

Eine Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**35**) (50 mg, 0.066 mmol) in Toluol (2.0 mL) wird auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Die gelbe Lösung wird für 1 sek mit CO versetzt, worin eine Farbintensivierung resultiert. Das Lösemittel wird bei  $-45$  bis  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt, wodurch  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (**70**) als gelber Feststoff erhalten wird (38 mg, 71%). Da der Feststoff bei RT instabil ist, können keine weiteren IR-Daten oder eine Elementaranalyse erhalten werden. Über  $0\text{ }^\circ\text{C}$  verfärbt sich die Lösung innerhalb von 10 min rot und die Bildung von  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3]$  wird beobachtet. Nach 7 d bilden sich bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  farblose Kristalle von **70**.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $d^8$ -Tol):  $\delta = 2.04$ – $1.18$  ppm (m, 66H, Cy);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $d^8$ -Tol):  $\delta = 37.8$  (vt,  $N^{[256]} = 24$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 31.6 (s,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$ , Cy), 28.0 (vt,  $N^{[257]} = 16$  Hz,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ , Cy), 27.0 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);

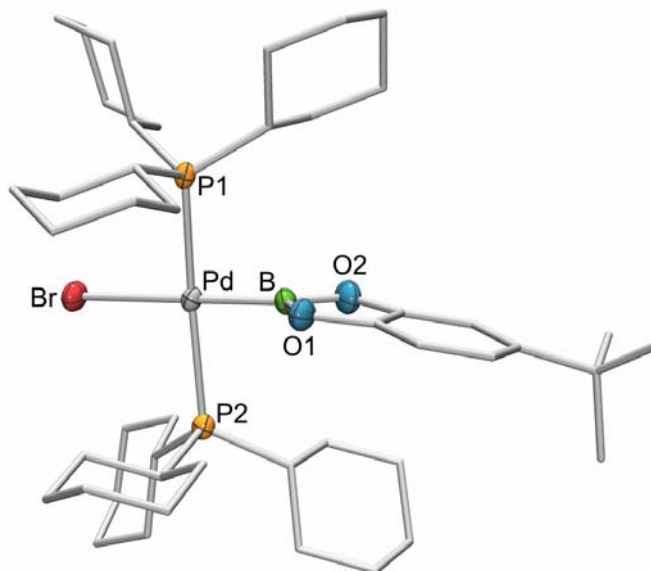
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $d^8$ -Tol):  $\delta = 21.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3138$  Hz).

## 6 KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Die Kristallstrukturen wurden auf einem Bruker D8 Diffraktometer mit Apex CCD Detektor unter Verwendung graphitmonochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) gemessen. Ausnahmen bilden die Strukturen von [(ITol)AuBr/Cl], **51**, **54**, **55** und **61**, die auf einem Bruker X8 APEXII-Diffraktometer mit CCD Flächendetektor und Multilayer-Spiegel-chromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung gemessen wurden. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit Hilfe des Shelx Softwarepakets gelöst<sup>[258]</sup> und unter Verwendung von Fourier-Techniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Wasserstoffatome ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung einbezogen. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen nicht angegeben. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Kristallographische Daten (CIFs) können unter den angegebenen CCDC Nummern unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhalten werden.

## 6.1 Verfeinerung der Verbindungen

### 6.1.1 *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br)(BCat')] (37), CCDC 670175

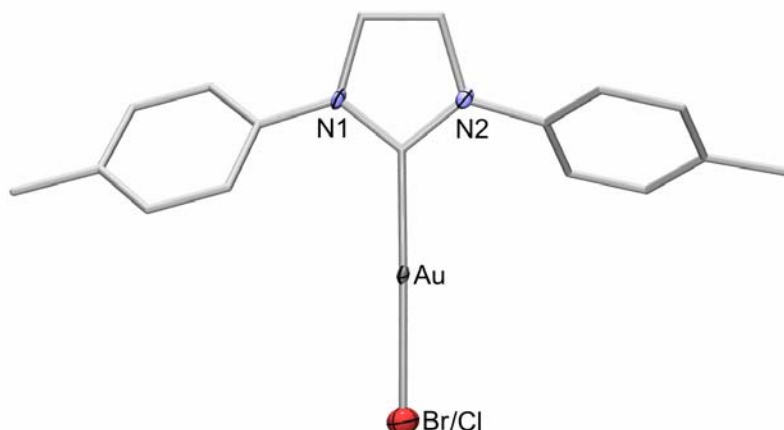


**Abbildung 6-1:** Asymmetrische Einheit von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br)(BCat')] (37). Ein Molekül Diethylether ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-1:** Kristallographische Daten für *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(Br)(BCat')] (37).

Strukturcode	KG016	V [Å <sup>3</sup> ]	5074.2(6)
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>88</sub> BBro <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pd	Z	4
Messtemperatur [K]	173(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.304
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.16 x 0.05	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.255
Kristallsystem	orthorhombisch	Beugungsbereich [°]	1.30 <math>\Theta</math> <math>\leq 26.11</math>
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Reflexe gesamt/unabhängig	87875 / 10071
<i>a</i> [Å]	9.5872(6)	GoF	1.135
<i>b</i> [Å]	18.9497(13)	<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0417
<i>c</i> [Å]	27.9300(19)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0963
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	90	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	0.893/−0.425
$\gamma$ [°]	90		

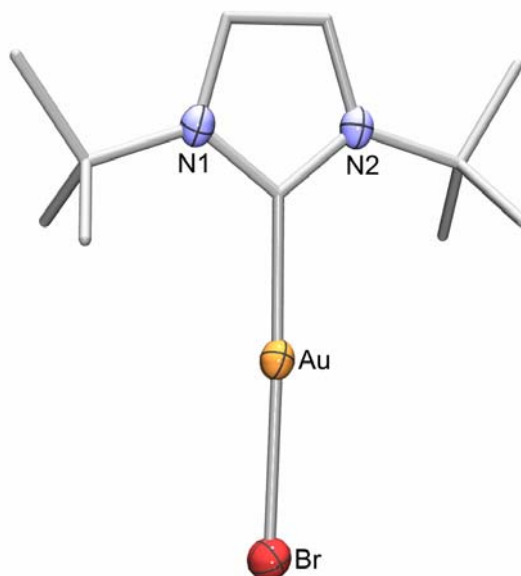
## 6.1.2 [(ITol)AuBr/Cl]



**Abbildung 6-2:** Asymmetrische Einheit von [(ITol)AuBr/Cl]. Die Position des Halogenids ist im Kristall statistisch zu 50% mit jeweils Bromid bzw. Chlorid besetzt.

**Tabelle 6-2:** Kristallographische Daten für [(ITol)AuBr/Cl].

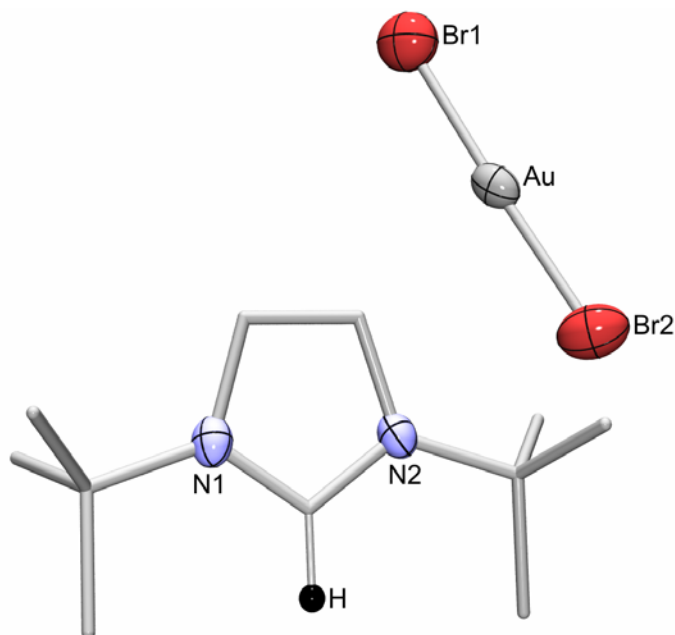
Strukturcode	KR262	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	787.24(5)
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> AuBrN <sub>2</sub>	$Z$	2
Messtemperatur [K]	100(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.216
Kristallgröße [mm]	0.27 × 0.26 × 0.14	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.876
Kristallsystem	triklin	Beugungsbereich [°]	2.35 < $\Theta$ < 33.10
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	65356 / 5133
$a$ [Å]	9.1898(5)	GoF	1.067
$b$ [Å]	9.9338(3)	$R1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0519
$c$ [Å]	10.4199(3)	$wR2$ (alle Daten)	0.1319
$\alpha$ [°]	116.712(1)	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	108.574(2)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	5.292 / -5.170
$\gamma$ [°]	92.055(2)		

6.1.3 [(*ItBu*)AuBr] (**42**), CCDC 795259

**Abbildung 6-3:** Asymmetrische Einheit von [(*ItBu*)AuBr] (**42**). Ein Molekül Benzol ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-3:** Kristallographische Daten für [(*ItBu*)AuBr] (**42**).

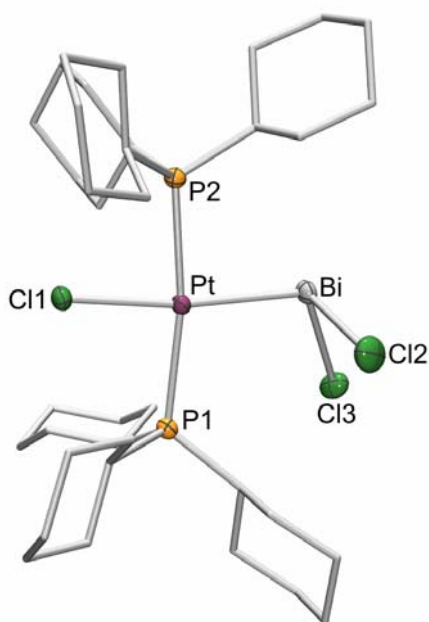
Strukturcode	KG029	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1865.96(19)
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> AuBrN <sub>2</sub>	$Z$	4
Messtemperatur [K]	171(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.905
Kristallgröße [mm]	0.09 × 0.16 × 0.37	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	10.022
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	2.19 < $\theta$ < 26.07
Raumgruppe	$P2_1/c$	Reflexe gesamt/unabhängig	23451 / 3685
$a$ [Å]	8.8677(5)	GoF	1.044
$b$ [Å]	10.4603(6)	$R1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0196
$c$ [Å]	20.5432(12)	$wR2$ (alle Daten)	0.0438
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	101.701(1)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	0.856 / -1.011
$\gamma$ [°]	90		

6.1.4 [(ItBuH)(AuBr<sub>2</sub>)] (43), CCDC 795258

**Abbildung 6-4:** Asymmetrische Einheit von [(ItBuH)(AuBr<sub>2</sub>)] (43). Ein Molekül Benzol ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

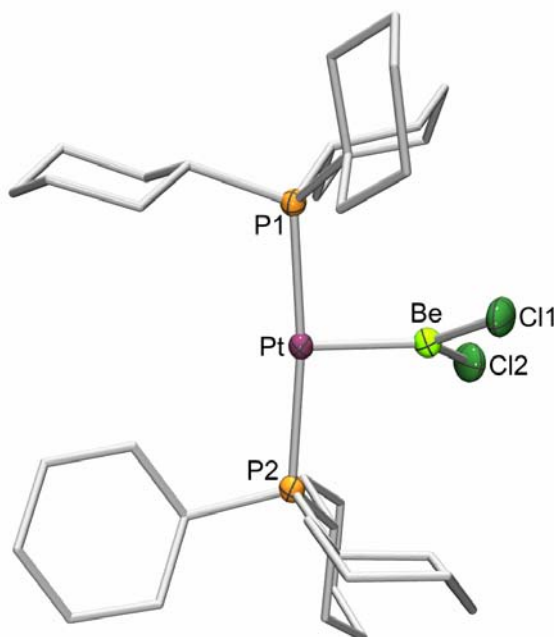
**Tabelle 6-4:** Kristallographische Daten für [(ItBuH)(AuBr<sub>2</sub>)] (43).

Strukturcode	KG028	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1575.2(2)
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> AuBr <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Z	4
Messtemperatur [K]	173(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.269
Kristallgröße [mm]	0.04 × 0.06 × 0.26	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	14.393
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	2.23 < $\theta$ < 24.71
Raumgruppe	$P2_1/c$	Reflexe gesamt/unabhängig	2680 / 2680
$a$ [Å]	8.4922(7)	GoF	1.177
$b$ [Å]	10.7573(9)	$R1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0608
$c$ [Å]	17.5563(15)	$wR2$ (alle Daten)	0.1456
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	100.847(2)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	1.415 / -2.228
$\gamma$ [°]	90		

6.1.5 *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BiCl<sub>2</sub>)] (45), CCDC 771086Abbildung 6-5: Asymmetrische Einheit von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BiCl<sub>2</sub>)] (45).Tabelle 6-5: Kristallographische Daten für *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)(BiCl<sub>2</sub>)] (45).

Strukturcode	KG137	V [Å <sup>3</sup> ]	1994.9(9)
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> BiCl <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pt	Z	2
Messtemperatur [K]	173(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.783
Kristallgröße [mm]	0.22 × 0.13 × 0.12	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.212
Kristallsystem	triklin	Beugungsbereich [°]	1.61 < $\theta$ < 28.33
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	39670 / 9891
<i>a</i> [Å]	12.537(3)	GoF	1.155
<i>b</i> [Å]	13.365(3)	<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0249
<i>c</i> [Å]	13.928(4)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0694
$\alpha$ [°]	67.172(3)	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	73.762(3)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	1.009 / -0.979
$\gamma$ [°]	70.305(3)		

### 6.1.6 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$ (47), CCDC 717995

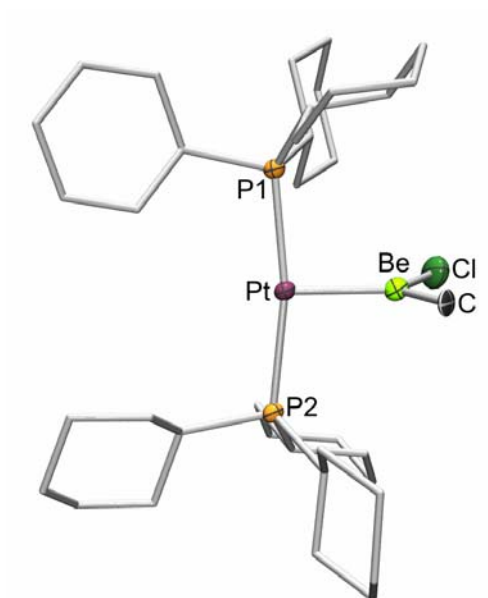


**Abbildung 6-6:** Asymmetrische Einheit von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  (47). Ein Molekül Benzol ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-6:** Kristallographische Daten für  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$  (47).

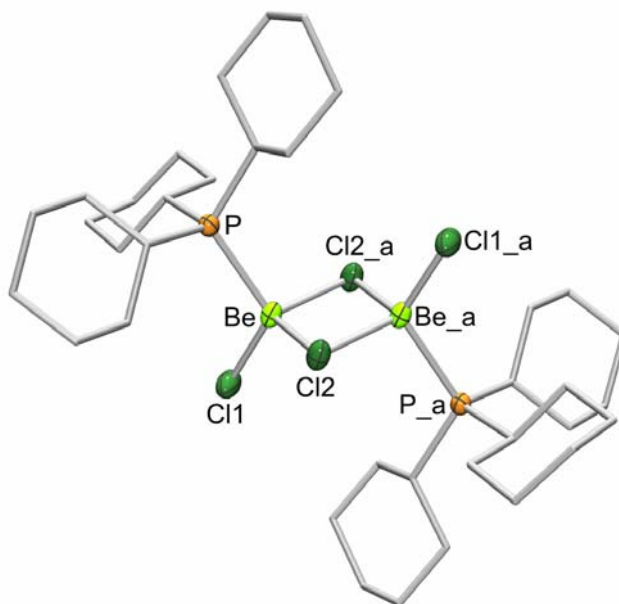
Strukturcode	KG040	$V [\text{Å}^3]$	4334.2(9)
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{BeCl}_2\text{P}_2\text{Pt}$	Z	4
Messtemperatur [K]	168(2)	$\rho_{\text{calc}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.401
Kristallgröße [mm]	$0.23 \times 0.14 \times 0.11$	$\mu [\text{mm}^{-1}]$	3.462
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	$1.41 < \Theta < 26.11$
Raumgruppe	$P2_1/c$	Reflexe gesamt/unabhängig	97614 / 8619
$a [\text{Å}]$	14.8648(18)	GoF	1.163
$b [\text{Å}]$	16.0483(19)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0262
$c [\text{Å}]$	18.741(2)	$wR2$ (alle Daten)	0.0564
$\alpha [^\circ]$	90	Restelektronendichte:	
$\beta [^\circ]$	104.196(2)	max. / min. $[e \text{ Å}^{-3}]$	1.066 / -0.397
$\gamma [^\circ]$	90		



6.1.7  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{Me}]$  (48), CCDC 717996Abbildung 6-7: Asymmetrische Einheit von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{Me}]$  (48).Tabelle 6-7: Kristallographische Daten für  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{Me}]$  (48).

Strukturcode	KG075	$V [\text{\AA}^3]$	3804.4(7)
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{BeClP}_2\text{Pt}$	Z	4
Messtemperatur [K]	169(2)	$\rho_{\text{calc}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.424
Kristallgröße [mm]	$0.48 \times 0.28 \times 0.26$	$\mu [\text{mm}^{-1}]$	3.866
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	$1.63 < \Theta < 28.45$
Raumgruppe	$P2_1/n$	Reflexe gesamt/unabhängig	101827 / 9552
$a [\text{\AA}]$	12.1749(13)	GoF	1.060
$b [\text{\AA}]$	17.1299(18)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0218
$c [\text{\AA}]$	19.111(2)	wR2 (alle Daten)	0.0508
$\alpha [^\circ]$	90	Restelektronendichte:	
$\beta [^\circ]$	107.347(1)	max. / min. $[e \text{\AA}^{-3}]$	1.040 / -0.854
$\gamma [^\circ]$	90		

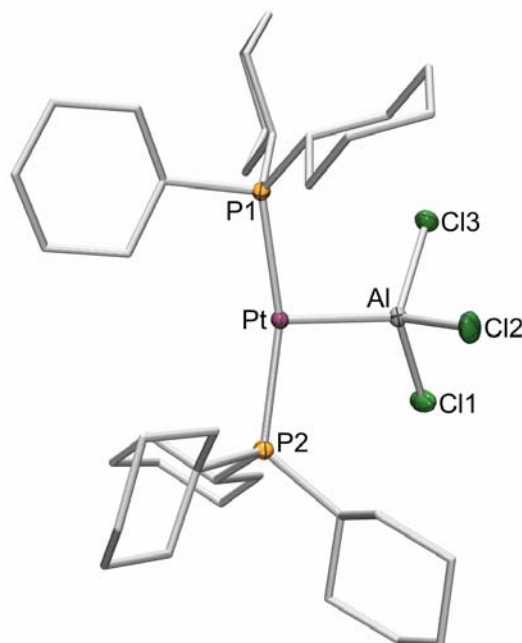
### 6.1.8 $[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (50), CCDC 795511



**Abbildung 6-8:** Asymmetrische Einheit von  $[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$  (50). Symmetrieeerzeugte Positionen  $(-x+1, -y, -z+1)$  sind mit  $_a$  markiert. Ein Molekül Benzol ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-8:** Kristallographische Daten für  $[\text{Be}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2]$  (50).

Strukturcode	KG043	$V [\text{\AA}^3]$	2188.3(3)
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{Be}_2\text{Cl}_4\text{P}_2$	Z	2
Messtemperatur [K]	168(2)	$\rho_{\text{calc}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.212
Kristallgröße [mm]	0.28 × 0.1 × 0.1	$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.372
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	2.26 < $\theta$ < 26.01
Raumgruppe	$P2_1/c$	Reflexe gesamt/unabhängig	13175 / 4281
$a [\text{\AA}]$	15.5830(10)	GoF	1.034
$b [\text{\AA}]$	8.2539(6)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0441
$c [\text{\AA}]$	18.4827(13)	$wR2$ (alle Daten)	0.0911
$\alpha [^\circ]$	90	Restelektronendichte:	
$\beta [^\circ]$	112.9990(10)	max. / min. $[\text{e \AA}^{-3}]$	0.495 / -0.363
$\gamma [^\circ]$	90		

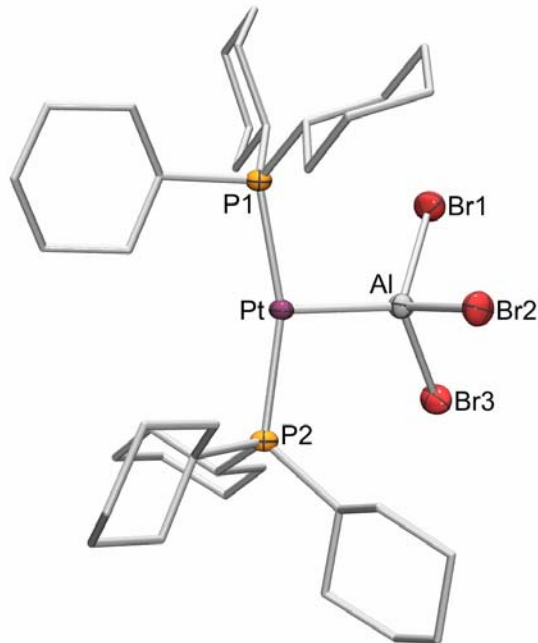
6.1.9  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**), CCDC 651210

**Abbildung 6-9:** Asymmetrische Einheit von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**). 2.5 Moleküle Benzol sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-9:** Kristallographische Daten für  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (**51**).

Strukturcode	KR172	$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	5097.7(4)
Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{81}\text{AlCl}_3\text{P}_2\text{Pt}$	$Z$	4
Messtemperatur [K]	100(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.413
Kristallgröße [mm]	0.35 x 0.25 x 0.08	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.023
Kristallsystem	triklin	Beugungsbereich [ $^\circ$ ]	$1.32 < \Theta < 32.03$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	187469 / 29252
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	11.0306(5)	GoF	1.097
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	19.0585(9)	$R1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0365
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	24.4351(12)	$wR2$ (alle Daten)	0.0755
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	86.181(2)	Restelektronendichte:	
$\beta$ [ $^\circ$ ]	84.304(2)	max. / min. [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	3.608/−2.756
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	87.857(2)		

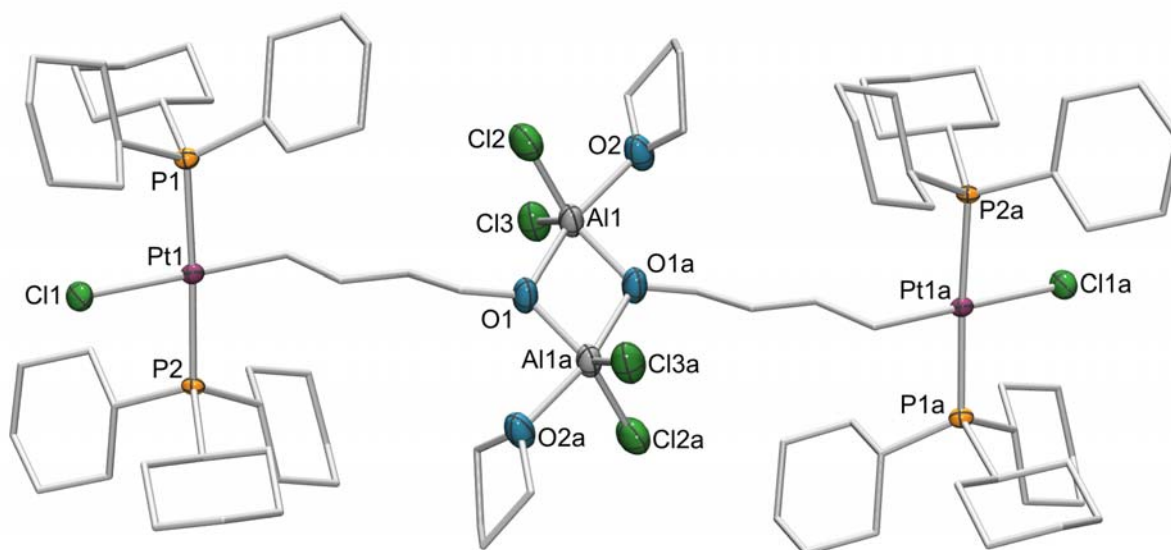
### 6.1.10 [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–AlBr<sub>3</sub>] (52)



**Abbildung 6-10:** Asymmetrische Einheit von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–AlBr<sub>3</sub>] (52). 1.5 Moleküle Toluol sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

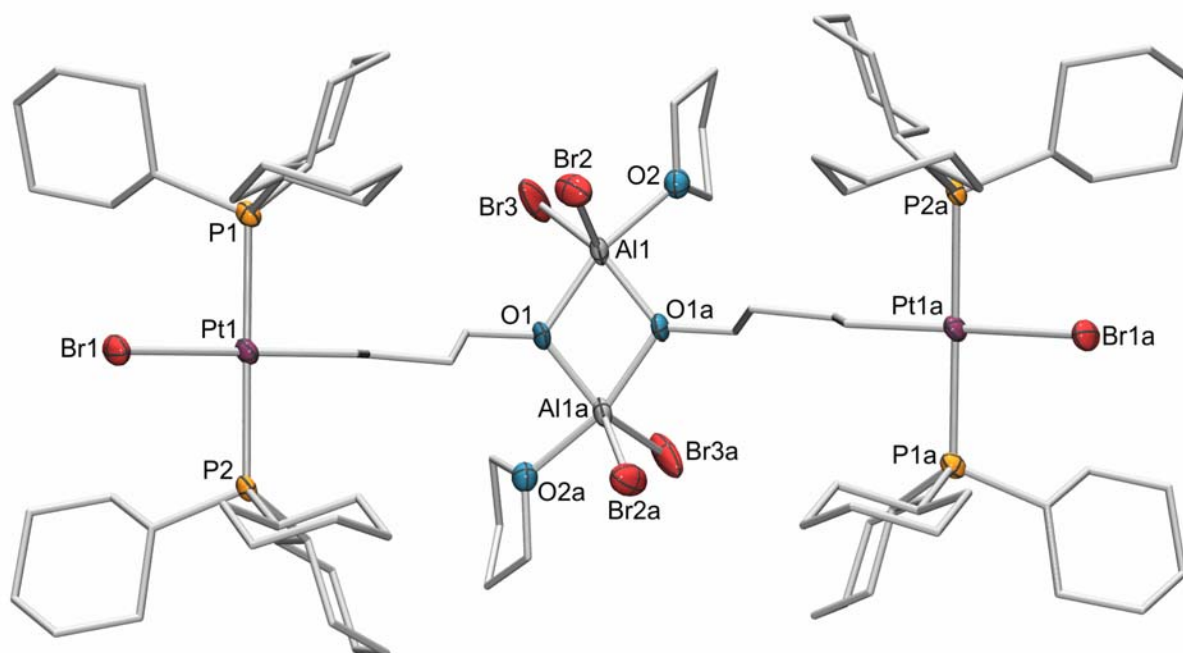
**Tabelle 6-10:** Kristallographische Daten für [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–AlBr<sub>3</sub>] (52).

Strukturcode	KG017	V [Å <sup>3</sup> ]	2455.4(5)
Summenformel	C <sub>46.5</sub> H <sub>77.5</sub> AlBr <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pt	Z	2
Messtemperatur [K]	173(2)	ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.569
Kristallgröße [mm]	0.49 x 0.25 x 0.21	μ [mm <sup>-1</sup> ]	5.411
Kristallsystem	triklin	Beugungsbereich [°]	1.83<Θ<26.20
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	42198 / 9757
<i>a</i> [Å]	9.8756(11)	GoF	1.038
<i>b</i> [Å]	11.2140(12)	<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0316
<i>c</i> [Å]	22.450(2)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0680
α [°]	96.912(2)	Restelektronendichte:	
β [°]	93.273(2)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	1.451 / -0.649
γ [°]	94.380(2)		

6.1.11 [(Cl)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlCl<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (**54**)Abbildung 6-11: Asymmetrische Einheit von [(Cl)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlCl<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (**54**).Tabelle 6-11: Kristallographische Daten für [(Cl)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlCl<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (**54**).

Strukturcode	Cu136	V [Å <sup>3</sup> ]	3420.6(3)
Summenformel	C <sub>88</sub> H <sub>164</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>	Z	1
Messtemperatur [K]	100(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.003
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.07 × 0.04	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.251
Kristallsystem	triklin	Beugungsbereich [°]	1.51 < $\theta$ < 26.11
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	66949 / 13469
<i>a</i> [Å]	10.0818(5)	GoF	1.069
<i>b</i> [Å]	18.6240(10)	<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0415
<i>c</i> [Å]	19.0032(10)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1091
$\alpha$ [°]	91.752(3)	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	102.380(3)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	3.281 / -1.109
$\gamma$ [°]	100.261(3)		

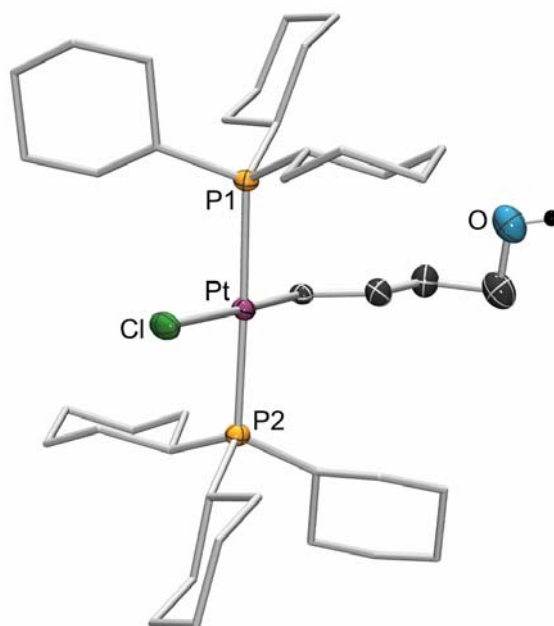
### 6.1.12 [(Br)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlBr<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (55)



**Abbildung 6-12:** Asymmetrische Einheit von [(Br)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlBr<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (**55**). Zwei Moleküle THF sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-12:** Kristallographische Daten für [(Br)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)AlBr<sub>2</sub>·thf]<sub>2</sub> (**55**).

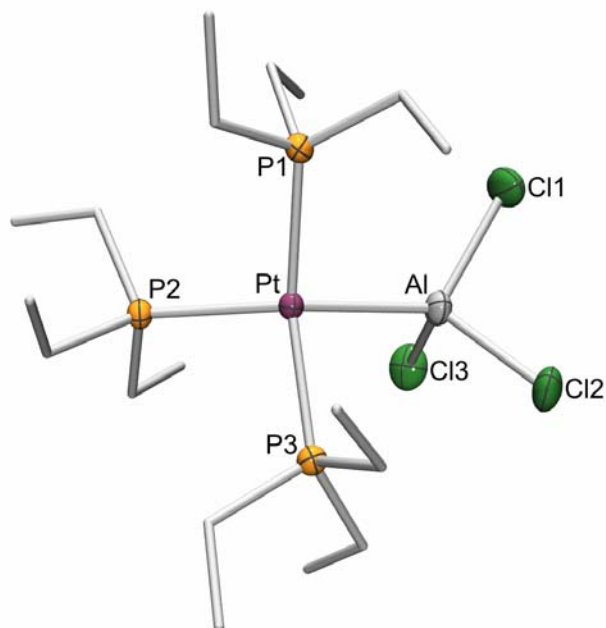
Strukturcode	Cu137	V [Å <sup>3</sup> ]	11975.5(18)
Summenformel	C <sub>96</sub> H <sub>180</sub> Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>	Z	4
Messtemperatur [K]	100(2)	ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.374
Kristallgröße [mm]	0.28 × 0.20 × 0.03	μ [mm <sup>-1</sup> ]	4.446
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	1.43<Θ<26.03
Raumgruppe	C2/c	Reflexe gesamt/unabhängig	89662 / 11727
a [Å]	29.640(3)	GoF	1.044
b [Å]	16.5042(14)	R1 [I > 2σ(I)]	0.0511
c [Å]	25.481(2)	wR2 (alle Daten)	0.1324
α [°]	90	Restelektronendichte:	
β [°]	106.105(4)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	2.039 / -2.014
γ [°]	90		

6.1.13 [(Cl)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH)] (57)

**Abbildung 6-13:** Asymmetrische Einheit von [(Cl)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH)] (57). Das zweite Molekül 57 sowie drei Moleküle CHCl<sub>3</sub> sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

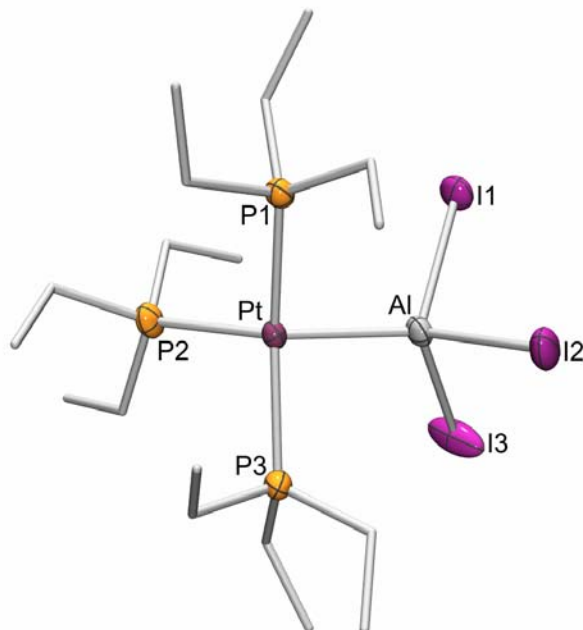
**Tabelle 6-13:** Kristallographische Daten für [(Cl)(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH)] (57).

Strukturcode	KG155	V [Å <sup>3</sup> ]	9408(12)
Summenformel	C <sub>83</sub> H <sub>153</sub> Cl <sub>11</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>	Z	4
Messtemperatur [K]	173(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.473
Kristallgröße [mm]	0.36 × 0.11 × 0.02	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.393
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	0.86 < $\Theta$ < 28.38
Raumgruppe	C2/c	Reflexe gesamt/unabhängig	82807 / 11771
a [Å]	48.84(3)	GoF	1.046
b [Å]	10.225(7)	R1 [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	0.0656
c [Å]	19.535(14)	wR2 (alle Daten)	0.1248
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	105.346(10)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	2.620 / -1.567
$\gamma$ [°]	90		

6.1.14  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (59)Abbildung 6-14: Asymmetrische Einheit von  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (59).Tabelle 6-14: Kristallographische Daten für  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$  (59).

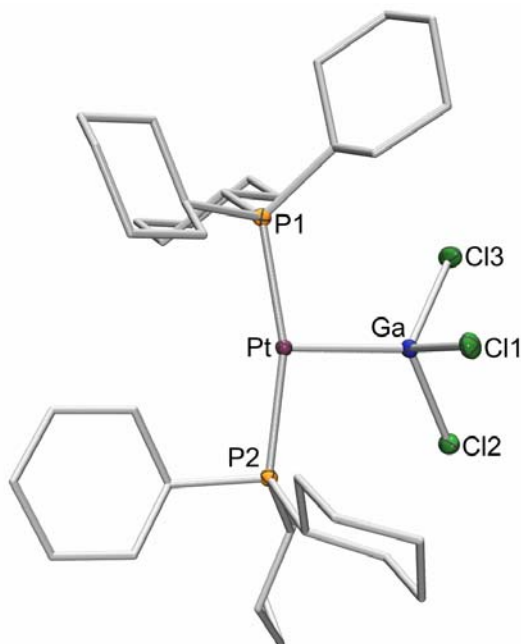
Strukturcode	KG023	$V [\text{Å}^3]$	2773.3(4)
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{AlCl}_3\text{P}_3\text{Pt}$	Z	4
Messtemperatur [K]	172(2)	$\rho_{\text{calc}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.636
Kristallgröße [mm]	$0.37 \times 0.12 \times 0.04$	$\mu [\text{mm}^{-1}]$	5.557
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	$1.75 < \theta < 26.16$
Raumgruppe	$P2_1/n$	Reflexe gesamt/unabhängig	63143 / 5532
$a [\text{Å}]$	10.1817(9)	GoF	1.066
$b [\text{Å}]$	15.3624(14)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0219
$c [\text{Å}]$	17.9315(17)	wR2 (alle Daten)	0.0470
$\alpha [^\circ]$	90	Restelektronendichte:	
$\beta [^\circ]$	98.590(2)	max. / min. $[e \text{ Å}^{-3}]$	0.854 / -0.404
$\gamma [^\circ]$	90		



6.1.15  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlI}_3]$  (**60**)Abbildung 6-15: Asymmetrische Einheit von  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlI}_3]$  (**60**).Tabelle 6-15: Kristallographische Daten für  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{AlI}_3]$  (**60**).

Strukturcode	KG035	$V [\text{\AA}^3]$	3004.0(4)
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{AlI}_3\text{P}_3\text{Pt}$	Z	4
Messtemperatur [K]	168(2)	$\rho_{\text{calc}} [\text{g cm}^{-3}]$	2.117
Kristallgröße [mm]	0.17 × 0.09 × 0.05	$\mu [\text{mm}^{-1}]$	7.947
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	2.35 <math>\theta</math> <math>< 26.16</math>
Raumgruppe	Cc	Reflexe gesamt/unabhängig	2999 / 2999
$a [\text{\AA}]$	18.0640(14)	GoF	1.219
$b [\text{\AA}]$	10.1651(8)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0282
$c [\text{\AA}]$	17.9238(14)	wR2 (alle Daten)	0.0663
$\alpha [^\circ]$	90	Restelektronendichte:	
$\beta [^\circ]$	114.114(1)	max. / min. $[e \text{\AA}^{-3}]$	1.465 / -0.875
$\gamma [^\circ]$	90		

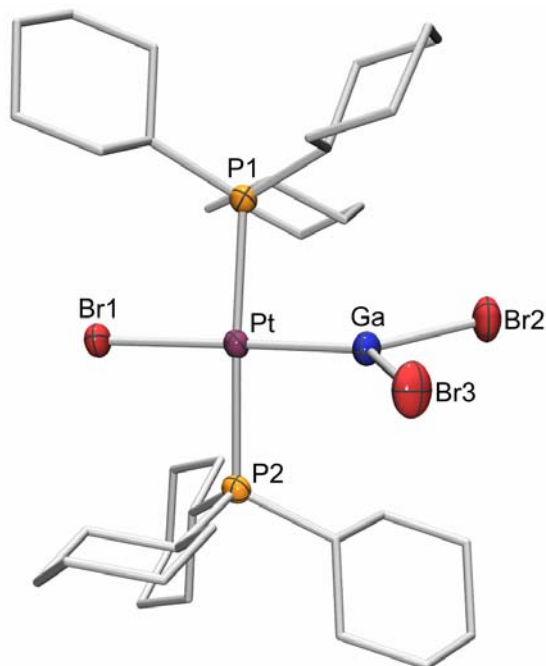
### 6.1.16 [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–GaCl<sub>3</sub>] (61), CCDC 689258



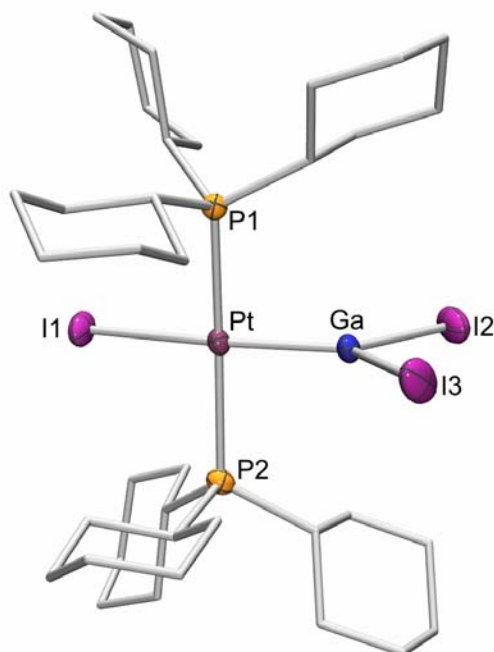
**Abbildung 6-16:** Asymmetrische Einheit von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–GaCl<sub>3</sub>] (**61**). Ein halbes Molekül Toluol ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-16** Kristallographische Daten für [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–GaCl<sub>3</sub>] (**61**).

Strukturcode	KR228	V [Å <sup>3</sup> ]	4150.1(2)
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>3</sub> GaP <sub>2</sub> Pt	Z	4
Messtemperatur [K]	101(2)	ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.565
Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.15 x 0.13	μ [mm <sup>-1</sup> ]	4.313
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	2.04 < θ < 29.46
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Reflexe gesamt/unabhängig	189909 / 11171
<i>a</i> [Å]	11.0729(3)	GoF	1.093
<i>b</i> [Å]	19.9275(6)	<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0334
<i>c</i> [Å]	18.8731(6)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0575
α [°]	90	Restelektronendichte:	
β [°]	94.759(1)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	2.074 / -1.307
γ [°]	90		

6.1.17 *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(GaBr<sub>2</sub>)] (62), CCDC 689259Abbildung 6-17: Asymmetrische Einheit von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(GaBr<sub>2</sub>)] (62).Tabelle 6-17: Kristallographische Daten für *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(GaBr<sub>2</sub>)] (62).

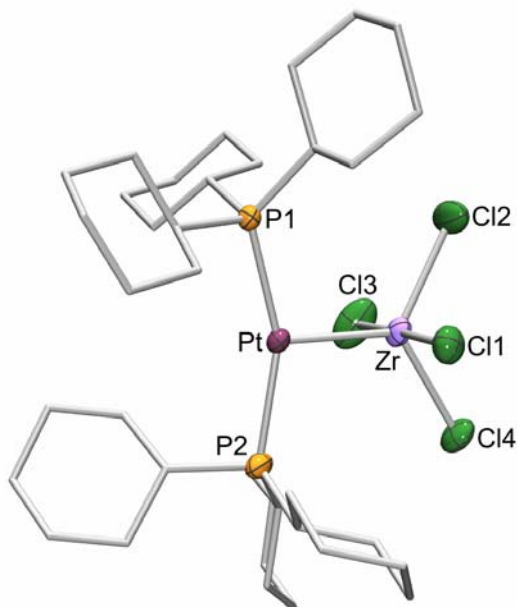
Strukturcode	KG020	V [Å <sup>3</sup> ]	4126.4(4)
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> Br <sub>3</sub> GaP <sub>2</sub> Pt	Z	4
Messtemperatur [K]	170(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.715
Kristallgröße [mm]	0.21 × 0.16 × 0.12	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.045
Kristallsystem	monoklin	Beugungsbereich [°]	1.14 < $\Theta$ < 26.11
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Reflexe gesamt/unabhängig	93192 / 8192
<i>a</i> [Å]	18.0693(10)	GoF	1.065
<i>b</i> [Å]	12.7713(7)	<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0296
<i>c</i> [Å]	18.0198(10)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0519
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	97.116(1)	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	0.661 / -0.483
$\gamma$ [°]	90		

**6.1.18 *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(I)(Gal<sub>2</sub>)] (63), CCDC 689260**


**Abbildung 6-18:** Asymmetrische Einheit von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(I)(Gal<sub>2</sub>)] (**63**). Ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-18:** Kristallographische Daten für *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(I)(Gal<sub>2</sub>)] (**63**).

Strukturcode	KG026	V [Å <sup>3</sup> ]	4491.4(15)
Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>2</sub> Gal <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pt	Z	4
Messtemperatur [K]	173(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.910
Kristallgröße [mm]	0.41 x 0.24 x 0.18	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.988
Kristallsystem	orthorhombisch	Beugungsbereich [°]	2.00 < $\theta$ < 26.08
Raumgruppe	<i>Pna</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	Reflexe gesamt/unabhängig	99069 / 8866
<i>a</i> [Å]	31.941(6)	GoF	1.124
<i>b</i> [Å]	10.668(2)	<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0236
<i>c</i> [Å]	13.181(3)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0541
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte:	
$\beta$ [°]	90	max. / min. [e Å <sup>-3</sup> ]	1.080 / -0.894
$\gamma$ [°]	90		

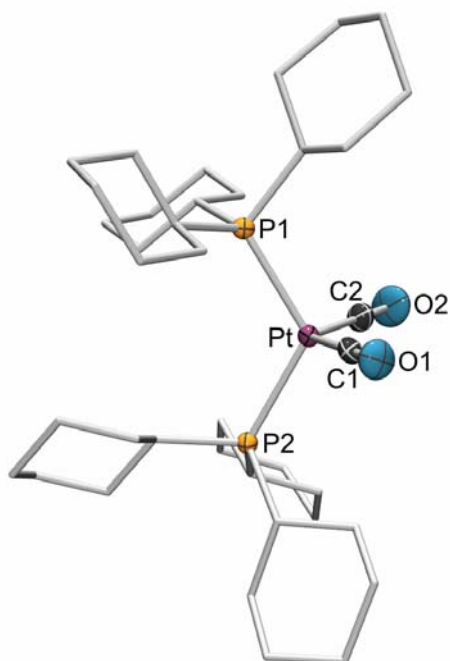
6.1.19  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  (**64**), CCDC 750130

**Abbildung 6-19:** Asymmetrische Einheit von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  (**64**). Ein Molekül Benzol ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 6-19:** Kristallographische Daten für  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ZrCl}_4]$  (**64**).

Strukturcode	KG067	$V [\text{\AA}^3]$	2325.5(2)
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{PtZr}$	Z	2
Messtemperatur [K]	167(2)	$\rho_{\text{calc}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.524
Kristallgröße [mm]	$0.19 \times 0.13 \times 0.03$	$\mu [\text{mm}^{-1}]$	3.555
Kristallsystem	triklin	Beugungsbereich $[\text{\AA}]$	$1.00 < \Theta < 28.36$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	62295 / 11584
$a [\text{\AA}]$	9.9917(6)	GoF	1.466
$b [\text{\AA}]$	11.4166(7)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0586
$c [\text{\AA}]$	21.0484(13)	wR2 (alle Daten)	0.1160
$\alpha [^\circ]$	80.893(1)	Restelektronendichte:	
$\beta [^\circ]$	78.909(1)	max. / min. $[\text{e \AA}^{-3}]$	2.222 / -2.625
$\gamma [^\circ]$	86.610(1)		

### 6.1.20 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$ (70), CCDC 795252



**Abbildung 6-20:** Asymmetrische Einheit von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (70).

**Tabelle 6-20:** Kristallographische Daten für  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  (70).

Strukturcode	KG099	$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	4269.3(6)
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$	$Z$	4
Messtemperatur [K]	173(2)	$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.407
Kristallgröße [mm]	0.19 × 0.38 × 0.44	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.396
Kristallsystem	orthorhombisch	Beugungsbereich [ $^\circ$ ]	2.05 < $\theta$ < 28.45
Raumgruppe	$Pna2_1$	Reflexe gesamt/unabhängig	106074 / 10706
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	26.531(2)	GoF	1.041
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	10.7170(9)	$R1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0174
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	15.0153(13)	$wR2$ (alle Daten)	0.0397
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	Restelektronendichte:	
$\beta$ [ $^\circ$ ]	90	max. / min. [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	0.540 / -0.471
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90		

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 932–954; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, *22*, 927–949.
- [2] H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3481–3493.
- [3] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 834–843.
- [4] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3781–3795.
- [5] H. Werner, *Organometallics* **2005**, *24*, 1036–1049.
- [6] R. D. Theys, M. E. Dudley, M. M. Hossain, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 180–234.
- [7] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784–2785.
- [8] M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1966**, *9*, 267–268.
- [9] J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 53–94.
- [10] H. A. Zahalka, H. Alper, Y. Sasson, *Organometallics* **1986**, *5*, 2497–2499.
- [11] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335–344.
- [12] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386–392.
- [13] R. D. Barr, T. B. Marder, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 112–114.
- [14] G. R. John, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 143–149.
- [15] R. D. Adams, B. Captain, W. Fu, M. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5628–5629.
- [16] F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, P. Rushman, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 854–855.

- [17] H. B. Davis, F. W. B. Einstein, P. G. Glavina, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *Organometallics* **1989**, *8*, 1030–1039.
- [18] F. Jiang, J. L. Male, K. Biradha, W. K. Leong, R. K. Pomeroy, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 5810–5819.
- [19] F. Jiang, H. A. Jenkins, K. Biradha, H. B. Davis, R. K. Pomeroy, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **2000**, *19*, 5049–5062.
- [20] F. Jiang, H. A. Jenkins, D. F. Green, G. P. A. Yap, R. K. Pomeroy, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 281–291.
- [21] A. A. Del Paggio, E. L. Muetterties, D. M. Heinekey, V. W. Day, C. S. Day, *Organometallics* **1986**, *5*, 575–581.
- [22] D. V. Khasnis, H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, *Organometallics* **1986**, *5*, 1772–1777.
- [23] R. Uson, J. Fornies, P. Espinet, C. Fortunato, M. Tomas, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 3005–3009.
- [24] C. Metallinos, D. Tremblay, F. B. Barrett, N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2044–2047.
- [25] S. M. Kuang, F. Xue, Z. Z. Zhang, W. M. Xue, C. M. Che, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3409–3410.
- [26] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2768–2789; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2658–2678.
- [27] N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1999**, *99*, 3379–3419.
- [28] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107.
- [29] G. Schmid, B. Stutte, R. Boese, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1239–1245.
- [30] C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665–667.



- [31] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W. S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705–708; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 676–678.
- [32] L. H. Gade, H. Memmler, U. Kauper, A. Schneider, S. Fabre, I. Bezougli, M. Lutz, C. Galka, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 692–708.
- [33] B. E. Bosch, I. Bruemmer, K. Kunz, G. Erker, R. Froehlich, S. Kotila, *Organometallics* **2000**, *19*, 1255–1261.
- [34] C. Cornelissen, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 214–225.
- [35] M. Oishi, T. Kato, M. Nakagawa, H. Suzuki, *Organometallics* **2008**, *27*, 6046–6049.
- [36] B. P. Greenwood, S. I. Forman, G. T. Rowe, C. H. Chen, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *48*, 6251–6260.
- [37] H. Memmler, K. Walsh, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4062–4068.
- [38] H. Memmler, U. Kauper, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1996**, 1751–1752.
- [39] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1319–1327.
- [40] J. Zhang, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598-599*, 363–370.
- [41] J. R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, A. Martin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2196–2198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2083–2085.
- [42] S. Kuwata, S. Kabashima, Y. Ishii, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3826–3827.
- [43] P. Braunstein, X. Morise, M. Benard, M. M. Rohmer, R. Welter, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2003**, 610–611.
- [44] H. Nagashima, T. Sue, T. Oda, A. Kanemitsu, T. Matsumoto, Y. Motoyama, Y. Sunada, *Organometallics* **2006**, *25*, 1987–1994.

- [45] G. S. White, D. W. Stephan, *Organometallics* **1988**, *7*, 903–910.
- [46] J. Kuwabara, D. Takeuchi, K. Osakada, *Organometallics* **2004**, *23*, 5092–5095.
- [47] H. Tsutsumi, Y. Sunada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Nagashima, *Organometallics* **2009**, *28*, 1988–1991.
- [48] S. Bueschel, A. K. Jungton, T. Bannenberg, S. Randoll, C. G. Hirb, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2176–2184.
- [49] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2920–2923; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [50] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, DOI: 10.1039/C0DT01181A.
- [51] M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916.
- [52] I. Kuzu, I. Krummenacher, J. Meyer, F. Armbruster, F. Breher, *Dalton Trans.* **2008**, 5836–5865.
- [53] F. G. Fontaine, J. Boudreau, M. H. Thibault, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5439–5454.
- [54] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634.
- [55] I. R. Crossley, M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2005**, 221–223.
- [56] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [57] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *29*, 326–336.
- [58] V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, G. Parkin, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *45*, 2588–2597.
- [59] I. R. Crossley, A. F. Hill, E. R. Humphrey, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 4083–4086.

- [60] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658.
- [61] S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 731–740.
- [62] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C. H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [63] M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, K. Miqueu, S. Ladeira, N. Saffon, L. Maron, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *49*, 3983–3990.
- [64] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [65] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 304–305.
- [66] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [67] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [68] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [69] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [70] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4350–4356.
- [71] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [72] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.

- [73] H. Braunschweig, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10635–10637, S10635/1.
- [74] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224.
- [75] J. M. Mayer, J. C. Calabrese, *Organometallics* **1984**, *3*, 1292–1298.
- [76] K. Ueno, T. Watanabe, H. Ogino, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 403–408.
- [77] R. A. Fischer, J. Behm, T. Priermeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 776–778; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 746–748.
- [78] R. A. Fischer, M. M. Schulte, E. Herdtweck, M. R. Mattner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2010–2017.
- [79] M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 489–491; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 424–426.
- [80] R. A. Fischer, A. Miehr, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 831–843.
- [81] K. Ueno, T. Yamaguchi, K. Uchiyama, H. Ogino, *Organometallics* **2002**, *21*, 2347–2349.
- [82] E. Leiner, O. Hampe, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 584–590.
- [83] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1491–1495.
- [84] M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, F. Schröder, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 44–54.
- [85] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55–62.
- [86] H. Deng, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8538–8540.
- [87] A. H. Cowley, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, 2369–2375.
- [88] S. Schulz, A. Kuczkowski, D. Schuchmann, U. Flörke, M. Nieger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5487–5491.

- [89] P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2009**, 1887–1893.
- [90] C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176.
- [91] M. T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4558–4561; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447–4451.
- [92] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [93] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [94] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [95] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [96] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 169–172; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [97] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [98] 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. (Washington, D. C.)* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [99] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [100] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [101] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123.
- [102] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.

- [103] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Mueller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [104] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8796–8800.
- [105] S. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 5450–5452.
- [106] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [107] S. Sakaki, T. Kikuno, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 226–229.
- [108] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 742–751.
- [109] V. Lillo, E. Mas-Marza, A. M. Segarra, J. J. Carbo, C. Bo, E. Peris, E. Fernandez, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, 3380–3382.
- [110] M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *100*, 3221–3256.
- [111] A. Yamamoto, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15706–15707.
- [112] M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito, *Organometallics* **2002**, *21*, 1537–1539.
- [113] M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **1998**, *17*, 5233–5235.
- [114] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, 4489–4491.
- [115] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [116] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [117] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6708–6712; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610.
- [118] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1462–1466.

- [119] M. L. Clarke, A. Guy Orpen, P. G. Pringle, E. Turley, *Dalton Trans.* **2003**, 4393–4394.
- [120] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2422–2431.
- [121] S. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, *20*, 2956–2958.
- [122] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [123] J. F. Hartwig, X. He, *Organometallics* **1996**, *15*, 5350–5358.
- [124] A. Lang, J. Knizek, H. Noth, S. Schur, M. Thomann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 901–907.
- [125] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 365–369.
- [126] S. Singh, S. S. Kumar, V. Jancik, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3057–3062.
- [127] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411–2418.
- [128] A. J. Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [129] A. J. Arduengo III., S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572–573.
- [130] A. J. Arduengo III., R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [131] M. Niehues, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Z. Naturforsch.* **2003**, *B58*, 1005–1008.
- [132] J. Sanderson, C. A. Bayse, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7685–7689.
- [133] A. McCluskey, S. K. Leitch, J. Garner, C. E. Caden, T. A. Hill, L. R. Odell, S. G. Stewart, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8229–8232.

- [134] I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, H. Aliyan, V. Mirkhani, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2365–2374.
- [135] H. Wei, G. Qian, Y. Xia, K. Li, Y. Li, W. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4471–4474.
- [136] H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano, *Synthesis* **1997**, 249–267.
- [137] M. Postel, E. Dunach, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 127–144.
- [138] H. Gaspard-Iloughmane, C. Le Roux, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2517–2532.
- [139] K. Yanada, H. Yamaguchi, R. Yanada, H. Meguri, S. Uchida, *Chem. Lett.* **1989**, 951–954.
- [140] H. N. Borah, D. Prajapati, J. S. Sandhu, A. C. Ghosh, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3167–3170.
- [141] M. Tordeux, C. Wakselman, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *74*, 251–254.
- [142] M. L. N. Rao, S. Shimada, M. Tanaka, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1271–1273.
- [143] M. L. N. Rao, S. Shimada, O. Yamazaki, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 117–120.
- [144] M. L. N. Rao, D. Banerjee, D. N. Jadhav, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6644–6647.
- [145] M. L. N. Rao, D. Banerjee, D. N. Jadhav, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2707–2711.
- [146] M. L. N. Rao, V. Venkatesh, D. N. Jadhav, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2494–2498.
- [147] M. L. N. Rao, D. N. Jadhav, D. Banerjee, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5762–5772.
- [148] M. L. N. Rao, D. N. Jadhav, V. Venkatesh, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4300–4306.
- [149] M. L. N. Rao, S. Giri, D. N. Jadhav, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6133–6138.



- [150] M. L. N. Rao, D. Banerjee, S. Giri, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5757–5761.
- [151] W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams, M. J. Newlands, L. K. Thompson, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 952–953.
- [152] W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 867–872.
- [153] M. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev, L. N. Zakharov, Y. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 205–216.
- [154] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr.* **1971**, *B27*, 2298–2304.
- [155] T. Gröer, M. Scheer, *Dalton* **2000**, 647–653.
- [156] T. Gröer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3683–3691.
- [157] T. S. Cameron, H. C. Clark, A. Linden, A. M. Nicholas, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1683–1688.
- [158] I. M. Al Najjar, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *128*, 93–104.
- [159] O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 310–316.
- [160] D. N. Skilleter, *Chem. Br.* **1990**, *26*, 26–30.
- [161] A. V. G. Chizmeshya, C. J. Ritter, T. L. Groy, J. B. Tice, J. Kouvetakis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5890–5901.
- [162] H. Schmidbaur, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 223–242.
- [163] C. Y. Wong, J. D. Woolins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 243–273.
- [164] M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, *58*, 173–182.
- [165] B. Neumüller, W. Petz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 662–668.
- [166] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, A. Ienco, P. Mariani, C. Mealli, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4006–4017.

- [167] L. A. Harris, H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 354–360.
- [168] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4688–4696.
- [169] J. Gottfriedsen, S. Blaurock, *Organometallics* **2006**, 25, 3784–3786.
- [170] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4571–4573.
- [171] J. B. Willems, H. W. Rohm, C. Geers, M. Köckerling, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, 46, 6197–6203.
- [172] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 369–376.
- [173] S. Metz, M. C. Holthausen, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 814–818.
- [174] D. A. Saulys, D. R. Powell, *Organometallics* **2003**, 22, 407–413.
- [175] M. Mar Conejo, R. Fernandez, E. Carmona, R. A. Andersen, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4462–4471.
- [176] G. Frenking, N. Holzmann, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1772–1775.
- [177] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2195–2199.
- [178] L. Liu, Q. F. Zhang, W. H. Leung, *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, m394–m395.
- [179] C. Sui-Seng, F. Belanger-Gariepy, D. Zargarian, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, m620–m621.
- [180] R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3002–3022; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2831–2850.
- [181] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1097–1105.
- [182] J. M. Ritchey, D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2276–2280.

- [183] D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, N. Fröhlich, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 4583–4588.
- [184] A. Y. Timoshkin, A. V. Suvorov, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5687–5699.
- [185] S. Tragl, K. Gibson, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 470–472.
- [186] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2018–2027.
- [187] N. A. Jasim, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685–8693.
- [188] C. Gödecke, P. Hillebrecht, T. Uhlemann, R. Haunschild, G. Frenking, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1470–1479.
- [189] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136.
- [190] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414.
- [191] G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 478–480.
- [192] Z. Y. Guo, P. K. Bradley, R. F. Jordan, *Organometallics* **1992**, *11*, 2690–2693.
- [193] A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1647–1652.
- [194] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4019–4022.
- [195] M. Polamo, I. Mutikainen, M. Leskela, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1036–1037.
- [196] C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *Z. Naturforsch.* **2004**, *B59*, 1540–1547.
- [197] T. Beweries, U. Jaeger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000–3004.
- [198] T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247–249.

- [199] W. J. Evans, J. T. Leman, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4283–4291.
- [200] M. P. Campello, A. Domingos, I. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 37–46.
- [201] L. R. Avens, D. M. Barnhart, C. J. Burns, S. D. McKee, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 537–539.
- [202] D. J. Patmore, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1586–1590.
- [203] R. A. Fischer, H. D. Kaesz, S. I. Khan, H. J. Muller, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1601–1602.
- [204] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, J. K. Day, L. L. Ooi, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2005**, *24*, 5879–5890.
- [205] N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**.
- [206] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11–13.
- [207] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Habereeder, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1719–1727.
- [208] R. A. Fischer, A. Miehr, H. Hoffmann, W. Rogge, C. Böhme, G. Frenking, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1466–1474.
- [209] R. J. Baker, C. Jones, D. M. Murphy, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2005**, 1339–1341.
- [210] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Habereeder, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1719–1727.
- [211] C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2003**, *22*, 2705–2710.
- [212] R. A. Fischer, D. Weiss, M. Winter, I. Mueller, H. D. Kaesz, N. Fröhlich, G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4611–4623.

- [213] B. Buchin, C. Gemel, A. Kempter, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4833–4839.
- [214] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry* **1988**, Berlin.
- [215] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23, 4178–4180.
- [216] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, 25, 4605–4610.
- [217] K. K. Pandey, P. Patidar, H. Braunschweig, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, 49, 6994–7000.
- [218] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7929–7931; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7782–7784.
- [219] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8595–8597.
- [220] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4303–4305; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4239–4241.
- [221] G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, 403–409.
- [222] J. S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 45–50.
- [223] N. M. Scott, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1319–1324.
- [224] J. C. Berthet, P. Thuery, C. Baudin, B. Boizot, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2009**, 7613–7616.
- [225] G. H. Maunder, A. Sella, *Polyhedron* **1997**, 17, 63–68.
- [226] A. Immirzi, A. Musco, B. E. Mann, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 21, L37–L38.
- [227] M. Forster, *Dissertation* **2008**.
- [228] V. Albano, P. L. Bellon, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 899–901.
- [229] H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, 159–160.

- [230] G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *Organometallics* **1982**, *1*, 550–553.
- [231] V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *35*, 423–432.
- [232] A. Albinati, G. Carturan, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, L3–L4.
- [233] A. Albinati, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *22*, L31–L32.
- [234] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [235] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [236] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [237] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [238] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [239] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8036–8038; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [240] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [241] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5307; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [242] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [243] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–119.
- [244] V. V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4804–4806.

- [245] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstottmayr, M. Grosche, C. P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 616–628.
- [246] J. Fuller, R. T. Carlin, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, 24, 489–493.
- [247] C. F. Shaw, III, M. P. Cancro, I. S. Butler, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1979**, 16, 827–831.
- [248] O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4305–4307.
- [249] T. E. Cole, R. Quintanilla, B. M. Smith, D. Hurst, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2761–2764.
- [250] D. Alberti, K. R. Poerschke, *Organometallics* **2004**, 23, 1459–1460.
- [251] R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2023–2025.
- [252] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5970–5977.
- [253] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 119–121.
- [254] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 107–110.
- [255] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135–140.
- [256]  $N = |^1J_{P-C} + ^3J_{P-C}|$ .
- [257]  $N = |^2J_{P-C} + ^4J_{P-C}|$ .
- [258] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.