

Julius-Maximilians-Universität Würzburg



**Darstellung und Untersuchung
von niederkoordinierten
Platinimino-, Platinoxo-
und Platinalkylidenborylkomplexen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

JOHANNES ANDRÉ ERWIN BRAND

Würzburg 2015



Darstellung und Untersuchung von niederkoordinierten Platinimino-, Platinoxo- und Platinalkylidenborylkomplexen

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

vorgelegt von

Johannes André Erwin Brand

aus

Würzburg

Würzburg 2015

Eingereicht am: 05. März 2015

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 24. April 2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie
gewidmet

It doesn't matter
where you come from
it matters where you go
no one gets remembered
for the things they didn't do.

Frank Turner

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen und durchgeführten Experimente wurden in der Zeit von Dezember 2010 bis Dezember 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig selbstständig durchgeführt.

Die Vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

A B-C Double Bond Unit Coordinated to Platinum: An Alkylideneboryl Ligand that is Isoelectronic to Neutral Aminoborylene Ligands

Johannes Brand, Holger Braunschweig,* Florian Hupp, Ashwini Phukan, Krzysztof Radacki, Sakya Singha Sen

Angewandte Chemie **2014**, *126*, 2273-2277; *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 2240-2244.

Platinum Oxoboryl Complexes as Substrates for the Formation of 1:1, 1:2 and 2:1 Lewis Acid-Base Adducts and 1,2-Dipolar Additions

Stefanie Bertsch, Johannes Brand, Holger Braunschweig,* Florian Hupp, Krzysztof Radacki
Chemistry – A European Journal **2015**, angenommen.

Synthesis and Hydroboration of a Mixed-Donor Iminoboryl Complex of Platinum

Johannes Brand, Holger Braunschweig,* Rian Dewhurst, Florian Hupp, Katharina Lang

European Journal of Inorganic Chemistry **2015**, eingereicht.

Darstellung und Reaktivität heteroleptischer Platinimino- und Platinoxoborylkomplexe

Katharina Lang

Bachelorarbeit, Universität Würzburg **2014**.

Mein besonderer Dank gilt:

Zuallererst bin ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. **Holger Braunschweig** zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Die interessante und flexible Themenstellung sowie die angenehmen und unkomplizierten Arbeitsbedingungen machten die Diplom- und vor allem die Doktorarbeit zu einem unvergesslichen Erlebnis. Hierzu trugen auch das mir entgegen gebrachte Vertrauen und die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft in großem Maße und die Ermöglichung der Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen bei. Die große und immerwährende Begeisterung für die Chemie und der Glaube an das „Unmögliche“ waren stets ein starker Ansporn für mich und führten erstaunlich oft zu den erstrebten Zielen. Besten Dank für alles, Holger!

Meinem Betreuer während der Diplomarbeit **Dr. Achim Schneider** für die fachliche Unterstützung und Einarbeitung in das Themengebiet der niederkoordinierten Borverbindungen, die große Hilfsbereitschaft und die stetige Diskussionsbereitschaft. Außerdem nochmal besonderen Dank für seine überaus ertragreichen Vorarbeiten auf diesem Themengebiet die eine Weiterführung meinerseits erst ermöglicht haben. Danke schön!

Meinem ehemaligen Laborpartner während der Diplomarbeit im vierten Stock von „down under“ **Dr. Rian Dewhurst** für die fachliche Unterstützung, Ratschläge und die gute (musikalische) Atmosphäre im Labor sowie für die Durchsicht und Korrektur einer Vielzahl von englischen Manuskripten.

Meiner ehemaligen und kurzzeitigen Laborpartnerin **Dr. Manuela Groß** die mich herzlich im Labor 209 aufgenommen hat. Danke auch für die fachliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und die angenehme und harmonische gemeinsame Zeit im Labor 209.

Meiner späteren und langjährigen Laborpartnerin **Dr. Rong Shang** bin ich besonders dankbar für die tolle und herzliche Atmosphäre im Labor. Danke auch vielfach für die unzähligen langen und ertragreichen fachlichen Diskussionen. Es ist mir zum Vorbild geworden, wie genau du alles mehrfach hinterfragt hast und dich niemals mit einfachen Antworten begnügt hast. Außerdem gebührt dir mein allergrößter Respekt für die Beharrlichkeit mit der du dein Ziel einer akademischen Karriere verfolgst und die du nach einigen Rückschlägen bald in Japan weiterführen wirst. Vielen Dank für die Hilfe bei

einigen Latex-Problemen während dem Verfassen dieser Arbeit und für das Korrekturlesen diverser englischer Manuskripte. Thank you so much, Rong! I will miss you dearly!

Den Herren **Dr. Krzysztof Radacki** und **Dr. Florian Hupp** sowie Frau **Dr. Stefanie Bertsch** und Frau Dipl.-Chem. **Nicole Arnold** für die Durchführung und das Lösen der Röntgenstruktorexperimente. Vielen herzlichen Dank für die Arbeit, die ihr in das Lösen meiner Strukturen gesteckt habt und ich bitte vielmals um Entschuldigung für das Messen diverser weniger interessanter Nebenprodukte die oftmals in geringen Mengen anfielen und unglücklicherweise besser kristallisierten als die erhaltenen Produkte. Ich hab stets meine Bestes versucht, euch nicht unbedingt notwendige Arbeit zu ersparen, allerdings nimmt die Chemie auf deartig banale Dinge meist keine Rücksicht. Vielen Dank für eure Mühen!

Ein großer und herzlicher Dank geht auch an Herrn **Dr. Sakya Sen** für die außerordentlich gute Zusammenarbeit bei diversen Publikationen, die immerwährende Diskussionsbereitschaft sowie die tolle Zusammenarbeit auf dem Forschungsgebiet der niederkoordinierten borzentrierten Liganden. Vielen Dank!

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Ashwini Phukan** für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen in dieser Arbeit herzlich bedanken.

Herrn **Dr. Florian Bauer** für die Betreuung während meines Forschungspraktikums im AK Braunschweig und für die Heranführung an die präparativen Arbeitsweisen und den Umgang mit vorhandener Fachliteratur.

Darüber hinaus bedanke ich mich nochmals bei **Dr. Krzysztof Radacki** sowie den Herren **Dr. Carsten Kollann** und **Dr. Justin Wolf** für die Bereitwilligkeit mich an ihrem umfangreichen Fachwissen und ihrer enormen Erfahrung teilhaben und profitieren zu lassen. Mein Dank gilt ebenfalls den **anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises** und auch den **ehemaligen Mitgliedern der „Braunschweig Group“** die mich während meines Forschungspraktikums und später als Diplomand herzlich in die Arbeitsgruppe aufgenommen haben. Diese überaus angenehme aber dennoch äußerst produktive Arbeitssphäre wird mir sicherlich immer in Erinnerung bleiben. Danke auch vielmals für diverse gemeinsame außeruniversitäre Aktivitäten und die tolle Zeit bei verschiedenen Konferenzen.

Meinem Masterpraktikanten **Michael Meier** und meiner Bachelorette **Katharina Lang**

für die Untersuchung einzelner Teilaspekte meiner Arbeit. Herzlichen Dank hierfür.

Den Herren **Dr. Ivo Krummenacher**, Dipl.-Ing.(FH) **Thomas Blum** und Frau Dipl.-Chem. **Nicole Arnold** für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei den Laboranten, Frau **Christine Werner** und Herrn **Kai Hammond** für die Synthesen einiger Grundchemikalien und DSC-Messungen sowie Herrn **Sasch Stellwag-Konertz** für den stetigen Nachschub an Laborbedarf, Glasgeräten, Bestellungen und die Hilfe bei IR-Messungen.

Herrn **Dr. Rüdiger Bertermann** und Frau **Marie-Luise Schäfer** für die Anfertigung vieler NMR-Spektren. Frau **Liselotte Michels** und Frau **Sabine Timmroth** für die Durchführung der Elementar-Analysen.

Herrn **Berthold Fertig** für die Anfertigung und Reparatur diverser Glasgeräte. Außerdem den Herren **Manfred Reinhart**, **Wolfgang Obert** und **Alfred Schertzer** für die Bereitstellung, Wartung und Reparatur diverser Geräte und Materialien ohne die ein erfolgreiches Arbeiten nicht möglich gewesen wäre.

Außerdem bei Frau **Birgit Zepke**, Frau **Sabine Timmroth** und Frau **Cornelia Walter** für die Hilfe bei der Bewältigung bürokratischer Aufgaben.

Weiterhin danke ich der **Gnadenkirche Würzburg**, welche mich während des Studiums stets spirituell und auch kurzzeitig finanziell über die **Gerhard Nemeč Stiftung** unterstützt hat.

Außerdem bedanke ich mich bei den Menschen mit denen ich während des Studiums Freundschaften geschlossen habe und besonders bei meinen „außeruniversitären“ **Freunden**. Diese jetzt aufzuzählen würde den Rahmen sprengen, aber **ihr wisst, dass ihr gemeint seid**. Ihr wart mir stets eine große Hilfe und Stütze und habt meine vielen Jahre an der Universität und mein Privatleben stark bereichert und verschönert. Vielen herzlichen Dank hierfür!

Mein besonders persönlicher und liebevoller Dank gilt meiner **Mutter** und meiner **Schwester**, ohne deren hingebungsvolle Unterstützung und Rückhalt mein Studium bei Weitem nicht so erfolgreich verlaufen wäre und die immer an meinen Erfolg geglaubt und mich stets gestärkt haben. Vor allem nochmals bei meiner Mutter, die mir das Studieren ermöglicht

hat. **Laura**, dir und Jordan wünsche ich nur das Beste! Außerdem noch meinem kleinen Sohn **Joshua**, der das Allerwichtigste für mich ist und mich stets zu Höchstleistungen antreibt.

Abschließend danke ich von ganzem Herzen meiner Freundin **Helen**, die mich mit viel Liebe und Fürsorge und vor allem auch Verständnis und Geduld während des Verfassens dieser Arbeit unterstützt hat. Ich hoffe wir verbringen auch weiterhin eine lange und glückliche Zeit miteinander. In Liebe, Johannes!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	27
1.1	Allgemeines zum Element Bor und Mehrzentren-Bindungen	27
1.2	Übergangsmetall-Boryl- und Borylenverbindungen	28
1.3	Übergangsmetall-koordinierte und metallfreie niederkoordinierte borzen- trierte Liganden	40
2	Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Iminoborylkomplexen	45
2.1	Einleitung: Iminoborane, Iminoborylkomplexe und deren Reaktivität . . .	45
2.2	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡N <i>i</i> Bu)] (11)	50
2.2.1	Reaktivität gegenüber protischen Reagenzien	51
2.2.2	Reaktivität gegenüber Cyclohexylepoxid	52
2.2.3	Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten	53
2.3	Darstellung und Charakterisierung neuartiger Platiniminoborylkomplexe .	54
2.4	Reaktivität des Iminoborylkomplexes <i>trans</i> -[(Cy ₃ P)(IMes)BrPt(B≡NSiMe ₃)] (16)	59
3	Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Oxoborylkomplexen	62
3.1	Einleitung: Oxoborane, Oxoborylkomplexe und deren Reaktivität	62
3.2	Reaktivität des Oxoborylkomplexes <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (5)	69
3.2.1	Untersuchung der thermischen Stabilität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (5) in Dichlormethan	69
3.2.2	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (5) gegenüber Lewis-Säuren	71
3.2.3	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (5) gegenüber protischen Reagenzien	82

3.2.4	Reaktivität gegenüber Hexamethyldisiloxan und Cyclohexylepoxid .	83
3.2.5	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (5) gegenüber ungesättigten Substraten	83
3.2.5.1	Reaktivität gegenüber Trimethylsilylisothiocyanat	84
3.2.5.2	Reaktivität gegenüber Bis(<i>tert</i> -butyl)iminoboran	87
3.2.5.3	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{BOB(<i>t</i> Bu)N(<i>t</i> Bu)}] (39) mit Na[BAr ^{Cl} ₄]	89
4	Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Alkylidenborylkomplexen	91
4.1	Einleitung: Alkylidenborane und deren Reaktivität	91
4.2	Darstellung und Charakterisierung neuartiger Platinalkylidenborylkomplexe	95
4.2.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(Br)CH ₂ SiMe ₃ }] (43)	95
4.2.2	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B=CH(SiMe ₃)}] (45)	98
4.3	Reaktivität des Platinalkylidenborylkomplexes <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B=CH(SiMe ₃)}] (45)	107
5	Zusammenfassung	111
6	Summary	116
7	Experimentalteil	121
7.1	Allgemeine Ausführungen	121
7.1.1	Arbeitstechnik	121
7.1.2	Analytik	121
7.1.3	Ausgangsmaterialien	122
7.2	Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten	122
7.2.1	Darstellung und Charakterisierung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P)(IMes)BrPt(B≡NSiMe ₃)] (16)	122
7.2.2	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P)(IMes)BrPt(B≡NSiMe ₃)] (16)	123
7.2.2.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P)(IMes)BrPt{BH(N(SiMe ₃)(BCat))}] (18)	123

7.2.3	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (5)	124
7.2.3.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡OAlBr ₃)] (27) . .	124
7.2.3.2	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡OGaBr ₃)] (28) . .	125
7.2.3.3	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡OInBr ₃)] (29) . .	126
7.2.3.4	alternative Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡OEBr ₃)] (27-29)	127
7.2.3.5	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (Br ₃ Al-Br)Pt(B≡OAlBr ₃)] (31)	127
7.2.3.6	Darstellung von <i>trans,trans</i> -[{(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)} ₂ InBr ₃] (36)	128
7.2.3.7	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(NCS)(OSiMe ₃)}] (38)	129
7.2.3.8	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{BOB(<i>t</i> Bu)N(<i>t</i> Bu)}] (39)	130
7.2.3.9	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt{BOB(<i>t</i> Bu)N(<i>t</i> Bu)}][BAr ^{Cl} ₄] (40)	130
7.2.4	Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität neuartiger Platinal- kylidenborylkomplexe	131
7.2.4.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(Br)CH ₂ SiMe ₃ }] (43)	131
7.2.4.2	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methyldibromboran . .	132
7.2.4.3	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B=CH(SiMe ₃)}] (45)	133
7.2.4.4	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ MePt{B=CH(SiMe ₃)}] (47)	133
7.2.5	Reaktivität der Platinalkylidenborylkomplexe	134
7.2.5.1	Umsetzung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B=CH(SiMe ₃)}] (45) mit [Et ₃ NH]Br	134
7.3	Quantenchemische Rechnungen	135
8	Anhang	136
	Literaturverzeichnis	138

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	=	Abbildung	HMBC	=	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
Ar ^F	=	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	HSQC	=	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Äq.	=	Äquivalent(/e)	HV	=	Hochvakuum
[BAr ^{Cl} ₄] ⁻	=	Tetrakis[3,5-dichlorophenyl]borat	IMes	=	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
[BAr ^F ₄] ⁻	=	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat	IR	=	Infrarot
ber.	=	berechnet	<i>i</i>	=	<i>iso</i>
Bn	=	Benzl-	<i>ItBu</i>	=	1,3-Di <i>tert</i> butylimidazol-2-yliden
br	=	broad/breit	L	=	Ligand
Bu	=	Butyl-	LB	=	Lewis-Base
bzw.	=	beziehungsweise	LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital/ niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
cAAC	=	cyclisches Alkyl(amino)carben	LS	=	Lewis-Säure
CAAC	=	1-[2,6-Bis(1-methylethyl)phenyl]- 3,3,5,5-tetramethyl-2-pyrrolidinyliden	m	=	NMR: multiplett; IR: medium/mittel
Cat	=	Catecholato-	Me	=	Methyl-
CCD	=	Charged-Couple Device	Mes	=	Mesityl-
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	Mes*	=	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl-
chin	=	Chinolin	n	=	beliebige Anzahl (soweit nicht anders angegeben)
CIF	=	Crystallographic Information File	nbe	=	Norbornen
COSY	=	Correlation Spectroscopy	NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance/ Kernmagnetische Resonanz
Cp	=	Cyclopentadienyl-	OMe	=	Methanolat
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl-	<i>i</i> PrO	=	<i>iso</i> -Propanolat
Cy	=	Cyclohexyl-	pic	=	Picolin
d	=	Duplett	Pin	=	Pinakolato-
Dipp	=	2,6-Di <i>isopropyl</i> phenyl-	Pip	=	Piperidyl-
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	Ph	=	Phenyl-
Dmeda	=	Dimethylethylendiamid	ppm	=	parts per million
Dmp	=	Dimethylpiperidino	Pr	=	Propyl-
dcpe	=	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan	pyr	=	Pyridin
Dur	=	Duryl-	q	=	Quartett
E	=	Element	R	=	beliebige Substituenten (soweit nicht anders angegeben)
ELF	=	Elektronenlokalisierungsfunktion	RT	=	Raumtemperatur
Et	=	Ethyl-	s	=	NMR: Singulett; IR: strong/stark
Fc	=	Ferrocenyl-	SOMO	=	Single Occupied Molecular Orbital/ einfach besetztes Molekülorbital
Ft	=	Fourier-Transformation(/-s-)	TEP	=	Tolman'scher elektronischer Parameter
FWHM	=	Full Width at Half Maximum/Halbwertsbreite			
gef.	=	gefunden			
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital/ höchstes besetztes Molekülorbital			

<i>t</i>	=	<i>tert-</i>	vt	=	virtuelles Triplett
t	=	Triplett	w	=	IR: weak/schwach
Tbt	=	2,4,6-Tris(bis{trimethylsilyl}methyl)phenyl	WBI	=	Wiberg Bond Index/Wiberg Bindungsindex
thf	=	Tetrahydrofuran	X	=	beliebige Substituenten
Tmp	=	2,2,6,6-Tertramethylpiperidyl-			(soweit nicht anders angegeben)
Ttm	=	Tris(trimethylsilyl)methyl-	Y	=	beliebige Substituenten
vbr	=	very broad/sehr breit			(soweit nicht anders angegeben)

Verzeichnis verwendeter Symbole

a:	Kantenlänge der Elementarzelle	α :	Winkel der Elementarzelle
b:	Kantenlänge der Elementarzelle	β :	Winkel der Elementarzelle
c:	Kantenlänge der Elementarzelle	γ :	Winkel der Elementarzelle
d:	Abstand	δ :	chemische Verschiebung
J:	Kopplungskonstante	λ :	Wellenlänge
m:	Masse	ν :	Wellenzahl
M:	Molekulargewicht	σ :	Standardabweichung
N:	virtuelle Kopplungskonstante		
T:	Temperatur		
V:	Volumen der Elementarzelle		
Z:	Anzahl unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle		

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- 1: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPd(B≡NSiMe₃)]
- 2: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)]
- 2': *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(SiMe₃)₂}]
- 3: *mer, cis*-[(Me₃P)₃Br₂Rh(B≡NSiMe₃)]
- 4: *trans*-[(ⁱPr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)]
- 5: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)]
- 5': *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)(OSiMe₃)}]
- 6: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=N(SiMe₃)(AlCl₃)}]
- 7a: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)NH(SiMe₃)}]
- 7b: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NHPh)NH(SiMe₃)}]
- 7c: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(SiMe₃)}]
- 7d: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)NH(SiMe₃)}]
- 8: *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)]
- 9: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{BHN(SiMe₃)(BCat)}]
- 10: *trans*-[{(Cy₃P)₂BrPt(BHN(SiMe₃)BO₂)₂C₆H₂}]
- 11: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡N*i*Bu)]
- 11': *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(*i*Bu)(SiMe₃)}]
- 12: *trans*-[{(Cy₃P)₂BrPt(B{NH*i*Bu}NH)}₂C₆H₄}]
- 13: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(*i*Bu)}]
- 14: *trans,trans*-[{(Cy₃P)₂BrPt(BN*i*Bu)}₂]
- 15: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NCS)N(SiMe₃)(*i*Bu)}]
- 16: *trans*-[(Cy₃P)(IMes)BrPt(B≡NSiMe₃)]
- 16': *trans*-[(Cy₃P)(IMes)BrPt{B(Br)N(SiMe₃)₂}]
- 17: *trans*-[(Cy₃P)(IMes)BrPt{B=N(SiMe₃)(AlBr₃)}]
- 18: *trans*-[(Cy₃P)(IMes)BrPt{BH(N(SiMe₃)(BCat))}]
- 19: $\kappa_{N,N}$ -{HC(MeC)₂(N(C₆F₅))₂}B=OAlCl₃
- 20: *trans*-[(Cy₃P)₂PhSPt(B≡O)]
- 21: [(Cy₃P)₂Pt(B₂O₂)Pt(PCy₃)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂
- 22: *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BAr^F₄]
- 23: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBAr^F₃)]
- 24: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B≡OB(C₆F₅)₃}]
- 25: *trans*-[(Cy₃P)₂ClPt(B≡O)]
- 26: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OAlCl₃)]
- 27: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OAlBr₃)]
- 28: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OGaBr₃)]
- 29: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OInBr₃)]
- 30: *trans*-[(Cy₃P)₂(F₃B-F)Pt(BF₂)]
- 31: *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Al-Br)Pt(B≡OAlBr₃)]
- 32: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt=BMes][B(C₆F₅)₄]
- 33: *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Al-Br)PtH]
- 34: *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Ga-Br)PtH]
- 35: *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Ga-Br)Pt(B≡OGaBr₃)]
- 36: *trans,trans*-[{(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)}₂InBr₃]
- 37: Cycloadditionsprodukt von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (5) und N,α-Diphenylnitron
- 38: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NCS)(OSiMe₃)}]

- 39:** *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{BOB(*t*Bu)N(*t*Bu)}]
- 40:** *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BOB(*t*Bu)N(*t*Bu)}][BAr^{Cl}₄]
- 41a:** Eiseniminoborylenkomplex
- 41b:** Eiseniminoborylenkomplex
- 42a:** 1-Aza-2-borabutatrienrhodiumkomplex
- 42b:** 1-Aza-2-borabutatrienrhodiumkomplex
- 43:** *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}]
- 44:** *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)Fc}]
- 45:** *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}]
- 45':** *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH(SiMe₃)₂}]
- 46:** *trans*-[(Cy₃P)₂PhPt{B=CH(SiMe₃)}]
- 47:** *trans*-[(Cy₃P)₂MePt{B=CH(SiMe₃)}]
- 48:** *trans*-[(OC)₂CpFe{=B=N(Cy)₂}][BAr^F]
- 49:** *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Cl)CH₂SiMe₃}]

1 Einleitung

1.1 Allgemeines zum Element Bor und Mehrzentren-Bindungen

Das Element Bor besitzt in seinen Verbindungen aufgrund seines inhärenten Elektronenmangels eine starke und einzigartige Neigung Mehrzentren-Bindungen auszubilden. Dies führt zu vielfältigen Strukturmotiven in denen die Borzentren nicht die zu erwartende formale Wertigkeit aufweisen. Es werden stattdessen höhere Koordinationszahlen in diesen sogenannten Clusterverbindungen realisiert (Abb. 1.1).^[1]

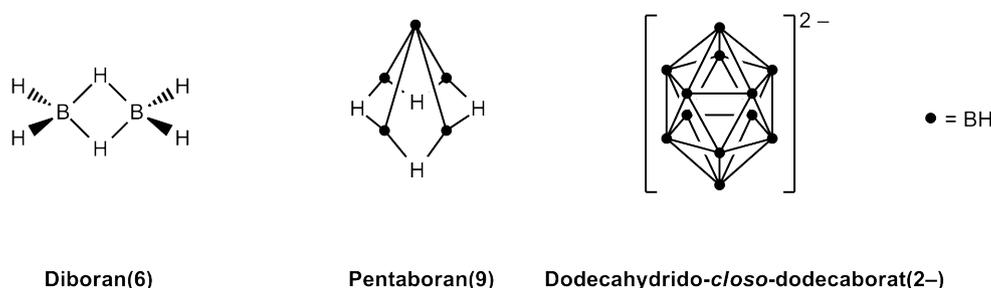


Abbildung 1.1: Borhaltige Verbindungen mit Mehrzentren-Bindungen.

Aber auch die klassischen, elektronenpräzisen Boranverbindungen haben sich, aufgrund ihrer großen Bedeutung in der organischen Synthese, etabliert.^[2-7] Außerdem finden borhaltige Spezies Anwendung als Materialien in der Optoelektronik und Sensorik.^[8-10] Im Vergleich dazu erscheint die Synthese zweifachkoordinierter Borfunktionen ungleich schwieriger. Es konnten jedoch mittlerweile eine Vielzahl von Strategien zur Stabilisierung dieser niederkoordinierten Vertreter entwickelt werden. Hierbei muss das koordinativ ungesättigte und Lewis-acide Borzentrum sowohl kinetisch, durch den Einsatz sterisch

anspruchsvoller Substituenten, als auch elektronisch, durch die Reduzierung der Lewis-Acidität mittels elektronendonierender Substituenten, stabilisiert werden.^[11–14]

1.2 Übergangsmetall–Boryl- und Borylenverbindungen

Auch mit Übergangsmetallen bildet das Element Bor eine Vielzahl verschiedener Verbindungsklassen. So liegen in den seit Längerem bekannten Metallapolyboranen, -carboranen,^[15–22] Boriden^[23,24] und den π -koordinierten Borheterocyclen^[25–30] Metall/Element–Bor-Mehrzentren-Bindungen vor. In σ -koordinierten Hydroboran-,^[31,32] -borat-^[33] und -boriniumkomplexen^[34] existieren auch derartige Mehrzentrenbindungen, wobei in den Hydroboriniumkomplexen mindestens eine Bor–Wasserstoff-Bindung als Ligand dient. Des Weiteren sind bis zum jetzigen Zeitpunkt eine Vielzahl an Verbindungen mit elektronenpräziser Übergangsmetall–Bor-Bindung dargestellt und charakterisiert worden. Diese lassen sich im Wesentlichen in sechs Arten von Komplexen einteilen, welche in Abbildung 1.2 dargestellt sind.

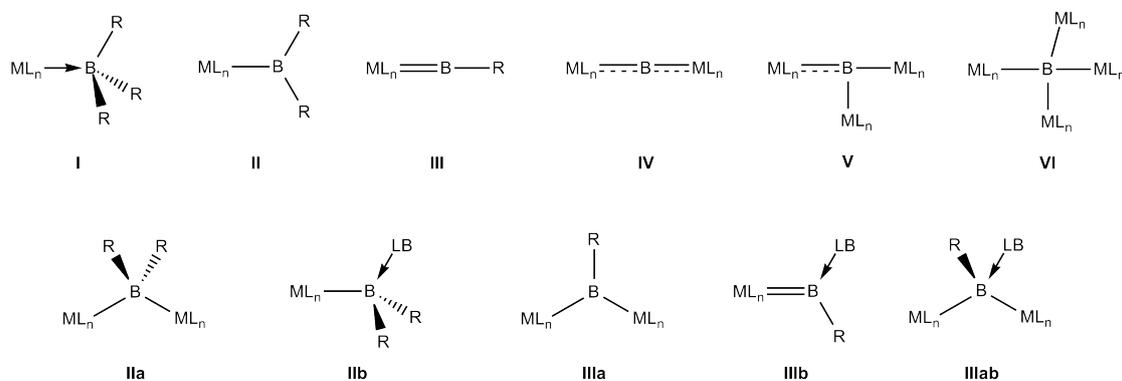


Abbildung 1.2: Grobe Klassifizierung der Übergangsmetallkomplexe des Bors: Boran- (**I**), Boryl- (**II**), Borylen- (**III**) und Boridokomplexe (**IV–VI**), sowie deren verbrückte (**a**) und basenstabilisierten Analoga (**b**).

Hierbei richtet sich die Nomenklatur dieser Verbindungen nach der Koordinationszahl des Boratoms und der Anzahl an Metall–Bor-Bindungen. Bereits in der 1960er und 1970er Jahren konnten erstmals Beispiele für Boran- (**I**), Boryl- (**II**) Borylen- (**III**) und kürzlich auch di-, tri- und tetrametallische Boridokomplexe (**IV–VI**) beschrieben werden.^[35,36]

Boryl- und Borylenkomplexe können weiterhin verbrückte Bindungsmodi aufweisen (a) oder durch Lewis-Basen stabilisiert werden (b).^[37–49]

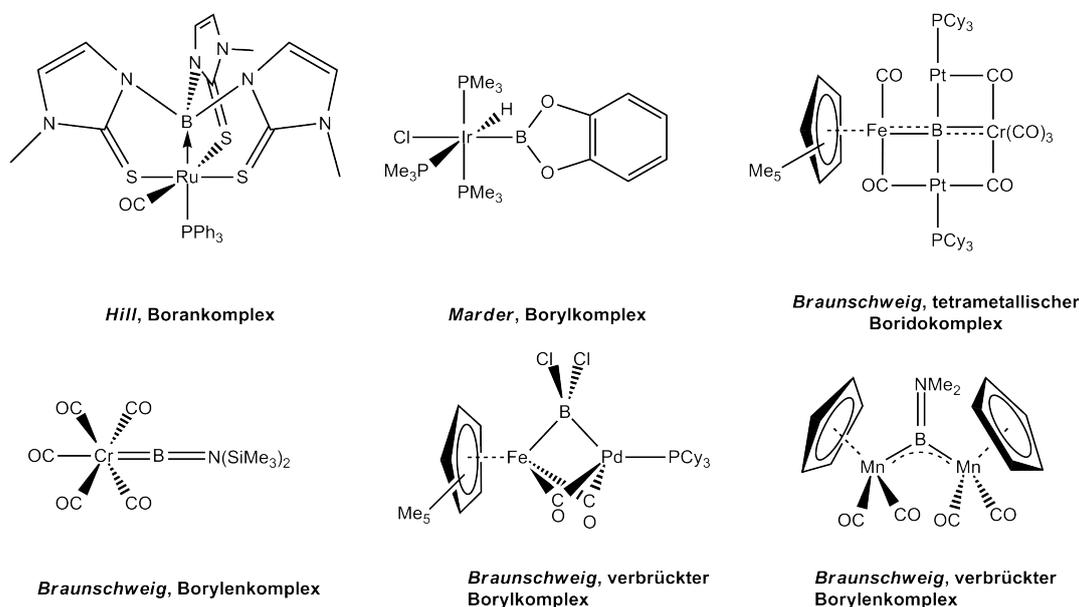


Abbildung 1.3: Ausgewählte Beispiele für strukturell charakterisierte Übergangsmetallkomplexe des Bors.

Analoge Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 14, wie z. B. Alkyl-^[50,51] und Alkyli-
denkomplexe^[52,53] sowie entsprechende Siliziumverbindungen^[54–56] konnten bereits seit
Längerem synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Das Vorliegen einer elek-
tronenpräzisen Metall–Bor–Zwei-Elektronen–Zwei-Zentren-Bindung konnte jedoch erst
1990 zweifelsfrei anhand von Einkristallstrukturen bestätigt werden (Abb. 1.3; oben Mit-
te).^[57,58] Seither konnten vor allem im Bereich der Borylenkomplexe erstaunliche Fort-
schritte erzielt werden (Abb. 1.3; unten). Denn trotz der erst spät realisierten struk-
turellen Charakterisierung dieser Substanzklasse,^[59–61] konnte bisher eine Vielzahl neu-
artiger Borylenverbindungen dargestellt werden. In diesen Spezies zeigt das Borylen-
fragment interessante Anwendungen für die Metathesechemie und die Borylenfunktion
lässt sich außerdem hervorragend auf andere Übergangsmetalle sowie organische Sub-
strate übertragen.^[45,48,62–74] Außerdem konnten auch die ersten metallfreien Borylene vor
kurzem synthetisiert werden.^[75,76] Die Übergangsmetallboridokomplexe sind im Vergleich
zu den Borylenkomplexen eine noch jüngere Verbindungsklasse und die ersten dimetalli-
schen Vertreter konnten im Jahr 2005 dargestellt werden.^[77] Seither konnten viele weitere

Boridospezies synthetisiert werden, bei denen das Boratom auch drei- und vierfach von Übergangsmetallen umgeben ist. Mit tetrametallischen Boridokomplexen war es außerdem möglich, ein nahezu planares vierfachkoordiniertes Boratom zu generieren (Abb. 1.3; oben rechts).^[36,78]

Ein Hauptaugenmerk liegt jedoch auf den wesentlich zahlreicheren Borylkomplexen (II),^[37–47] da diesen eine besondere Rolle als Zwischenstufen in der C–H-Aktivierung, Diborierung und der Hydroborierung zukommt.^[79–83]

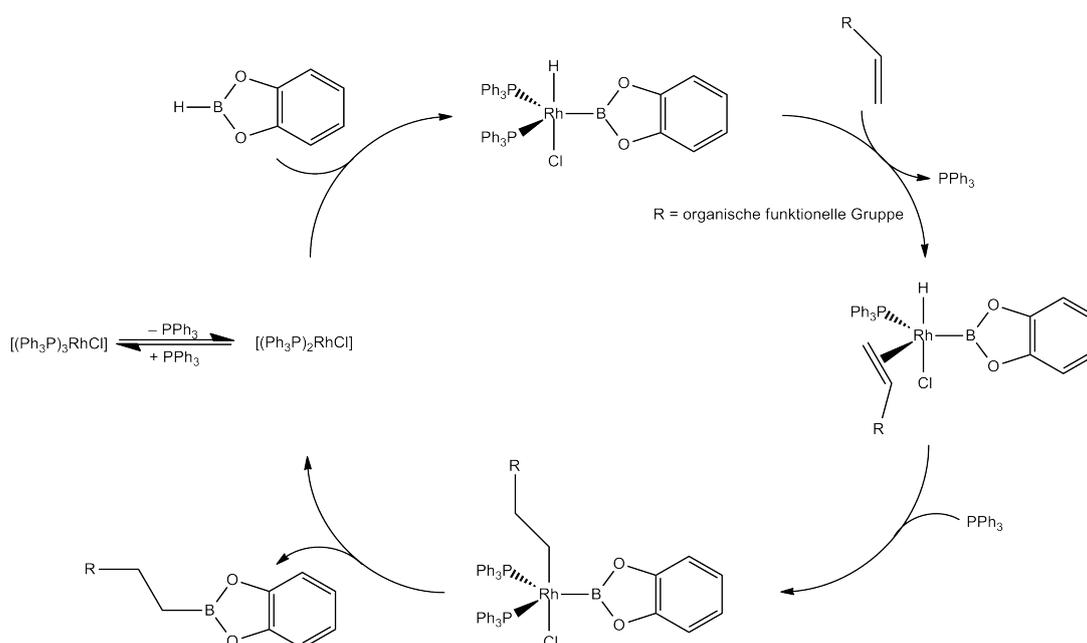


Abbildung 1.4: Postulierter Mechanismus zur rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen (R = organischer Rest).

Unter Verwendung des Wilkinson-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ konnte die erste katalytische Hydroborierung durchgeführt werden (Abb. 1.4).^[84] Hierbei können selektiv Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen aktiviert werden, sodass die Addition von Catecholboran auch bei Anwesenheit einer wesentlich reaktiveren Carbonylfunktion an der Doppelbindung stattfindet. Der postulierte Katalysezyklus enthält die üblichen Elementarschritte. Zunächst wird durch Dissoziation eines Phosphanliganden eine Rhodium(I)-Verbindung generiert, welche als katalytisch aktive Spezies mit dem Catecholboran unter oxidativer Addition reagieren kann. Durch Abspaltung eines weiteren Liganden, kann das Olefin an das Rhodiumzentrum koordiniert werden, sodass anschließend unter Wiederanlagerung des Phosphans eine Insertion des Alkens in die Rhodium–Wasserstoff-Bindung stattfinden

kann. Nach reduktiver Eliminierung des Alkylboranprodukts wird der aktive Katalysator regeneriert. Wobei der postulierte Mechanismus nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte und quantenchemische Berechnungen auch die Insertion des Olefins in die Rhodium–Bor-Bindung oder σ -Bindungsmetathese als alternative Reaktionswege vorschlugen.^[85] Eine Vielzahl von Veröffentlichungen widmen sich seitdem der übergangsmetallvermittelten Hydroborierung, da ihr eine große Bedeutung für die Darstellung einer Vielzahl organisch substituierter Borane zukommt.^[79,80,86–89]

Außerdem sind Borylkomplexe der späten Übergangsmetalle auch in den Forschungsbereichen der Diborierung ungesättigter Substrate^[82,90–100] und der stöchiometrischen^[101–105] und katalytischen C–H-^[81,106–117] und C–F-Bindungsaktivierung^[118,119] von höchster Relevanz. All diesen Borylierungsprozessen ist gemeinsam, dass sie nicht nur auf dem Gebiet der anorganischen Chemie relevant sind, sondern in anderen Bereichen der Chemie von großer Wichtigkeit und teilweise auch in großindustriellen Prozessen Anwendung finden.^[82,85,120]

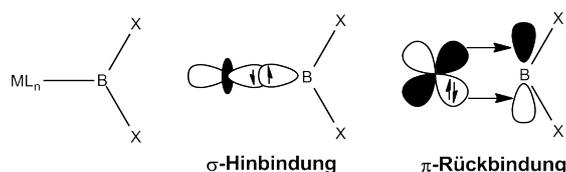


Abbildung 1.5: Bindungssituation in Übergangsmetallborylkomplexen.

Aufgrund ihrer enormen Bedeutung kam der Aufklärung der Bindungssituation in den Borylkomplexen ein gesteigertes Interesse zu. Durch theoretische Studien konnte bestätigt werden, dass der Borylligand sehr starke σ -Donorfähigkeiten aufweist. Hierbei wird eine σ -Bindung vom sp^2 -hybridisierten Boratom zum Metallzentrum ausgebildet. In späteren experimentellen Untersuchungen konnte auch der π -Rückbindungsanteil der Übergangsmetall–Bor-Bindung bestimmt werden, wobei die π -Rückbindung vom Metall in das freie p-Orbital des Borylliganden erfolgt. Borylliganden verhalten sich folglich ähnlich wie ein Kohlenstoffmonoxidligand, wobei der π -Rückbindungsanteil des Borylliganden relativ schwach ausgeprägt ist.^[121–126]

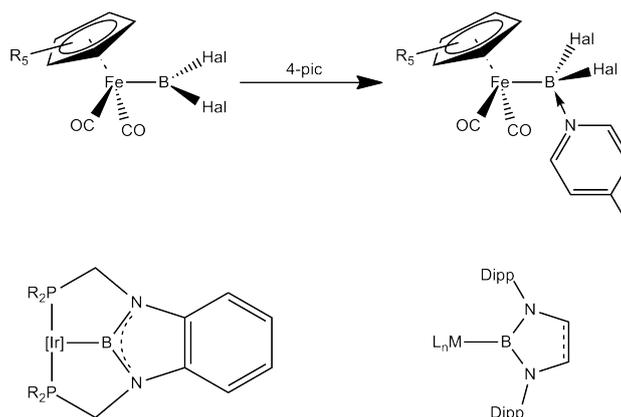


Abbildung 1.6: Übergangsmetallkomplexe mit Boryl-Coliganden: Umsetzung von Eisen(dihalogenoboryl)komplexen zu den entsprechenden Lewis-Basen-Addukten (oben; R = H, Hal = Cl; R = Me, Hal = Br). Borylbasierte Pincer-Komplexe des Iridiums (unten links; [Ir] = Ir(CO)HCl, R = *t*Bu, Ph; [Ir] = IrHCl, Ir(η^2 -C₂H₄), R = *t*Bu, Cy). Durch Salzmetathese mit Boryllithiumreagenzien synthetisierte Borylkomplexe (unten rechts; M = Ti, L_n = (*i*PrO)₃; M = Hf, L_n = Cp^{*}Bn₂; M = Cu, L_n = thf₃LiBr; M = Cu, Ag, Au, L_n = IMes; M = Au, L_n = PPh₃; M = Zn, L_n = B(NDipp)₂C₂H₂, thf₂LiBr₂).

In vielen Borylverbindungen stellt sich die Metall–Bor-Bindung als außerordentlich labil heraus, weshalb sich die Borylfunktion auf verschiedenartige Substrate übertragen lässt, eine Verwendung als Coligand jedoch stark erschwert. Erst in den letzten Jahren gelang es eine Reihe von stabilen Übergangsmetallkomplexen mit Boryl-Coliganden darzustellen, z. B. durch Verwendung von Boryl-Pincerliganden (Abb. 1.6, unten links).^[127,128] Außerdem konnten durch die Verwendung von neuartigen Borylanionen^[129–131] vormals unzugängliche Borylspezies, wie z. B. Vertreter der Gruppe-4- und 11-Metalle und deren analoge Zinkverbindungen, synthetisiert werden (Abb. 1.6, unten rechts).^[132,133] Diese Substanzklasse besitzt, trotz der Vielzahl bereits bekannter Vertreter, weiterhin ein außerordentlich großes Entwicklungspotenzial.

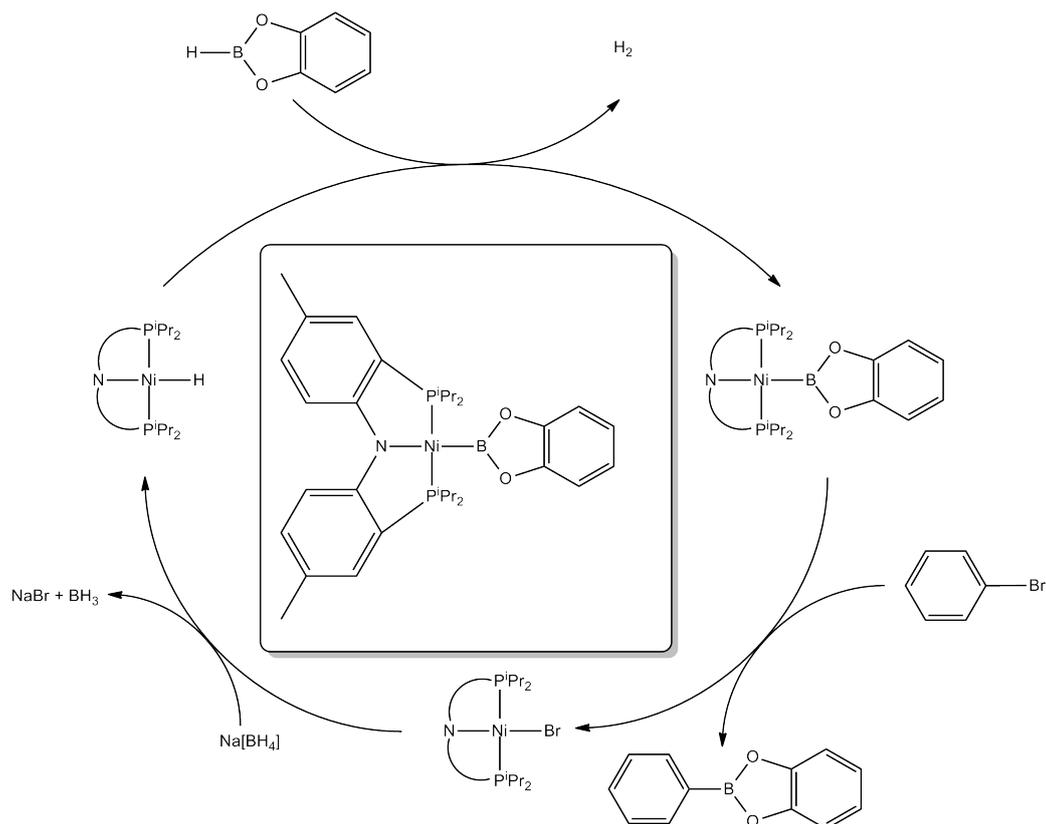


Abbildung 1.7: Verwendung eines Nickelborylkomplexes als regenerierbares Borylierungsmittel.

Die größte Gruppe der neueren Publikationen auf dem Gebiet der Übergangmetallborylkomplexe bilden Verbindungen mit Zentralmetallen der Gruppe 10. Ihre Bedeutung liegt zum einen in der Diborierung organischer Substrate sowie in der Knüpfung von C–C-Bindungen mittels palladiumkatalysierter Kreuzkupplung von Organoboranen mit organischen Elektrophilen und in vielen weiteren Borylierungsprozessen,^[82,90,91,93–100,120,134] und der stöchiometrischen^[101–105] und katalytischen C–H-^[81,106–113,115–117] und C–F-Bindungsaktivierung^[83,118,119,135–147] In einer derartigen Funktionalisierungsreaktion konnte der erste vollständig charakterisierte Nickelborylkomplex als regenerierbares Borylierungsmittel eingesetzt werden (Abb. 1.7).^[148] Allerdings muss die Nickelverbindung stöchiometrisch verwendet werden, wenngleich der postulierte Mechanismus an analoge katalytische Reaktionen erinnert.

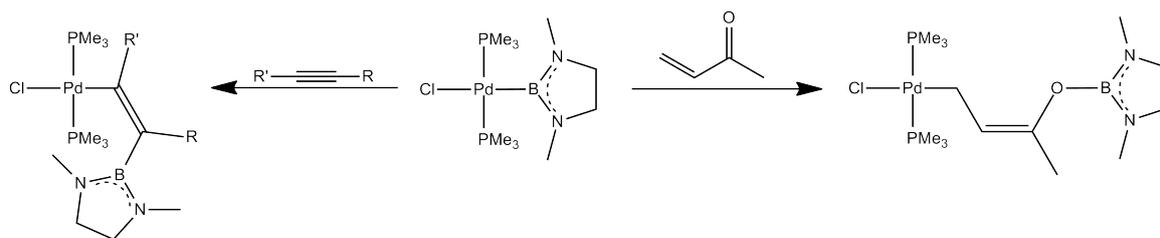


Abbildung 1.8: Stereo- und regioselektive Insertionsreaktionen ungesättigter Substrate mit *trans*-[(Me₃P)₂ClPd(BDmeda)] (R = H, R' = Me, Hex; R = R' = Me, CO₂^tBu, Dmeda = Dimethylethylendiamid).

Im Gegensatz dazu sind Palladiumborylkomplexe zahlreicher als ihre Nickelanaloga und die erste derartige Verbindung konnte bereits eine Dekade früher strukturell charakterisiert werden.^[136] Seitdem konnten eine Reihe weiterer Vertreter des Typs *trans*-[(R₃P)₂HalPd(BR₂)] durch oxidative Addition einer Bor-Halogen-Bindung an das Palladium(0)fragment synthetisiert und charakterisiert werden.^[149–151] In theoretischen Untersuchungen wurde die Palladium-Bor-Bindung in den dargestellten Verbindungen als relativ schwach beschrieben.^[152,153] Dies zeigt sich z. B. durch die selektive Insertion von Alkinen und Alkenen in die Übergangsmetall-Bor-Bindung des Komplexes *trans*-[(Me₃P)₂ClPd(BDmeda)] (Dmeda = Dimethylethylendiamid) (Abb. 1.8).^[149]

Dahingegen bilden analoge Platin(II)verbindungen äußerst stabile Bindungen zu Borylliganden aus und stellen deshalb auch einen Großteil der bekannten Borylkomplexe mit den Gruppe-10-Metallen.^[82,90,91,93–95,154–160] So konnten nach oxidativer Addition von Diboranen(4) mit Platin(0)fragmenten eine große Anzahl an *cis*-Bis(boryl)komplexen synthetisiert werden, welche Phosphaustauschreaktionen eingehen können.^[95,157,161,162] Außerdem reagieren auch Verbindungen des Bors mit den schwereren Gruppe 14-Homologen unter oxidativer Addition.^[158,159] Die resultierenden Produkte, wie z. B. Silyl(pinakolatoboryl)komplexe, stellen wichtige Zwischenprodukte bei der Silaborierung dar und Alkine, wie Phenylacetylen, inserieren hochselektiv in die Platin-Bor-Bindung (Abb. 1.9; oben). Das Zwischenprodukt der Silaborierung reagiert anschließend unter reduktiver Eliminierung und Neuknüpfung einer Kohlenstoff-Silizium-Bindung zu (*Z*)- α -Silyl- β -borylstyrol (Abb. 1.9). Hierbei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit überwiegend von dem sterischen Anspruch der platingebundenen Phosphanliganden ab. Bei der Verwendung von Triethylphosphan findet die reduktive Eliminierungsreaktion bereits bei

Raumtemperatur statt, wohingegen dies bei Trimethyl- und Dimethylphenylphosphankomplexen erst bei Temperaturen von 60 °C möglich ist.^[158] Kürzlich konnte außerdem durch die Umsetzung eines elektronenarmen Borirens mit dem Lewis-basischen Übergangsmetallkomplex $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ unter Ligandenabspaltung ein Komplex isoliert werden, bei dem das freie Boriren ausschließlich über die σ -B-C-Einfachbindung und nicht über die ungesättigte C-C-Doppelbindung an das Platinzentrum koordiniert ist (Abb. 1.9; unten). Diese Verbindung stellt den ersten σ -Komplex zweier p-Blockelemente ohne agostische Wechselwirkungen dar und kann somit als eine Momentaufnahme für eine übergangsmetallvermittelte σ -Bindungsaktivierung betrachtet werden.^[163]

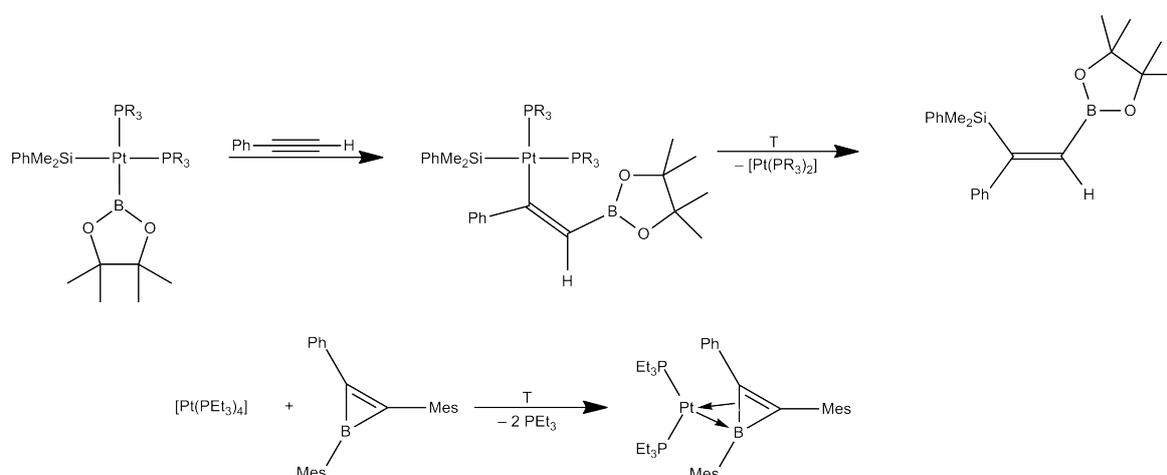


Abbildung 1.9: Reaktion der Komplexe *cis*- $[(\text{R}_3\text{P})_2(\text{PhMe}_2\text{Si})\text{Pt}(\text{BPin})]$ mit Phenylacetylen (oben: $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$, $T = \text{RT}$; $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PMe_2Ph , $T = 60\text{ °C}$). Übergangsmetallvermittelte σ -Bindungsaktivierung durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ mit einem Boriren (unten, $T = 60\text{ °C}$).

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen *cis*-Platin(II)komplexen, weisen die Produkte der oxidativen Addition von Platin(0)verbindungen mit Halogenboranen eine *trans*-Anordnung der anionischen Liganden auf.^[151,159,160,164–171] Hierbei konnte die durch theoretische Studien vorhergesagte Abhängigkeit der σ -Donorfähigkeiten der unterschiedlichen Borylliganden,^[172] mittels des *trans*-ständigen Halogenliganden in experimentellen Untersuchungen, weitestgehend bestätigt werden.^[168] Über die Syntheseroute der oxidativen Addition konnten mit den entsprechenden Halogenboranen zweikernige Platinkomplexe mit einer Bis(boryl)spacereinheit, sowie η^1 -Borazinkomplexe des Platins und Palladiums dargestellt werden (Abb. 1.10).^[151,170] Derartige Verbindungen waren bisher nur vom Ei-

sen durch Salzeliminierung zugänglich.^[173,174]

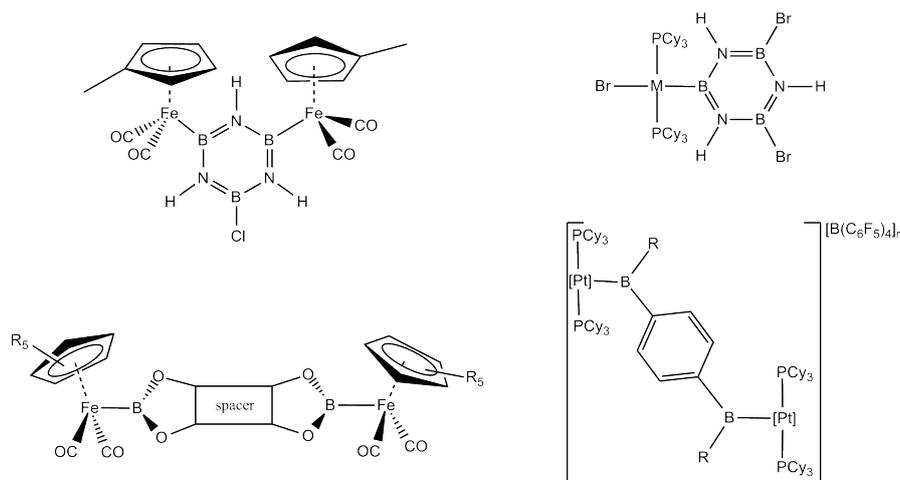


Abbildung 1.10: η^1 -Borazinkomplexe (oben; M = Pd, Pt) und bis(boryl)verbrückte zweikernige Übergangsmetallkomplexe (unten links; spacer = C₆H₂, R₅ = H₅, H₄Me, Me₅; spacer = C₅H₈, R₅ = H₅; unten rechts; [Pt] = PtBr, R = Br, n = 0; [Pt] = Pt, R = Br, n = 2), sowie der erste doppelt-basenstabilisierte Bis(borylen)komplex (unten rechts; [Pt] = Pt, R = 4-pic, n = 2).

Die *trans*-Halogenplatin(II)verbindungen zeigen eine Vielzahl interessanter Folgereaktionen. So konnte bei der Umsetzung von *trans*-[(Me₃P)₂ClPt(BCl₂)] mit Triethylamin und Pyridin die Bildung von Lewis-Basenaddukten beobachtet werden (**ii**). Mit sekundären Aminen fand hingegen die Bildung von Aminochlorborylkomplexen des Typs *trans*-[(Me₃P)₂ClPt{B(Cl)NR₂}] statt (**iii**) und durch den Austausch der borgebundenen Chloratome gegen Catechol, mit Hilfe eines Überschusses des tertiären Amins NEt₃, war es möglich einen Platin(II)catecholborylkomplex zu erhalten (**iv**).^[166] Durch formale Halogenabstraktion mit den entsprechenden Trihalogenboranen, konnte zum einen die verbrückte ionische Verbindung *trans*-[{(Me₃P)₂(Cl₂B)Pt}₂(μ -Cl)][BCl₄] (**v**) der neutrale dimere Komplex *trans*-[{(Cy₃P)₂(I₂B)Pt}₂(μ -I)] (**vii**) und die unverbrückte, kationische Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt=BMes][BBr₄] erhalten werden.^[166,169,175] Unter Verwendung chelatisierender Phosphanliganden, wie Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, konnten *trans*-Platinborylkomplexe in ihre entsprechenden *cis*-Analoga überführt werden (**vi**).^[176] Außerdem war es möglich durch Umsetzung eines Chlorborols mit [Pt(PCy₃)₂] nach oxidativer Addition die borolsubstituierte Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂ClPt(BC₄Ph₄)] zu erhalten.^[177]

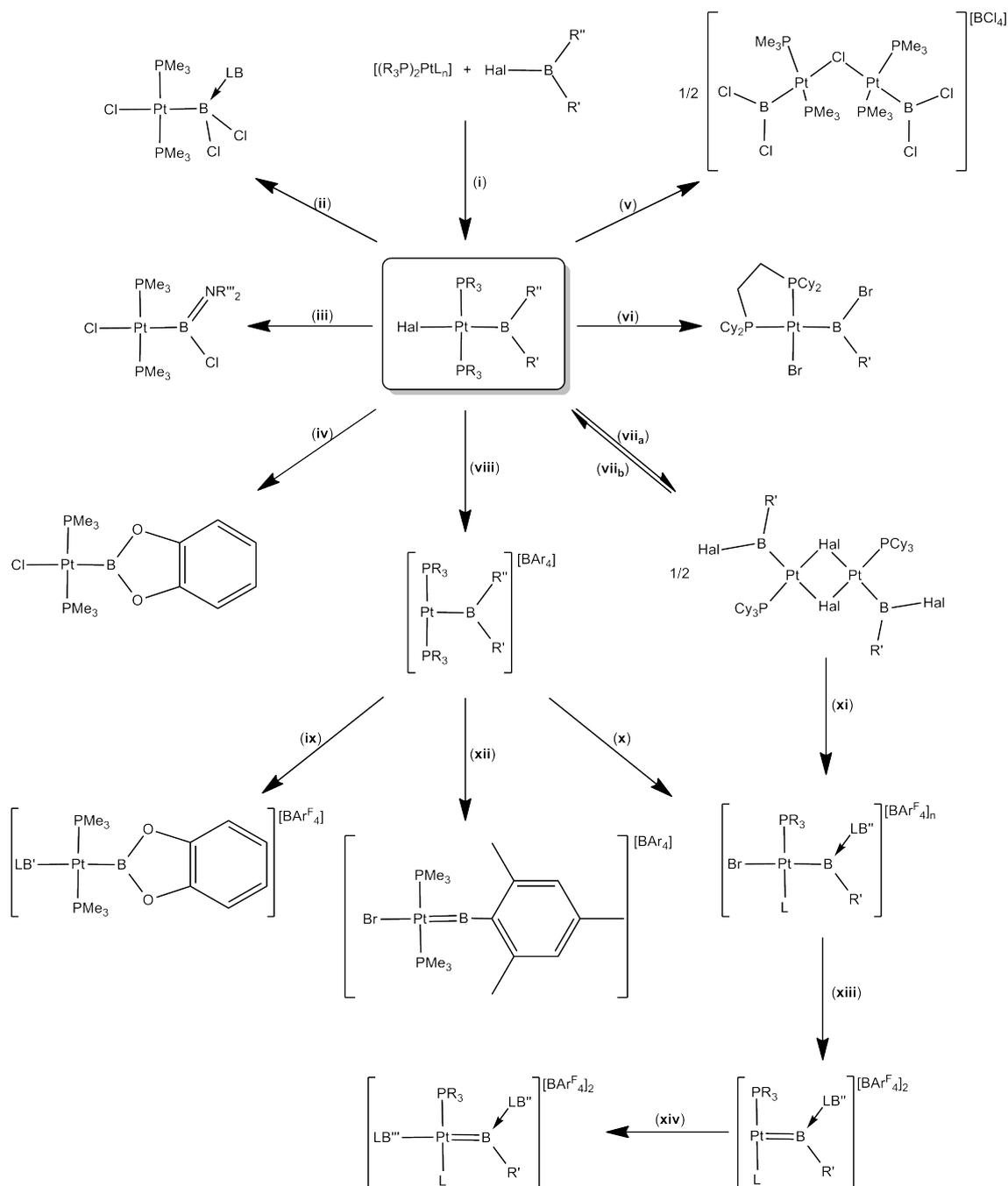


Abbildung 1.11: Darstellung und Reaktivität von Platin(II)halogen(boryl)komplexen (siehe 1.12 a-z für Liganden und Substituenten). Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i): $-n L$ (a-y); $+ BF_3$ (z); (ii): LB (d: $LB = NEt_3, pyr$); (iii): $4 HNR''_2, - [HNR''_2]Cl$ (d): $NR''_2 = NEt_2, Pip$); (iv): $CatH_2, xs NEt_3, - 2 [HNEt_3]Cl$ (d); (v): $1/2 BCl_3$ (d); (vi): $dcpe, - 2 PCy_3$ (k-m); (vii_a): $XBHal_2, - Cy_3P-BXHal_2$ (k: $X = Fc, Hal = Br$; v: $X = Hal = I$); (vii_b): PCy_3 (k,v); (viii): $M[BAr_4], - MBr$ (k, x, y, m-t: $M = Na, Ar = Ar^F$; l: $M = K, Ar = (C_6F_5)_3$); (ix): LB' (t: $LB' = thf, MeCN, pyr, chin$); (x): LB'' ($L = PCy_3, n = 1$; k, m, n, q, x, y: $LB'' = 4-pic$; m: $LB'' = NC_5H_4-tBu$); (xi): LB'' (k: $LB'' = 4-pic, L = Br, n = 0$); (xii): RT (l: $Ar = Ar^F, (C_6F_5)_3$); (xiii): $Na[BAr_4], - NaBr$ (x, y); (xiv): LB''' (x: $LB''' = MeCN, CO$).

Weiterhin konnte auch die erste oxidative Addition einer Bor-Fluor-Bindung an ein Übergangsmetall mit BF_3 durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Stabilität der neu gebildeten Verbindung $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{F}_3\text{B}-\text{F})\text{Pt}(\text{BF}_2)]$ in Lösung, erwies sich die Charakterisierung als äußerst kompliziert.^[178]

PR_3	L	n	Hal	$\text{—B} \begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{R}' \end{matrix}$		PR_3	L	n	Hal	$\text{—B} \begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{R}' \end{matrix}$	
PPh_3	C_2H_4	1	Cl		a	PPh_3	-	0	Br		n
PPh_3	C_2H_4	1	Br		b	PPh_3	-	0	Br		o
PPh_3	C_2H_4	1	Br		c	PPh_3	-	0	Br		p
PMe_3	PMe_3	2	Cl		d	PPh_3	-	0	Br		q
PPh_3	*	*	Cl		e	PPh_3	-	0	Br		r
PPh_3	*	*	Cl		f	PPh_3	-	0	Br		s
PPh_3	*	*	Cl		g	PPh_3	-	0	Br		t
PPh_3	-	0	Cl		h	PPh_3	-	0	Br		u
PPh_3	-	0	Cl		i	PPh_3	-	0	I		v
PPh_3	-	0	Cl		j	PPh_3	-	0	Cl		w
PPh_3	-	0	Br		k	PPh_3	-	0	Br		x
PPh_3	-	0	Br		l	PPh_3	-	0	Br		y
PPh_3	-	0	Br		m	PPh_3	-	0	BF_4		z

Abbildung 1.12: Liganden und Substituenten in Abbildung 1.11 (*: in situ aus $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ und 2 Äquivalenten PR_3 dargestellt).

Durch den starken *trans*-Einfluss der Borylliganden ist der *trans*-ständige Ligand nur sehr labil gebunden und somit können durch geeignete Halogenidabstraktionsreagenzien kationische, T-förmige Platin(II)komplexe erhalten werden. Als Gegenionen finden häufig schwach koordinierende Borat-Anionen Anwendung (**viii**) und an die neuentstehende freie Koordinationsstelle des zentralen Platinatoms können Lewis-Basen, wie z.B. thf, Acetonitril oder Amine, koordiniert werden (**ix** und **xiv**).^[151,164,170,179] Besitzt der an das Platin gebundene Borylligand mindestens einen Bromidsubstituenten, werden Pyridin und verwandte Derivate an das Borzentrum gebunden. Daraus resultiert eine formale 1,2-Verschiebung des Bromidliganden vom Bor- zum Platinzentrum unter Bildung von kationischen, basenstabilisierten Borylenkomplexen (**xi**).^[164,170,175] Eine analoge, neutrale Verbindung konnte durch Umsetzung von 4-Picolin mit einem bromverbrückten Bis(boryl)dimer dargestellt werden.^[180] Bei der Synthese eines Mesitylbromborylkomplexes findet die 1,2-Bromid-Verschiebung bereits in Abwesenheit einer Lewis-Base statt.^[168] Von dem lediglich bei Tieftemperatur beobachtbaren Borylkomplex kann nach Umsetzung mit Alkaliboraten des Typs $M[\text{BAr}_4]$ ($M = \text{Na}$, $\text{Ar} = \text{Ar}^{\text{F}}$; $M = \text{K}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$) der kationische, terminale Borylenkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}=\text{BMes}][\text{BAr}_4]$ erhalten werden (**xii**).^[179] Der basenfreie, kationische Komplex weist einen kurzen Platin-Bor-Bindungsabstand auf und mit Hilfe quantenchemischer Untersuchungen konnte dies mit dem Auftreten zweier zueinander orthogonaler π -Wechselwirkungen erklärt werden.^[168] Des Weiteren konnte ebenfalls in weiterführenden experimentellen Studien herausgefunden werden, dass die Sterik und nicht die elektronendonierenden Eigenschaften des borgebundenen Substituenten einen entscheidenden Einfluss auf den 1,2-shift hat und die Größe der Phosphanliganden eine untergeordnete Rolle spielt.^[181] Mit Ferrocenyl- und Aminogruppen-substituierten monokationischen Platinborylenkomplexen war es sogar möglich, mit den entsprechenden Abstraktionsreagenzien dikationische Borylenkomplexe zu erhalten, in denen zur besseren Stabilisierung die positive Ladung auf das Boratom und die borkoordinierte Pyridinbase verteilt wird (**xiii** und **xiv**).^[182]

1.3 Übergangsmetall-koordinierte und metallfreie niederkoordinierte borzentrierte Liganden

Weiterhin können durch andere Übergangsmetallkomplexe auch seltenere borzentrierte Liganden dargestellt werden. So konnten z. B. mit einem Eisenbis(borylen)komplex Phosphan-induziert gezielt Ketten aus Carbonyl- und Borylenliganden in der Koordinationssphäre des Metalls aufgebaut werden.^[183] Unter Verwendung eines dimeren Eisenkomplexes konnte außerdem nach Erhitzen eine eisengebundene B₄-Kette erhalten werden, welche aufgrund der starken Neigung des Boratoms zur Clusterbildung sehr ungewöhnlich und schwer zu synthetisieren ist (Abb. 1.13).^[163]

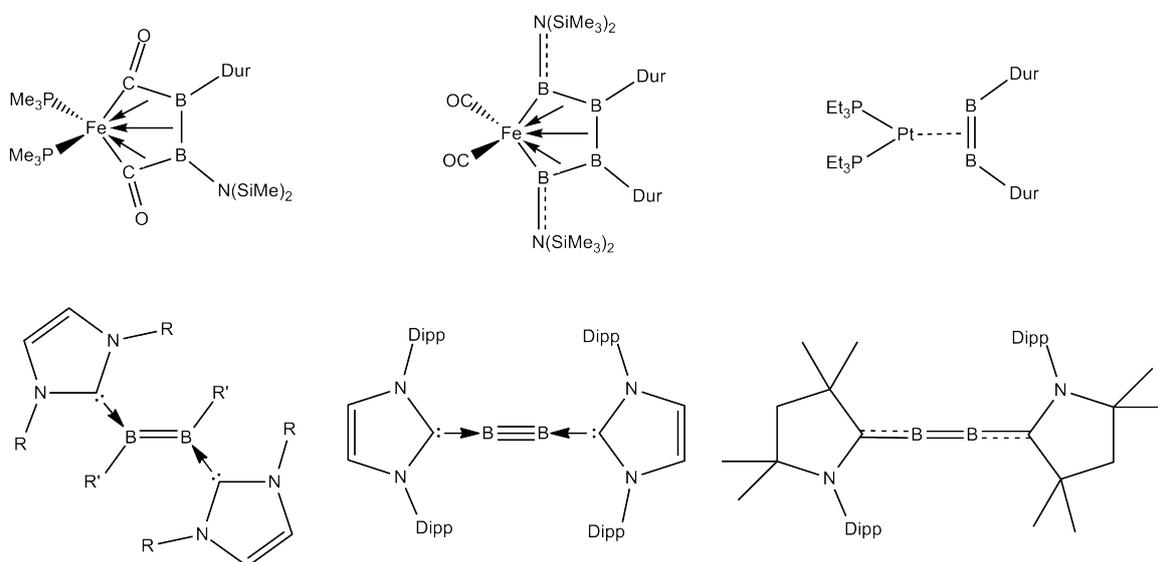


Abbildung 1.13: Eisengebundene Bor–Kohlenstoff- und Bor–Bor-Ketten (oben links und Mitte), ein platingebundenes Diborene (oben rechts), ausgewählte Beispiele für metallfreie Diborene (unten links; R = Dipp, R' = H; R = Mes, R' = Mes; R = Dipp, R' = Br; R = Mes, R' = Me; R = Dur, R' = Me) und das erste bei Raumtemperatur stabile Diborin (unten Mitte) und ein cAAC- stabilisiertes Diborabutatrien (unten rechts).

Mit einem Platinbis(phosphan)komplex konnte ein Diborene *side on* an das Metallzentrum gebunden werden. Nach erfolgreicher struktureller Charakterisierung des π -Diborenenkomplexes stellte sich heraus, dass die Bor–Bor-Doppelbindung durch die Koordination an das Platinfragment im Vergleich zu literaturbekannten Diborenen verkürzt war (Abb. 1.13). Dieses Verhalten war komplett neuartig, da - wie von den Alkenen

und Alkinen bekannt - bei einer Metall-Ligand π -Rückbindung normalerweise nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell eine Verlängerung der Element-Element-Bindung zu erwarten ist. Jedoch wird durch energetisch tiefliegende π -SOMOs des Diborens eine d_{π} - p_{π} -Rückbindung in ein bindendes π -Orbital ermöglicht, was zu einer Bindungsverkürzung der Bor-Bor-Bindung führt.^[184] Das erste metallfreie Diboren konnte bereits 2007 von Robinson *et al.* dargestellt werden und darauffolgend konnte eine Vielzahl neuartiger Diborene synthetisiert werden.^[185,186] Ein halbes Jahrzehnt später gelang es unserer Arbeitsgruppe, ein bisher nur in Gasphasen- und Matrixexperimenten stabiles Diborin durch Koordination mit N-heterocyclischen Carbenen herzustellen und vollständig zu charakterisieren.^[187] Die Bor-Bor-Bindung war die erste bei Raumtempertur stabile Dreifachbindung ihrer Art und das Diborin reagiert bereitwillig mit 4 Äquivalenten Kohlenstoffmonoxid in einer Redoxreaktion unter Bildung eines Bis(boralactons).^[188] Bei Verwendung von cAACs als Coliganden entsteht unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ein Diborabutatrien, da die beiden Carbenkohlenstoffatome der cAACs gute π -Donoreigenschaften besitzen. Somit liegt zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Boratom eine partielle Dreifachbindung vor und die Bor-Bor-Bindung ist somit im Gegensatz zu der des Diborins etwas länger (Abb. 1.13).^[189]

Wie schon anhand der Borylenkomplexe gezeigt wurde, können Übergangsmetallkomplexe und insbesondere Platinbis(phosphan)verbindungen Hauptgruppenelemente in unüblich niedrigen Koordinationszahlen stabilisieren. So konnte durch Verwendung des Bis(tricyclohexylphosphan)platinfragments die Isolierung des trigonal-planaren Silylenkomplexes $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SiMe}_2)]$ ermöglicht werden.^[190] Auch die ersten Iminoborylkomplexe mit einer Bor-Stickstoff-Dreifachbindung konnten 2006 von Braunschweig *et al.* in der Koordinationssphäre von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Durch oxidative Addition des Aminodibromborans $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ an die jeweiligen Platin(0)- bzw. Palladium(0)-Komplexe und anschließender Eliminierung von Bromtrimethylsilan bei Raumtemperatur, konnten die Verbindungen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPd}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) bzw. *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) (Abb. 1.14, oben) erhalten werden.^[191] Das Platinborylintermediat kann NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Die Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) weist eine beachtliche Stabilität gegenüber Zersetzung und Oligomerisierung auf, da **2** sowohl nach

mehrständiger Bestrahlung als auch nach Erhitzen auf 100 °C unverändert vorliegt. Auf der gleichen Syntheseroute konnte mit *mer,cis*-[(Me₃P)₃Br₂Rh(B≡NSiMe₃)] (**3**) ein Gruppe-9-Analogon dargestellt werden (Abb. 1.14; unten).^[192] Im Gegensatz zu Hauptgruppenelement-substituierten Iminoboranen, bei welchen die Eliminierung des Halogensilans im Allgemeinen drastische Bedingungen mit niedrigen Drücken und Temperaturen von 500-600 °C erfordert,^[11,12] laufen die in Abbildung 1.14 beschriebenen Eliminierungen bereits bei Raumtemperatur und in Lösung ab.

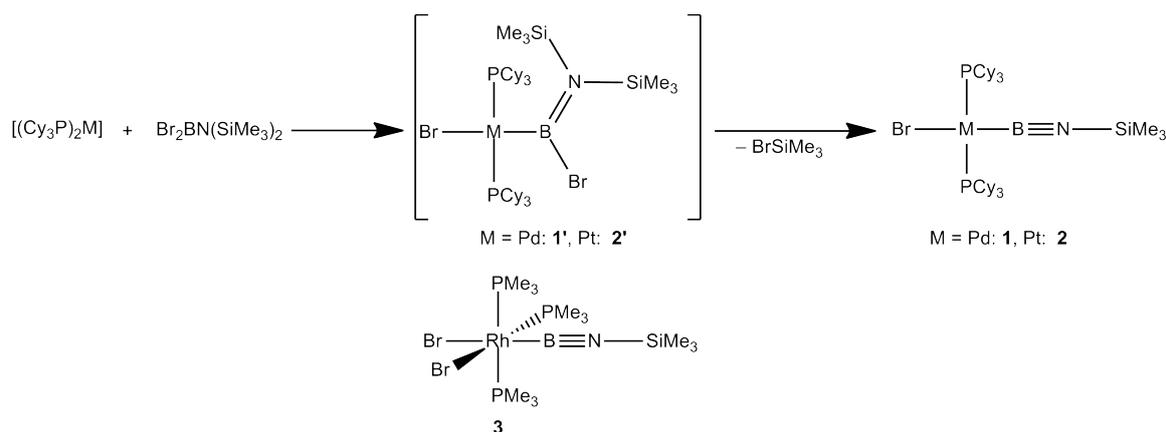


Abbildung 1.14: Darstellung der ersten Iminoborylkomplexe **1**, **2** und **3**.

Es konnte aber nicht nur das Zentralmetallatom der Iminoborylkomplexe variiert werden. Durch Verwendung des sterisch etwas weniger sperrigen Triisopropylphosphanliganden, konnte ein weiterer neuartiger Platiniminoborylkomplex *trans*-[(ⁱPr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**4**) erhalten werden (Abb. 1.15).^[192]

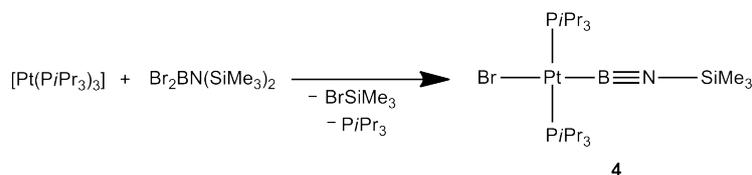


Abbildung 1.15: Darstellung des Iminoborylkomplexes **4**.

Die schon zuvor diskutierten Boryl- und Borylenkomplexe lassen sich nicht nur auf dem Syntheseweg der oxidativen Addition, sondern auch durch Salzeliminierung darstellen.^[193,194] Bei derartigen Salzeliminierungsreaktionen wurde mit Gruppe-8-Metallen der Rutheniumkomplex [Cp(OC)₂Ru{B(Cl)N(SiMe₃)B(Cl)N(SiMe₃)₂}] erhalten.^[194] Die-

dungen in Frage kommen. Durch das Zentralmetall oder eine Metalloceneinheit können eine Vielzahl von Eigenschaften, wie z.B. spezielle Redox-, magnetische, optische und elektronische Eigenschaften, in die Polymerkette eingeführt werden.^[197–199] Die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten unterscheiden sich dadurch von denen klassischer organischer Polymere. Besonders vielversprechende Anwendungsgebiete sind die nicht-lineare Optik,^[200–205] in der elektronischen Kommunikation als sogenannte molekulare Drähte,^[206–210] oder auch für Lumineszenzanwendungen^[199,211–213] und in der Herstellung von Flüssigkristallen.^[214,215] Hierbei eröffnen sich durch den formalen Austausch des Alkynylfragments durch eine isoelektronische Iminoboryleinheit, zusätzliche Variationsmöglichkeiten der elektronischen Eigenschaften der entsprechenden metallorganischen Verbindung.^[216–218] Aufgrund der Isoelektronie des Iminoborylliganden und der Isolabilität des Oxoborylliganden zum Alkynylliganden, könnten prinzipiell ähnliche Reaktionsmuster und Anwendungsmöglichkeiten wie mit den Übergangsmetallalkynylkomplexen möglich sein. Bevor jedoch an eine praktische Anwendung der Komplexe gedacht werden kann, müssen zunächst grundlegende Darstellungs- und Reaktionswege dieser neuartigen Komplexe genauer untersucht werden. Das zugrundeliegende Verständnis sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit vertieft werden. Außerdem sollte im Verlauf der Untersuchungen überprüft werden, inwiefern sich die bisher bewährte Synthesestrategie der Iminoborylverbindungen und des Oxoborylkomplexes zur Darstellung neuartiger niederkoordinierter borzentrierter Ligandensysteme in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen nutzen lässt.

2 Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Iminoborylkomplexen

2.1 Einleitung: Iminoborane, Iminoborylkomplexe und deren Reaktivität

In vielen Bereichen der Chemie, wie z. B. der Festkörperchemie, den Bornitrid-Nanoröhren und der allgemeinen Molekülchemie werden Kohlenstoffeinheiten gegen analoge isoelektronische und isostere Bor-Stickstoff-Einheiten ausgetauscht.^[219–225] Hierbei weisen diese Bor-Stickstoff-Systeme durch die erhöhte Polarität der B–N-Funktion veränderte Reaktionsmuster und Materialeigenschaften auf im Vergleich zu ihren Kohlenstoffanaloge. Dahingegen sind Polyamino- und Polyiminoborane im Gegensatz zu entsprechenden Kohlenstoffverbindungen experimentell schwer zugänglich und nur unzureichend charakterisiert.^[226–229] Aufgrund der isoelektronischen Verwandtschaft der Iminoborane ($\text{R–B}\equiv\text{N–R}$) zu den Alkinen ($\text{R–C}\equiv\text{C–R}$) wurde diese Verbindungsklasse sowohl experimentell^[11,12,230] als auch durch quantenchemische Rechnungen intensiv untersucht.^[12,231,232] Basierend auf diesen quantenchemischen Berechnungen wurden für die B–N-Systeme Anwendungen auf dem Gebiet der elektronischen Bauteile vorhergesagt.^[217,218]

Wegen der hohen Polarität der B–N-Dreifachbindung neigen Iminoborane zur Oligomerisierung. Dabei werden cyclodimere bzw. -trimere Verbindungen (**VII** und **VIII**), aber auch dem Dewar-Benzol ähnliche Bicylcotrimere (**IX**), Cyclotetramere (**X**) und lineare Ketten (**XI**) gebildet (Abb. 2.1).^[11,12,222–225,230] Die Sterik der Substituenten be-

einflusst sowohl die Geschwindigkeit der Bildung, als auch die Gestalt der Oligomerisierungsprodukte. Diese kinetische Labilität zeigt sich besonders stark in der geringen Anzahl strukturell charakterisierter Verbindungen. So sind nicht einmal eine Handvoll Hauptgruppenelement-substituierter Iminoborane bekannt, die vollständig mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.^[233–235] Allerdings konnte kürzlich ein cAAC-stabilisiertes ionisches Iminoboran synthetisiert und vollständig charakterisiert werden, welches mit Kohlenstoffdioxid eine [2+1]-Cycloaddition eingeht.^[236]

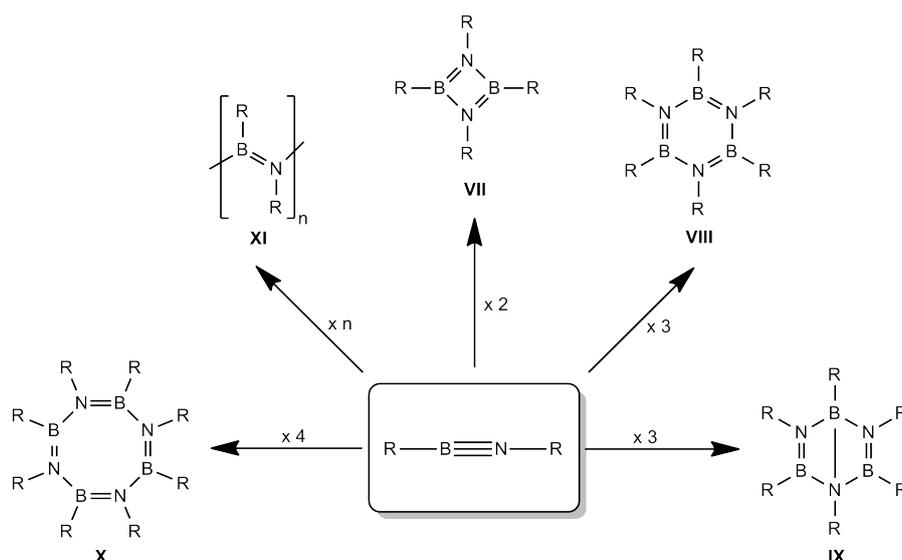


Abbildung 2.1: Stabilisierung von Iminoboranen zu 1,3,2,4-Diazdiboretidinen (**VII**), Borazinen (**VIII**), Dewar-Borazinen (**IX**), Oktahydro-1,5,7-tetraza-2,4,6,8-tetraborazinen (**X**) und Polyiminoboranen (**XI**).

Kann man die starke Oligomerisierungstendenz der Iminoborane unterbinden, eröffnen sich jedoch reichhaltige Reaktionsmöglichkeiten. So können sich dipolare Reagenzien in 1,2-Additionen an die B–N-Dreifachbindung addieren (**XII**).^[11,12,230] Des Weiteren reagieren Alkylolithiumreagenzien^[237] und Hydroborierungsmittel^[238–240] unter Bildung der jeweiligen Addukte und auch starke Säuren wie Chlorwasserstoff,^[241–243] Carbonsäuren^[244] oder Trifluormethansulfonsäure,^[245] können mit der polaren B–N-Bindung umgesetzt werden. Aber auch weniger reaktive Substrate in Form der schwach aciden Thiole, Alkohole und Amine, addieren sich bereitwillig an die Iminoboranfunktion.^[242–244] Außerdem gehen Iminoboransysteme [2+n]-Cycloadditionen ($n = 1-4$) ein (**XIII**)^[242,246–249] und an das Iminostickstoffzentrum von Amino(imino)boranen können elektrophile Reagenzien koor-

diniert werden (**XIV**) (Abb. 2.2).^[245,250–254]

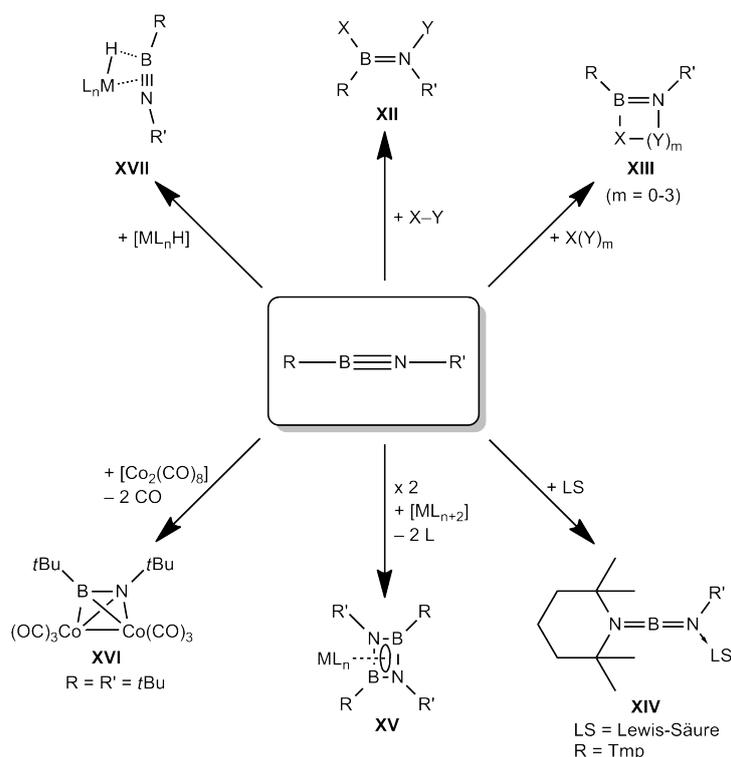


Abbildung 2.2: Schematischer Überblick der Reaktivität von Iminoborane.

An Übergangsmetalle können dimerisierte Iminoborane als η^4 -koordinierte Diazdiboretidine gebunden werden (**XV**).^[255,256] Weiterhin konnte das monomere Bis(*tert*-butyl)iminoboran als Ligand in die Koordinationssphäre eines dimeren Cobaltkomplexes eingeführt werden (**XVI**).^[257] Daneben konnten auch einige Hydrometallierungsprodukte von Übergangsmetallen der Gruppe 4 und 5 mit monomeren Iminoborane dargestellt werden (**XVII**).^[238,258,259] Wie in der Einleitung bereits beschrieben wurde, konnten in unserer Arbeitsgruppe die ersten σ -koordinierten monomeren Iminoborane in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen synthetisiert und charakterisiert werden. Darauf folgend wurden die ersten Reaktivitätsstudien an *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**2**) mit Lewis- und Brønsted-Säuren durchgeführt (Abb. 2.3).^[192,260,261]

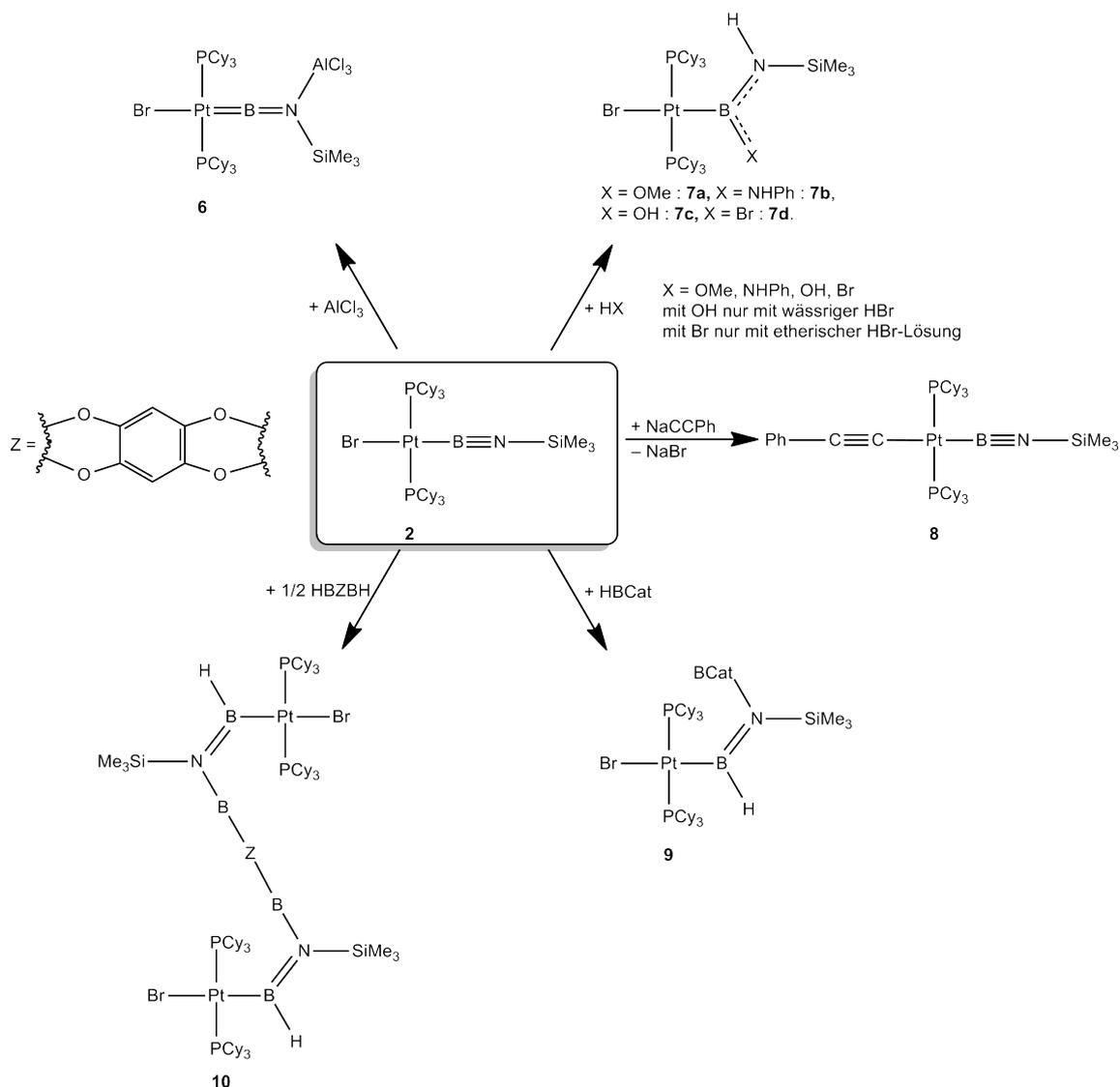


Abbildung 2.3: Überblick der Reaktivität von $\text{trans-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**).

Bei der Umsetzung mit AlCl_3 entstand der bis dahin erste neutrale Borylenkomplex des Platins $\text{trans-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{AlCl}_3)\}]$ (**6**).^[260] Außerdem konnten 1,2-dipolare Additionen mit protischen Reagenzien wie Wasser, Methanol, Anilin und etherischer Bromwasserstofflösung an die B–N-Dreifachbindung durchgeführt werden (**7a-7d**).^[192,260,261] Des Weiteren konnte **2** auch mit dem stark nukleophilen Reagenz $\text{NaC}\equiv\text{CPh}$ zu $\text{trans-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**8**) umgesetzt werden. Dies war die erste Verbindung, bei der die beiden isoelektronischen Liganden $\text{RC}\equiv\text{C}$ und $\text{RB}\equiv\text{N}$ an dasselbe Metallzentrum gebunden sind.^[192] Mit Catecholboran findet, im Gegensatz zu der klassischen Hydroborierung an C–C-Mehrfachbindungen, an der

polaren B–N-Dreifachbindung keine *syn*-Addition statt. Stattdessen wurde mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BHN}(\text{SiMe}_3)(\text{BCat})\}]$ (**9**) das Produkt der formalen *anti*-Addition erhalten. Dies ist auch bei der Umsetzung eines bifunktionalisierten Borans mit Verbindung **2** festzustellen, welches in einer 1,2-dipolaren Addition unter Bildung des zweikernigen Komplexes *trans*- $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BHN}(\text{SiMe}_3)\text{BO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\}]$ (**10**) reagiert (Abb. 2.3).^[261]

Wie in der Einleitung dargestellt ist, können an den Platiniminoborylkomplexen nicht nur die Phosphanliganden variiert, sondern auch die an das Stickstoffatom gebundene funktionelle Gruppe verändert werden. Um *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**) zu erhalten, wurde das Aminoboran $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)(i\text{Bu})$ als Edukt verwendet und mit dem Bis(tricyclohexylphosphan)platin(0)komplex umgesetzt. Da durch den geringeren sterischen Anspruch des Isobutyliganden die Eliminierung von Bromtrimethylsilan langsamer abläuft, kann das Platinborylintermediat *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(i\text{Bu})(\text{SiMe}_3)\}]$ (**11'**) durch Multikern-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abb. 2.4).^[192]

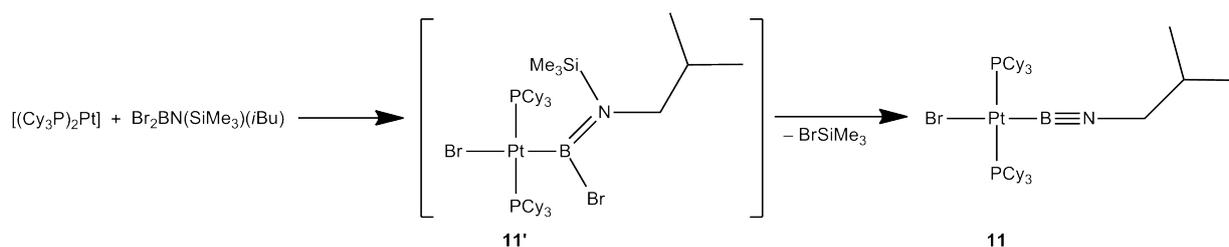


Abbildung 2.4: Darstellung von Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**).

In ersten Reaktivitätsstudien von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**) mit einem bifunktionalisiertem Amin konnte unter 1,2-dipolarer Addition an die B–N-Dreifachbindung *trans*- $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\{\text{NH}i\text{Bu}\}\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (**12**) erhalten werden (Abb. 2.5).^[192] Hierbei zeigte sich die erhöhte Reaktivität von Verbindung **11** gegenüber *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**), welches unter ähnlichen Bedingungen mit *para*-Phenylendiamin deutlich langsamer und weniger selektiv reagierte.^[192,262]

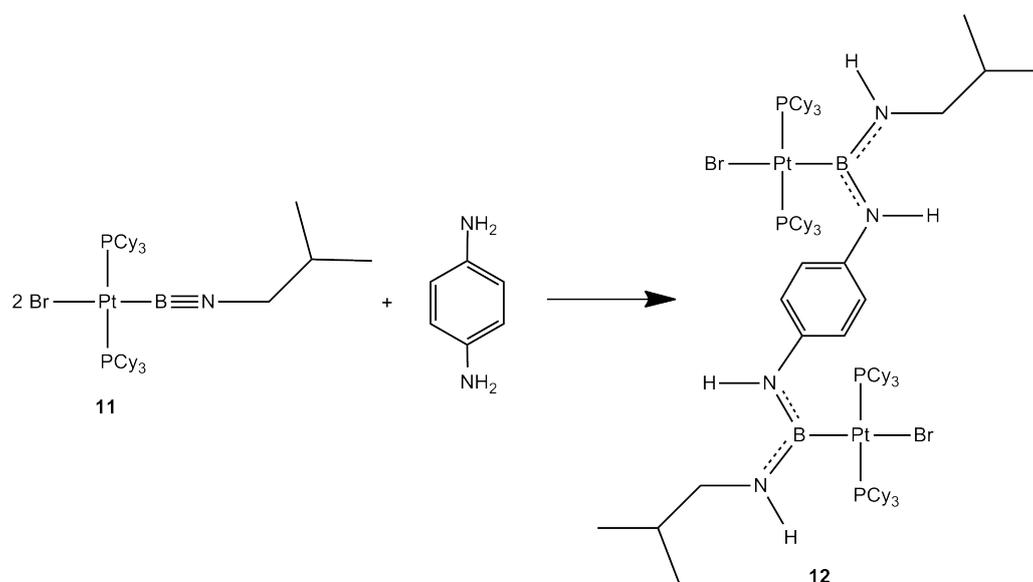


Abbildung 2.5: Darstellung von Verbindung $trans\text{-}[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\{\text{NH}i\text{Bu}\}\text{NH})\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ (**12**) .

2.2 Reaktivität von

$trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**)

Wie in der Einleitung dargelegt wurde, sind die in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Iminoborylkomplexe $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPd}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) und $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) bereits intensiv auf ihre Reaktivität gegenüber u. a. protische Reagenzien, Lewis-Säuren, Boranen und starken Nucleophilen untersucht worden. Für die Verbindung **1** konnten hierbei keine neuen Produkte isoliert werden, da sich die Pd–B-Bindung als zu instabil erwies und der Iminoborylligand abgespalten wurde. Im Gegensatz dazu konnte ausgehend von **2** eine Vielzahl neuer Verbindungen dargestellt werden.^[191,192,260,261]

Die bisherigen Reaktivitätsuntersuchungen ließen erwarten, dass $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**) mit den oben genannten Reagenzien ähnliche Reaktionen eingehen sollte. Des Weiteren sollte wegen der erhöhten Reaktivität von **11** im Gegensatz zu **2** untersucht werden, ob Cycloadditionsreaktionen mit Verbindung **11** zugänglich sind. Von den Hauptgruppenelement-substituierten Iminoboranen sind derartige Reaktionen bereits bekannt, allerdings waren mit den Platiniminoborylkomplexen Umsetzungen mit

geeigneten Cycloadditionsreagenzien bisher nicht möglich.^[242,246–249]

2.2.1 Reaktivität gegenüber protischen Reagenzien

Bei Iminoboranen werden häufig 1,2-dipolare Additionsreaktionen beobachtet. Hierbei werden die Iminoborane durch regioselektive Protonierung in die jeweiligen Aminoborane überführt.^[11,12,230] Mit der Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**2**) findet durch Zugabe etherischer Bromwasserstofflösung eine 1,2-dipolare Addition statt (Abb. 2.3).^[192] Deshalb wurde auch *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡N*i*Bu)] (**11**) mit 0.1 M etherischer Bromwasserstofflösung umgesetzt. Nach 20 h bei Raumtemperatur hatte eine vollständige Umsetzung von **11** zu einem neuen Produkt stattgefunden, welches im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine Verschiebung von $\delta = 26.9$ ppm mit einer ¹J_{P-Pt}-Kopplungskonstante von 2887 Hz aufwies. Vergleicht man diese spektroskopischen Daten mit denen der Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(SiMe₃)}] (**7c**) ($\delta = 25.7$ ppm, ¹J_{P-Pt} = 2894 Hz) liegt es nahe, dass es sich bei der neu gebildeten Verbindung um das 1,2-Additionsprodukt *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(*i*Bu)}] (**13**) handeln könnte.^[192] Jedoch blieben aufgrund der Bildung eines unbekanntes Nebenproduktes mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 27.7$ ppm und von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] ($\delta = 38.0$ ppm, ¹J_{P-Pt} = 2785 Hz) die Versuche zur Isolierung und Charakterisierung des Hauptproduktes erfolglos.

Anschließend wurde untersucht, ob sich die Verbindung **13** auch ohne Säurekatalyse in Benzol mit stöchiometrischen Mengen H₂O darstellen lässt. Nach 2 h im Ultraschallbad ließ sich mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie wiederum eine vollständige Umsetzung zu dem als *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(*i*Bu)}] (**13**) ($\delta = 26.9$ ppm, ¹J_{P-Pt} = 2887 Hz) postuliertem Produkt feststellen. Jedoch war auch bei dieser Umsetzung die Bildung des Nebenproduktes mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 27.7$ ppm und von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] zu beobachten. Aus den Einkristallen, die nach Diffusion aus einer Dichlormethan/Hexan-Lösung erhalten werden konnten, wurde in Röntgenbeugungsexperimenten nur *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] nachgewiesen. Der isolierte weiße Feststoff wurde nochmals NMR-spektroskopisch in D₆-Benzol untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich das Produkt **13** fast vollständig in den Hydridkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] umgewandelt hatte. Es bleibt festzuhalten,

dass *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(*i*Bu)}] (**13**) im Vergleich zu Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**2**) eine erhöhte Reaktivität gegenüber Wasser zeigt, da eine Umsetzung mit H₂O auch ohne Säurekatalyse erfolgte. Das daraus resultierende Produkt konnte jedoch aufgrund zu geringer Stabilität nicht isoliert und zweifelsfrei charakterisiert werden.

2.2.2 Reaktivität gegenüber Cyclohexylepoxid

Bei der Umsetzung von Cyclohexylepoxid mit dem Platiniminoborylkomplex **11** ist nach Erhitzen in Benzol auf 40 °C ein neues Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zu beobachten ($\delta = 26.9$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2887$ Hz). Hierbei handelt es sich wiederum nur um Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(*i*Bu)}] (**13**). Des Weiteren bildeten sich noch *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und es war ein weiteres Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zu beobachten ($\delta = 22.1$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2796$ Hz), bei welchem es sich um die bereits bekannte Verbindung *trans,trans*-[{(Cy₃P)₂BrPt(BN*i*Bu)}₂] (**14**) (Abb. 2.6) handelte, welche in Dichlormethan in einer Gleichgewichtsreaktion gebildet wird ($\delta = 21.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2793$ Hz). In Dichlormethan unterscheiden sich die spektroskopischen Daten geringfügig von denen in Benzol, was auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen ist.^[262] Um zu überprüfen, ob sich durch die Verwendung eines polaren Lösungsmittels ein möglicher polarer Übergangszustand stabilisieren und somit die Aktivierungsenergie herabsetzen lässt, wurde die Reaktion nochmals in Dichlormethan und Fluorbenzol durchgeführt. Jedoch bildeten sich sowohl bei Raumtemperatur als auch nach Erhitzen neben *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] , [Pt(PCy₃)₂] und Verbindung **14** nur *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)NH(*i*Bu)}] (**13**).

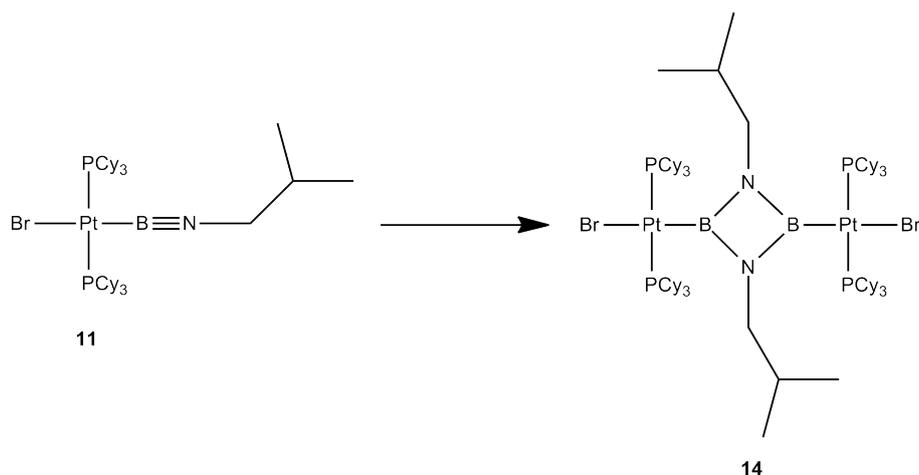


Abbildung 2.6: Cyclodimerisierung von Verbindung **11** unter Bildung von *trans,trans*- $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BNiBu})\}_2]$ (**14**).

2.2.3 Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten

Mit Phenylisocyanat bildeten sich sowohl in Benzol als auch in Dichlormethan die Verbindungen *trans,trans*- $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BNiBu})\}_2]$ (**14**), *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NiBu})]$ (**11**). Auch mit *N*, α -Diphenylnitron fand in Benzol keine Reaktion statt. Es wurden ausschließlich *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$ gebildet. In Dichlormethan bildete sich zunächst ein neues Signal, mit einer Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\delta = 15.0$ ppm und einer $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante von 2363 Hz. Bei weiterem Erhitzen war jedoch keine Signalintensitätszunahme festzustellen und es bildeten sich stattdessen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$ und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$.

Trimethylsilylisothiocyanat reagierte in Benzol innerhalb von einer Woche nach Erhitzen auf 40 °C mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NiBu})]$ (**11**). Wenn man die spektropischen Daten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes ($\delta = 25.2$ ppm $^1\text{J}(\text{P-Pt}) = 2745$ Hz) mit denen der Verbindung **7c** ($\delta = 25.7$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2894$ Hz) (Abb. 2.3) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})(\text{OSiMe}_3)\}]$ (**38**) ($\delta = 25.9$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2741$ Hz) (Abb. 3.19) vergleicht, kann daraus geschlossen werden, dass vermutlich in diesem Fall eine 1,2-dipolare Addition stattgefunden hat. Bei dem neu gebildeten Produkt, könnte es sich somit um *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})\text{N}(\text{SiMe}_3)(i\text{Bu})\}]$ (**15**) handeln (Abb. 2.7). Außerdem entsteht in großen Mengen das Nebenprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ weshalb

sämtliche Versuche das Produkt zu isolieren und vollständig zu charakterisieren erfolglos blieben. Auch das Erhitzen auf höhere Temperaturen als 40 °C führte nicht zu einer merklichen Beschleunigung der Reaktion und hatte lediglich die vermehrte Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] zur Folge. Durch die Verwendung von polarerer Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Tetrahydrofuran, konnte die Reaktion geringfügig beschleunigt werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum waren verschiedene Signale zu beobachten, die u. a. den Nebenprodukten *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] zugeordnet werden konnten. Von einer Aufarbeitung wurde aufgrund der zahlreich gebildeten Nebenprodukte abgesehen.

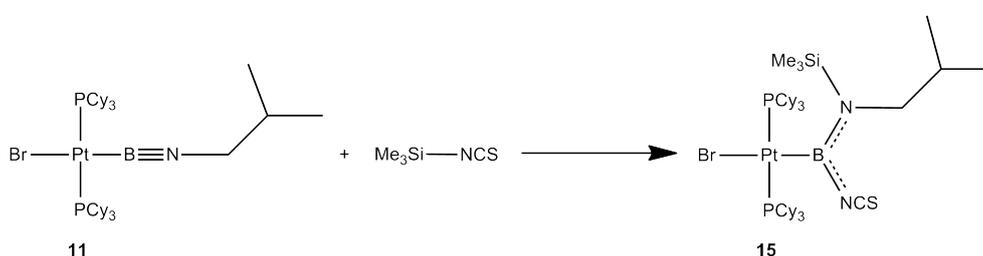


Abbildung 2.7: Darstellung der postulierten Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NCS)N(SiMe₃)(*i*Bu)}] (**15**).

2.3 Darstellung und Charakterisierung neuartiger Platiniminoborylkomplexe

Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Komplexen mit niederkoordinierten borzentrierten Liganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen wurden Phosphan-Coliganden verwendet.^[263] Diese zeichnen sich durch ihre hervorragenden σ -Donorfähigkeiten aus, durch die sie Elektronendichte zum Zentralmetallatom schieben können. Außerdem können durch sterisch anspruchsvolle organische Reste am Phosphoratom, die jeweiligen Metallzentren hervorragend räumlich abgeschirmt werden.^[264,265] Sowohl die elektronischen als auch die sterischen Einflüsse der Phosphanliganden können mit Hilfe des Tolman'schen Elektronischen Parameters (TEP) auch quantitativ erfasst werden.^[266] Hierbei wird der TEP über die IR-Schwingungen der Carbonyl-Liganden in Komplexen des Typs [Ni(CO)₃L] (L = Phosphan) bestimmt und dadurch kann die Fähigkeit

des Phosphan-Liganden, Elektronendichte auf das Zentralmetall zu übertragen, bewertet werden. Eine den Phosphanen sehr ähnliche Ligandenklasse sind die N-heterocyclischen Carbene (NHCs). Schon 1968 wurde von den ersten NHC-Metallkomplexen berichtet.^[267,268] Die erstmalige Isolierung und Charakterisierung gelang allerdings erst im Jahr 1990 durch Arduengo *et al.*^[269,270] Seitdem fanden diese neuartigen Carbene vor allem in der Metallorganik und Katalyse Verwendung.^[271,272] Sie besitzen im Vergleich zu Phosphanen bessere σ -donierende Eigenschaften,^[273] wodurch sie an Übergangsmetalle gebunden deren Elektronendichte weiter erhöhen können. Außerdem trägt bei elektronenreichen, späten Übergangsmetallen die π -Akzeptorfähigkeit einen wichtigen Anteil zur Bindung bei und sorgt dafür, dass NHCs oft stärker an Metalle gebunden sind als Phosphane.^[274-276] Des Weiteren kann der sterische Anspruch der NHCs durch Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen und Rückgrat-Kohlenstoffatomen relativ einfach verändert werden und sterisch anspruchsvollere NHCs wie *ItBu* (*ItBu* = 1,3-Ditertbutylimidazol-2-yliden) und IMes (IMes = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden) sind räumlich stärker überfrachtet als PCy₃.^[274,277] Da jedoch die Donorfähigkeiten von NHCs durch TEP und Erweiterungen davon nicht mehr ausreichend beschrieben werden konnten,^[266,278,279] wurde das Konzept des verdeckten Volumens entwickelt, um NHCs und Phosphane besser miteinander vergleichen zu können.^[280] Bei der noch jungen Substanzklasse der cyclischen (Alkyl)aminocarbene (cAACs) wird eine Stickstofffunktion (NR) durch einen Kohlenstoffsubstituenten (CR) ausgetauscht.^[281] Hierdurch bleiben die hervorragenden σ -Donorfähigkeiten des Carbens erhalten und es kann zusätzlich noch als besserer π -Akzeptor fungieren als die NHCs. Diese Eigenschaften führten zu einer Vielzahl neuartiger Verbindungen und auch zu neuen Reaktionsmustern, die bei den NHCs nicht zu beobachten sind.^[282-293] Um neuartige Platiniminoborylkomplexe zu synthetisieren wurden deshalb die heteroleptischen Platin(0)komplexe [(Cy₃P)(IMes)Pt] und [(Cy₃P)(CAAC)Pt] (CAAC = 1-[2,6-Bis(1-methylethyl)phenyl]-3,3,5,5-tetramethyl-2-pyrrolidinylliden) mit den Dibromboranen Br₂BN(SiMe₃)₂ und Br₂BN(SiMe₃)(*i*Bu) umgesetzt.

Bei der Reaktion von [Isobutyl(trimethylsilyl)amino]dibromboran mit [(Cy₃P)(IMes)Pt] bei Raumtemperatur fand kein vollständiger Umsatz statt und die Reaktion verlief nicht selektiv, sondern es bildete sich eine Vielzahl unbekannter Nebenprodukte. Führt man

die Reaktion bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch konnte ausschließlich *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPtH}]$ ($\delta = 31.8\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2743\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P-H}} = 11\text{ Hz}$) erhalten werden.

Dahingegen konnte bei der Reaktion von $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit äquimolaren Mengen $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}]$ in Benzol ein neues Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 23.8\text{ ppm}$ mit einer P–Pt-Kopplungskonstante von 2415 Hz detektiert werden. Dieses ist im Vergleich zum Edukt $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}]$ ($\delta = 58.0\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3850\text{ Hz}$) stark zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Außerdem war noch ein weiteres Signal bei 17.1 ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2645\text{ Hz}$) sichtbar. Bei dem hochfeldverschobenen Signal handelt es sich vermutlich um das Produkt der oxidativen Addition der B–Br-Bindung an das Platinfragment *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**16'**). Der Platinborylkomplex lag jedoch nur als Intermediat vor und konnte nicht isoliert werden, da bereits bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum die Freisetzung von Bromtrimethylsilan ($\delta = 0.29\text{ ppm}$) beobachtet werden konnte. Hierbei entsteht der heteroleptische Iminoborylkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**) ($\delta = 23.8\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2415\text{ Hz}$). Im Vergleich zur Darstellung des analogen homoleptischen Komplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) ($\delta = 31.5\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2427\text{ Hz}$) und des dazugehörigen Borylintermediats *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**2'**) ($\delta = 22.5\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2915\text{ Hz}$) ist ein sehr ähnlicher Reaktionsablauf zu erkennen.^[191] Bei beiden Synthesen wird durch die Bromsilanabspaltung die Kopplungskonstante verringert und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal verschiebt sich zu tieferem Feld. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist bei $\delta = 31.7\text{ ppm}$ ein Singulett auf, welches im Vergleich zum Eduktboran und dem literaturbekannten Iminoborylkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) ($\delta = 25.9\text{ ppm}$), zu höheren Frequenzen verschoben ist,^[191] jedoch sehr ähnlich zum ^{11}B -NMR-Signal von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NiBu})]$ (**11**) ($\delta = 33.6\text{ ppm}$) ist.^[192] Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei $\delta = 0.37\text{ ppm}$ zu beobachten. Durch die Integration (9H) im Verhältnis zu den Cyclohexylprotonen (33H) kann das Signal der Stickstoff gebundenen Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden. Die Methylfunktionen der Mesitylgruppen des Carbens konnten bei $\delta = 2.14, 2.46\text{ und }2.56\text{ ppm}$ als drei Singuletts (je 6H) detektiert werden. Bei größerer Frequenz waren die beiden alkenylischen Wasserstoffatome des Carbenfünfrings bei $\delta = 6.22\text{ ppm}$ (2H) sowie die *meta*-ständigen Protonen der Mesityleinheiten bei $\delta = 6.79\text{ und }6.88\text{ ppm}$ (je 2H) zu beobachten.

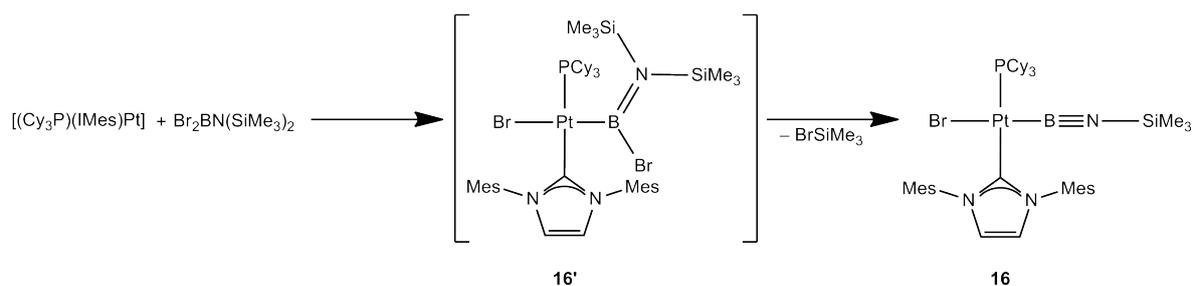


Abbildung 2.8: Darstellung von *trans*-[(Cy_3P)(IMes) $\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)$] (**16**).

Aus einer benzolischen Lösung von **16** konnten durch Diffusion mit Toluol geeignete farblose Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden. Die Liganden sind annähernd quadratisch-planar um das Platinatom angeordnet ($\sum = 360^\circ$). Der Phosphan- und der Carbenligand in *trans*-[(Cy_3P)(IMes) $\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)$] (**16**) sind leicht in Richtung des Iminoborylliganden geneigt ($\angle_{\text{P}-\text{Pt}-\text{B}, \text{C}4-\text{Pt}-\text{B}} = 86.6(7)^\circ, 89.9(8)^\circ$). Die Brom-, Platin- und Boratome sowie die Platin-, Bor- und Stickstoffatome sind jeweils linear koordiniert ($\text{Br}-\text{Pt}-\text{B}$: $177.8(1)^\circ$; $\text{Pt}-\text{B}-\text{N}1$: $178.4(4)^\circ$). Dahingegen weicht der $\text{B}-\text{N}1-\text{Si}$ -Winkel mit $165.0(4)^\circ$ etwas stärker vom einem perfekten 180° Winkel ab und ist auch kleiner als der entsprechende Winkel in Verbindung **2**, was auf sterische Wechselwirkungen der Trimethylsilylgruppe mit dem IMes -Fragment zurückgeführt werden kann.^[191] Der NHC-Ligand steht nicht perfekt orthogonal zur Ebene, die von den Br -, Pt -, B - und N -Atomen aufgespannt wird ($\angle(\text{N}2-\text{C}4-\text{N}3-\text{Pt}-\text{P}, \text{Br}-\text{Pt}-\text{B}-\text{N}1 = 65.1(1)^\circ$). Sowohl die $\text{Pt}-\text{B}$ - ($197.6(5)$ pm) als auch die $\text{Pt}-\text{Br}$ -Bindungslängen ($254.9(5)$ pm) liegen im erwarteten Bereich für Platin(II)-Verbindungen und sind, innerhalb der experimentellen Abweichungen, identisch zu denen in *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)$] (**2**) ($d(\text{Pt}-\text{B}) = 196.0(3)$ pm und $d(\text{Pt}-\text{Br}) = 255.2(2)$ pm).^[167,191,192,260] Die $\text{B}-\text{N}$ -Bindung hingegen ist mit $124.5(6)$ pm geringfügig kürzer als in **2** ($126.0(4)$ pm) und **4** ($126.5(7)$ pm) und liegt außerdem im Bereich der $\text{B}-\text{N}$ -Bindungslängen von literaturbekannten Hauptgruppenelement-substituierten Iminoboranen, was auf das Vorliegen einer $\text{B}-\text{N}$ -Dreifachbindung schließen lässt.^[191,192,233–235] Insgesamt lassen die NMR-Spektroskopie- und Kristallstrukturdaten darauf schließen, dass das Platinzentrum eine geringere $\text{Pt}-\text{B}$ -Rückbindung zum Iminoborylliganden ausbildet als in den homoleptischen Iminoborylkomplexen, trotz der Anwesenheit eines stärker σ -donierenden NHC-Liganden. Verbindung *trans*-[(Cy_3P)(IMes) $\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)$] (**16**) zeigt eine gute Löslichkeit in Pentan, Hexan, thf,

Fluorbenzol, Benzol, Xylol und Dichlormethan. Des Weiteren wies Komplex **16** nach Erhitzen auf 100 °C für 24 h und Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe für 24 h keinerlei Zersetzungserscheinungen auf.

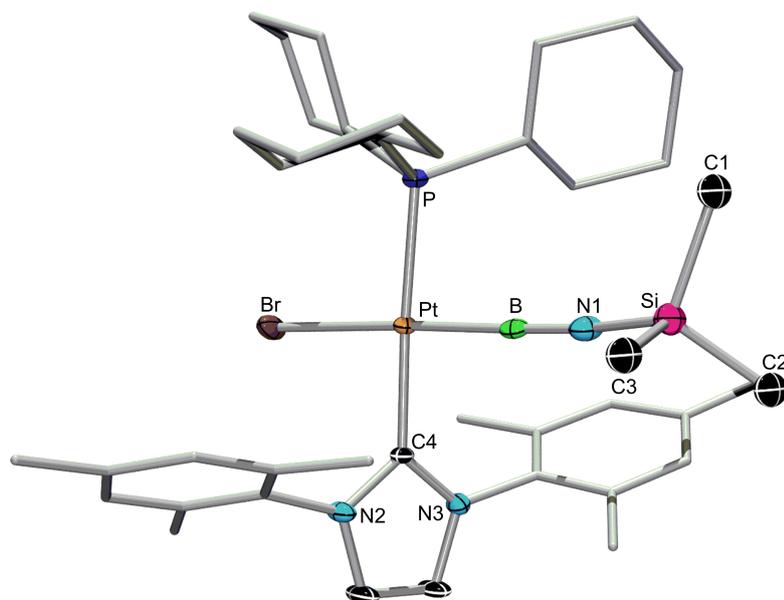


Abbildung 2.9: Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)(IMes)BrPt(B≡NSiMe₃)] (**16**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe, der Cyclohexylgruppen und der NHC-Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Pt–B 197.6(5), Pt–Br 254.9(5), B–N1 124.5(6), N1–Si 169.8(4), Pt–C4 203.4(4), Pt–P 230.4(1); Br–Pt–B 177.8(1), P–Pt–Br 95.6(1), C4–Pt–Br 87.9(11), P–Pt–B 86.6(7), C4–Pt–B 89.9(8), P–Pt–C4 176.4(1), Pt–B–N1 178.4(4), B–N1–Si 165.0(4). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Mit dem heteroleptischen Platin(0)komplex [(Cy₃P)(CAAC)Pt] fand weder mit Br₂BN(SiMe₃)₂ noch mit Br₂BN(SiMe₃)(*i*Bu) eine Umsetzung statt. Selbst nach Erhitzen auf 100 °C für 2 Wochen konnte im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum neben dem Edukt-signal ($\delta = 57.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3115$ Hz) lediglich die Bildung geringer Mengen an *trans*-[(Cy₃P)(CAAC)BrPtH] ($\delta = 29.0$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2312$ Hz, $^2J_{\text{P-H}} = 10$ Hz)

nachgewiesen werden. Das geringe Bestreben von $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{CAAC})\text{Pt}]$ zur oxidativen Addition einer B–Br-Bindung ist auf die guten π -Akzeptoreigenschaften des cAAC-Liganden zurückzuführen, wodurch die Elektronendichte am Platinatom im Vergleich zu Bis(phosphan)- oder Phosphan-NHC-Platin(0)komplexen deutlich verringert wird.

2.4 Reaktivität des Iminoborylkomplexes

trans- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**)

Die bereits auf *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) angewandten Reaktivitätsuntersuchungen sollten auf den neuartigen heteroleptischen Platiniminoborylkomplex **16** übertragen werden.

Hierbei waren bei den Umsetzungen von Verbindung **16** mit *para*-Phenylendiamin, Aluminiumtrichlorid, Natriumphenylacetylid, Catecholbisboran, Triethylammoniumbromid, Trimethylsilylisothiocyanat und N, α -Diphenylnitron keine selektiven Reaktionen festzustellen. Mit Trimethylsilylisocyanat war weder in Benzol noch in Dichlormethan auch nach Erhitzen kein Reaktionsfortschritt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Mit den anderen Substraten entstanden Produktgemische, die als Hauptprodukte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPtH}]$ ($\delta = 31.8$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2743$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 11$ Hz) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{PtBr}_2]$ ($\delta = 13.6$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2320$ Hz) enthielten, weswegen von einer Aufarbeitung abgesehen wurde.

Nach Zugabe von Aluminiumtribromid zu einer Benzollösung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**), waren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei $\delta = 30.5$ ppm ($^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2422$ Hz) sowie bei $\delta = 20.1$ ppm ($^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2179$ Hz) zu beobachten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum waren ebenfalls 2 Signale bei $\delta = 62.2$ ppm und 32.0 ppm detektierbar. Vergleicht man diese spektroskopischen Daten mit denen des Iminoborylenkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{AlCl}_3)\}]$ (**6**) ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 31.1$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2135$ Hz, $\delta(^{11}\text{B}) = 45.6$ ppm), so kann man die Vermutung anstellen, dass es sich bei den Signalsätzen ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 20.1$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2179$ Hz, $\delta(^{11}\text{B}) = 62.2$ ppm) um den zu **6** analogen heteroleptischen Borylenkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{AlBr}_3)\}]$ (**17**) handeln könnte.^[260] Wobei es sich bei

dem zweiten Signalsatz handelt ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 30.5$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2422$ Hz, $\delta(^{11}\text{B}) = 32.0$ ppm) konnte nicht bestimmt werden. Die spektroskopischen Daten sind dem des Edukts **16** jedoch sehr ähnlich. Außerdem wurde bei der Reaktion noch das Nebenprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPtH}]$ in nicht unerheblichen Mengen gebildet. Dies erschwerte bisher eine Isolierung und genauere Charakterisierung des postulierten Produktes **17**.

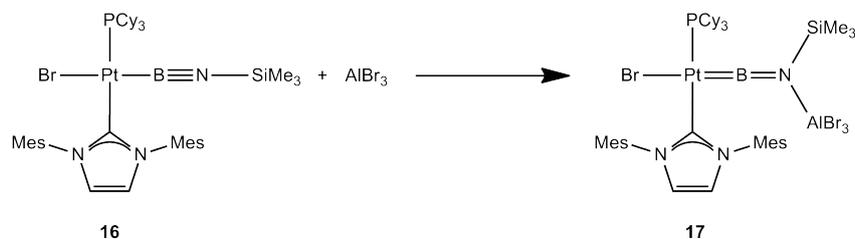


Abbildung 2.10: Darstellung der postulierten Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{AlBr}_3)\}]$ (**17**).

Dahingegen verlief die Reaktion von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**) mit Catecholboran deutlich selektiver. Es fand eine quantitative Umsetzung unter Bildung von **17** und geringen Mengen an *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPtH}]$ statt. Das entstandene Produkt **18** wies im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = 16.7$ ppm und einer $^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstante von 3095 Hz auf. Das 1,2-Additionsprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BHN}(\text{SiMe}_3)(\text{BCat})\}]$ (**9**) ($\delta = 22.9$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 3107$ Hz) der Umsetzung von **2** mit HBCat hat eine sehr ähnliche Kopplungskonstante und in beiden Reaktionen ist die Hochfeldverschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals von Edukt zum Produkt nahezu identisch.^[261] Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt das neugebildete Produkt **18** zwei breite Singulets bei $\delta = 60.6$ und 27.5 ppm. Das Signal des direkt an das Platinatom gebundenen Boratoms ($\delta = 60.6$ ppm) liegt im typischen Bereich für Platin(II)borylkomplexe.^[167] Jedoch konnte aufgrund der Breite des Signals keine B-H-Kopplung beobachtet werden, was allerdings auch bei der analogen homoleptischen Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BHN}(\text{SiMe}_3)(\text{BCat})\}]$ (**9**) zu beobachten ist. Das zu höherer Frequenz verschobene Signal bei $\delta = 27.5$ ppm ließ sich der Catecholboraneinheit zuordnen und blieb im Vergleich zum Eduktboran ($\delta = 28.8$ ppm) nahezu unverändert.^[294] Diese spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit denen von **9** ($\delta = 58.0$ und 27.0 ppm) überein und lassen auf die Bildung des Borylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{BH}(\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{BCat}))\}]$ (**18**) schließen.^[167] Weiter untermauert wird

die postulierte Bildung von **18** durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in dem ein Singulett bei $\delta = 0.51$ ppm zu beobachten ist. Dieses Signal konnte durch Integration (9H) im Verhältnis zu den Cyclohexylgruppen (33H) der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden. Die Methylgruppen der Mesitylfunktionen konnten im Bereich zwischen $\delta = 2.89$ -1.63 ppm als sechs Singulets (je 3H) beobachtet werden. Weiter tieffeldverschoben ($\delta = 6.03$, 6.22 ppm) konnten die beiden Wasserstoffatome an der Doppelbindung des Carbenfünfrings jeweils als Singulets (je 1H) und die *meta*-ständigen Protonen der IMes-Einheit als drei Singulets bei $\delta = 7.00$ (2H), 6.53 (1H) und 6.32 (1H) ppm detektiert werden. Außerdem waren noch zwei weitere Protonensignale bei 7.04 und 6.80 ppm zu erkennen, welche durch Integration den vier Wasserstoffatomen der Catecholboraneinheit zugeordnet werden konnten. Das Proton des Platin-gebundenen Boratoms konnte nicht detektiert werden. Dies wurde bereits bei dem analogen Platinkomplex **9** beobachtet. Verbindung **18** konnte in guten Ausbeuten von 86% als farbloser Feststoff isoliert werden. Bisher konnten jedoch keine für Röntgenbeugungsexperimente geeigneten Einkristalle erhalten werden, um die Struktur endgültig zu bestätigen. Allerdings deuten sowohl die erhaltenen spektroskopischen Daten als auch die passende Elementaranalyse stark auf die Bildung des postulierten Produkts *trans*-[(Cy₃P)(IMes)BrPt{BH(N(SiMe₃)(BCat))}] (**18**) hin.

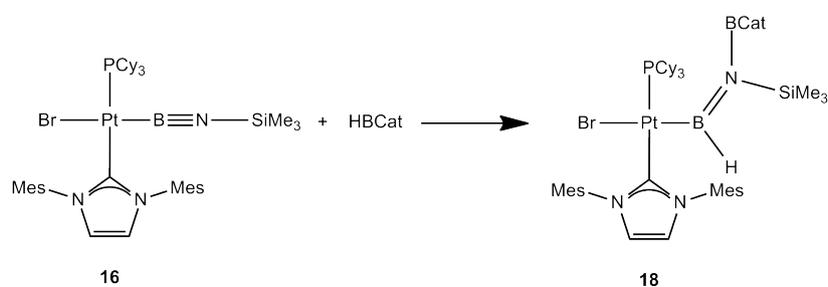


Abbildung 2.11: Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)(IMes)BrPt{BH(N(SiMe₃)(BCat))}] (**18**).

3 Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Oxoborylkomplexen

3.1 Einleitung: Oxoborane, Oxoborylkomplexe und deren Reaktivität

Seit den 1930er Jahren wurde erkannt, dass Boroxide mit organischen Substituenten am Boratom nicht durch simple monomere Strukturen der Form RBO beschrieben werden können.^[295] Stattdessen wurden den Anhydriden der Borsäure, den sogenannten Boroxinen, cyclotrimere Strukturen zugewiesen.^[296] Diese trimeren Verbindungen stellen wichtige Zwischenstufen in der organischen Synthese dar und auch ihre Verwendung als funktionelle Materialien wird untersucht.^[297,298] Nachdem der einfachste Vertreter der Boroxine $(\text{HBO})_3$ als Endprodukt diverser Hochenergie-Redox-Reaktionen isoliert werden konnte, nahmen auch die Untersuchungen an dem entsprechenden monomeren Äquivalent HBO zu.^[299-302] Die monomeren Vertreter der Boroxine wurden seither sowohl in theoretischen als auch in präparativen Studien intensiv untersucht.^[303-310] Jedoch traten diese monomeren Spezies nur als hochreaktive Intermediate auf und konnten daher nur in der Gasphase^[311-329] und in Matrixisoliationsstudien bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen und untersucht werden.^[330-336] Die durch Infrarot-^[315,317,329-336] und Mikrowellenspektroskopie^[314,316,317] erhaltenen Daten lassen auf die Ausbildung einer außerordentlich starken Bor-Sauerstoff-Bindung schließen. Weiterhin konnte durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen von Methylboroxid in der Gasphase festgestellt werden, dass die

Bindungssituation in MeBO der in Acetonitril ähnelt und die B–O-Bindung somit ebenfalls als Dreifachbindung beschrieben werden kann.^[318] Allerdings trimerisiert Methylboroxid unter Standardbedingungen zu Trimethylboroxin und konnte deshalb nicht isoliert werden.^[337] Auch durch Dehydratation und Abspaltung von Trimethylchlorsilan konnten lediglich die cyclischen Trimere der Form (RBO)₃ und nicht die monomeren Spezies erhalten werden (Abb. 3.1).^[336,338]

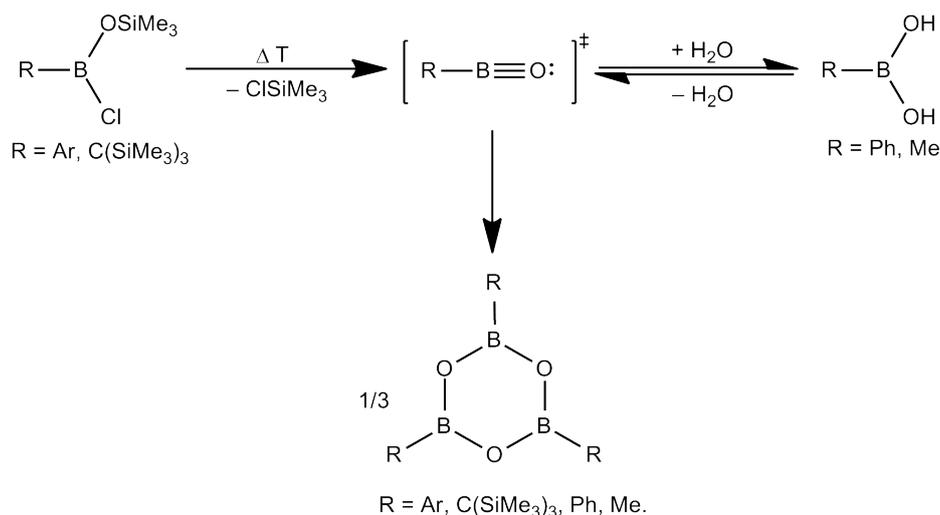


Abbildung 3.1: Bildung von Dihydroxyboranen (rechts) und Boroxinen (links) aus intermediär gebildeten monomeren Oxoboranen.

Außer den dominierenden trimeren Boroxinspezies konnten auch monomere Spezies und das Cyclodimerisierungsprodukt (MeBO)₂ nachgewiesen werden, allerdings nur bei Temperaturen unter 50 K. Weiterhin konnte lediglich ein 1,3,2,4-Dioxadiboretan durch Thermolyse des [2+2]-Cycloadditionsproduktes von Kohlenstoffdioxid und dem Amino(imino)boran TmpB≡N*t*Bu dargestellt und vollständig strukturell charakterisiert werden (Abb. 3.2).^[339–344]

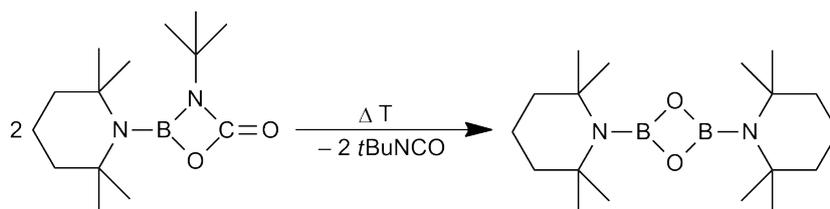


Abbildung 3.2: Thermolysereaktion von 3-*tert*-Butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxazoboretidin-4-on.

Wie die erfolgreichen Synthesen eines stabilen Disilins^[345] und Diborins^[187] zeigen, lassen sich derart reaktive Spezies durch die Verwendung sterisch überfrachteter Substituenten stabilisieren.^[346] Wendet man dieses Vorgehen auf Oxoborane an, gelingt es jedoch nur, die Abfangprodukte monomerer Oxoboranintermediate zu isolieren; wie z. B. ein Lewis-Basen-Addukt eines Oxoborans mit Me_2SO (Abb. 3.3).^[341,343]

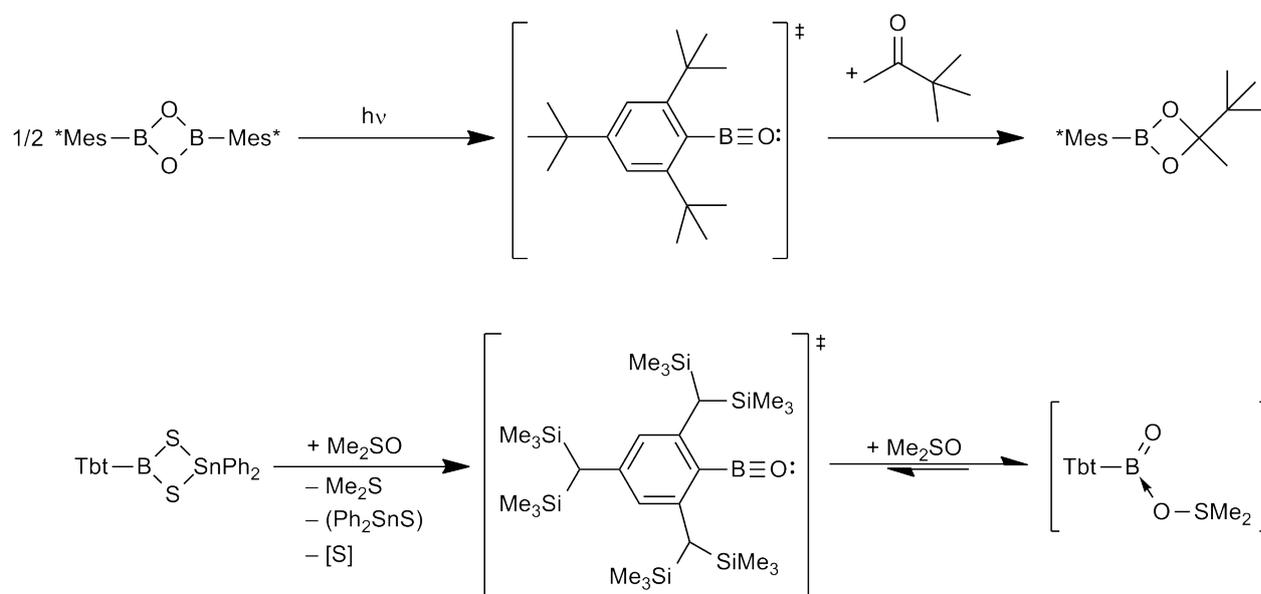


Abbildung 3.3: Abfangreaktionen monomerer Oxoborane.

In Abwesenheit derartiger Abfangreagenzien stabilisieren sich diese Oxoborane durch inter- oder intramolekulare Reaktionen (Abb. 3.4).^[338,347]

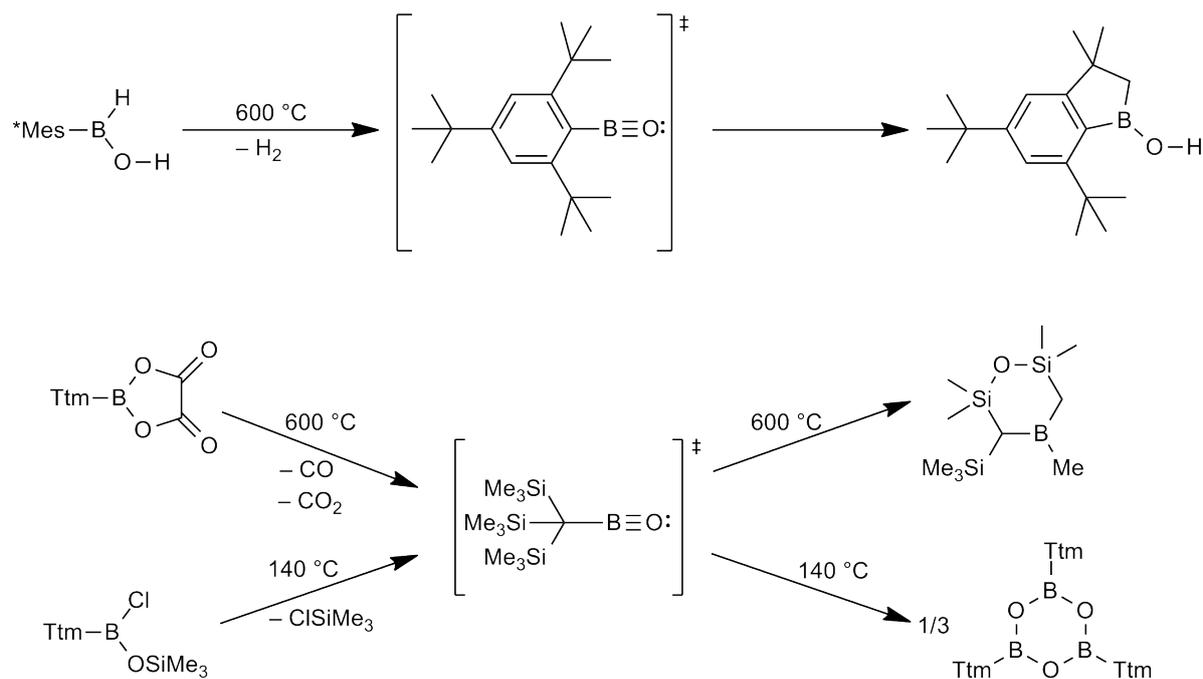


Abbildung 3.4: Intra- und intermolekulare Stabilisierungsreaktionen sterisch überfrachteter Oxoborane.

Durch Koordination einer Lewis-Säure an das Sauerstoffatom und die Stabilisierung des elektronenarmen Boratoms durch ein β -Diketiminerückgrat konnte das erste monomere Oxoboranderivat $\kappa_{N,N}\text{-}\{\text{HC}(\text{MeC})_2(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\}_2\text{B}=\text{OAlCl}_3$ (**19**) dargestellt werden.^[348] Durch Röntgenbeugungsexperimente und quantenchemische Studien konnte gezeigt werden, dass durch die Koordination von AlCl_3 an das Sauerstoffatom und der beiden Stickstoffatome an das Boratom die Bindungsordnung verringert wird und die Bor-Sauerstoff-Bindung in **19** als eine Doppelbindung beschrieben werden kann. Die B-O-Bindungslänge in **19** beträgt 130.4(2) pm (Abb. 3.5).^[310,348]

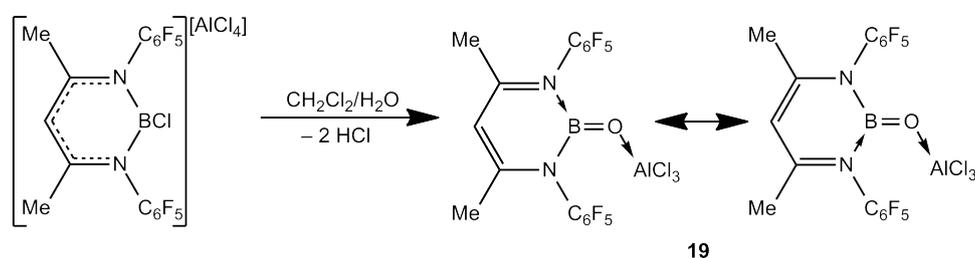


Abbildung 3.5: Darstellung des stabilisierten monomeren Oxoborans $\kappa_{N,N}\text{-}\{\text{HC}(\text{MeC})_2(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\}_2\text{B}=\text{OAlCl}_3$ (**19**).

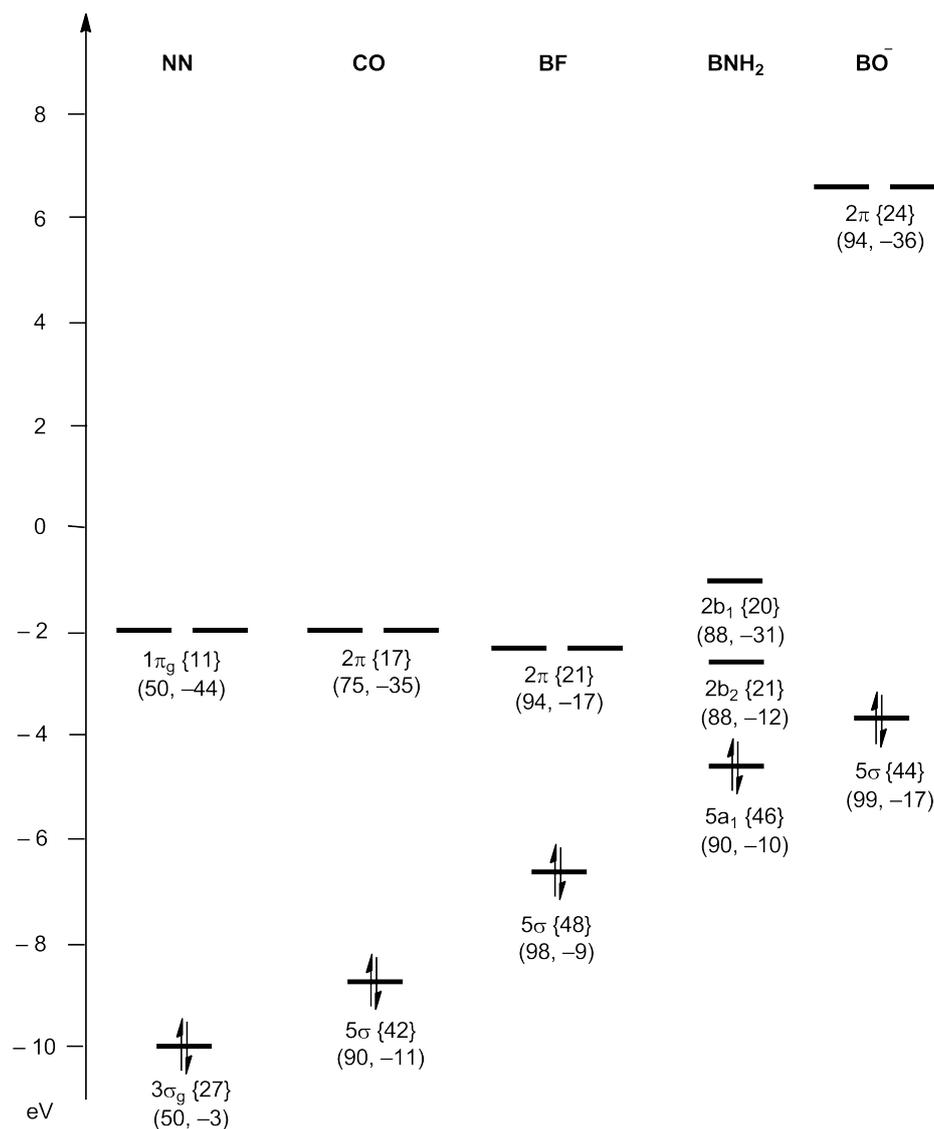


Abbildung 3.6: Energetische Lage der Genzorbitale für die freien Liganden N₂, CO, BF, BNH₂ und BO⁻. Die Elektronenkonfiguration ist durch senkrechte Pfeile dargestellt. Die Zahlen in runden Klammern geben die Lokalisierung am metallgebundenen, entsprechend erstgenanntem Atom bzw. die Mulliken-Überlapppopulation jeweils in Prozent an. Das negative Vorzeichen der Überlapppopulation spiegelt deren antibindenden Charakter wider. In geschweiften Klammern ist die prozentuale Überlappung mit relevanten Genzorbitalen des Fragments Fe(CO)₄ gegeben. Das besetzte 1π-Orbital des BO⁻-Fragments liegt energetisch etwas höher als das 5σ-Orbital und stellt somit das eigentliche HOMO dar. Aufgrund dessen geringer Amplitude am Borzentrum (18%) und dem geringen Mulliken-Überlapp (4%) ist dieses allerdings von untergeordneter Bedeutung und wurde demzufolge nicht abgebildet.

In einer weiteren quantenchemischen Arbeit wurden zur Carbonylgruppe isolobale bor-

zentrierte Liganden untersucht.^[349] Hierbei stellte man fest, dass das Oxoborylfragment ein erstrebenswertes Synthesziel für die Organometallchemie darstellt und der BO^- -Ligand starke σ -Donoreigenschaften bei gleichzeitig geringer π -Akzeptorfähigkeit zeigen sollte (Abb. 3.6). Im Gegensatz zu den isoelektronischen Carbonyl-^[350,351] und Cyanidliganden,^[352] von denen eine Vielzahl von Verbindungen bekannt sind, konnten bisher keine stabilen monomeren Oxoborylspezies synthetisiert werden. Dies kann vermutlich auf das Fehlen eines Syntheseäquivalents für das BO^- -Fragment im Gegensatz zu CO und CN^- zurückgeführt werden.

Dass Übergangsmetallfragmente niederkoordinierte borzentrierte Liganden stabilisieren können, wurde schon in der Einleitung durch die Synthese der Iminoborylkomplexe und des Oxoborylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) gezeigt. Jedoch konnten wegen starker Fehlorderungen des Oxoboryl- und Bromid-Liganden von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) keine verlässlichen Kristallstrukturdaten erhalten werden. Dies war erst möglich, nachdem der Bromid-Ligand in einer Salzmetathesereaktion gegen Phenylthiolat substituiert wurde und das Oxoborylderivat *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PhSPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**20**) erhalten werden konnte (Abb. 3.7).^[196] Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die B–O-Bindung zu 121.0(3) pm bestimmt werden, welche deutlich kürzer ist als die B–O-Doppelbindung in **19**.^[348] Weiterhin konnte das Vorliegen einer B–O-Dreifachbindung durch IR-Spektroskopie belegt werden. Vergleicht man die B–O-IR-Streckschwingungen der Verbindungen **5** und **20** mit denen, aus Matrix- und Gasphasenisolationsstudien erhaltenen Oxoboranverbindungen, ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.^[315,317] Des Weiteren konnten durch quantenchemische Untersuchungen die Bindungsordnung an der Modellverbindung *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ durch die natürliche Resonanztheorie zu 2.83 und die B–O-Bindungslänge zu 122.6 pm bestimmt werden. Außerdem offenbarten Kohn-Sham-Rechnungen Molekülorbitalwechselwirkungen zwischen dem Bor- und dem Sauerstoffatom, die als zwei orthogonal zueinander stehende π -Bindungen beschrieben werden können. Die Pt–B-Bindung wird durch d_π - p_π -Rückbindungsanteile gestärkt, wobei die hierbei involvierten Orbitale aufgrund des polaren Charakters der B–O-Bindung etwas stärker am Sauerstoffatom lokalisiert sind.^[196] In weiterführenden theoretischen Studien an der Modellverbindung *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ konnte mit Hilfe der

Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF) herausgefunden werden, dass der B–O-Bindung lediglich ein partieller Doppelbindungscharakter und der Pt–B-Bindung Doppelbindungscharakter zugewiesen werden sollte.^[353] Allerdings geben die zuvor von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) erhaltenen spektroskopischen und theoretischen Daten Anlass zu der Annahme, dass die in der kürzlich veröffentlichten Publikation verwendeten quantenchemischen Methoden für Verbindung **5** nicht vollständig geeignet sind und somit die vorliegende Bindungssituation nur unzureichend beschreiben können.

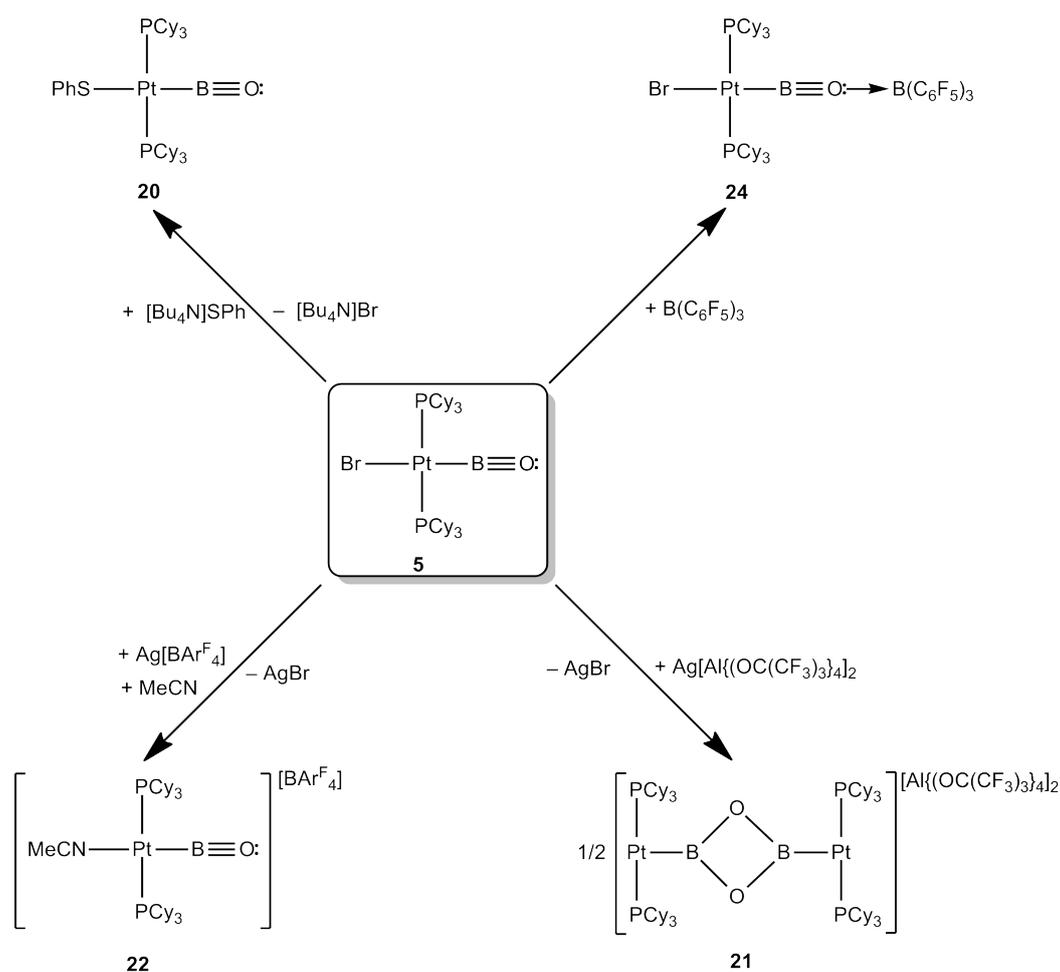


Abbildung 3.7: Reaktivität von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**).

Wie die Metathesereaktion in Abb. 3.7 zeigt kann der *trans*-ständige Bromid-Ligand am Platinatom leicht in Substitutionsreaktionen funktionalisiert werden.^[196] Mit Hilfe der Verbindung $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ konnte durch Abstraktion des Bromid-Liganden eine Cyclodimerisierung unter Bildung des dikationischen Komplexes $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}_2\text{O}_2)\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**21**) eingeleitet werden (Abb. 3.7).^[354]

Nach Bromidabstraktion von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) mittels Ag[BAr^F₄] wurde eine Dimerisierungsreaktion unter Bildung eines analogen Dioxodiboretandiyl-verbrückten Komplexes vermutet. Allerdings konnte das Produkt aufgrund seiner öligen Konsistenz nicht charakterisiert werden. Führt man die gleiche Reaktion mit einem Überschuss an Acetonitril durch, wird der Bromid-Ligand gegen Acetonitril unter Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BAr^F₄] (**22**) ausgetauscht (Abb. 3.7).^[355]

Darüber hinaus konnte bei der Darstellung von **22** die Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBAr^F₃)] (**23**) als Nebenprodukt erhalten werden. Hierbei wird das durch einen Redoxprozess gebildete BAr^F₃-Fragment an das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms koordiniert. Aus den Kristallstruktur- und Infrarotspektroskopiedaten konnte gefolgert werden, dass durch die Koordination der Lewis-Säure die B–O-Bindung geschwächt und die Pt–B-Bindung verstärkt wird.^[355]

Allerdings konnte Verbindung **23** für eine vollständige Charakterisierung nicht in ausreichenden Mengen synthetisiert werden. Deshalb wurde *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) mit dem Boran B(C₆F₅)₃ umgesetzt, woraufhin sich das Lewis-Säure-Base-Addukt *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B≡OB(C₆F₅)₃}] (**24**) bildete (Abb. 3.7). Die erhaltenen Infrarotspektroskopiedaten von **24** deuten darauf hin, dass durch die Koordination der Lewis-Säure die B–O-Bindung stärker geschwächt wird als in Verbindung **23**.^[355]

3.2 Reaktivität des Oxoborylkomplexes

trans-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**)

3.2.1 Untersuchung der thermischen Stabilität von

trans-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) in Dichlormethan

In vorausgegangenen Studien zur thermischen Stabilität hatte der Komplex **5** in Benzol selbst nach 24 h bei 100 °C und nach Bestrahlung für 24 h mit einer Quecksilberdampflampe keinerlei Zersetzungserscheinungen gezeigt.^[196]

Da ein Teil der Reaktivitätsuntersuchungen von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) im

Lösungsmittel Dichlormethan durchgeführt werden sollte, wurde auch die thermische Stabilität des Platinoborylkomplexes in Dichlormethan untersucht.

Nachdem eine Dichlormethanolösung der Verbindung **5** für 96 h auf 40 °C erhitzt wurde, war im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Eduktsignal ein neues Signal geringerer Intensität zu erkennen ($\delta = 34.0$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2324$ Hz). Der Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des Edukts ($\delta = 32.5$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2294$ Hz) zeigt, dass das ^{31}P -NMR-Signal der neuen Verbindung nur geringfügig tieffeldverschoben ist und eine fast identische Kopplungskonstante zeigt. Dies lässt auf einen Chlor/Brom-Austausch zwischen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) und Dichlormethan, unter Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**25**) schließen (Abb. 3.8). Nach weiteren 48 h bei 40 °C war das Signal bei $\delta = 34.0$ ppm weiter angewachsen und es waren weitere Signale zu beobachten, die den Verbindungen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$ zugeordnet werden konnten. Aufgrund der Bildung der Nebenprodukte konnte das Chlor/Brom-Austauschprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**25**) nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden. Allerdings konnte bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, welches als Halogenidaustauschreagenz Anwendung findet, mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) in D_6 -Benzol im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dasselbe Signal beobachtet werden ($\delta = 34.0$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2324$ Hz). Dieses Resultat lässt darauf schließen, dass es sich bei der gebildeten Verbindung um *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**25**) handelt. Jedoch blieb auch in diesem Fall aufgrund der Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$ die Isolierung und Charakterisierung des Produkts **25** erfolglos.

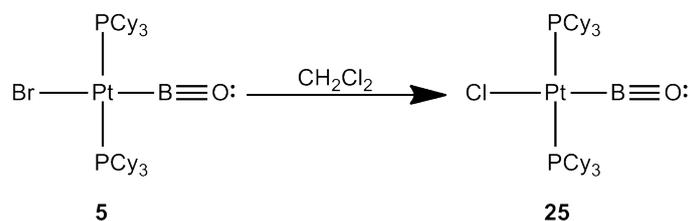


Abbildung 3.8: Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**25**).

3.2.2 Reaktivität von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) gegenüber Lewis-Säuren

Wie schon in Abb. 3.7 gezeigt, bildet der Platinoxoborylkomplex **5** mit Boranen Lewis-Säure-Base-Addukte.^[355] Aufgrund dieser Erkenntnis sollte überprüft werden, ob dies auch mit den schweren Homologen der Gruppe 13 möglich ist. Nach Zugabe von äquimolaren Mengen von AlCl₃ zu einer D₈-Toluollösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein neues Singulett bei 35.4 ppm mit einer ¹J_{P-Pt}-Kopplungskonstante von 2029 Hz beobachtet werden. Allerdings war noch ein weiteres Signal bei δ = 34.0 ppm (¹J_{P-Pt} = 2324 Hz) zu erkennen, welches der in Abb. 3.8 beschriebenen Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂ClPt(B≡O)] (**25**) zugeordnet werden konnte. Aufgrund der Bildung von **25**, sowie geringen Mengen an *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂], konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert und charakterisiert werden.

Um das Problem der Halogenaustauschreaktion zu umgehen, wurde *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) mit AlBr₃ in einer 1 zu 1 Reaktion in Toluol umgesetzt und ein farbloser Feststoff in 74%iger Ausbeute erhalten. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnte für die Umsetzung ein neues scharfes Singulett bei 35.3 ppm mit einer ¹J_{P-Pt}-Kopplungskonstante bei 2088 Hz detektiert werden. Diese spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit den ³¹P-NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OAr^F₃)] (**23**) (δ = 33.4 ppm, ¹J_{P-Pt} = 2048 Hz) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B≡OB(C₆F₅)₃}] (**24**) (δ = 33.7 ppm, ¹J_{P-Pt} = 2065 Hz) überein.^[355] Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei dem neu gebildeten Produkt um das mono-Addukt *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OAlBr₃)] (**27**) handelt (Abb. 3.9). Diese Annahme konnte weiter durch das breite ¹¹B-NMR-Signal bestätigt werden, das mit einer Verschiebung von δ = 18.0 ppm für **27** im Bereich des Edukts **5** (δ = 17.0 ppm) und von Verbindung **24** (δ = 22.0 ppm) liegt.^[196,355]

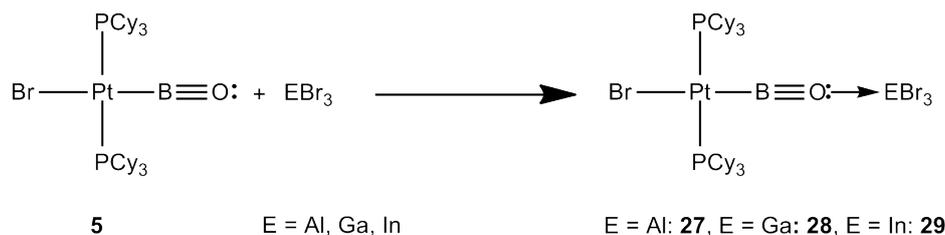


Abbildung 3.9: Darstellung der Lewis-Säure-Base-Addukte $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OEBr}_3)]$ (**27-29**).

Endgültig konnte die Konstitution von $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**27**) durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Durch Diffusion aus einer konzentrierten Fluorbenzollösung von **27** mit Toluol konnten geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. 3.10). Verbindung **27** zeigt die für Platin(II)-Verbindungen typische quadratisch-planare Koordination des Metallzentrums ($\Sigma = 360^\circ$). Die Phosphanliganden in $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**27**) sind in Richtung des Oxoborylliganden geneigt ($\angle_{\text{B-Pt-P}} = 87.6(2)^\circ, 86.4(2)^\circ$). Das Brom-, Platin- und Boratom sowie das Platin-, Bor- und Sauerstoffatom sind nahezu linear koordiniert (Br-Pt-B : $176.1(8)^\circ$; Pt-B-O : $175.7(4)^\circ$), wobei der B-O-Al -Winkel mit $166.8(3)^\circ$ etwas stärker von 180° abweicht. Dies ist bereits von literaturbekannten Aluminiumtribromid-Sauerstoff-Addukten bekannt, wie z.B. $\text{Br}_3\text{AlO}=\text{CC}_{12}\text{H}_8$.^[356] Mit $120.3(5)$ pm ist die B-O -Dreifachbindung in **27** innerhalb der experimentellen Abweichungen ähnlich zu der in $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PhSPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**20**) ($121.0(3)$ pm).^[196] Der Platin-Bor-Abstand in **27** ist mit $196.1(4)$ pm geringfügig kürzer als in **24** ($198.3(3)$ pm) und etwas länger als in $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAr}^{\text{F}}_3)]$ (**23**) ($192.8(3)$ pm).^[355] Wider Erwarten führt die Koordination der stärkeren Lewis-Säure AlBr_3 , im Vergleich zu BAr^{F}_3 , nicht zu einer Verlängerung der Bor-Sauerstoff-Bindung und einer Verkürzung der Platin-Bor-Bindung. Das Gegenteil ist der Fall, obwohl auch die $^{10}\text{B-O}$ - und die $^{11}\text{B-O}$ -Streckschwingungen im Infrarotspektrum von **27** mit 1741 und 1687 cm^{-1} kleiner sind als die von **23** (1784 und 1732 cm^{-1}) und des Edukts **5** (1853 und 1797 cm^{-1}) und somit eigentlich auf eine Schwächung der Bor-Sauerstoff-Bindung in **27** schließen lassen.^[196,355] Die Al-O -Bindung ist mit $179.4(3)$ pm im Bereich von Al-O -Einfachbindungen, wie z. B. in $\text{Br}_3\text{AlO}=\text{CC}_{12}\text{H}_8$ ($175.6(9)$ pm) und $\text{Br}_3\text{AlO}=\text{C}_4\text{H}_8$ ($182.3(8)$ pm).^[357,358]

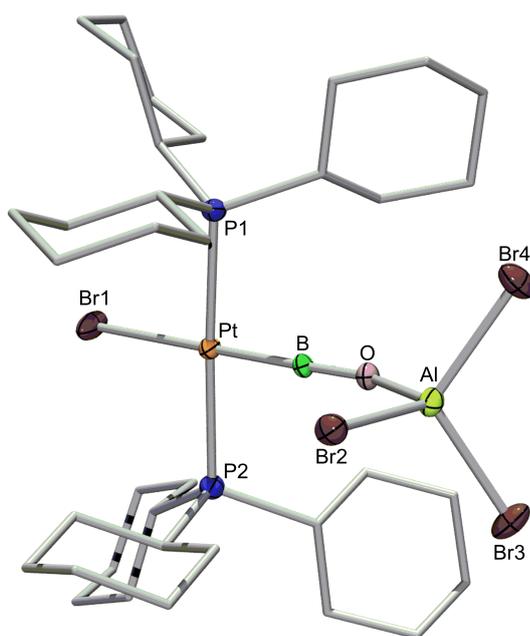


Abbildung 3.10: Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)$] (**27**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Pt–B 196.1(4), Pt–Br1 250.4(2), B–O 120.3(5), O–Al 179.4(3), Pt–P1 234.8(1), Pt–P2 234.8(1); Br1–Pt–B 179.4(3), P1–Pt–Br1 87.6(2), P2–Pt–Br1 86.4(2), P1–Pt–B 90.2(3), P2–Pt–B 91.5(3), P1–Pt–P2 178.0(3), Br1–Pt–B 176.1(1), Pt–B–O 175.7(4), B–O–Al 166.8(3). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Auch bei den äquimolaren Umsetzungen von GaBr_3 und InBr_3 mit *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})$] (**5**) konnten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils neue Singulets bei $\delta = 35.0$ ppm (für GaBr_3) und $\delta = 34.6$ ppm (für InBr_3) beobachtet werden. Die $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstanten sind mit 2061 Hz (für GaBr_3) und 2088 Hz (für InBr_3) kleiner als die des Edukts **5** und geringfügig größer als die von *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)$] (**27**). Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Addukte *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OGaBr}_3)$] (**28**) und *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)$] (**29**) erfolgreich synthetisiert werden konnten (Abb. 3.9). **28**

zeigte ein im Vergleich zu **27** leicht hochfeldverschobenes ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 17.8$ ppm. Für *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)]$ (**29**) konnte aufgrund des großen Quadrupolmoments des ^{115}In -Atoms kein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die ^{11}B - und die ^{31}P -NMR-Signale mit abnehmender Lewis-Säurestärke zu höherem Feld verschoben werden, während die $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstanten mit geringerer Säurestärke anwachsen (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: NMR- und IR-Spektroskopiedaten verschiedener Lewis-Säure-Base-Addukte von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**).

Verbindung	^{11}B - NMR [ppm]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR [ppm]	$^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ [Hz]	ν [cm^{-1}] $\nu(^{10}\text{B}\equiv\text{O})$ $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{O})$
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (5)	17.0	32.5	2294	1853, 1797
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PhSPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (20)	24.0	28.9	2309	1849, 1793
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAr}^{\text{F}}_3)]$ (23)	-	33.4	2048	1784, 1732
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}\equiv\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (24)	22.0, -2.0	33.7	2065	1769, 1714
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (27)	18.0	35.3	2030	1741, 1687
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OGaBr}_3)]$ (28)	17.8	35.0	2061	1770, 1714
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)]$ (29)	-	34.6	2088	1765, 1711
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Al-Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (31)	-	41.7	1935	1788, 1722
<i>trans,trans</i> - $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})\}_2\text{InBr}_3]$ (36)	-	34.1	2114	1754, 1708

Durch Diffusion aus konzentrierten Fluorbenzollösungen von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OGaBr}_3)]$ (**28**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)]$ (**29**) mit

Toluol konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die hieraus erhaltenen Daten konnten aufgrund von Fehlordnungen nicht für genauere Diskussionen der geometrischen Parameter verwendet werden, es konnten jedoch die zu erwartenden Molekülstrukturen bestätigt werden (Abb. 3.11). Eine derartige Fehlordnung wurde bereits im Edukt *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) beobachtet, in welchem der Bromid- und der Oxoborylligand stark fehlgeordnet sind.^[196] Auch der Versuch den *trans*-Bromidliganden gegen eine Methyl- bzw. Thiophenolatgruppe auszutauschen scheiterte, da sich die Verbindungen **28** und **29** bei Umsetzung mit MeLi bzw. [Bu₄N]SPh rasch zersetzten.

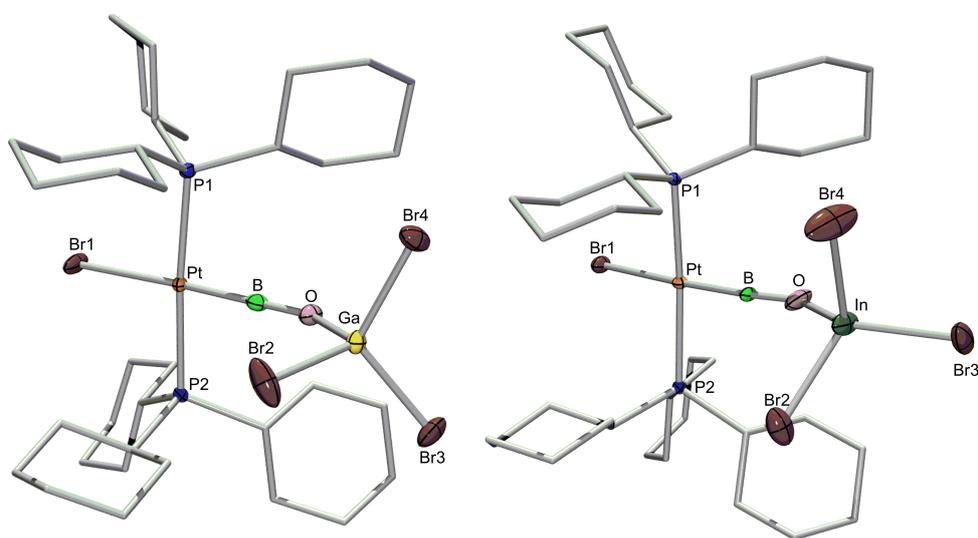


Abbildung 3.11: Röntgenkristallstrukturen von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OGaBr₃)] (**28**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OInBr₃)] (**29**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Fehlordnung des *trans*-ständigen Bromatoms mit dem Oxoborylliganden, an den die jeweilige Lewis-Säure koordiniert ist, macht eine verlässliche Bestimmung der geometrischen Parameter unmöglich.

In vorhergehenden Arbeiten unserer Arbeitsgruppe über die Chemie der „metal-only Lewis pairs“ wurde gezeigt, dass die an das Lewis-Basen-Fragment gebundene Lewis-Säure

durch Zugabe einer stärkeren Lewis-Säure ausgetauscht werden kann.^[359–361] Durch diese Erkenntnisse konnten wir einen alternativen Syntheseweg zur Darstellung der Addukte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OEBr}_3)]$ (E = Al: **27**, Ga: **28**, In: **29**) finden. Setzt man Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}\equiv\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (**24**) mit EBr_3 (E = Al, Ga, In) in D_6 -Benzol um, wird Tris(perfluorphenyl)boran gegen die jeweilige Lewis-Säure der dritten Hauptgruppe ausgetauscht (Abb. 3.12). Hierbei kann man im ^{11}B -NMR-Spektrum der drei Reaktionsmischungen ein scharfes Singulett bei $\delta = 60.0$ ppm beobachten, welches dem freien Boran zugeordnet werden kann.^[362,363] Die Bildung der Lewis-Säure-Base-Addukte **27–29** konnte sowohl durch Multikern-NMR-Spektroskopie, als auch röntgenografisch durch Vergleich der Elementarzellen-Parameter bestätigt werden. Im Vergleich zu Verbindung **24** ($\delta = 33.7$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2065$ Hz) konnten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der jeweiligen Produkte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OEBr}_3)]$ (**27–29**) Tieffeld verschoben detektiert werden. Wegen der geringen Löslichkeit von InBr_3 in D_6 -Benzol musste diese Reaktionslösung für 4 h in einem Ultraschallbad behandelt werden, damit die Austauschreaktion der Lewis-Säuren stattfinden konnte.

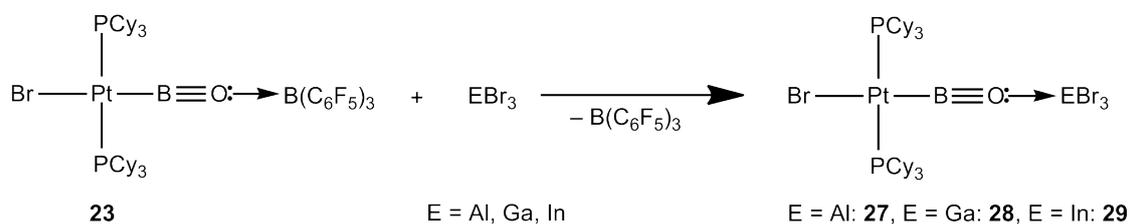


Abbildung 3.12: Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OEBr}_3)]$ (**27–29**) durch Austausch der Lewis-Säure von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OBAr}^{\text{F}}_3)]$ (**23**).

In der Einleitung konnte bereits durch die Darstellung der Verbindungen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PhSPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**20**), $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}_2\text{O}_2)\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**21**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{MeCN})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**22**) gezeigt werden, dass der Oxoborylligand einen starken *trans*-Einfluss aufweist und deshalb der *trans*-Bromid Ligand leicht abstrahiert werden kann (Abb. 3.7).^[196,354,355] Ob dies auch mit den Lewis-Säuren der Gruppe 13 möglich ist, sollte genauer untersucht werden. Hierfür wurde eine D_6 -Benzollösung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) mit 2 Äquivalenten EBr_3 (E = Al, Ga, In) umgesetzt. Bei der Zugabe von 2 Äquivalenten AlBr_3 zu einer Lösung von **5** in D_6 -Benzol war im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein neues Singulett bei $\delta = 41.7$ ppm zu beobachten mit einer

$^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante von 1935 Hz und ein weiteres Singulett geringerer Intensität bei $\delta = 41.4$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2705$ Hz, $^2J_{\text{P-H}} = 11$ Hz). Ein ^{11}B -NMR-Signal konnte nicht detektiert werden. Vergleicht man das erste Signal mit den spektroskopischen Daten der literaturbekannten Verbindungen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{F}_3\text{B-F})\text{Pt}(\text{BF}_2)]$ (**30**) ($\delta = 44.0$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2595$ Hz), lässt vor allem die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen auf die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Al-Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**31**) schließen (Abb. 3.13).^[178]

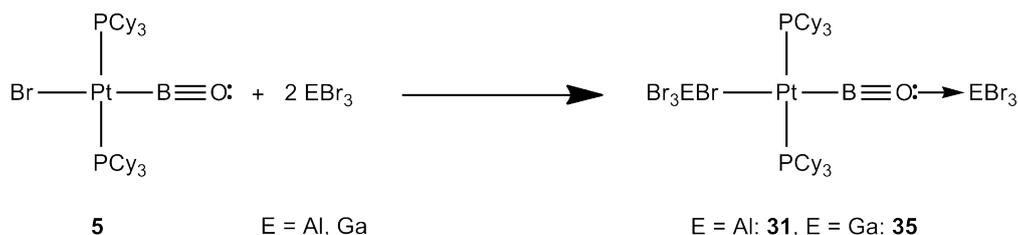


Abbildung 3.13: Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{E-Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (E = Al: **31** und E = Ga: **35**).

In **30** hat das Platinzentralatom einen kationischen Charakter, da die *trans*-ständige Pt-F-Bindung (227.2(2) pm) deutlich länger ist als eine nicht an Lewis-Säuren-kordinierte Pt-F-Bindung (211.7(3) pm).^[178,364] Dasselbe könnte auch auf *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Al-Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**31**) zutreffen. Die Kopplungskonstante von Verbindung **31** unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Koordinationzahl des Boratoms im Vergleich zu *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{F}_3\text{B-F})\text{Pt}(\text{BF}_2)]$ (**30**) deutlich.^[178] Jedoch ist die Kopplungskonstante ähnlich zu bereits bekannten kationischen Platinkomplexen wie z.B. *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}=\text{BMes}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**32**) (2073 Hz).^[168] Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 41.4$ ppm konnte dem Platinhydridokomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Al-Br})\text{PtH}]$ (**33**) zugeordnet werden, welcher auch röntgenografisch nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der Bildung des Nebenproduktes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Al-Br})\text{PtH}]$ (**33**) konnte Verbindung **31** nicht vollständig durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Es gelang uns jedoch, durch Einkristalle, die aus einer Fluorbenzollösung von **31** erhalten werden konnten, die postulierte Molekülstruktur zu bestätigen (Abb. 3.14). Allerdings konnte aufgrund einer starken kristallografischen Fehlordnung des $-\text{BrAlBr}_3$ - und des $-\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3$ -Liganden die erhaltenen Kristallstrukturdaten nicht für detailliertere Untersuchungen verwendet werden. Wie bereits zuvor erwähnt, trat eine derartige Fehlordnung auch im Eduktkomplex **5** zwischen dem Bromid- und dem Oxoborylliganden

auf.^[196] Jedoch lassen die $^{10}\text{B-O}$ - und die $^{11}\text{B-O}$ -Streckschwingungen im Infrarotspektrum von **31** mit 1778 und 1722 cm^{-1} auf eine stärkere B–O-Bindung in **31** im Vergleich zum Mono-Addukt $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**27**) (1741 und 1687 cm^{-1}) schließen.

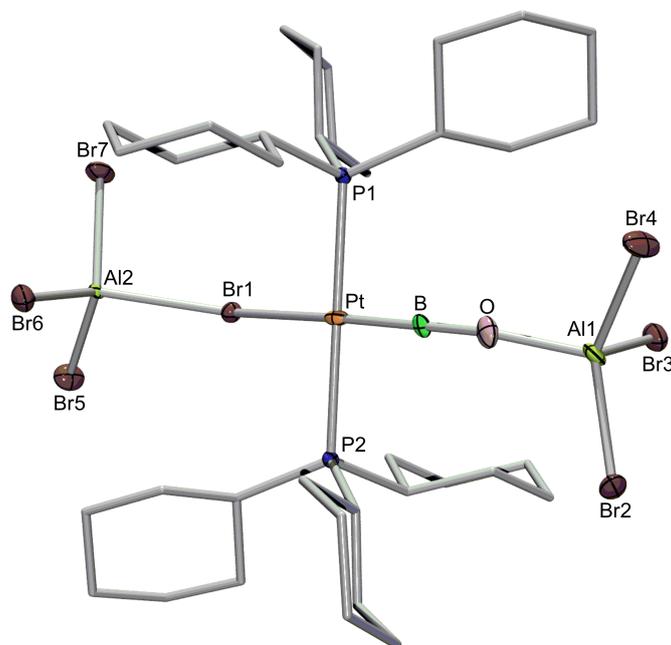


Abbildung 3.14: Röntgenkristallstruktur von $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Al-Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**31**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Fehlordnung des $-\text{BrAlBr}_3-$ mit dem $-\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3-$ -Liganden macht eine verlässliche Bestimmung der geometrischen Parameter unmöglich.

Bei der Umsetzung von $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) mit 2 Äquivalenten GaBr_3 konnten ebenfalls zwei neue Singulets im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Das erste Signal wurde bei $\delta = 40.7$ ppm detektiert, wobei die beiden Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2705$ Hz und $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 8.2$ Hz auf die Bildung des Hydridkomplexes $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Ga-Br})\text{PtH}]$ (**34**) schließen lassen, der nahezu identische spektroskopische Daten wie $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Al-Br})\text{PtH}]$ (**33**) aufweist. Das zweite Signal ist Hochfeld verschoben und kann bei $\delta = 37.8$ ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante

von 1995 Hz detektiert werden. Folglich hat sich mit großer Wahrscheinlichkeit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Ga}-\text{Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OGaBr}_3)]$ (**35**) gebildet (Abb. 3.13). Aufgrund der Bildung des Nebenproduktes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{Ga}-\text{Br})\text{PtH}]$ (**34**) war eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich und es konnten keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Mit InBr_3 war die Bildung eines 2:1-Addukts nicht möglich, sondern es war lediglich die Darstellung des Monoaddukts *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)]$ (**29**) NMR-spektroskopisch zu beobachten.

Da die Bildung eines 2:1-Addukts von InBr_3 und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) nicht erfolgreich war, versuchten wir, den Oxoborylkomplex zweifach an die Lewis-Säure zu koordinieren. Gibt man zu einer D_6 -Benzollösung von **5** ein halbes Äquivalent InBr_3 ist ein neues Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 34.1$ ppm zu erkennen, also leicht Hochfeldverschoben im Vergleich zu *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)]$ (**29**) ($\delta = 34.6$ ppm). Die Kopplungskonstante beträgt 2114 Hz und ist somit etwas größer als die von **29** ($^1\text{J}_{\text{P}-\text{Pt}} = 2088$ Hz). Ein ^{11}B -NMR-Signal konnte wie bei Verbindung **29** nicht beobachtet werden. Durch Elementaranalyse konnten wir jedoch herausfinden, dass 2 Platinoboryleinheiten in der neu synthetisierten Verbindung vorhanden sein müssen und folgerten daraus, dass sich der Diplatinkomplex *trans,trans*- $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]_2\text{InBr}_3\}$ (**36**) gebildet hatte (Abb. 3.15).

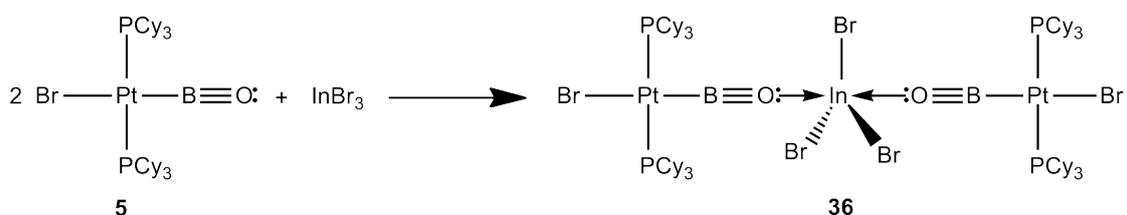


Abbildung 3.15: Darstellung von *trans,trans*- $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]_2\text{InBr}_3\}$ (**36**).

Die Bildung des 1:2-Lewis-Säure-Base-Addukts steht vollkommen im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse. Aus einer Fluorbenzollösung von **36** konnten durch Diffusion mit Toluol geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. 3.16). Verbindung **36** zeigt die für Platin(II)-Verbindungen typische quadratisch-planare Koordination um die beiden Platinzentren ($\Sigma = 360^\circ$). Die Phosphanliganden in *trans,trans*- $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]_2\text{InBr}_3\}$ (**36**) sind in Richtung des Oxoborylliganden geneigt ($\angle_{\text{B}_1-\text{Pt}_1-\text{P}_1, \text{B}_1-\text{Pt}_1-\text{P}_2} = 87.5(9)^\circ$, $86.5(10)^\circ$ und $\angle_{\text{B}_2-\text{Pt}_2-\text{P}_3, \text{B}_2-\text{Pt}_2-\text{P}_4} = 88.0(8)^\circ$,

87.0(10)°). Die Brom-, Platin- und Boratome sind jeweils linear angeordnet (Br1–Pt1–B1: 178.9(8)°, Br2–Pt2–B2: 179.8(9)°), genauso wie die Anordnung der Pt1–B1–O1- (179.5(4)°) und der Pt2–B2–O2-Achsen (178.7(4)°). Auch die O1–In–O2-Achse ist nahezu perfekt linear (O1–In–O2: 178.5(1)°) und die Brom- und Sauerstoffatome sind trigonal bipyramidal um das Indiumzentralatom angeordnet. Die Platin–Bor-Abstände in **36** sind mit 193.8(5) pm bzw. 193.2(4) pm kleiner als in **24** (198.3(3) pm) und nahezu identisch zu *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBAr^F₃)] (**23**) (192.8(3) pm).^[355] Die B–O-Bindungslängen in **36** sind mit 120.7(5) und 120.9(5) pm innerhalb der experimentellen Abweichungen identisch zu der B–O-Dreifachbindung in *trans*-[(Cy₃P)₂PhSPt(B≡O)] (**20**) (121.0(3) pm).^[196] Die Platin–Brom-Bindungen liegen mit 251.9(2) und 253.4(3) pm im Bereich von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBAr^F₃)] (**23**) (250.2(8) pm),^[355] sind jedoch im Gegensatz zu literaturbekannten Pt–Br-Bindungen in Platinborylkomplexen leicht verkürzt (255.2(4)–264.5(4) pm).^[167,263] Dahingegen sind die In–O-Bindungslängen (In–O1: 224.0(3), In–O2: 222.7(3) pm) kürzer als bereits bekannte In–O-Einfachbindungen wie z. B. in *trans*-Br₃In(thf)₂ (In–O: 229.6(3), In–O: 228.8(3) pm) oder Br₂(thf)InCH₂CH₂In(thf)Br₂ (In–O: 235.7(3), In–O: 240.6(3) pm), was vermutlich auf den größeren Raumbedarf der Platinfragmente in **36** im Gegensatz zu thf-Molekülen zurückgeführt werden kann.^[365,366] Auch in diesem Fall führt die Koordination der stärkeren Lewis-Säure InBr₃, im Vergleich zu BA^F₃, nicht zu einer Verlängerung der Bor–Sauerstoff-Bindung und einer Verkürzung der Platin–Bor-Bindung. Die ¹⁰B–O- und die ¹¹B–O-Streckschwingungen im Infrarotspektrum von **36** liegen mit 1754 und 1708 cm^{–1} im Bereich des Mono-Addukts *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OInBr₃)] (**29**) (1765 und 1711 cm^{–1}), sind aber kleiner als die von **23** (1784 und 1732 cm^{–1}).^[355] Dieser Umstand würde eigentlich auf eine Schwächung der Bor–Sauerstoff-Bindung in **36** schließen lassen, was jedoch nicht kristallografisch durch eine B–O-Bindungsverlängerung bestätigt werden kann.

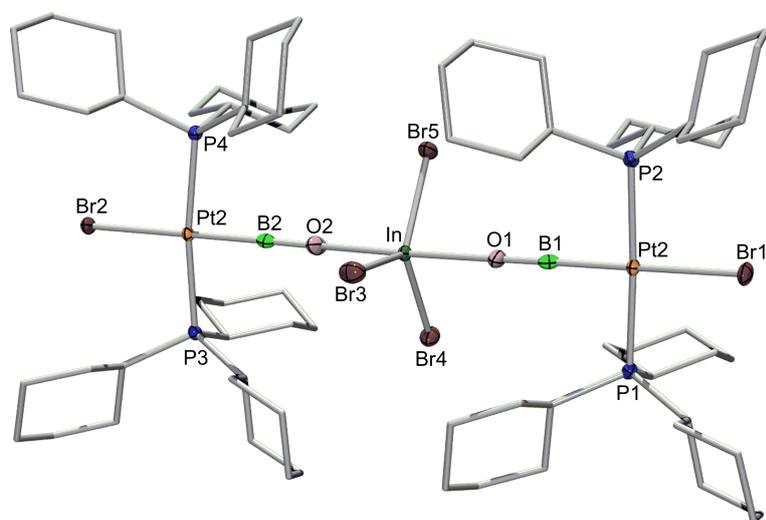


Abbildung 3.16: Röntgenkristallstruktur von *trans,trans*-[$\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})\}_2\text{InBr}_3$] (**36**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Pt1–B1 193.8(5), Pt2–B2 193.2(4), Pt1–Br1 251.9(2), Pt2–Br2 253.4(3), B1–O1 120.7(5), B2–O2 120.9(5), O1–In 224.0(3), O2–In 222.7(3), Pt1–P1 233.9(1), Pt1–P2 234.0(1), Pt2–P3 234.3(1), Pt2–P4 234.6(1); Br1–Pt1–B1 178.9(8), Br2–Pt2–B2 179.8(9), P1–Pt1–Br1 87.6(2), P2–Pt1–Br1 86.4(2), P3–Pt2–Br2 87.6(2), P4–Pt2–Br2 86.4(2), P1–Pt1–B1 87.5(9), P2–Pt1–B1 86.5(10), P3–Pt2–B2 88.0(8), P4–Pt2–B2 87.0(10), P1–Pt–P2 170.7(3), P3–Pt–P4 170.6(5), Pt1–B1–O1 179.5(4), Pt2–B2–O2 178.7(4), B1–O1–In1 178.5(3), B2–O2–In2 172.2(3), O1–In–O2 178.5(1). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Mit AlBr_3 und GaBr_3 konnten keine Diplatin-Addukte synthetisiert werden, da der sterische Anspruch der beiden Oxoborylkomplexe zu groß ist um sich an das, im Vergleich zum Indium, deutlich kleinere Aluminium- bzw. Galliumatom zu koordinieren.

3.2.3 Reaktivität von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) gegenüber protischen Reagenzien

Da der Platiniminoborylkomplex **2** 1,2-dipolare Additionen mit protischen Reagenzien wie Alkoholen, Säuren und Aminen eingeht, sollte untersucht werden, wie sich *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) gegenüber diesen Verbindungen verhält.^[192,260,261]

Zunächst wurde Verbindung **5** mit den Alkoholen Methanol und Isopropanol in D₆-Benzol umgesetzt. In beiden Fällen bildete sich nach mehreren Stunden Reaktionsdauer laut ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum quantitativ *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH]. Auch bei der äquimolaren Umsetzung von **5** mit einer 0.1 M Lösung von H₂O in Tetrahydrofuran entstand ausschließlich *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH]. Des Weiteren wurden Amine auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber dem Oxoborylkomplex getestet. Mit dem sekundären Amin Diisopropylamin fand in D₆-Benzol selbst nach Erhitzen keine Reaktion mit Verbindung **5** statt. Mit Isopropylamin, Anilin und Hexamethyldisilazan wurde in D₆-Benzol laut ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] als einziges Produkt erhalten. Mit Hexamethyldisilazan in D₂-Dichlormethan konnte ein neues Signal beobachtet werden. Das Signal war mit einer ³¹P-NMR-Verschiebung von $\delta = 26.5$ ppm im Gegensatz zum Edukt ($\delta = 32.5$ ppm) leicht hochfeldverschoben. Die ¹J_{P-Pt}-Kopplungskonstante von 2941 Hz lässt auf einen Borylkomplex schließen, bei dem das Boratom dreifach koordiniert ist. Da die Reaktion bei Raumtemperatur sehr langsam verlief, wurde die Lösung für 16 h auf 40 °C erhitzt. Die Intensität des oben genannten Signals nahm aber trotz der Wärmezufuhr nicht weiter zu. Es entstand stattdessen die Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂ClPt(B≡O)] (**25**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH], weswegen eine Isolierung und Charakterisierung des Produkts nicht möglich war.

Weiterhin wurden noch stärker acide Reagenzien als Alkohole mit *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) umgesetzt. So bildete sich bei der Reaktion von Cyclohexylthiol mit *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) sowohl in Benzol als auch in Dichlormethan ausschließlich *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH]. Auch die Reaktivität von **5** gegenüber Diphenylsigsäure wurde untersucht. Hierbei war bereits kurz nach Zugabe der Säure die Bildung eines Gemisches aus *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] festzustellen, welches nicht mehr voneinander getrennt werden konnte.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass bei der Umsetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) mit protischen Substanzen, entweder keine Reaktion stattfindet oder der Oxoborylligand vom Platinfragment abgespalten wird.

3.2.4 Reaktivität gegenüber Hexamethyldisiloxan und Cyclohexylepoxid

Bei der Reaktion von Hexamethyldisiloxan bzw. Cyclohexylepoxid mit *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) findet bei Raumtemperatur sowohl in Benzol, als auch in Dichlormethan keine Reaktion statt. In Benzol bildet sich nach Erhitzen *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH]. In Dichlormethan entstehen nachdem die Reaktionslösung erhitzt worden war, neben der Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂ClPt(B≡O)] (**25**), *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂].

3.2.5 Reaktivität von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) gegenüber ungesättigten Substraten

Bei der Umsetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) mit Diazoessigsäureethylester, Diphenylacetylen und Tetrachlorethen fand keinerlei Reaktion statt. Auch Dicyclohexylcarbodiimid reagierte erst nach Erhitzen auf 100 °C mit Verbindung **5**. Es bildete sich ein neues Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von δ = 23.6 ppm, welches im Vergleich zum Edukt leicht hochfeldverschoben erschien. Die ¹J_{P-Pt}-Kopplungskonstante ist mit 2274 Hz sehr ähnlich zu der des Edukts (2289 Hz).^[196] Dies ließ auf ein Produkt mit zweifach koordiniertem Boratom schließen. Neben diesem Produkt bildeten sich die beiden Nebenprodukte *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂]. Da die Edukte nicht vollständig reagiert hatten, wurde die Reaktionslösung weiter erhitzt, woraufhin das ³¹P-NMR-Signal bei δ = 23.6 ppm stagnierte und nicht weiter anwuchs. Die Signale für *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] nahmen hingegen stark an Intensität zu. Da sich das Produkt bei δ = 23.6 ppm in nur sehr geringen Mengen gebildet hatte, wurde von einer Aufarbeitung der Reaktionsmischung abgesehen.

Auch bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat bildete sich in Benzol *trans*-

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$. In Dichlormethan wurde Verbindung **5** zu $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$, $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$ und $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**25**) umgesetzt.

Anschließend wurde $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) mit N,α -Diphenylnitron zur Reaktion gebracht. In Benzol bildete sich ausschließlich $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ und $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$. In Dichlormethan war im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben diesen beiden Signalen auch ein neues Signal mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta = 28.2$ ppm zu erkennen, welches im Vergleich zum Eduktsignal ($\delta = 32.5$ ppm) leicht zu höherem Feld verschoben war.^[196] Dieses wies mit 2794 Hz außerdem eine deutlich größere $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante als die beiden anderen Produkte auf. Die Größe der Kopplungskonstante lies wiederum auf einen Borylkomplex mit einem dreifach koordinierten Boratom schließen.^[167,263] Die spektroskopischen Daten lassen sich mit einer [3+2]-Cycloaddition in Einklang bringen (Abb. 3.17). Aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte blieben sämtliche Versuche zur Isolierung und zweifelsfreien Identifizierung von Produkt **37** allerdings ohne Erfolg.

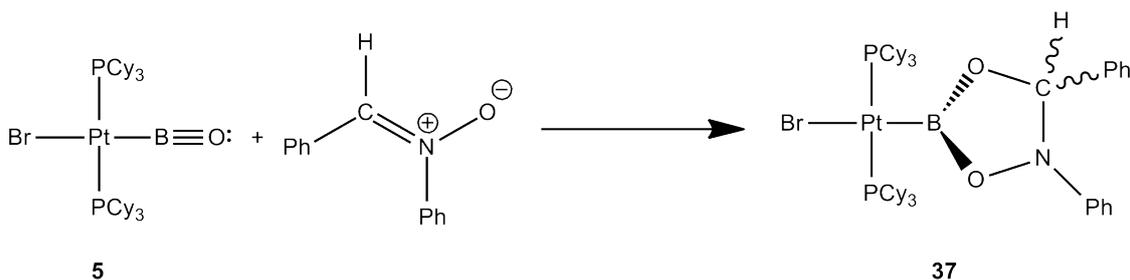


Abbildung 3.17: Vorschlag zur Umsetzung von **5** mit N,α -Diphenylnitron.

3.2.5.1 Reaktivität gegenüber Trimethylsilylthiocyanat

In weiteren Studien zur Reaktivität von $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) wurde dessen Umsetzung mit Trimethylsilylthiocyanat untersucht. Nach einigen Tagen in Benzol bei 80 °C hatte sich vorwiegend $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ und $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2]$ gebildet. Es war aber auch ein neues Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten ($\delta = 26.2$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2744$ Hz). In Dichlormethan hingegen waren die Edukte bereits nach 3 h bei 40 °C vollständig umgesetzt worden und es hatten sich nur sehr geringe Mengen an $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPtH}]$ gebildet. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung bei $\delta = 25.9$ ppm und die $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante von 2741 Hz unterschieden sich leicht von den ent-

sprechenden Werten in Benzol, was auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen ist. Aus der $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante konnte geschlossen werden, dass sich ein Borylkomplex mit einem dreifach koordiniertem Boratom gebildet hatte.^[167,263] Das Produkt **38** wurde als ein spektroskopisch reiner weißer Feststoff in 64%iger Ausbeute erhalten (Abb. 3.18). Das ^{11}B -NMR-Signal erschien mit $\delta = 28.5$ ppm im Vergleich zum Edukt leicht tieffeldverschoben und liegt im Bereich literaturbekannter Platinborylkomplexe.^[167,196,263] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung war mit $\delta = 25.9$ ppm zu höherem Feld verschoben und steht genauso wie die $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante von 2741 Hz im Einklang mit bereits bekannten Borylkomplexen.^[167,196,263] Im ^1H -NMR-Spektrum konnte ein geringer Hochfeldshift der Trimethylsilylprotonen bei $\delta = 0.26$ ppm im Gegensatz zum Edukt Trimethylsilylisothiocyanat ($\delta = 0.31$ ppm) festgestellt werden. Die Integralgröße der Trimethylsilylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum (9H) im Verhältnis zu denen der Cyclohexylprotonen (66H) zeigen, dass das Produkt eine Trimethylsilylgruppe besitzt.



Abbildung 3.18: Darstellung von Verbindung *trans*-[($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})(\text{OSiMe}_3)\}$] (**38**).

Nach Lösen des weißen Feststoffs in einem Gemisch aus Benzol, Hexan und Dichlormethan konnten durch Diffusion mit einer binären Toluol/Benzol-Lösung farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die hierdurch erhaltene Molekülstruktur (Abb. 3.19) bestätigt die in Abb. 3.18 dargestellte Konstitution des Produktes *trans*-[($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})(\text{OSiMe}_3)\}$] (**38**). Das Platinatom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert ($\Sigma = 360^\circ$), nur der P-Pt-P-Winkel weicht mit $169.3(2)^\circ$ etwas stärker von 180° ab und die Phosphanliganden in **38** sind geringfügig in Richtung des Oxoborylliganden geneigt ($\angle_{\text{B-Pt-P}} = 89.5(6)^\circ, 89.9(13)^\circ$). Der Borylsubstituent ist wie für derartige Komplexe üblich, nahezu senkrecht zu dem Platinfragment angeordnet (Winkel(P1-Pt-B,O-B-N) = $83.7(1)^\circ$). Der Pt-B-N-Winkel ($118.2(3)^\circ$), der O-B-N-Winkel ($114.8(4)^\circ$) und der Pt-B-O-Winkel ($126.9(3)^\circ$) weichen nur geringfügig von einem 120° -Winkel ab. Daraus lässt sich schließen, dass das Boratom nahezu per-

fekt sp^2 hybridisiert ist. Des Weiteren ist der Isothiocyanatsubstituent annähernd linear angeordnet (B–N–C1-Winkel: $174.5(5)^\circ$, N–C1–S-Winkel: $179.1(5)^\circ$). Der B–O–Si-Winkel ($142.9(3)^\circ$) ist größer als ein zu erwartender 120° -Winkel, was auf den größeren Raumbedarf der Trimethylsilylgruppe im Vergleich zu den freien Elektronenpaaren am Sauerstoffatom zurückzuführen ist.

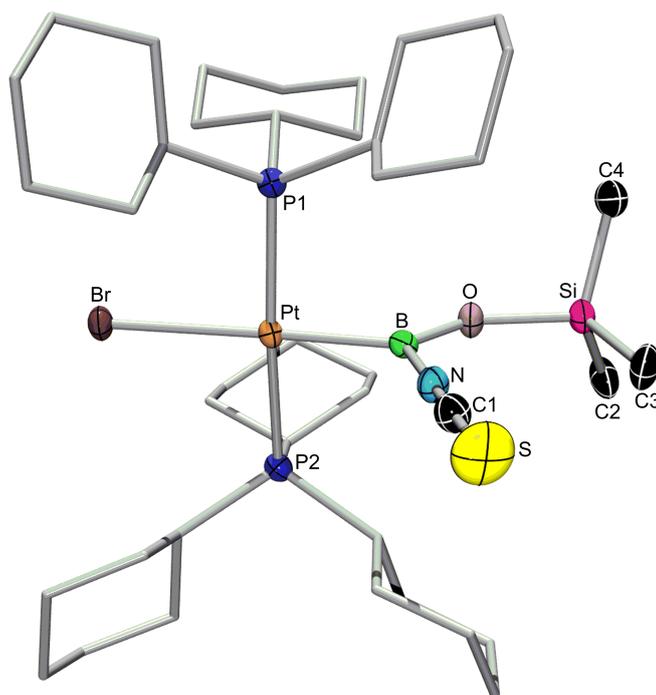


Abbildung 3.19: Röntgenkristallstruktur von *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})(\text{OSiMe}_3)\}]$ (**38**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Pt–B 200.4(5), Pt–Br 259.3(3), B–O 133.9(5), B–N 148.4(3), N–C1 116.1(5), C1–S 158.3(5), O1–Si1 166.4(3), Pt–P1 232.5(1), Pt–P2 232.8(1); Br–Pt–B 177.1(9), Pt–B–O 126.9(3), Pt–B–N 118.2(3), B–N–C1 174.5(5), N–C1–S 179.1(5), O–B–N 114.8(4), B–O–Si 142.9(3), P1–Pt–P2 169.3(2), P1–Pt–Br 90.8(1), P2–Pt–Br 90.3(0), P1–Pt–B 89.5(6), P2–Pt–B 89.9(13). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Pt–B-Bindung liegt mit 200.4(5) pm im Bereich klassischer Platinborylkom-

plexe und lässt sich am besten als Einfachbindung beschreiben.^[167,263] Die Pt–Br-Bindung (259.3(3) pm) ist relativ kurz, was auf einen geringen *trans*-Einfluss schließen lässt.^[167,172] Die B–O-Bindungslänge ist mit 133.9(5) pm deutlich länger als die B–O-Dreifachbindung in Verbindung **20** (121.0(3) pm) und auch etwas länger als die Lewis-Säure-stabilisierte B–O-Doppelbindung von Cowley *et al.* (**19**, 130.4(2) pm).^[196,348] Sie ist jedoch kürzer als die bereits beschriebene B–O-Einfachbindung im Borylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)(NHSiMe₃)}] (**7a**) (138.4(2) pm) und liegt somit im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.^[260,367] Die B–N-Bindungslänge ist mit 148.4(3) pm kürzer als literaturbekannte B–N-Einfachbindungen (151.8(3)-159.6(2) pm).^[49,367] Sie ist jedoch länger als bekannte B–N-Doppelbindungen (142.9(7)-144.4(5) pm) und kann deshalb am besten als partielle B–N-Doppelbindung beschrieben werden.^[260,367,368] Sowohl die N–C1-Bindung (116.1(5) pm) als auch die C1–S-Bindung (158.3(5) pm) liegen im Bereich bekannter Doppelbindungen des jeweiligen Typs (d(N=C) = 109.0(2)-118.5(2) pm; d(C=S) = 156.0(8)-160.6(6) pm).^[367-371]

3.2.5.2 Reaktivität gegenüber Bis(*tert*-butyl)iminoboran

Sowohl mit den Platiniminoborylkomplexen als auch in den bisherigen Reaktivitätsstudien an *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) war es nicht möglich, eine Cycloaddition zwischen dem niederkoordinierten borzentrierten Liganden und einem ungesättigten Reagenz zu initiieren. Bei der Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NCS)(OSiMe₃)}] (**38**) kann die Bildung eines cyclischen Intermediats postuliert werden, es wurden dafür jedoch keinerlei Hinweise in den NMR-Spektren beobachtet. Setzt man *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) mit Bis(*tert*-butyl)iminoboran in äquimolaren Mengen in Benzol um, so ist nach einigen Stunden bei Raumtemperatur neben dem Eduktsignal ($\delta = 32.5$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2294$ Hz) ein neues Singulett im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zu beobachten ($\delta = 25.2$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2892$ Hz).^[196] Im ¹¹B-NMR-Spektrum waren zwei breite Singulettts bei $\delta = 33.4$ ppm und 9.3 ppm zu beobachten. Hierbei konnte das hochfeldverschobenere Signal dem platingebundenen Boratom zugeordnet werden. Dieses erscheint im Vergleich zum Edukt bei höherem Feld und aus der ³¹P–¹⁹⁵Pt-Kopplungskonstante kann geschlossen werden, dass es sich um ein dreifachkoordiniertes Boratom handelt.^[167,263] Die Verschiebung bei $\delta = 33.4$ ppm legt ebenfalls das Vorliegen eines drei-

fachkoordinierten Borzentrums nahe, welches jedoch aufgrund elektronenziehender Substituenten stärker entschirmt ist als das metallgebundene Boratom. Im Vergleich zum Edukt Bis(*tert*-butyl)iminoboran ($\delta = 5.89$ ppm) ist es tieffeldverschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Integralgröße der Cyclohexylprotonen (66H) im Verhältnis zu den *tert*-Butylprotonen (18H) an, dass das Produkt zwei *tert*-Butylgruppen enthält. Diese sind im Vergleich zum Edukt ($\delta = 1.32$ ppm und 1.03 ppm) tieffeldverschoben ($\delta = 1.57$ ppm und 1.28 ppm). Vergleicht man die spektroskopischen Daten mit denen des dikationischen Komplexes $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}_2\text{O}_2)\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**21**) ($\delta(^{11}\text{B}) = 15.0$ ppm; $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 50.1$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2512$ Hz) so kann man schließen, dass bei der hier beschriebenen Reaktion eine [2+2]-Cycloaddition zwischen der Bor-Sauerstoff-Dreifachbindung und der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung unter Bildung der Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\}]$ (**39**) stattgefunden hat. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal unterscheidet sich hierbei relativ deutlich, da in Verbindung **21** die Phosphoratome aufgrund des dikationischen Charakters des Komplexes stärker entschirmt sind als in **39**. Vierringe mit einem B–O–B–N-Strukturmotiv wurden bisher nur in theoretischen Studien untersucht und waren auf synthetischem Weg nicht zugänglich.^[372,373] Somit stellt der Platinkomplex **39** die erste Verbindung mit einem spektroskopisch vollständig charakterisierten Oxazadiboretanring dar. Durch Diffusion einer konzentrierten Benzol/Fluorbenzollösung von **39** mit Toluol konnten bislang keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Eine endgültige Bestätigung der genauen Konstitution von Verbindung **39** steht somit noch aus, allerdings lassen die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten stark auf die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\}]$ (**39**) schließen (Abb. 3.20).

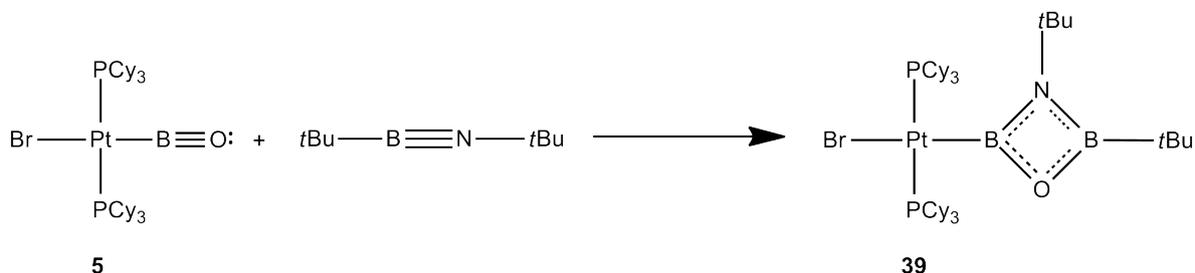


Abbildung 3.20: Darstellung von Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\}]$ (**39**).

3.2.5.3 Reaktivität von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{BOB(*t*Bu)N(*t*Bu)}] (**39**) mit Na[BAr^{Cl}₄]

Mit dem Oxoborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) konnte unter Verwendung von Silbersalzen mit schwach koordinierenden Anionen der kationische Komplex *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BAr^F₄] (**22**) und die dikationische Verbindung [(Cy₃P)₂Pt(B₂O₂)Pt(PCy₃)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (**21**) synthetisiert werden.^[354,355] Setzt man *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{BOB(*t*Bu)N(*t*Bu)}] (**39**) mit einem Äquivalent Na[BAr^{Cl}₄] in Dichlormethan um, fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist ein neues Singulett bei $\delta = 46.0$ ppm mit einer ¹J_{P-Pt}-Kopplungskonstante von 2759 Hz detektierbar. Somit hat sich das ³¹P{¹H}-NMR-Signal im Vergleich zum Edukt zu tieferem Feld verschoben, wie es für einen kationischen Platinkomplex zu erwarten ist.^[354,355] Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt drei Signale, jeweils ein breites Singulett bei $\delta = 19.3$ ppm für das Platin gebundene Boratom und bei $\delta = 34.0$ ppm für das ringständige Boratom, sowie ein scharfes Singulett bei $\delta = -7.00$ ppm für das Boratanion. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Integralgröße der Cyclohexylprotonen (66H) im Verhältnis zu den *tert*-Butylprotonen (18H) an, dass das Produkt zwei *tert*-Butylgruppen enthält. Dieses sind im Vergleich zum Edukt ($\delta = 1.57$ ppm und 1.28 ppm) leicht hochfeldverschoben ($\delta = 1.42$ ppm und 1.08 ppm).^[233] Somit stimmen die NMR-spektroskopischen Daten gut mit denen der Verbindung **21** ($\delta(^{11}\text{B}) = 15.0$ ppm; $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 50.1$ ppm, ¹J_{P-Pt} = 2512 Hz) überein und es kann angenommen werden, dass sich der kationische Komplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BOB(*t*Bu)N(*t*Bu)}][BAr^{Cl}₄] (**40**) gebildet hat.^[354] Durch Diffusion einer konzentrierten Dichlormethanolösung von **40** mit Hexan konnten bislang keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten lassen jedoch auf die Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BOB(*t*Bu)N(*t*Bu)}][BAr^{Cl}₄] (**40**) schließen (Abb. 3.21).

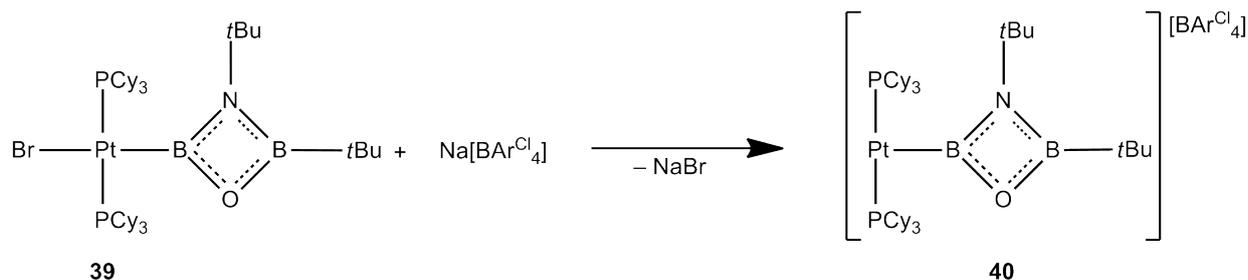


Abbildung 3.21: Darstellung von Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{BOB(*t*Bu)N(*t*Bu)}][BAr^{Cl}₄] (**40**).

Mit den Verbindungen Triphenylthiophosphoran und Methyltriphenylphosphoran sollte versucht werden, in einer Wittig-artigen Reaktion das Sauerstoffatom am BO-Liganden gegen ein Schwefelatom, bzw. eine Methylengruppe auszutauschen.^[374] In Benzol fand jedoch keine Reaktion von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) mit den Yliden statt, sondern die Pt–B-Bindung wurde unter Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] gespalten. Vermutlich sind die Triphenyl- und die Tricyclohexylphosphangruppen sterisch zu anspruchsvoll, so dass der für eine Wittig-ähnliche Reaktion notwendige Übergangszustand und die Bildung des Oxaphosphetans nicht stattfinden kann.

4 Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Alkylidenborylkomplexen

4.1 Einleitung: Alkylidenborane und deren Reaktivität

Unter den niederkoordinierten Borverbindungen sind Verbindungen mit einer B–C-Doppelbindung, sogenannte Alkylidenborane, von besonderem Interesse, da sie isoelektronisch zu Vinylkationen sowie elektronisch verwandt mit Schrock-Alkylidenkomplexen vom Typ $L_nM=CR_2$ ($M = W, Ta$) sind.^[13,375] Die einfachste Stammverbindung $HB=CH_2$ konnte bisher lediglich IR-spektroskopisch in einer Argonmatrix nachgewiesen, jedoch nicht unter Standardbedingungen isoliert oder synthetisiert werden.^[376] Allerdings konnten eine Vielzahl Hauptgruppenelement-substituierter Alkylidenborane seit den 1980er Jahren synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.^[13,377–388]

In diesen Alkylidenboranen stellt das zweifachkoordinierte Boratom ein Elektronenmangelzentrum dar. Dieser Elektronenmangel kann, wie z.B. bei den Amino(methylen)boranen, durch π -Delokalisierung mit dem formal nichtbindenden Elektronenpaar am Stickstoffatom verringert werden.^[13]

Die ersten stabilen (Amino)methylenborane konnten von Nöth *et al.* durch eine Dehydrohalogenierung mit schwach nucleophilen Basen synthetisiert werden (Abb. 4.1).^[381,389]

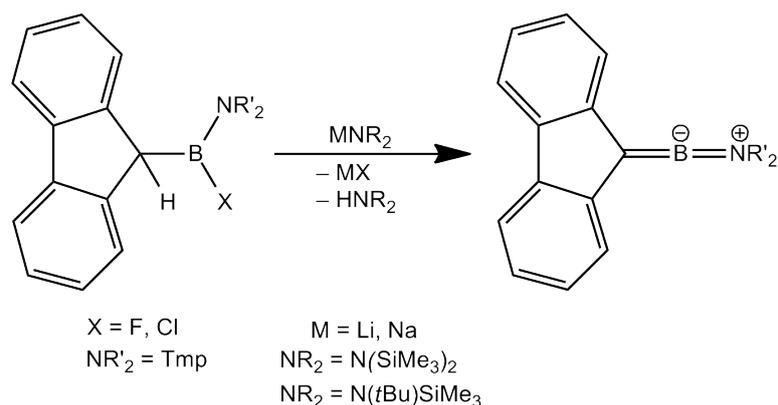


Abbildung 4.1: Darstellung von (Amino)methylenboranen.

Paetzold *et al.* konnten durch Eliminierung von Methoxytrimethylsilan oder Fluortrimethylsilan bei Temperaturen um 500 °C ebenfalls Amino(methylen)borane und Methylenborane darstellen (Abb. 4.2).^[385,390,391]

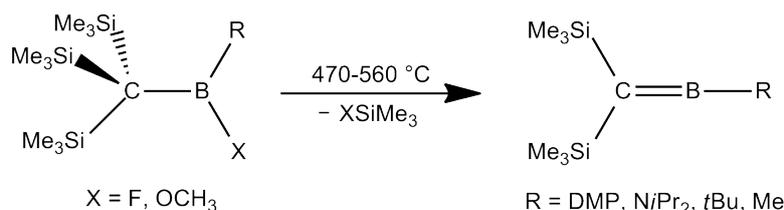


Abbildung 4.2: Darstellung von Alkylidenboranen.

Eine weitere Darstellungsmethode stellt die Cycloreversion dar. Auf diese Weise konnten auch einfachere Derivate dargestellt und in der Argonmatrix beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen cyclodimerisieren diese einfachen Methylenborane.^[388] Alkylidenborane mit sterisch anspruchsvolleren Resten am Alkylidenkohlenstoffatom waren auch bei Raumtemperatur stabil.^[379,386,392] Die oben genannten Synthesemethoden stellen die üblichen Zugänge zur Darstellung von Alkylidenboranen dar; daneben existieren noch eine Vielzahl anderer Darstellungswege.^[13,389]

Auch die Reaktionsmöglichkeiten der Alkylidenborane sind vielfältig. Sterisch wenig anspruchsvolle Alkylidenborane reagierten spontan unter Cyclodimerisierung und mit ungesättigten Substraten konnten [2+2]- und [3+2]-Cycloadditionen durchgeführt werden (Abb. 4.3).^[385,390] Des Weiteren konnten Lewis-Basen unter Adduktbildung an das Boratom addiert werden.^[390,393] Ebenso wurden Topomerisierungen unter doppelter 1,2-

Wanderung oder einfacher 1,3-Wanderung von Methyl-, Aryl- oder Triethylsiloxygruppen beschrieben. Unter intramolekularer Addition einer C–H-Bindung an die B–C-Doppelbindung konnten borhaltige Fünf- oder Sechsringe dargestellt werden.^[13]

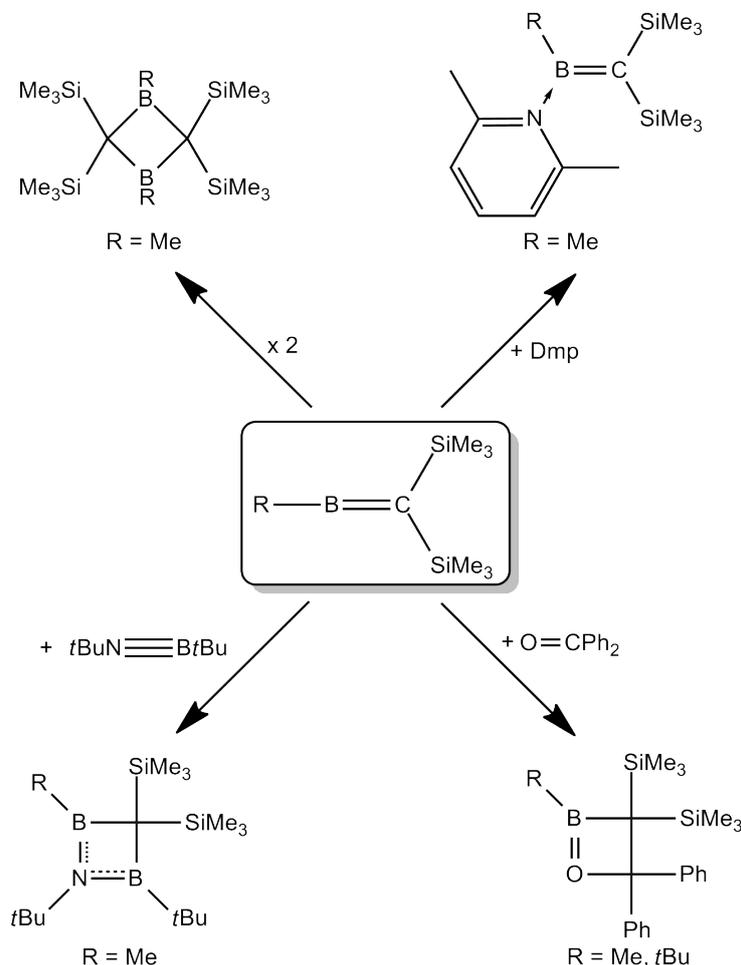


Abbildung 4.3: Reaktivität von Alkyldenboranen.

Mit Aziden konnten in [2+1]-Cycloadditionen unter N_2 -Abspaltung Azaboriridine synthetisiert werden. Protische Reagenzien, wie Amine, Säuren und Alkohole reagierten unter 1,2-dipolarer Addition mit der B–C-Doppelbindung (Abb. 4.4).^[381]

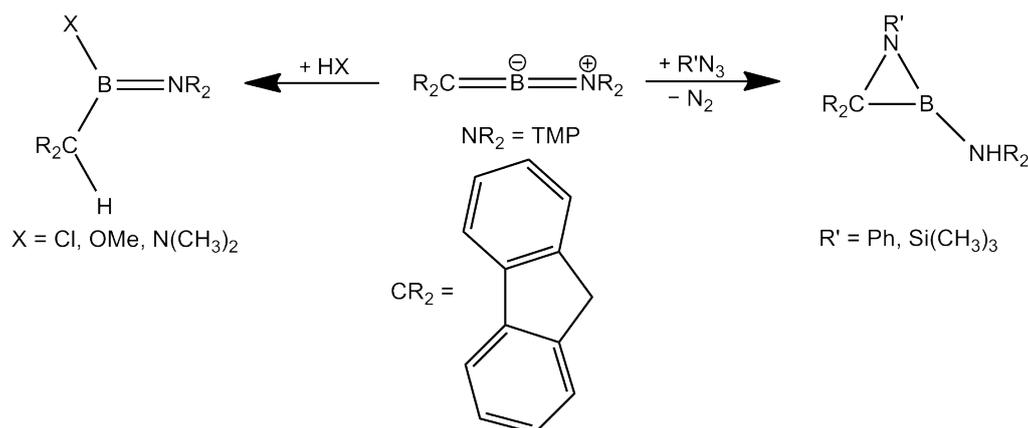


Abbildung 4.4: Reaktivität eines (Amino)methylenborans.

Ein alternativer Weg niederkoordinierte Hauptgruppenelementverbindungen darzustellen, ist die Stabilisierung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls. Mit dieser Synthesestrategie konnten bereits im Forschungsbereich der Borylen- und Silylenkomplexe große Fortschritte erzielt werden.^[41,47,78,394]

So konnte die Gruppe um Aldridge *et al.* im Jahr 2011 zwei kationische Eiseniminoborylenkomplexe erzeugen.^[395] Des Weiteren war es unserer Arbeitsgruppe möglich (B,C)-Boraallenliganden in der Koordinationssphäre des Rhodiums zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren (Abb. 4.5). Hierbei ist der Boraallenligand *side-on* über die π -Bindung der B–C-Doppelbindung an das Rhodiumfragment gebunden. Abgesehen von den Rhodiumkomplexen **42a** und **42b**, konnte die Darstellung reiner B–C-Doppelbindungssysteme, welche über eine σ -Bindung an das Metall gebunden sind, in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen bisher nicht realisiert werden.^[396]

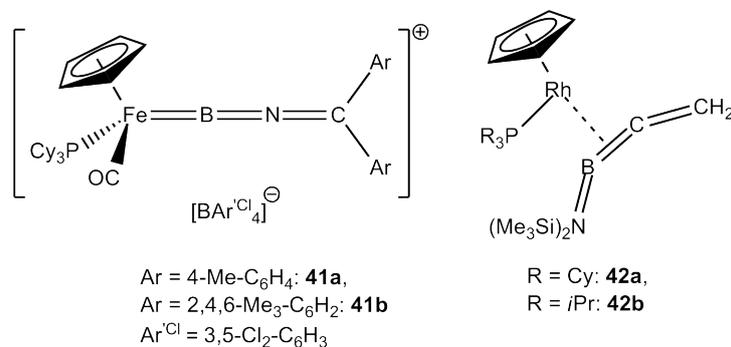


Abbildung 4.5: Literaturbekannte Eiseniminoborylen (**41a**, **41b**) und 1-Aza-2-borabutatrienrhodiumkomplexe (**42a**, **42b**).

Wie schon zuvor beschrieben, konnten jedoch seit dem Jahr 2007 in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von Iminoborylkomplexen sowie der erste, bei Raumtemperatur stabile, Oxoborylkomplex dargestellt werden. Die jeweiligen Synthesen verliefen über die oxidative Addition einer B–Br-Bindung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBBR}_2$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OBBR}_2$ an $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ sowie nachfolgender spontaner Eliminierung von Me_3SiBr bei Raumtemperatur.^[191,192,196] Diese Synthesestrategie sollte auch den Zugang zu einer an ein Platinfragment gebundenen B–C-Doppelbindungseinheit ermöglichen.

4.2 Darstellung und Charakterisierung neuartiger Platinalkylidenborylkomplexe

4.2.1 Darstellung von



Am Anfang unserer Untersuchungen stellten wir die These auf, dass ein geeignetes Boran für die Alkylidenboransynthese mindestens eine Trimethylsilylgruppe aufweisen sollte, um eine Halogensilanabspaltung initiieren zu können. Deshalb setzten wir zunächst das literaturbekannte Dibromboran $\text{Br}_2\text{BCH}_2\text{SiMe}_3$ mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ in Hexan um und erhielten den Platin(II)-Borylkomplex $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ (**43**) in 88%iger Ausbeute als farblosen Feststoff (Abb. 4.6).^[397]

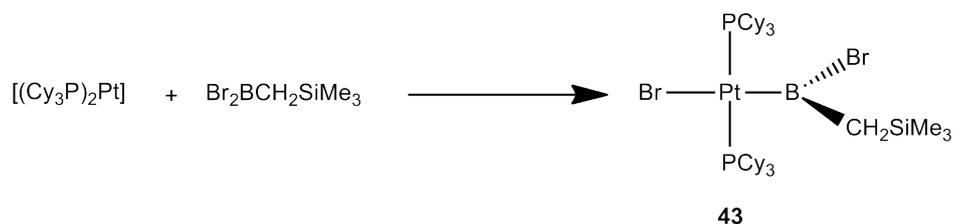


Abbildung 4.6: Darstellung der Verbindung $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ (**43**).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ (**43**) eine Hochfeldverschiebung ($\delta = 21.0$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 2933$ Hz) im Vergleich zum Edukt $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ ($\delta = 62.3$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 4160$ Hz), was auf die Bildung eines quadratisch-planar koordinierten Pt(II)-Komplexes schließen lässt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wies Ver-

bindung **43** ein breites Singulett bei $\delta = 75.7$ ppm auf, welches im Bereich von literaturbekannten Platin(II)-Borylkomplexen liegt und tieffeldverschoben zum Eduktboran erschienen. Die Integralgröße der Signale der Trimethylsilylgruppen (18H) im Verhältnis zu dem direkt am Kohlenstoffatom befindlichen Proton (1H) zeigt, dass im Produkt zwei Trimethylsilylgruppen vorhanden sind. Das ^1H -NMR-Spektrum wies ein Singulett bei 0.39 ppm auf. Dieses Integral (9H) im Vergleich zu den Cyclohexylprotonen (66H) zeigt, dass der Platin-Komplex eine Trimethylsilylgruppe aufweist. Die beiden an das Borylkohlenstoffatom gebundenen Protonen konnten mittels zweidimensionaler ^1H - ^{13}C -NMR-Spektren bei $\delta = 1.62$ ppm detektiert werden. Durch langsames Verdampfen einer benzolischen Lösung von Verbindung **43** bei Raumtemperatur, konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle erhalten werden. Die hierbei bestimmte Festkörperstruktur bestätigt die vorgeschlagene Konstitution für Produkt **43** (Abb. 4.7). Verbindung **43** weist eine annähernd quadratisch-planare Koordination um das Platinatom auf ($\Sigma = 360^\circ$). Die Phosphanliganden sind geringfügig vom Borylliganden weggeneigt ($\angle_{\text{B-Pt-P}} = 91.7(1)^\circ, 90.8(1)^\circ$). Der Borylligand steht senkrecht auf der P1-Pt-P2-Achse (Winkel(P1-Pt-P2-B, Pt-B-Br1-C1) = $87.3(9)^\circ$). Das Boratom ist sp^2 -hybridisiert und weist eine trigonal-planare Koordination auf. Der Pt-B-C1-Winkel ist mit $129.1(3)^\circ$ gegenüber einem perfekten 120° Winkel etwas aufgeweitet, was auf den größeren Platzbedarf des Platinfragments zurückzuführen ist. Die Pt-B- und die Pt-Br2-Bindungslängen liegen mit 199.9(5) bzw. 262.8(3) pm im Bereich von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$ (**44**) (Fc = Ferrocenyl) und weiterer bekannter Platinborylverbindungen.^[165] Des Weiteren liegen auch die B-C1- und die B-Br1-Bindungslängen im Bereich der jeweiligen Bor-Element-Einfachbindungen.^[167,170,179,180]

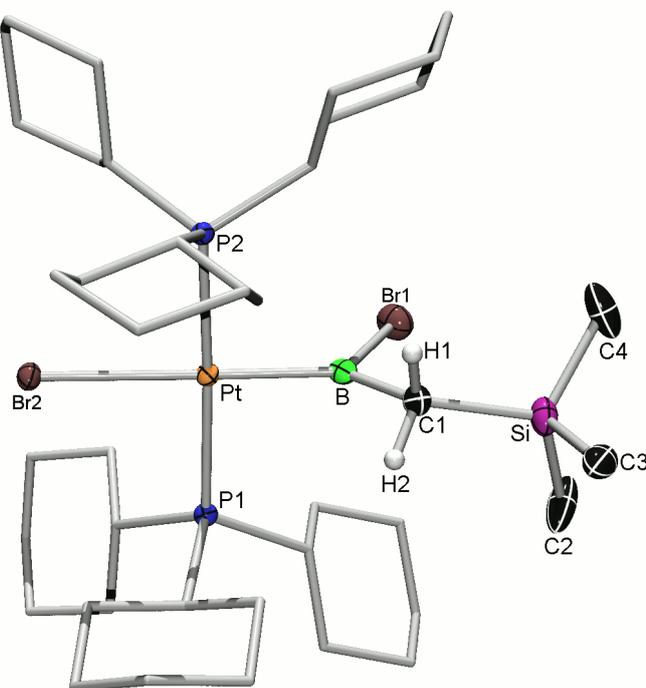


Abbildung 4.7: Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**43**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Pt–B 199.9(5), Pt–Br2 262.8(3), B–Br1 199.7(5), B–C1 157.9(7), C1–Si 187.6(4), Pt–P1 232.8(1), Pt–P2 233.1(1); Br2–Pt–B 179.0(13), P1–Pt–Br2 89.2(3), P2–Pt–Br2 88.3(3), P1–Pt–B 91.7(1), P2–Pt–B 90.8(1), P1–Pt–P2 174.8(7), Pt–B–C1 129.1(3), Br1–B–C1 114.0(3), B–C1–Si 127.0(3). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Um vom Platinborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**43**) zum entsprechenden Platinalkylidenborylkomplex zu gelangen, wurde versucht, entweder Trimethylbromsilan oder Bromwasserstoff von der Boryleinheit zu abstrahieren. Jedoch konnte trotz der benachbarten Brom- und Trimethylsilylsubstituenten in *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**43**) weder bei 150 °C in verschiedenen Solventien noch unter Bestrahlung eine Eliminierung der Trimethylsilylgruppe festgestellt werden. Auch mit Protonenabstraktionsreagenzien wie NEt₃ oder *n*-Butyllithium/NEt₃ kam es nicht zu

einer Bromwasserstoffeliminierung unter Bildung eines Platinalkylidenborylkomplexes.

4.2.2 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (45)

Da die Darstellung eines Platinalkylidenborylkomplexes mit Br₂BCH₂SiMe₃ erfolglos blieb, wurde versucht den sterischen Anspruch des Dibromborans zu erhöhen, um dadurch eine Bromsilaneliminierung zu initiieren. Dazu wurde Bis(trimethylsilyl)methylithium mit Tribromboran in Hexan umgesetzt (Abb. 4.8).^[398]

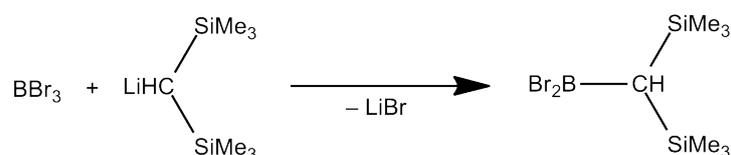


Abbildung 4.8: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methyldibromboran.

Bei -78 °C wurde hierzu in einer stöchiometrischen Reaktion eine Lösung von Tribromboran in Hexan langsam zu einer Bis(trimethylsilyl)methylithium/Hexan-Suspension gegeben. Nach destillativer Aufarbeitung wurde das sperrigere Dibromdisylboran Br₂BCH(SiMe₃)₂ als farblose Flüssigkeit erhalten. Im ¹¹B-NMR-Spektrum ist das Produktsignal bei δ = 56.2 ppm im Gegensatz zum Edukt Tribromboran (39.0 ppm) tieffeldverschoben und liegt im typischen Bereich für Kohlenstoff-substituierte Borane.^[399,400] Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Signal der Trimethylsilylgruppen (18H) bei δ = 0.10 ppm im Verhältnis zu dem direkt am Kohlenstoffatom befindlichen Proton (1H) bei δ = 2.10 ppm, dass im Produkt zwei Trimethylsilylgruppen vorhanden sind.

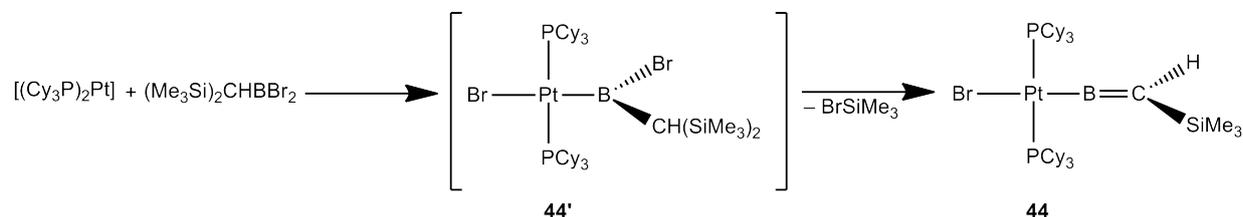


Abbildung 4.9: Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (45).

Nach Zugabe von Br₂BCH(SiMe₃)₂ zu äquimolaren Mengen des Platin(0)-Komplexes [(Cy₃P)₂Pt] zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung der farblosen Verbindung

trans-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH(SiMe₃)₂}] (**45'**) an, welche sich anschließend in den gelben Platinalkylidenborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) umwandelte (Abb. 4.9). Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung war zunächst ein Singulett bei $\delta = 17.1$ ppm ($^1J_{\text{PPt}} = 3066$ Hz) zu beobachten, welches gut mit dem Signal von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**43**) ($\delta = 21.0$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 2933$ Hz) übereinstimmt. Des Weiteren konnten die beiden chemisch äquivalenten Trimethylsilylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum als ein Singulett bei $\delta = 0.66$ ppm beobachtet werden. Der Borylkomplex **45'** konnte aufgrund der spontanen Eliminierung von Bromtrimethylsilan, welches im ¹H-NMR-Spektrum als Singulett bei $\delta = 0.29$ ppm detektiert werden konnte, nicht isoliert werden. Die Resonanzintensität von **45'** nahm schnell ab, während ein neues Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta = 30.4$ ppm zu erkennen war, welches im Vergleich zum Edukt [(Cy₃P)₂Pt] ($\delta = 62.2$ ppm, ($^1J_{\text{PPt}} = 4160$ Hz) einen für eine oxidative Addition typischen ausgeprägten Hochfeldshift aufwies. Die Kopplungskonstante von **45** war mit $^1J_{\text{PPt}} = 2482$ Hz deutlich kleiner als in **45'** ($^1J_{\text{PPt}} = 3066$ Hz). Zudem konnte mittels Multikern-NMR-Spektroskopie beobachtet werden, dass die Umwandlung von **45'** in **45** durch Erwärmen der Reaktionslösung auf 40 °C beschleunigt werden kann. Das neu entstandene Singulett entsprach dem Alkylidenborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**). Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstante liegen im Bereich bekannter Platin(II)-Iminoborylkomplexe (**2**: 2389 Hz, **3**: 2427 Hz, **4**: 2412 Hz), was auf ein zweifach koordiniertes Boratom in **45** hinweist.^[191,192] Im ¹¹B-NMR-Spektrum erscheint ein breites Singulett bei $\delta = 41.0$ ppm, welches im Vergleich zum Signal des Eduktborans ($\delta = 56.2$ ppm) hochfeldverschoben ist. Das IR-Spektrum weist eine charakteristische Absorptionsbande für die B–C-Streckschwingung bei 1442 cm⁻¹ auf. Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) zeigte weder beim Erhitzen auf 60 °C für 48 h noch nach Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe für 24 h Anzeichen für Zersetzung oder Oligomerisierung. Erst bei 80 °C kam es zur langsamen Zersetzung unter Bildung bekannter Nebenprodukte wie *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂], sowie des Edukts [(Cy₃P)₂Pt], die im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum detektiert werden konnten. Nach Erhitzen von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, Dichlormethan, Fluorbenzol und Xylol) zeigte Verbindung **45** eine gerin-

gere thermische Stabilität als die Iminoborylkomplexe (2)-(4) und der Oxoborylkomplex (5), was auf eine geringere elektronische Stabilisierung des Lewis-aciden Borzentrums zurückgeführt werden kann.^[191,192,196]

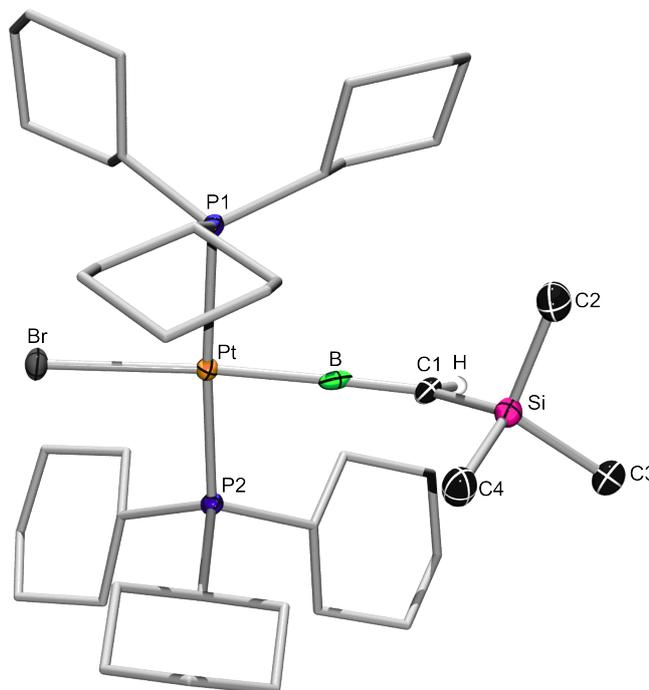


Abbildung 4.10: Röntgenkristallstruktur von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**45**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Fehlordnung des *trans*-ständigen Bromatoms mit dem Alkylidenborylliganden macht eine verlässliche Bestimmung der geometrischen Parameter unmöglich.

Durch Umkristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, Hexan, Fluorbenzol sowie Gemischen davon) konnten gelbe Einkristalle von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**45**) erhalten werden. Diese konnten die aus den NMR-spektroskopischen Daten bestimmte Konstitution röntgenografisch bestätigen (Abb. 4.10). Allerdings konnte aufgrund einer starken Fehlordnung des *trans*-ständigen Bromatoms mit dem Alkylidenborylliganden die Strukturparameter der Pt–Br- und Pt–Alkylidenboryl-Bindungen nicht diskutiert werden. Ein ähnliches kristallografisches Problem trat be-

reits bei der Bestimmung der Molekülstruktur des Platinoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) auf.^[196]

Anschließend versuchten wir, auch mit anderen Übergangsmetallkomplexen Alkyldenborylkomplexe darzustellen. Hierzu wurde zunächst die Pd(0)-Verbindung [(Cy₃P)₂Pd] mit dem Disyldibromboran umgesetzt. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnten allerdings nur die bekannten Nebenprodukte *trans*-[(Cy₃P)₂PdBr₂] und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPdH] nachgewiesen werden. Bei den Reaktionen von Br₂BCH(SiMe₃)₂ mit [Pt(PiPr₃)₂] bzw. [Rh(PMe₃)Cl], konnten im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung einer Vielzahl verschiedener Phosphanspezies beobachtet werden, deren Molekülstruktur weder NMR-spektroskopisch noch röntgenografisch aufgeklärt werden konnte.

Von der Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) ist bekannt, dass die Fehlordnung des *trans*-ständigen Bromid- mit dem Oxoborylliganden durch Austausch des Bromatoms gegen einen Thiophenolatliganden unter Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂PhSPt(B≡O)] (**20**) aufgehoben werden konnte.^[196] Deshalb wurde diese Strategie auch auf den Alkyldenborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) angewandt. Bei der Umsetzung von **45** mit [Bu₄N]SPh konnte jedoch im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH], *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] und des Edukts [(Cy₃P)₂Pt] detektiert werden. Mit [PhC≡C]Li konnte nur die Zersetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) zu [(Cy₃P)₂Pt], freiem Tricyclohexylphosphan und fein verteiltem elementarem Platin unter Spaltung der Pt–B-Bindung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu zeigte sich nach der Zugabe von Phenyllithium zu einer thf-Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) ein neues Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei δ = 24.0 ppm (¹J_{PPt} = 2570 Hz) unter Bildung eines farblosen Niederschlags. Dies lies auf die Bildung der Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂PhPt{B=CH(SiMe₃)}] (**46**) schließen. Allerdings war die Reaktionslösung mit nicht unerheblichen Mengen an *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] verunreinigt, weswegen eine Isolierung und Charakterisierung von **46** nicht möglich war.

Dahingegen fand jedoch bei Verwendung von Methyllithium nach 2 h im Ultraschallbad eine Reaktion mit *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) in D₆-Benzol statt. Die gelbe Farbe der Lösung blieb erhalten und es bildete sich ein farbloser Niederschlag, bei dem es sich vermutlich um Lithiumbromid handelt. Das Signal des Edukts **45** im ³¹P{¹H}-NMR-

Spektrum verschwand und es entstand ein neues Singulett bei $\delta = 27.0$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Pt}} = 2606$ Hz. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte eine breite Resonanz bei $\delta = 52.0$ ppm. Die erhaltenen NMR-Daten ließen auf die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{MePt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**47**) in guten Ausbeuten von 84% schließen (Abb. 4.11). Hierbei führte der Austausch des *trans*-ständigen Bromidliganden durch eine Methylgruppe zu einer leichten Hochfeldverschiebung ($\delta = 27.0$ ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum Eduktkomplex **45** ($\delta = 30.4$ ppm). Das ^{11}B -NMR-Signal wurde hingegen zu tieferem Feld verschoben, was auf eine geringere Abschirmung des Boratoms in Verbindung **47** zurückzuführen ist. Im Vergleich zu dem Hauptgruppenelement-substituierten Alkylidenboran $t\text{BuB}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 70.0$ ppm) war das breite Singulett im ^{11}B -NMR-Spektrum von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{MePt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**47**) deutlich hochfeldverschoben, was auf den elektronendonierenden Effekt des Platinfragments zurückgeführt werden kann.^[390] Des Weiteren zeigt das IR-Spektrum von **47** eine Absorptionsbande für die B–C-Streckschwingung bei 1442 cm^{-1} , welche gut mit der B–C-Streckschwingung von **45** (1442 cm^{-1}) und von $\text{HB}=\text{CH}_2$ bei 1470 cm^{-1} übereinstimmt.^[376]

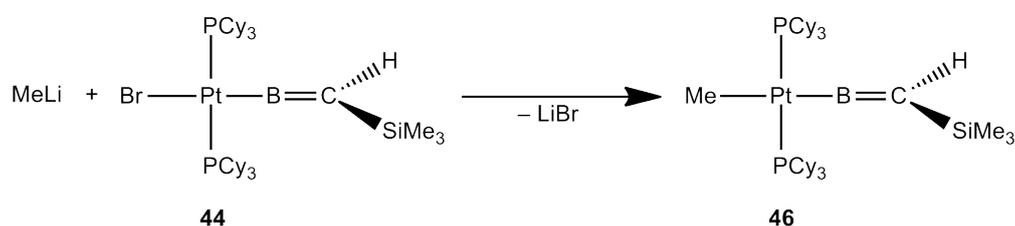


Abbildung 4.11: Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{MePt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**47**).

Zusammen mit dem von Paetzold *et al.* beschriebenen Amino(neopentylyden)boran $(t\text{Bu})\text{HC}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(t\text{Bu})$ stellen die Platinkomplexe *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**45**) und die einzigen neutralen Alkylidenborane mit einem Proton am Kohlenstoffatom der B–C-Doppelbindung dar. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass für $(t\text{Bu})\text{HC}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(t\text{Bu})$ keine verlässlichen Röntgenkristallstrukturdaten erhalten werden konnten.^[392]

Im Gegensatz dazu konnten durch Umkristallisation von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{MePt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**47**) aus einer gesättigten Hexanlösung unter Diffusion mit Benzol/Toluol gelbe Einkristalle erhalten werden, die für eine

Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 4.12). Verbindung **47** zeigt die für Platin(II)-Verbindungen typische quadratisch-planare Koordination des Metallzentrums ($\Sigma = 360^\circ$). Im Gegensatz zum Borylkomplex **43** sind die Phosphanliganden in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{MePt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**47**) zum Alkyldenborylliganden hingeneigt ($\angle_{\text{B-Pt-P}} = 87.4(10)^\circ, 89.1(1)^\circ$), was vermutlich mit dem geringeren Platzbedarf der *trans*-ständigen Methylgruppe im Vergleich zu dem Bromidliganden in **43** zusammenhängt. Der Alkyldenborylligand steht nicht perfekt senkrecht zu der P1–Pt–P2-Achse (Winkel(P1–Pt–P2–B, Pt–B–C2–Si) = $72.0(5)^\circ$). Das Methylkohlenstoff-(C1), das Platin sowie das Bor- und das Alkyldenkohlenstoffatom (C2) sind linear angeordnet. C2 ist sp^2 -hybridisiert, wobei der B–C2–Si-Winkel mit $134.5(3)^\circ$ gegenüber einem idealen 120° Winkel etwas aufgeweitet ist, was auf den geringen sterischen Einfluss des Protons an C2 zurückzuführen ist. Das Boratom ist sp -hybridisiert und zeigt eine nahezu perfekte lineare Koordination (Pt–B–C2 $177.5(3)^\circ$). Die Pt–B-Bindungslänge von 203.3(4) pm liegt im Bereich der klassischen Platinborylkomplexe, ist dafür aber vergleichsweise lang.^[167,170,179,180] Der $[\text{B}=\text{CR}_2]^-$ -Ligand ist isoelektronisch zur $[\text{B}=\text{NR}_2]$ -Einheit in den Verbindungen *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{AlCl}_3)\}]$ (**6**) oder *trans*- $[(\text{OC})_2\text{CpFe}\{\text{B}=\text{N}(\text{Cy})_2\}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ (**48**).^[260,401] Die B–C-Bindungslänge (137.3(5) pm) ist vergleichbar zu denen Hauptgruppenelement-substituierter Alkyldenborane, wie z.B. *t*BuB=C(SiMe₃)₂ (136.1(5) pm) oder $\{\text{Me}_2(\text{MeDurB})\text{C}\}\text{B}=\text{C}\{(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Dur})\}$ (136.3(9) pm) und belegt somit die Anwesenheit einer B–C-Doppelbindung.^[379,390]

Vergleicht man die B=C-Abstände von **47** mit dem Rhodium-(π)-Alkyldenborankomplex (**42b**) (148.9(12) pm) zeigt sich, dass in der σ -koordinierten B=C-Einheit im Platinkomplex **47** der Bindungsabstand um fast 12 pm kürzer ist als in **42b**. Diese Feststellung ist auf Rückbindungsanteile vom Rhodiumatom in ein π^* -Orbital des ungesättigten Liganden zurückzuführen, die auch für die abgewinkelte Koordination des 1-Aza-2-borabutatriens in **42b** verantwortlich sind.^[396]

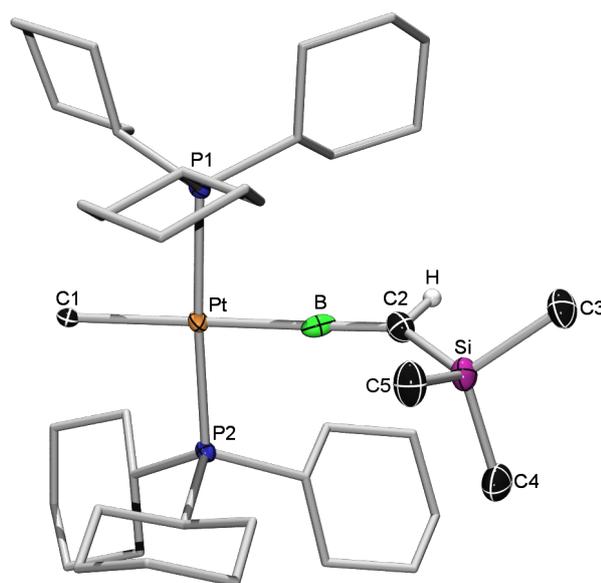


Abbildung 4.12: Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂MePt{B=CH(SiMe₃)}] (**47**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Wasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe und der Cyclohexylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Pt–B 203.3(4), Pt–C1 219.5(3), B–C2 137.3(5), C2–Si 182.6(4), Pt–P1 229.9(1), Pt–P2 230.1(6); C1–Pt–B 174.8(13), P1–Pt–C1 91.2(4), P2–Pt–C1 92.4(3), P1–Pt–B 87.4(10), P2–Pt–B 89.1(1), P1–Pt–P2 176.2(1), Pt–B–C2 177.5(3), B–C2–Si 134.5(3). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bereits 2006 wurden detaillierte quantenmechanische Untersuchungen zum *trans*-Einfluss von Boryl-, Aminoboryl- und verwandten Liganden von Zhu, Lin und Marder durchgeführt.^[172] Weiterhin wurde die gleiche Thematik in unserer Arbeitsgruppe experimentell untersucht.^[167] Aufgrund dieser Erkenntnisse und zum besseren Verständnis des *trans*-Einflusses und der elektronischen Struktur von Alkylidenborylliganden wurden von Prof. Dr. Phukan Dichtefunktionalrechnungen auf B3LYP-Niveau durchgeführt.^[402,403] Die berechnete Molekülstruktur von **47** stimmt sehr gut mit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Struktur überein (Abb. 4.13).

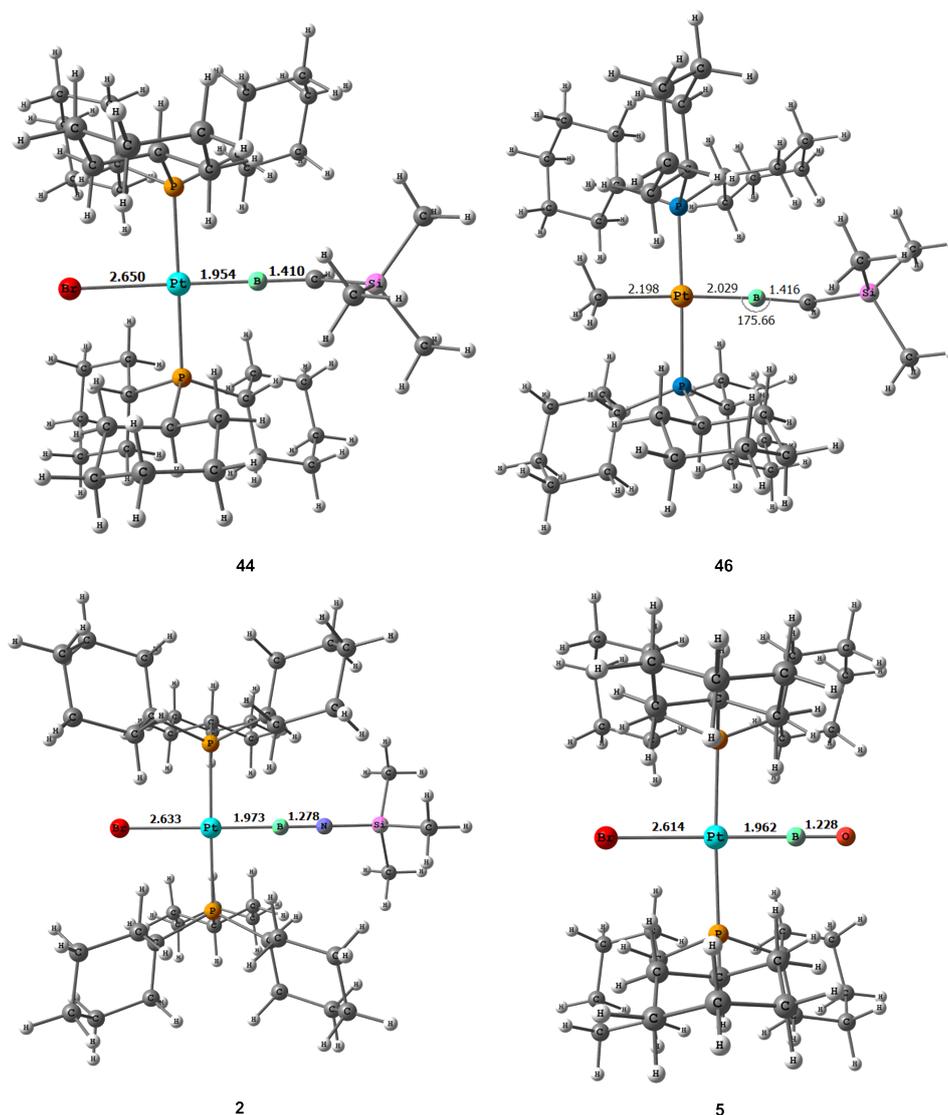


Abbildung 4.13: Durch quantenchemische Rechnungen optimierte Molekülstrukturen von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**45**), *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{MePt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**47**), *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**). Wichtige Bindungslängen sind in [Å] und Bindungswinkel in [°] angegeben.

Die Pt–B-Bindung entspricht mit einem Wiberg-Bindungsindex (WBI) von 0.812 einer Einfachbindung. Das HOMO entspricht der B–C- π -Bindung mit gewissen antibindenden Pt–B-Anteilen, die auf ein d-Orbital des Platinatoms zurückzuführen sind. Weiterhin konnten wir ein MO (HOMO–6) beobachten, das einer Wechselwirkung des Pt(d_{xy})-Orbitals mit dem in derselben Ebene liegenden B(p_x)-Orbitals entspricht, aber zu schwach

für eine Pt–B- π -Bindung ist (Abb. 4.14). Der Grund für die fehlende π -Rückbindung vom Platinatom zum stark σ -donierenden Alkyldenborylliganden sind dessen energetisch sehr hoch liegenden π -Akzeptororbitale (ca. 3.70 eV bzw. 4.13 eV). Die fehlende Rückbindung zwischen Pt und dem Alkyldenborylliganden wird durch die Ähnlichkeit der berechneten Bindungslängen (141.6 pm) und der Bindungsordnung (WBI = 1.415) der B–C-Doppelbindung in **47** verglichen mit denen des freien Liganden (144.3 pm; WBI = 1.416) weiter hervorgehoben (Abb. 4.13). Dieses Bindungsmodell mit geringem oder fehlendem Pt–B-Rückbindungsanteil entspricht früheren theoretischen Untersuchungen an *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B \equiv O)] (**5**).^[196]

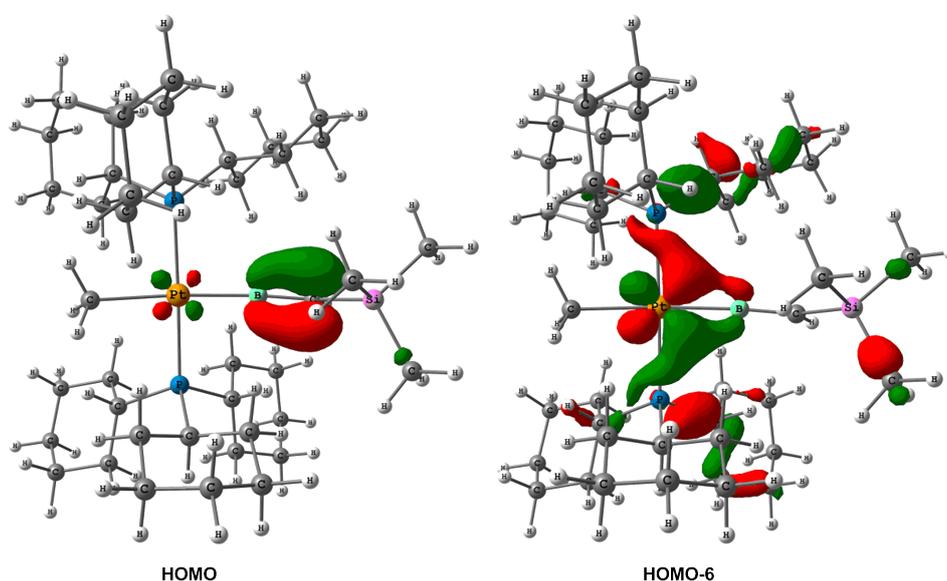


Abbildung 4.14: Wichtige Molekülorbitalbeiträge zu der elektronischen Struktur von *trans*-[(Cy₃P)₂MePt{B=CH(SiMe₃)}] (**47**).

Des Weiteren wurde durch Dichtefunktionalrechnungen von Prof. Dr. Phukan auf B3LYP-Niveau der relative *trans*-Einfluss des Alkyldenborylliganden im Vergleich zu den bereits bekannten Imino- und Oxoborylliganden untersucht. Hierzu wurden die Geometrien der freien Liganden sowie die von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B \equiv O)] (**5**), *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B \equiv NSiMe₃)] (**2**) und von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) berechnet. Die aus diesen Rechnungen resultierenden Energien des σ -symmetrischen HOMO, welches zum größten Teil auf dem Boratom dieser Liganden zentriert ist, betragen

–0.34, –0.23 und –0.20 eV für Imino-, Oxo- bzw. Alkylidenborylliganden (Abb. 4.15). Folglich übt der Alkylidenborylligand in dieser Reihe den stärksten *trans*-Einfluss aus. Diese Schlussfolgerung korreliert auch sehr gut mit den berechneten Pt–Br-Bindungslängen von **3** (263.3 pm), **5** (261.4 pm) und **45** (265.0 pm) (Abb. 4.13).

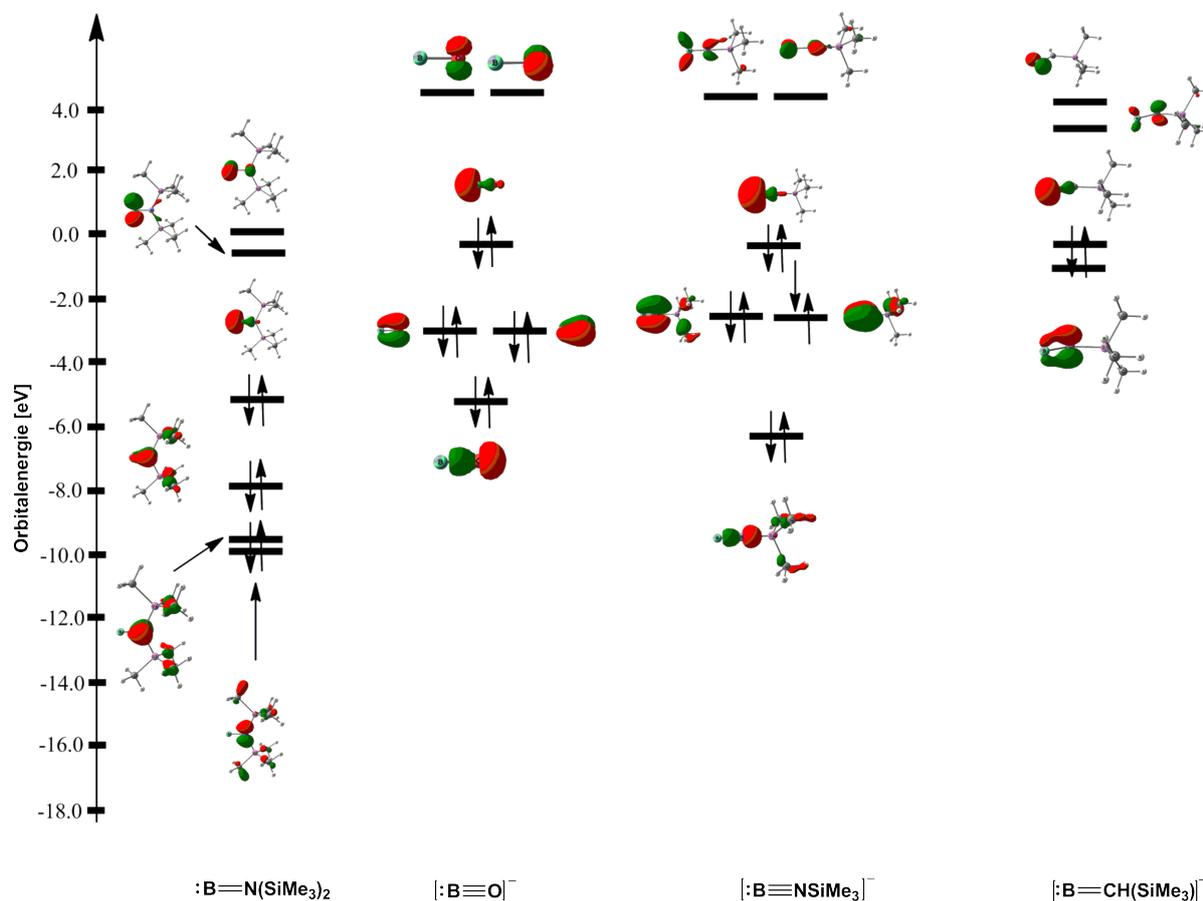


Abbildung 4.15: Grenzorbinalenergien der Oxo-, Amino- und Alkylidenborylliganden. Der isoelektronische Aminoborylenligand ist zu Vergleichszwecken angegeben.

4.3 Reaktivität des Platinalkylidenborylliganden

trans- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B=CH(SiMe}_3)\}]$ (**45**)

Da wir in unserer Arbeitsgruppe bereits eine Vielzahl kationischer Platinborylliganden synthetisieren konnten, versuchten wir in weiteren Untersuchungen zunächst

das Bromatom von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) zu abstrahieren, um zu kationischen Platinalkylidenborylkomplexen zu gelangen.^[168,170,175,354,355] Hierzu wurde *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) mit den Halogenidabstraktionsreagenzien Na[BAr^F₄] bzw. Ag[BAr^F₄] in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, Fluorbenzol und Dichlormethan) umgesetzt. Allerdings war bei allen Umsetzungen eine Spaltung der Pt–B-Bindung unter Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH], *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] und [(Cy₃P)₂Pt] zu beobachten, weswegen von einer Aufarbeitung abgesehen wurde.

In der Literatur konnten bisher nur von Berndt *et al.* eine Verbindung mit partieller B–C-Dreifachbindung synthetisiert werden bzw. Belege für eine echte B–C-Dreifachbindung gefunden werden.^[404,405] Ansonsten wurden Verbindungen mit einer B–C-Dreifachbindung bis zu diesem Zeitpunkt nur durch quantenchemische Rechnungen untersucht.^[406] Deshalb versuchten wir, durch Abstraktion des an das Alkylidenborylkohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms, von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) einen Platinalkylidenborylkomplex zu erhalten. Mit der mittelstarken Base Triethylamin und der schwach nucleophilen Base Lithiumhexamethyldisilazid fanden bei Raumtemperatur keine Reaktionen statt. Nach Erhitzen auf 60 °C konnte ausschließlich Zersetzung des Edukts **45** zu *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH], *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] und [(Cy₃P)₂Pt] festgestellt werden. Auch mit den starken Basen *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium blieb die Wasserstoffabstraktion erfolglos. In beiden Fällen wurde die Pt–B-Bindung unter Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH], *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] und [(Cy₃P)₂Pt] gebrochen und somit der Alkylidenborylligand abgespalten.

Da wir bisher nur den *trans*-ständigen Bromidliganden von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) funktionalisieren konnten, sollte versucht werden, auch Reaktionen mit der B=C-Doppelbindung zu initialisieren. Dafür wurden zunächst Verbindungen verwendet, die schon in Reaktivitätsstudien mit den in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Platiniminoborylkomplexen verwendet wurden.^[191,192,260,261] Bei den Umsetzungen von **45** mit Methanol und Ethanol sowie den Aminen Anilin und *para*-Phenylendiamin, fand auch nach Erhitzen und Verwendung verschiedener Lösungsmittel, entweder keinerlei Reaktion statt oder es wurden die bekannten Zersetzungsprodukte *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum detektiert. Weiterhin konnte auch mit Boranen wie Catecholboran

oder 1,2,4,5-Benzoltetrolatobis(boran) keinerlei Anzeichen für eine erfolgreiche Reaktion festgestellt werden.

Anschließend wurde versucht, Trimethylsilylthiocyanat, Diphenylacetylen, Trimethylsilylazid und Triphenylphosphanthioylid mit *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) zur Reaktion zu bringen, da von Hauptgruppenelement-substituierten Alkyldenboranen bekannt ist, dass sie bereitwillig Cycloadditionsreaktionen eingehen. Jedoch lag auch nach Erhitzen der Reaktionslösungen und Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel der Platinkomplex unverändert vor oder es hatten sich *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] gebildet. Nach Umsetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) mit der 1,3-dipolaren Verbindung N,α-Diphenylnitron in Benzol konnte ein neues Singulett im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei δ = 30.0 ppm (¹J_{Pt} = 2646 Hz) beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum war ein breites Singulett bei δ = 33.2 ppm zu beobachten. Auch die Integration der beiden Phenylgruppen des Nitrons (10H) im aromatischen Bereich (δ = 7.05-8.14 ppm) des Protonenspektrums stimmt mit der Integration der Trimethylsilylgruppe des Alkyldenborylliganden (9H) überein. Aufgrund der Bildung der Nebenprodukte *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] war die Integration der Cyclohexylprotonen größer als die zu erwartenden 66 Wasserstoffatome. Sowohl die ³¹P-¹⁹⁵Pt-Kopplungskonstante als auch das ¹¹B- und das ¹H-NMR-Spektrum lassen auf die Bildung eines dreifach koordinierten Boratoms schließen und es liegt die Vermutung nahe, dass sich durch [3+2]-Cycloaddition ein fünfgliedriger Ring gebildet hat. Wegen den weiter oben erwähnten Nebenprodukten, konnte die neu gebildete Verbindung jedoch weder kristallographisch noch NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden.

Stattdessen reagierte *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) jedoch, ähnlich wie der Iminoborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**2**) in Diethylether gelöstem wasserfreiem HCl in einer 1,2-dipolaren Addition zu *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Cl)CH₂SiMe₃}] (**49**). Multikern-NMR-Spektroskopie belegte die Bildung von **49**. Allerdings war es aufgrund der Nebenprodukte *trans*-[(Cy₃P)₂BrPtH] und *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂] trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht möglich den Platinborylkomplex **49** rein zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Deshalb wurde *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) mit [Et₃NH]Br in Dichlormethan umgesetzt

und der Borylkomplex $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B(Br)CH_2SiMe_3\}]$ (**43**) unter Freisetzung von NEt_3 erhalten. Die Bildung von $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B(Br)CH_2SiMe_3\}]$ (**43**) über diesen Reaktionsweg konnte NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer reinen Probe des Komplexes **43**, allerdings erhalten nach Abbildung 4.6, belegt werden. Anders als für $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**2**), war die Addition des Bromwasserstoffs an die B–C-Doppelbindung auch nach Triethylaminzugabe zu einer Benzollösung von **43** irreversibel.

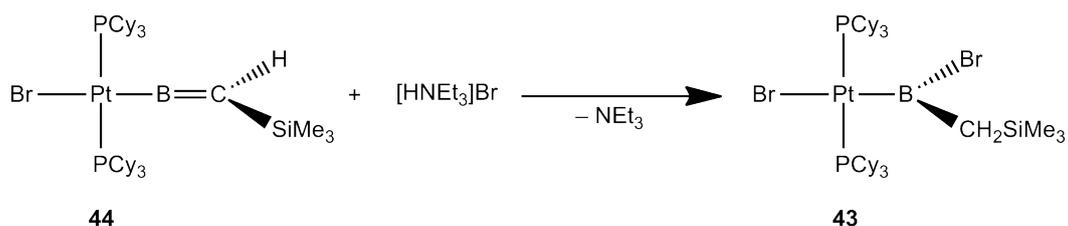


Abbildung 4.16: 1,2-dipolare Addition von HBr mit $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B=CH(SiMe_3)\}]$ (**45**) unter Bildung von $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B(Br)CH_2SiMe_3\}]$ (**43**).

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktivitätsuntersuchungen an dem Iminoborylkomplex $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**) fortgeführt. Hierbei konnten die beiden Verbindungen $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OH})\text{NH}(i\text{Bu})\}]$ (**13**) und $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})\text{N}(\text{SiMe}_3)(i\text{Bu})\}]$ (**15**) durch eine 1,2-dipolare Addition der jeweiligen Edukte an die B–N-Dreifachbindung NMR-spektroskopisch beobachtet werden, jedoch aufgrund der Bildung von verschiedenen Nebenprodukten nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden (Abb. 5.1).

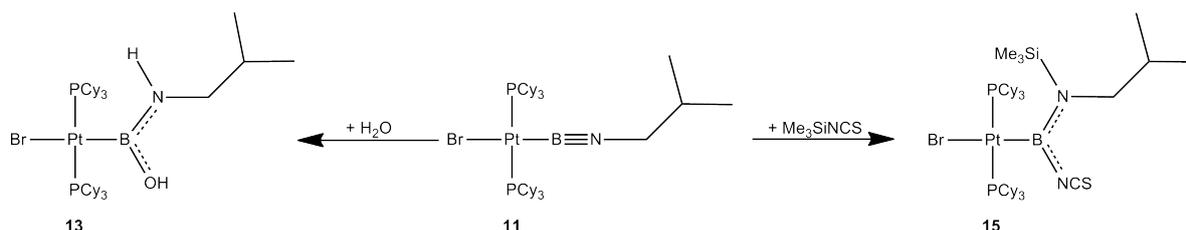


Abbildung 5.1: Reaktivität von $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**).

Des Weiteren gelang es, die Verbindungsklasse der Platiniminoborylkomplexe um den ersten heteroleptischen Vertreter $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**) zu erweitern. Hierbei konnte auch das entsprechende Intermediat $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**16'**) NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Verbindung **16** zeigte ähnliche Reaktivitätsmuster wie die bereits bekannten Verbindungen $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) und $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**). Allerdings war die Reaktivität von **16** etwas geringer als die der beiden vorher genannten Spezies. Nichtsdestotrotz konnte die Bildung des Lewis-Addukts $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{AlBr}_3)\}]$ (**17**) aufgrund NMR-spektroskopischer Daten postuliert werden und der durch Hydrobo-

rierung der B–N-Dreifachbindung gebildete heteroleptische Platinborylkomplex $trans-[(Cy_3P)(IMes)BrPt\{BH(N(SiMe_3)(BCat))\}]$ (**18**) konnte vollständig mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden (Abb. 5.2).

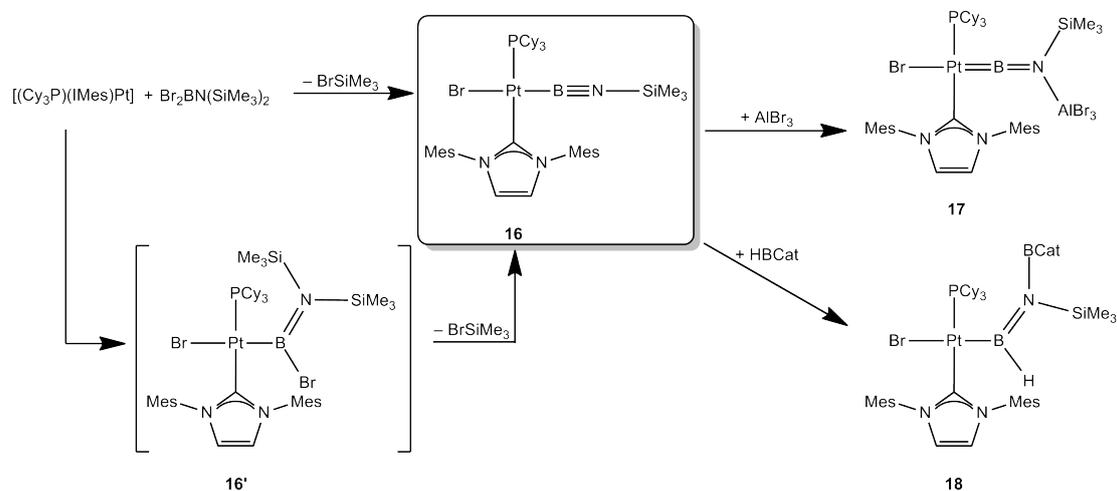


Abbildung 5.2: Überblick über die Synthese und Reaktivität von $trans-[(Cy_3P)(IMes)BrPt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**16**).

Weiterhin wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens die Reaktivität von $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$ (**5**) genauer untersucht. In Dichlormethan konnte nach Erhitzen eine Halogenaustauschreaktion beobachtet werden, bei der sich vermutlich $trans-[(Cy_3P)_2ClPt(B\equiv O)]$ (**25**) gebildet hat, was jedoch bisher noch nicht zweifelsfrei bestätigt werden konnte. Bei den anschließenden Reaktivitätsuntersuchungen erwies sich der Oxoborylligand gegenüber einem Großteil der verwendeten Reagenzien bei Raumtemperatur als inert. Unter drastischeren Bedingungen wurde hingegen häufig die Spaltung der Pt–B-Bindung beobachtet. Trotzdem konnten Gruppe 13 Lewis-Säuren mit dem Oxoborylkomplex zur Reaktion gebracht werden und hierbei 1:1-, 1:2- und 2:1-Lewis-Säure-Base-Addukte erhalten werden. Die Bildung der 1:1-Addukte war bereits mit Boranen realisiert worden und konnte auf die schweren Homologen der Gruppe 13 Lewis-Säuren übertragen werden. Hierbei konnte auch ein weiterer Syntheseweg für die Addukte $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv OEBr_3)]$ (E = Al: **27**, E = Ga: **28**, E = Al: **29**) gefunden werden, bei dem durch Lewis-Säure-Austausch mit $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B\equiv OB(C_6F_5)_3\}]$ (**24**) die Verbindungen **27-29** erhalten werden konnten. Bei Verwendung von 2 Äquivalenten EBr_3 (E = Al, Ga) konnten die beiden Komple-

xe $trans\text{-}[(\text{C}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{E}-\text{Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OEBr}_3)]$ (**31** und **35**) erhalten werden, welche einen gewissen kationischen Charakter aufweisen. Mit einem halben Äquivalent InBr_3 konnte ein Diplatinkomplex $trans,trans\text{-}\{[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]_2\text{InBr}_3\}$ (**36**) realisiert werden, bei dem zwei Oxoborylkomplexe an die Lewis-Säure gebunden sind (Abb. 5.3).

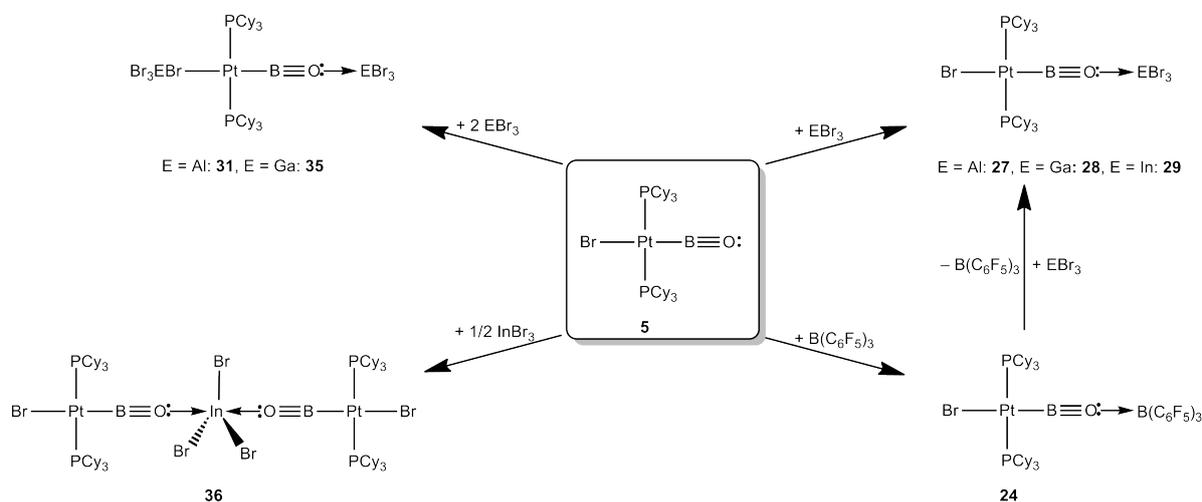


Abbildung 5.3: Darstellung der Lewis-Säure-Base-Addukte von $trans\text{-}[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**).

Es konnte aber nicht nur das freie Elektronenpaar am Sauerstoffatom des Oxoborylliganden, sondern auch die B–O-Dreifachbindung selbst funktionalisiert werden. Durch eine 1,2-dipolare Addition von Trimethylsilylthiocyanat an den Oxoborylkomplex **5** konnte $trans\text{-}[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})(\text{OSiMe}_3)\}]$ (**38**) erhalten werden, welche bis zum jetzigen Zeitpunkt zusammen mit $trans\text{-}[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})(\text{OSiMe}_3)\}]$ (**5'**) das einzige Additionsprodukt von $trans\text{-}[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) darstellt. Bei der Umsetzung von **5** mit dem 1,3-Dipol N, α -Diphenylnitron konnte eine Cycloaddition vermutet werden, allerdings blieb eine genaue Identifizierung des Produkts **37** bisher ohne Erfolg. Dahingegen war die [2+2]-Cycloaddition der B–N-Dreifachbindung des Iminoborans $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ mit der B–O-Dreifachbindung von **5** erfolgreich und das resultierende Produkt $trans\text{-}[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\}]$ (**39**) konnte vollständig NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden. Die Bildung des Komplexes $trans\text{-}[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\}]$ (**39**) stellt die erste bekannte Cycloaddition eines metallgebundenen niederkoordinierten borzentrierten Liganden mit einem Iminoboran dar und der hierbei gebildete Oxazadiboretanring mit dem B–O–B–N-Strukturmotiv ist der bisher erste, auf synthetischem Weg zugängliche, Vierring sei-

ner Art. Von dem aus der Cycloadditionsreaktion resultierenden Borylkomplex $trans$ - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\}]$ (**39**) konnte der, aufgrund des hohen $trans$ -Effekts des Borylliganden, labile Bromidligand unter Bildung der ionischen Verbindung $trans$ - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BOB}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\}][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**40**) abstrahiert werden (Abb. 5.4).

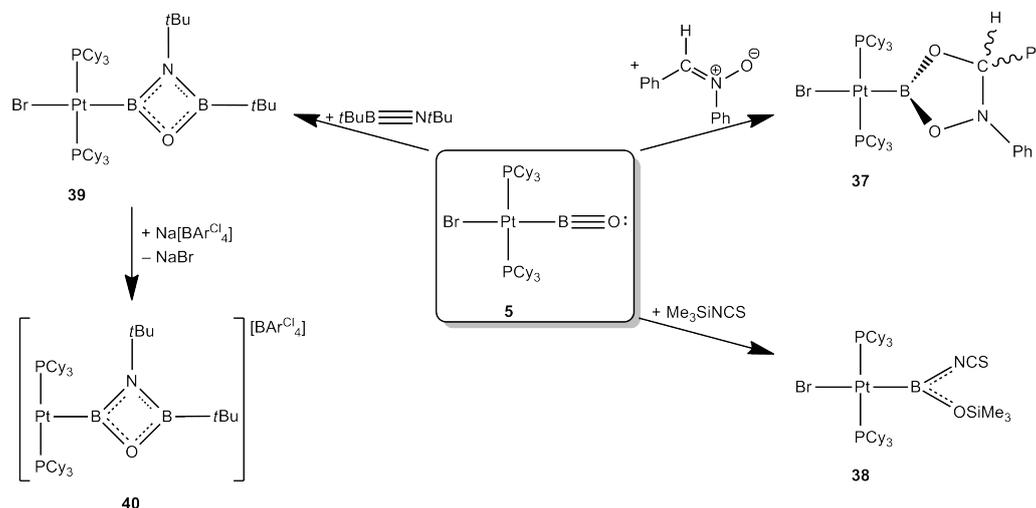


Abbildung 5.4: Cycloadditionen und 1,2-dipolare Addition von $trans$ - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**).

Des Weiteren gelang es, die bewährte Synthesestrategie zum Aufbau reaktiver Bor–Element-Mehrfachbindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zur Generierung der ersten σ -metallkoordinierten-Bor–Kohlenstoff-Doppelbindung zu nutzen. Bei Nutzung von einem sterisch wenig anspruchsvollen Eduktboran ($\text{Br}_2\text{BCH}_2\text{SiMe}_3$) konnte zunächst nur der Platinalkylborylkomplex $trans$ - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ (**43**) erhalten werden. Unter Verwendung eines sterisch etwas sperrigeren Borans ($\text{Br}_2\text{BCH}(\text{SiMe}_3)_2$) findet die gewünschte Bromsilaneliminierung statt und es konnte der erste Platinalkylidenborylkomplex $trans$ - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**45**) erhalten werden. Verbindung **45** weist eine geringere Stabilität als die entsprechenden Platinimino- und -oxoborylkomplexe auf, was auf die höhere Lewis-Acidität des Borzentrums in **45** und den deutlich stärkeren $trans$ -Einfluss des Alkylidenborylliganden im Vergleich zum Imino- und Oxoborylliganden zurückzuführen ist. Die konstitutionelle Zusammensetzung des Alkylidenborylkomplexes **45** konnte darüber hinaus auch durch die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten belegt werden. Aufgrund massiver Fehlordnungen beider anionischer und annähernd isosterer Liganden konnten die strukturellen Parameter allerdings nicht verlässlich

bestimmt werden, weshalb dem interatomaren Bor–Kohlenstoff-Abstand kein eindeutiger und absoluter Wert zugeordnet werden konnte. Dieses Problem konnte erst durch die Substitution des *trans*-ständigen Bromidliganden durch ein Methylanion überwunden werden. Dadurch konnte die B–C-Bindungslänge des Reaktionsproduktes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{MePt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**47**) genau bestimmt werden und nach Vergleich mit Hauptgruppenelement-substituierten Vertretern als B–C-Doppelbindung klassifiziert werden. In anschließenden Reaktivitätsstudien erwies sich Verbindung **45** als äußerst labil in Gegenwart anderer Substrate und es konnte lediglich das Produkt der Umsetzung von $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Br}$ mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**45**) isoliert und charakterisiert werden. Hierbei bildete sich in einer 1,2-dipolaren Addition von HBr an die B–C-Doppelbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ (**43**), wobei die Reaktion im Gegensatz zu der entsprechenden Umsetzung mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) irreversibel war (Abb. 5.5).

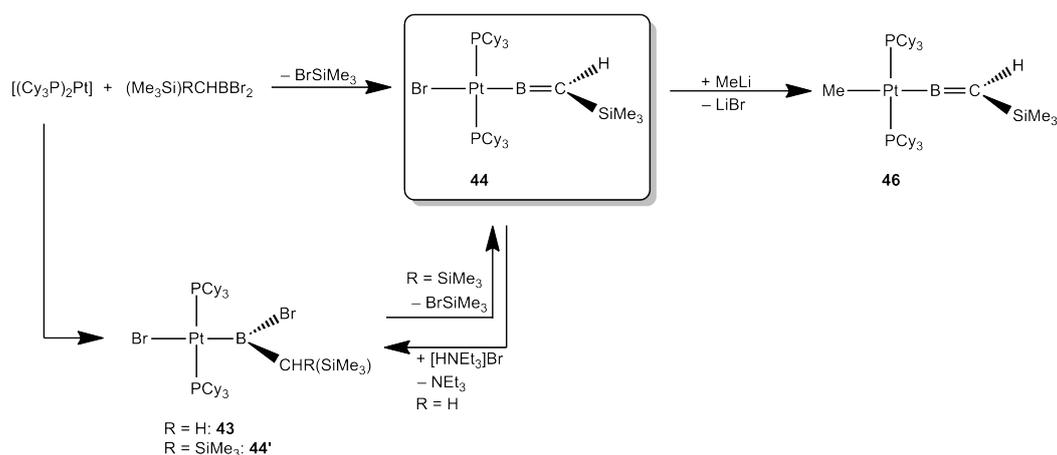


Abbildung 5.5: Überblick über die Synthese und Reaktivität von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**45**).

6 Summary

Within the scope of this project, the reactivity studies on the iminoboryl complex $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**) have been continued. Thereby the new compounds $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OH})\text{NH}(i\text{Bu})\}]$ (**13**) and $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NCS})\text{N}(\text{SiMe}_3)(i\text{Bu})\}]$ (**15**) could be synthesized *via* 1,2-dipolar addition of the respective starting materials to the B–N triple bond, but could not be isolated and fully characterized due to the formation of byproducts (Abb. 6.1).

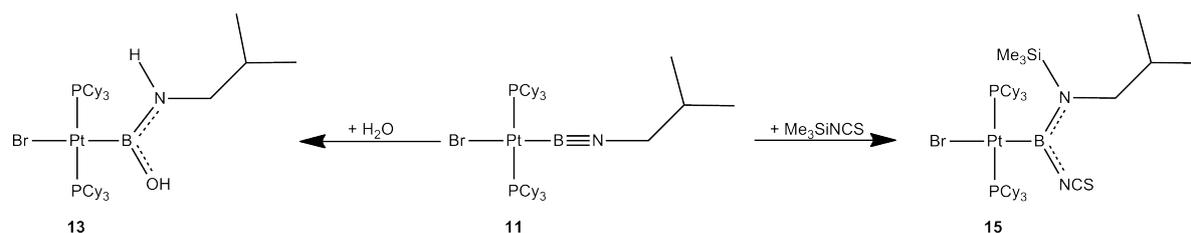


Abbildung 6.1: Reactivity of $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**).

Furthermore the compound class of platinum iminoboryl complexes could be extended by the first heteroleptic representative $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**). Here the respective intermediate $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**16'**) could be detected *via* NMR spectroscopy. Compound **16** showed similar reactivity patterns as the known iminoboryl complexes $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) and $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**), however compound **16** was less reactive than both previously mentioned species. Nevertheless the formation of the Lewis adduct $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{AlBr}_3)\}]$ (**17**) could be postulated by NMR spectroscopy data. Additionally the obtained heteroleptic platinum boryl complex $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{BH}(\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{BCat}))\}]$ (**18**) was formed through hydroboration of the B–N triple bond and could be fully characterized by NMR spectroscopy and elemen-

tal analysis (Abb. 6.2).

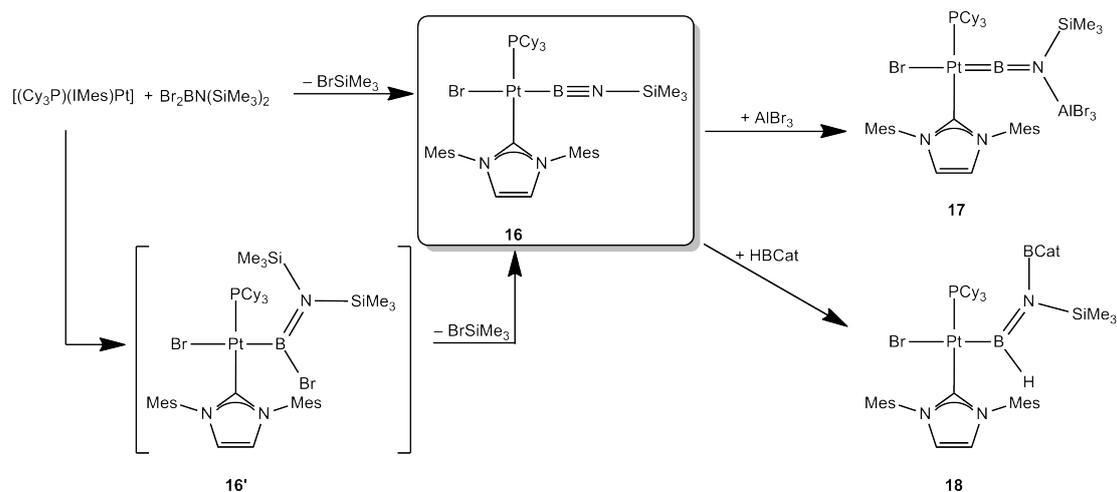


Abbildung 6.2: Summary of the synthesis and reactivity of *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**).

In addition the reactivity of *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) was further investigated in this research project. In dichloromethane a halogen exchange reaction with formation of *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**25**) could be detected, however the formation of **25** could not be unequivocally proven. In the subsequent reactivity studies the oxoboryl ligand was inert towards a great number of the employed substrates at ambient temperature. Under drastic conditions cleavage of the Pt–B bond was observed. Nevertheless, reactions of the oxoboryl complex with group 13 Lewis acids could be achieved, and thereby 1:1, 1:2 and 2:1 Lewis acid-base adducts were obtained. The formation of 1:1 adducts has already been implemented with boranes and could be extended to the heavier group 13 Lewis acids. Furthermore another synthetic pathway for the adducts *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OEBr}_3)]$ (E = Al: **27**, E = Ga: **28**, E = Al: **29**) could be found. Through Lewis acid exchange with *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}\equiv\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (**24**) the compounds **27-29** could be obtained. By treating the oxoboryl complex with 2 equivalents of EBr_3 (E = Al, Ga) the complexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br}_3\text{E}-\text{Br})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{OEBr}_3)]$ (**31** und **35**) could be obtained, which showed a certain cationic character. With half an equivalent of InBr_3 the diplatinum complex *trans,trans*- $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]\}_2\text{InBr}_3$ (**36**) could be synthesized, where two oxoboryl complexes are coordinated to the Lewis acid (Abb. 6.3).

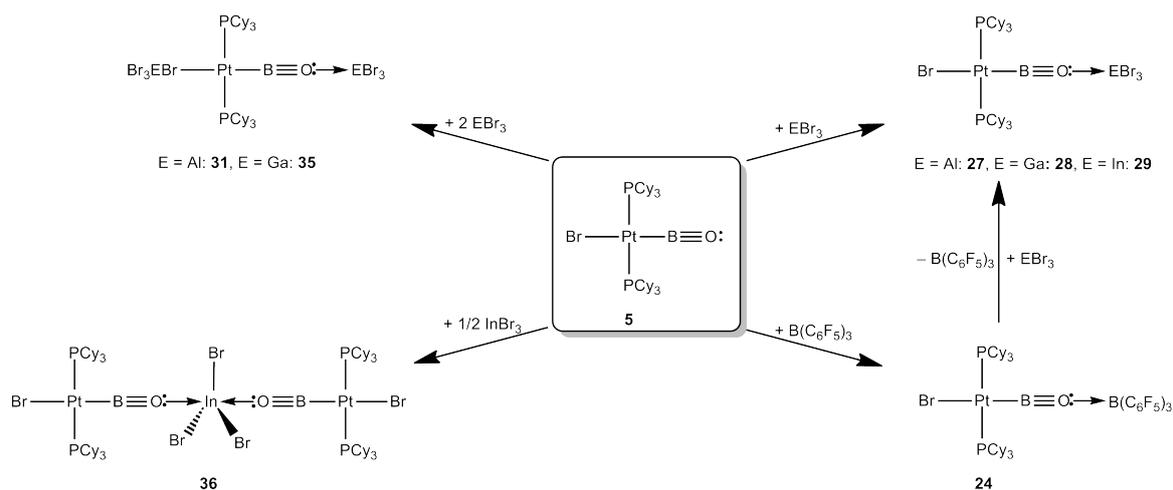


Abbildung 6.3: Synthesis of various Lewis acid-base adducts of $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$ (**5**).

Not only the free electron pair at the oxygen atom, but also the B–O triple bond itself could be functionalized. By 1,2-dipolar addition of trimethylsilylisothiocyanate to the oxoboryl complex **5** $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B(NCS)(OSiMe_3)\}]$ (**38**) could be obtained, which, together with $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B(Br)(OSiMe_3)\}]$ (**5'**), is to date the only addition product of $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$ (**5**). By mixing **5** with the 1,3-dipole N, α -diphenylnitrene a cycloaddition reaction could be anticipated, but we were not able to isolate and identify the product **37** unequivocally. However the [2+2] cycloaddition of the B–N triple bond of the iminoborane $tBuB\equiv NtBu$ with the B–O triple bond of **5** was successful and the resulting product $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{BOB(tBu)N(tBu)\}]$ (**39**) could be fully characterized *via* NMR-spectroscopy and elemental analysis. The formation of $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{BOB(tBu)N(tBu)\}]$ (**39**) is the first ever cycloaddition of a metal-bound low-coordinate boron-centered ligand with an iminoborane and the oxazadiboretane ring with a B–O–B–N structural motif is the first four-membered ring of its kind ever synthesized. Due to the large *trans* effect of the boryl ligand the labile bromide ligand of complex $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{BOB(tBu)N(tBu)\}]$ (**39**) could be abstracted, resulting in the formation of the ionic complex $trans-[(Cy_3P)_2Pt\{BOB(tBu)N(tBu)\}][Bar^{Cl}_4]$ (**40**) (Abb. 6.4).

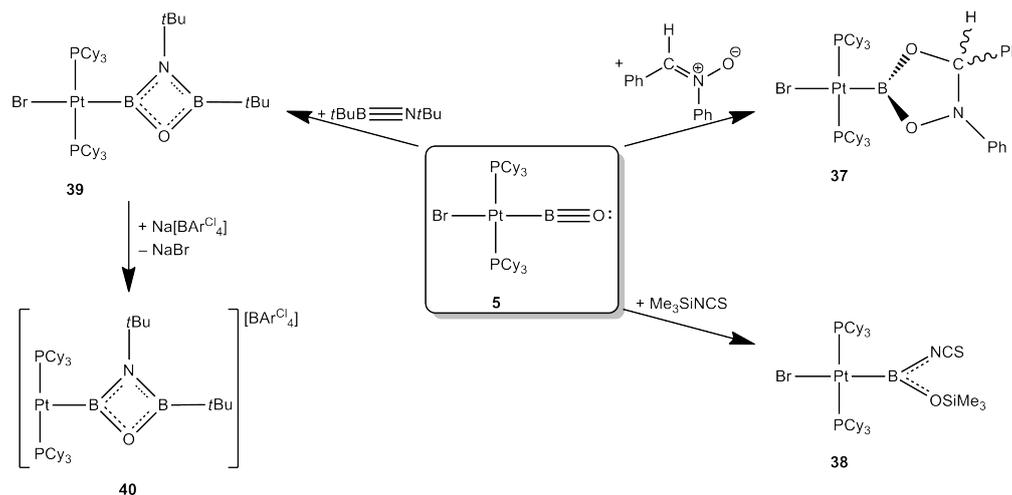


Abbildung 6.4: Cycloadditions and 1,2-dipolar addition of $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$ (**5**).

Moreover the established strategy to generate reactive boron–element multiple bonds in the coordination sphere of transition metals could be expanded to access the first compound containing a stable σ -metal coordinated boron–carbon double bond. By utilization of the sterically less-demanding borane $Br_2BCH_2SiMe_3$ initially only the platinum alkylboryl complex $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B(Br)CH_2SiMe_3\}]$ (**43**) could be obtained. Usage of a sterically more encumbered borane $Br_2BCH(SiMe_3)_2$ results in the desired bromosilane elimination and the first platinum alkylideneboryl complex $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**2**) could be synthesized. Compound **45** shows lower stability than the respective platinum imino- and oxoboryl complexes, which could be attributed to the higher Lewis acidity of the boron center in **45** and the significantly stronger *trans* influence of the alkylideneboryl ligand compared to the imino- and oxoboryl ligand. The molecular composition of the alkylideneboryl complex **45** could be confirmed by X-ray diffraction studies. However, severe displacement of the almost isosteric anionic ligands prevented a reliable determination of the structural parameters, and a definite value could not be assigned to the B–C bond distance in **45**. This problem could be circumvented by substitution of the bromide ligand in *trans* position by a methyl anion. Thereby the B–C bond length of the product $trans-[(Cy_3P)_2MePt\{B=CH(SiMe_3)\}]$ (**47**) could be precisely determined and after comparison with main-group-substituted alkylideneboranes classified as a B–C double bond. In subsequent reactivity studies compound **45** was very labile in the presence of other substrates and therefore only the product of the reaction of $[Et_3NH]Br$

with *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) could be isolated and characterized. Here *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**43**) was formed by a 1,2-dipolar addition of HBr to the B–C double bond, whereby this conversion was irreversible in contrast to a similar reaction with *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**2**) (Abb. 6.5).

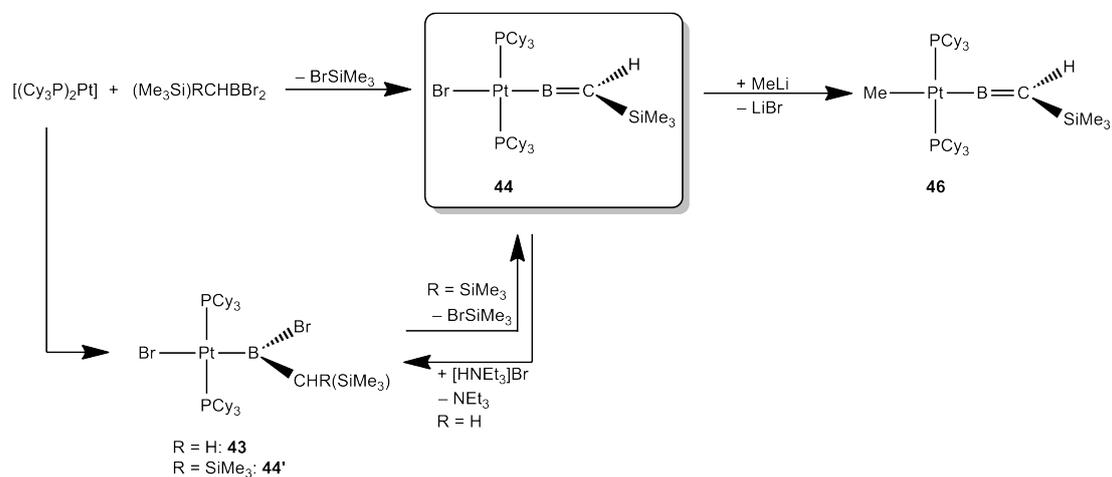


Abbildung 6.5: Summary of the synthesis and reactivity of *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**).

7 Experimentaltteil

7.1 Allgemeine Ausführungen

7.1.1 Arbeitstechnik

Alle Experimente wurden, soweit nicht anders angegeben, unter einer trockenen Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 4.8 oder 5.0) durchgeführt, wobei übliche Schlenk- und Gloveboxtechniken angewandt wurden. Lösemittel wurden durch Destillation von geeigneten Trocknungsmitteln absolutiert und unter Argon über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Deuterierte Lösemittel wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Die photolytischen Experimente wurden in Quarz-NMR-Röhrchen durchgeführt. Als Lichtquelle fungierte eine mit IR-Filtern ausgestattete Hg/Xe-Bogenlampe (400-550 W), welche im Bereich 210-600 nm emittiert.

7.1.2 Analytik

Die NMR-spektroskopischen Charakterisierungen wurden, soweit nicht anders angegeben mit einem Bruker Avance 500 (^1H : 500.1 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 160.5 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 202.5 MHz, ^{29}Si : 99.4 MHz) und mit einem Bruker Avance 400 Spektrometer (^1H : 400.1 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.6 MHz, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 128.4 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162.0 MHz) durchgeführt. Die Routinemessungen wurden ebenfalls mit einem Bruker Avance 400 Spektrometer durchgeführt. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm bezüglich der externen Standards SiMe_4 (^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$), MeNO_2 (^{15}N) bzw. 85 % H_3PO_4 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) angegeben. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte durch das Restprotonensignal des Solvens (^1H) bzw. dem Signal des Solvens selbst ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Festkörper

IR-Spektren wurden mit einem Jasco FT/IR-6200 Spektrometer aufgenommen. IR-Daten sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Elementaranalysen wurden mit einem vario MICRO cube Elementaranalysator der Firma ElementarAnalysensysteme GmbH durchgeführt.

7.1.3 Ausgangsmaterialien

Die Verbindungen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$,^[407] $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}]$,^[408] *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}i\text{Bu})]$ (**11**),^[192] *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**),^[196] $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$,^[409] $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)i\text{Bu}$,^[409] $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$,^[196] Bis(*tert*-butyl)iminoboran,^[233] $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$,^[410] IMes ,^[411] $\text{Br}_2\text{BCH}_2(\text{SiMe}_3)$,^[397] $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{CPh}]$,^[412] $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Br}$ ^[413] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ ^[398] wurden nach bereits veröffentlichten Vorschriften dargestellt. Aluminium- und Galliumtrichlorid, Aluminium-, Gallium- und Indiumtribromid wurden durch Sublimation gereinigt. Alle anderen Verbindungen wurden von kommerziellen Quellen bezogen und vor Verwendung im Hochvakuum entgast. Auf Ausnahmen wird im Folgenden ausdrücklich hingewiesen.

7.2 Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

7.2.1 Darstellung und Charakterisierung von

trans- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**)

Eine Lösung von $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (127 mg, 0.384 mmol) in Benzol (6 mL) wurde zu einer gelben Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}]$ (300 mg, 0.384 mmol) in Benzol (4 mL) in einem Schlenkkolben mit J-Young-Verschluss gegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wurde mittels einer Filterstahlkanüle in einen 50 mL Stickstoffkolben überführt, die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der blassgelbe Feststoff weitere 2 h am HV belassen. Nach Waschen mit 1 mL kaltem Hexan und anschließendem trocknen im HV wurde das Produkt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**) als

spektroskopisch reiner blassgelber Feststoff isoliert (255 mg, 0.266 mmol, 69%). Durch Diffusion einer konzentrierten Benzollösung von **16** mit Toluol bei Raumtemperatur gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Einkristalle zu erhalten.

NMR: ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 6.88$ (s, 2H, CH_{meta} , C_{Mes}), 6.79 (s, 2H, CH_{meta}), 6.22 (s, 2H, CH , $\text{C}_{Rückgrat/Carben}$), 2.69-2.68 (m, 3H, Cy), 2.56 (s, 6H, CH_3 , C_{Mes}), 2.46 (s, 6H, CH_3 , C_{Mes}), 2.14 (s, 6H, CH_3 , C_{Mes}), 1.70-1.62 (m, 12H, Cy), 1.43-1.16 (m, 18H, Cy), 0.37 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 180.0$ (s, C_{Carben}), $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 130$ Hz), 138.4 (s, C_q , C_{Mes}), 136.9 (s, C_q , C_{Mes}), 136.3 (s, C_q , C_{Mes}), 135.6 (s, C_q , C_{Mes}), 129.5 (s, CH_{meta} , C_{Mes}), 128.8 (s, CH_{meta} , C_{Mes}), 122.6 (d, CH , $\text{C}_{Rückgrat/Carben}$, $^4\text{J}_{\text{P-C}} = 3.8$ Hz), $\delta = 34.6$ (d, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 29$ Hz, C1, Cy), 30.4 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 8.6$ Hz, C3 und C5, Cy), 27.7 (vt, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 11$ Hz, C2 und C6, Cy), 27.0 (s, C4, Cy), 21.4 (s, CH_{3para} , C_{Mes}), 21.2 (s, CH_{3para} , C_{Mes}), 21.1 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 20.5 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 20.3 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 19.2 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 3.54 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 31.7$ (br s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 23.8$ (s, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2415$ Hz, PtPCy_3); ^{29}Si (99 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 26.5$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{BBR}_2\text{N}_3\text{PPtSi}$ [%]: C 52.66, H 6.95, N: 4.39; gefunden: C 52.50, H 6.73, N: 4.33.

7.2.2 Reaktivität von



7.2.2.1 Darstellung von



Eine D_6 -Benzollösung (0.3 mL) von HBCat (3.75 mg, 0.0313 mmol) wurde zu einer D_6 -Benzollösung (0.3 mL) von $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**16**) (30.0 mg, 0.0313 mmol) in einem J-Young-NMR-Rohr gegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen und das Produkt $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{BrPt}\{\text{BH}(\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{BCat}))\}]$ (**18**) konnte nach Entfernen des Lösungsmittels im HV als farbloser Feststoff erhalten werden (29.0 mg, 0.0269 mmol, 86%). Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle konnten aufgrund der

öiligen Konsistenz von Verbindung **18** bisher nicht erhalten werden.

NMR: ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 7.04$ (s, 2H, CH, BCat), 7.00 (s, 2H, CH_{meta} , C_{Mes}), 6.80 (s, 2H, CH, BCat), 6.53 (s, 1H, CH_{meta}), 6.32 (s, 1H, CH_{meta}), 6.22 (s, 1H, CH, $\text{C}_{Rückgrat/Carben}$), 6.03 (s, 1H, CH, $\text{C}_{Rückgrat/Carben}$), 2.89 (s, 3H, CH_3 , C_{Mes}), 2.77 (s, 3H, CH_3 , C_{Mes}), 2.41-2.39 (m, 3H, CH_3 , C_{Mes}), 2.22 (s, 3H, CH_3 , C_{Mes}), 2.19-2.14 (m, 3H, Cy), 1.83-1.53 (m, 18H, Cy), 1.63 (s, 3H, CH_3 , C_{Mes}), 1.55 (s, 3H, CH_3 , C_{Mes}), 1.24-1.19 (m, 12H, Cy), 0.51 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), das Borgebundene Proton (B–H) konnte nicht detektiert werden; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 181.3$ (d, C_{Carben}), $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 120$ Hz), 148.8 (s, C_q , C1 und C2, BCat), 138.2 (s, C_q , C_{Mes}), 137.9 (s, C_q , C_{Mes}), 137.8 (s, C_q , C_{Mes}), 137.7 (s, C_q , C_{Mes}), 136.6 (s, C_q , C_{Mes}), 136.4 (s, C_q , C_{Mes}), 135.8 (s, C_q , C_{Mes}), 134.0 (s, C_q , C_{Mes}), 130.3 (s, CH_{meta} , C_{Mes}), 130.0 (s, CH_{meta} , C_{Mes}), 129.2 (s, CH_{meta} , C_{Mes}), 129.0 (s, CH_{meta} , C_{Mes}), 123.0 (d, CH, $\text{C}_{Rückgrat/Carben}$, $^4\text{J}_{\text{P-C}} = 3.4$ Hz), 122.4 (d, CH, $\text{C}_{Rückgrat/Carben}$, $^4\text{J}_{\text{P-C}} = 3.4$ Hz), 121.7 (s, C_q , C4 und C5, BCat), 112.4 (s, C_q , C3 und C6), BCat), 36.0 (br s, C1, Cy), 29.9 (br s, C3 und C5, Cy), 28.1 (vt, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 11$ Hz, C2 und C6, Cy), 26.7 (s, C4, Cy), 21.2 (s, CH_{3para} , C_{Mes}), 21.1 (s, CH_{3para} , C_{Mes}), 20.9 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 20.5 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 20.4 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 19.1 (s, CH_{3ortho} , C_{Mes}), 2.70 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 60.5$ ppm (vbr s, BPt), 27.5 (s, NBCat); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 16.7$ (s, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 3092$ Hz, PtPCy_3); ^{29}Si (99 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 11.0$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_{\text{O}_2}\text{PPtSi}$ [%]: C 53.49, H 6.64, N: 3.90; gefunden: C 53.83, H 6.63, N: 3.76.

7.2.3 Reaktivität von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**)

7.2.3.1 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**27**)

Eine Lösung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) (30.0 mg, 0.0348 mmol) in D_6 -Benzol (0.6 mL) wurde in ein J-Young-NMR-Rohr zu AlBr_3 (9.30 mg, 0.0349 mmol) gegeben. Nach der Zugabe fiel ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAlBr}_3)]$ (**27**) als farbloser Feststoff erhalten werden (29.0 mg, 0.0257 mmol, 74%). Der farblose Feststoff war nicht

vollständig in Benzol löslich, konnte aber nach 5 Minuten in einem Ultraschallbad wieder komplett in Fluorbenzol oder Toluol gelöst werden. Durch Diffusion aus einer konzentrierten Fluorbenzollösung von **27** mit Toluol bei Raumtemperatur gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Einkristalle zu erhalten.

NMR: ^1H (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 2.83$ (s, 6H, *Cy*), 2.03 (d, 12H, *Cy*), 1.85 (d, 12H, *Cy*), 1.56-1.39 (m, 30H, *Cy*), 1.27-1.25 (m, 6H, *Cy*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 35.6$ (vt, $N = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-C}} = 29$ Hz, C1, *Cy*), 30.9 (vt, $N = |^3J_{\text{P-C}} + ^5J_{\text{P-C}} = 21$ Hz, C3 und C5, *Cy*), 27.5 (vt, $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-C}} = 11$ Hz, C2 und C6, *Cy*), 26.8 (s, C4, *Cy*); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 18.0$ (br s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 35.3$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2030$ Hz, PtPCy₃).

IR (Feststoff): 1741 cm^{-1} (m, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1687 cm^{-1} (m, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$),

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{BBr}_4\text{P}_2\text{PtOAl}$ [%]: C 38.29, H 5.89; gefunden: C 38.38, H 6.06.

7.2.3.2 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OGaBr}_3)]$ (**28**)

Eine Lösung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) (30.0 mg, 0.0348 mmol) in D_6 -Benzol (0.6 mL) wurde in ein J-Young-NMR-Rohr zu GaBr_3 (11.0 mg, 0.0349 mmol) gegeben. Nach der Zugabe fiel ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OGaBr}_3)]$ (**28**) als farbloser Feststoff erhalten werden (25.0 mg, 0.0213 mmol, 62%). Der farblose Feststoff war nicht vollständig in Benzol löslich, konnte aber nach 5 Minuten in einem Ultraschallbad wieder komplett in Fluorbenzol oder Toluol gelöst werden. Durch Diffusion aus einer konzentrierten Fluorbenzollösung von **28** mit Toluol bei Raumtemperatur gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Einkristalle zu erhalten. Wobei aufgrund der Qualität der Kristalle die erhaltenen Daten nicht für genauere Diskussionen der geometrischen Parameter geeignet waren.

NMR: ^1H (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 2.82$ (br s, 6H, *Cy*), 2.02 (m, 12H, *Cy*), 1.86 (m, 12H, *Cy*), 1.61-1.35 (m, 30H, *Cy*), 1.29-1.26 (m, 6H, *Cy*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 35.8$ (vt, $N = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-C}} = 28$ Hz, C1, *Cy*), 31.0 (vt, $N = |^3J_{\text{P-C}} + ^5J_{\text{P-C}} = 22$ Hz, C3 und C5, *Cy*) 27.5 (vt, $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-C}} = 12$ Hz,

C2 und C6, *Cy*), 26.8 (s, C4, *Cy*); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 17.8$ (br s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 35.0$ (s, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2061$ Hz, PtPCy_3).

IR (Feststoff): 1770 cm^{-1} (m, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1714 cm^{-1} (m, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$),

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{BBr}_4\text{P}_2\text{PtOGa}$ [%]: C 36.89, H 5.68; gefunden: C 37.26, H 5.92.

7.2.3.3 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)]$ (**29**)

Eine Lösung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) (30.0 mg, 0.0348 mmol) in D_6 -Benzol (0.6 mL) wurde in ein J-Young-NMR-Rohr zu InBr_3 (12.4 mg, 0.0349 mmol) gegeben. Nach der Zugabe fiel ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OInBr}_3)]$ (**29**) als farbloser Feststoff erhalten werden (28.3 mg, 0.0233 mmol, 67%). Der farblose Feststoff war nicht vollständig in Benzol löslich, konnte aber nach 5 Minuten in einem Ultraschallbad wieder komplett in Fluorbenzol oder Toluol gelöst werden. Durch Diffusion aus einer konzentrierten Fluorbenzollösung von **29** mit Toluol bei Raumtemperatur gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Einkristalle zu erhalten. Wobei aufgrund der Qualität der Kristalle die erhaltenen Daten nicht für genauere Diskussionen der geometrischen Parameter geeignet waren.

NMR: ^1H (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 2.90$ (m, 6H, *Cy*), 2.07 (d, 12H, *Cy*), 1.75 (d, 12H, *Cy*), 1.65-1.35 (m, 30H, *Cy*), 1.12-1.10 (m, 6H, *Cy*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 35.5$ (vt, $\text{N} = |^1\text{J}_{\text{P-C}} + ^3\text{J}_{\text{P-C}}| = 29$ Hz, C1, *Cy*), 31.0 (vt, $\text{N} = |^3\text{J}_{\text{P-C}} + ^5\text{J}_{\text{P-C}}| = 21$ Hz, C3 und C5, *Cy*), 27.5 (vt, $\text{N} = |^2\text{J}_{\text{P-C}} + ^4\text{J}_{\text{P-C}}| = 11$ Hz, C2 und C6, *Cy*), 26.7 (s, C4, *Cy*); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): nicht detektierbar; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 290 K): $\delta = 34.6$ (s, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2088$ Hz, PtPCy_3).

IR (Feststoff): 1770 cm^{-1} (m, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1716 cm^{-1} (m, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$),

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{BBr}_4\text{P}_2\text{PtOIn}$ [%]: C 35.52, H 5.47; gefunden: C 35.85, H 5.64.

7.2.3.4 alternative Darstellung von

trans-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OEBr₃)] (27-29)

Zu einer Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B≡OB(C₆F₅)₃}] (**24**) (10.0 mg, 0.0072 mmol) in D₆-Benzol (0.6 mL) wurde in ein J-Young-NMR-Rohr EBr₃ (E = Al: 1.94 mg, E = Ga: 2.25 mg, E = In: 2.58 mg, 0.0072 mmol) gegeben. Bei AlBr₃ und GaBr₃ fiel innerhalb von 3 h ein farbloser kristalliner Feststoff aus, welcher im Ultraschallbad wieder in Lösung gebracht werden konnte. Mit InBr₃ fand diese Umsetzung erst nach vierstündiger Behandlung im Ultraschallbad statt. Multikern-NMR Experimente konnten die Bildung der jeweiligen Produkte *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OAlBr₃)] (**27**), *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OGaBr₃)] (**28**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OInBr₃)] (**29**) und die Freisetzung des Borans B(C₆F₅)₃ bestätigen. Außerdem konnte die Bildung der jeweiligen Produkte mittels Kristallstrukturanalyse durch Vergleich der Einheitszellenparameter bestätigt werden.

7.2.3.5 Darstellung von

trans-[(Cy₃P)₂(Br₃Al-Br)Pt(B≡OAlBr₃)] (**31**)

Eine Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) (30.0 mg, 0.0348 mmol) in D₆-Benzol (0.6 mL) wurde in ein J-Young-NMR-Rohr zu AlBr₃ (18.6 mg, 0.0697 mmol) gegeben. Nach der Zugabe fiel ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Al-Br)Pt(B≡OAlBr₃)] (**31**) als farbloser Feststoff erhalten werden (45.0 mg, 0.0322 mmol, 93%). Der farblose Feststoff bestand aus einer Mischung des Produkts **31** und *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Al-Br)PtH] (**33**), welche nicht mehr voneinander getrennt werden konnten, aber nach 5 Minuten in einem Ultraschallbad wieder komplett in Fluorbenzol oder Toluol gelöst werden konnten. Durch Diffusion aus einer konzentrierten Fluorbenzollösung von **31** mit Toluol bei Raumtemperatur gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Einkristalle zu erhalten. Wobei aufgrund der Qualität der Kristalle die erhaltenen Daten nicht für genauere Diskussionen der geometrischen Parameter geeignet waren.

NMR: ¹H (400 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): δ = 2.76 (br s, 6H, *Cy*), 2.04 (d, 12H, *Cy*), 1.90 (d, 12H, *Cy*), 1.82 (d, 6H, *Cy*), 1.63-1.46 (m, 24H, *Cy*), 1.33-1.27 (m, 6H, *Cy*); ¹³C{¹H}

(101 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): $\delta = 36.3$ (vt, N = $|^1J_{P-C} + ^3J_{P-C} = 29$ Hz, C1, *Cy*), 31.4 (vt, N = $|^3J_{P-C} + ^5J_{P-C} = 20$ Hz, C3 und C5, *Cy*), 27.5 (vt, N = $|^2J_{P-C} + ^4J_{P-C} = 12$ Hz, C2, *Cy*), 27.0 (vt, N = $|^2J_{P-C} + ^4J_{P-C} = 12$ Hz, C6, *Cy*), 26.4 (s, C4, *Cy*); kleine Signale von *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Al–Br)PtH] (**33**) waren ebenfalls im Spektrum vorhanden werden aber hier nicht aufgeführt; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): nicht detektierbar; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): $\delta = 41.7$ (s, $^1J_{P-Pt} = 1935$ Hz, PtPCy₃).

IR (Feststoff): 1778 cm⁻¹ (m, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1722 cm⁻¹ (m, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$),

Elementaranalyse berechnet für C₃₆H₆₆BB₇P₂PtOAl₂ [%]: C 30.97, H 4.77; gefunden: C 34.91, H 5.53. Aufgrund der Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂(Br₃Al–Br)PtH] (**33**) stimmen die erhaltenen Elementaranalysedaten nicht mit den berechneten Werten überein.

7.2.3.6 Darstellung von

trans,trans-[{(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)}₂InBr₃] (**36**)

Eine Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**5**) (30.0 mg, 0.0348 mmol) in D₆-Benzol (0.6 mL) wurde in ein J-Young-NMR-Rohr zu InBr₃ (6.20 mg, 0.0174 mmol) gegeben. Nach der Zugabe fiel ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte *trans,trans*-[{(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)}₂InBr₃] (**36**) als farbloser Feststoff erhalten werden (43.4 mg, 0.0209 mmol, 60%). Der farblose Feststoff war nicht vollständig in Benzol löslich, konnte aber nach 5 Minuten in einem Ultraschallbad wieder komplett in Fluorbenzol oder Toluol gelöst werden. Durch Diffusion aus einer konzentrierten Fluorbenzollösung von **36** mit Toluol bei Raumtemperatur gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Einkristalle zu erhalten.

NMR: ^1H (400 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): $\delta = 2.90$ (m, 12H, *Cy*), 2.11 (d, 24H, *Cy*), 1.68 (d, 24H, *Cy*), 1.57-1.33 (m, 60H, *Cy*), 1.20-1.10 (m, 12H, *Cy*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): $\delta = 35.8$ (vt, N = $|^1J_{P-C} + ^3J_{P-C} = 28$ Hz, C1, *Cy*), 31.0 (vt, N = $|^3J_{P-C} + ^5J_{P-C} = 22$ Hz, C3 und C5, *Cy*), 27.5 (vt, N = $|^2J_{P-C} + ^4J_{P-C} = 11$ Hz, C2 und C6, *Cy*), 26.9 (s, C4, *Cy*); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): nicht beobachtet; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C₆D₅CD₃, 290 K): $\delta = 34.1$ (s, $^1J_{P-Pt} = 2114$ Hz, PtPCy₃).

IR (Feststoff): 1758 cm⁻¹ (m, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1706 cm⁻¹ (m, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$),

Elementaranalyse berechnet für $C_{72}H_{132}B_2Br_5P_4Pt_2O_2In$ [%]: C 41.58, H 6.40; gefunden: C 41.60, H 6.58.

7.2.3.7 Darstellung von

trans- $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(NCS)(OSiMe_3)\}]$ (**38**)

Eine Lösung von frisch, unter Schutzgas, destilliertem Trimethylsilylisothiocyanat (15.2 mg, 0.116 mmol) in D_2 -Dichlormethan (0.3 mL) wurde in einem Schlenkkolben zu einer Lösung von *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$ (**5**) (100 mg, 0.116 mmol) in D_2 -Dichlormethan (0.3 mL) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für 3 h auf 40 °C erhitzt worden war wurde die farblose Lösung filtriert und mittels Diffusion mit *para*-Xylol das Dichlormethan abgezogen. Der zurückbleibende blassgelbe Feststoff wurde in 1 mL Benzol, 1 mL Hexan und 0.5 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung ein weiteres Mal filtriert. Durch langsame Diffusion mit Toluol und Benzol konnten aus dem Lösungsmittelgemisch farblose Einkristalle erhalten werden, welche für Röntgenbeugungsexperimente geeignet waren. Des Weiteren wurde *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(NCS)(OSiMe_3)\}]$ (**38**) als ein spektroskopisch reiner farbloser Feststoff erhalten (73.6 mg, 0.074 mmol, 64%).

NMR: 1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K): $\delta = 2.50$ (m, 6H, *Cy*), 2.00 (br t, 12H, *Cy*), 1.87-1.67 (m, 30H, *Cy*), 1.29 (br q, 18H, **Cy**), 0.26 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$); $^{13}C\{^1H\}$ (126 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K): $\delta = 36.0$ (m, C1, *Cy*), 30.6 (m, C3 und C5, *Cy*), 28.4 (vt, $N = |^2J_{P-C} + ^4J_{P-C} = 10$ Hz, C2, **Cy**), 27.9 (vt, $N = |^2J_{P-C} + ^4J_{P-C} = 10$ Hz, C6, *Cy*), 27.1 (s, C4, *Cy*), 1.73 (s, $Si(CH_3)_3$); $^{11}B\{^1H\}$ (160 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K): $\delta = 28.5$ (br s, FWHM = 500 Hz); $^{31}P\{^1H\}$ (202 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K): $\delta = 25.9$ (s, $^1J_{P-Pt} = 2741$ Hz, $PtPCy_3$); ^{29}Si (99 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K): $\delta = 12.6$ (s, $Si(CH_3)_3$).

Elementaranalyse berechnet für $C_{40}H_{75}BBrNP_2PtSiSO$: C 48.33, H 7.75, N 1.07, S 2.59; gefunden: C 48.59, H 7.77, N 1.48, S 2.78.

7.2.3.8 Darstellung von



Eine Lösung von $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**5**) (100 mg, 0.116 mmol) in Benzol (3 mL) wurde in einem Schlenkkolben zu einer Lösung von $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ (16.2 mg, 0.117 mmol) in Benzol (3 mL) gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\}]$ (**39**) als farbloser Feststoff erhalten werden (108 mg, 0.108 mmol, 93%). Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle von Verbindung **39** konnten bisher nicht erhalten werden.

NMR: ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 2.89$ (m, 6H, *Cy*), 2.31 (m, 12H, *Cy*), 1.82-1.75 (m, 30H, *Cy*), 1.57 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.37-1.34 (m, 12H, *Cy*), 1.28 (s, 9H, $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$), 1.27-1.25 (m, 6H, *Cy*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 48.6$ (s, C_q , $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 36.5 (vt, $\text{N} = |^1\text{J}_{\text{P-C}} + ^3\text{J}_{\text{P-C}} = 27$ Hz, C1, *Cy*), 33.4 (s, CH_3 , $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 (m, C3 und C5, *Cy*), 30.6 (s, C_q , $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$), 28.3 (s, CH_3 , $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$), 28.1 (vt, $\text{N} = |^2\text{J}_{\text{P-C}} + ^4\text{J}_{\text{P-C}} = 8.4$ Hz, C2, *Cy*), 28.0 (vt, $\text{N} = |^2\text{J}_{\text{P-C}} + ^4\text{J}_{\text{P-C}} = 8.5$ Hz, C6, *Cy*), 26.8 (s, C4, *Cy*); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 33.4$ (br s, *BtBu*), 9.30 (br s, *BPt*); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 25.2$ (s, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2892$ Hz, PtPCy_3); $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -NMR-COSY (^{15}N : 40 MHz, ^1H : 400 MHz, C_6D_6 , 296 K): Kreuzsignal zwischen $\delta = -234$ (^{15}N) und 1.57 (^1H).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{BrNP}_2\text{PtO}$ [%]: C 52.76, H 8.45, N 1.40; gefunden: C 53.34, H 8.37, N 0.99.

7.2.3.9 Darstellung von



Eine Lösung von $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BOB}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\}]$ (**39**) (20.0 mg, 0.0200 mmol) in D_2 -Dichlormethan (0.3 mL) wurde in einem J-Young-NMR-Rohr zu einer Lösung von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (12.3 mg, 0.0117 mmol) in D_2 -Dichlormethan (0.3 mL) gegeben. Aus der Reaktionslösung fiel sofort ein farbloser Feststoff aus. Nach Filtern der Lösung und Entfernen des Lösungsmittels im HV konnte $\textit{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BOB}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\}][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**40**) als farbloser Feststoff erhalten werden (23.0 mg, 0.0089 mmol, 76%). Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle

von Verbindung **40** konnten bisher nicht erhalten werden.

NMR: ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 7.06\text{--}7.03$ (m, 8H, $\text{CH}_{ortho}\text{Ar}^{\text{Cl}}$), $7.01\text{--}7.00$ (m, 4H, $\text{CH}_{para}\text{Ar}^{\text{Cl}}$), $2.39\text{--}2.33$ (m, 6H, Cy), $2.02\text{--}1.99$ (m, 12H, Cy), $1.92\text{--}1.90$ (m, 18H, Cy), $1.81\text{--}1.79$ (m, 12H, Cy), 1.42 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), $1.33\text{--}1.30$ (m, 18H, Cy), 1.08 (s, 9H, $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 165.8$ (s, C_q , BAr^{Cl}), 165.3 (s, C_q , BAr^{Cl}), 164.8 (s, C_q , BAr^{Cl}), 133.5 (q, CH, $\text{C}_{ortho}\text{-BAr}^{\text{Cl}}$), 133.4 (q, CH, $\text{C}_{ortho}\text{-BAr}^{\text{Cl}}$), 123.4 (s, CH, $\text{C}_{para}\text{-BAr}^{\text{Cl}}$), 49.3 (s, C_q , $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 (vt, $\text{N} = |^1\text{J}_{\text{P-C}} + ^3\text{J}_{\text{P-C}} = 27$ Hz, C1, Cy), 33.1 (s, CH_3 , $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 30.6 (s, C3, Cy), 30.5 (s, C5, Cy), 27.8 (s, C_q , $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$), 27.6 (vt, $\text{N} = |^2\text{J}_{\text{P-C}} + ^4\text{J}_{\text{P-C}} = 12$ Hz, C2, Cy), 27.5 (vt, $\text{N} = |^2\text{J}_{\text{P-C}} + ^4\text{J}_{\text{P-C}} = 8.5$ Hz, C6, Cy), 27.1 (s, CH_3 , $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$), 26.2 (s, C4, Cy); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 34.4$ (br s, BtBu), 19.9 (br s, BPt), -7.00 (s, BAr^{Cl}); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz C_6D_6 , 290 K): $\delta = 46.0$ (s, $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2759$ Hz, PtPCy_3); ^{15}N , ^1H -NMR-COSY (^{15}N : 40 MHz, ^1H : 400 MHz, C_6D_6 , 296 K): Kreuzsignal zwischen $\delta = -242$ (^{15}N) und 1.42 (^1H).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{96}\text{B}_3\text{Cl}_8\text{NP}_2\text{PtO}$ [%]: C 53.85, H 6.38, N 0.92; gefunden: C 53.34, H 6.32, N 0.71.

7.2.4 Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität neuartiger Platinalkylidenborylkomplexe

7.2.4.1 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ (**43**)

Eine Lösung von $\text{Br}_2\text{BCH}_2(\text{SiMe}_3)$ (103 mg, 0.399 mmol) in Hexan (5 mL) wurde zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (300 mg, 0.397 mmol) in Hexan (5 mL) in einem Schlenkkolben gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde das Produkt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ (**43**) als spektroskopisch reiner farbloser Feststoff isoliert (353 mg, 0.348 mmol, 88%). Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Benzollösung von **43** bei Raumtemperatur in der Glovebox gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Einkristalle zu erhalten.

NMR: ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 290 K): $\delta = 2.81$ (s, 6H, Cy), 2.29 (d, 6H, Cy), 2.16 (d, 6H, Cy), $1.88\text{--}1.63$ (m, 30H, Cy), 1.62 (s, 2H, CH_2SiMe_3 , bestimmt mittels HMQC-NMR-

Spektrum), 1.40-1.16 (m, 18H, *Cy*), 0.39 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆, 290 K): $\delta = 35.8$ (vt, N=|¹J_{P-C}+³J_{P-C} = 28 Hz, C1, *Cy*), 35.4 (s, CH₂SiMe₃), 30.9 (vt, N = |³J_{P-C}+⁵J_{P-C} = 24 Hz, C3 und C5, *Cy*), 27.8 (vt, N = |²J_{P-C}+⁴J_{P-C} = 11 Hz, C2 und C6, *Cy*), 27.7 (vt, N = |²J_{P-C}+⁴J_{P-C} = 11 Hz, C2 und C6, *Cy*), 26.9 (s, C4, *Cy*), 2.60 (s, Si(CH₃)₃); ¹¹B{¹H} (160 MHz C₆D₆, 290 K): $\delta = 75.7$ (br s, FWHM = 1550 Hz); ³¹P{¹H} (202 MHz C₆D₆, 290 K): $\delta = 21.1$ (s, ¹J_{P-Pt} = 2939 Hz, PtPCy₃); ²⁹Si (99 MHz C₆D₆, 290 K): $\delta = -1.32$ (s, Si(CH₃)₃). Schmelzpunkt: 448 °C.

Elementaranalyse berechnet für C₄₀H₇₇BBr₂P₂PtSi [%]: C 47.39, H 7.66; gefunden: C 47.80, H 7.70.

7.2.4.2 Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methyldibromboran

Lithiumbis(trimethylsilyl)methan (5.18 g, 0.311 mol) wurde in einen Schlenkkolben eingewogen und in Hexan (50 mL) suspendiert. In einem zweiten Schlenkkolben wurde Tribromboran (3 mL, 7.80 g, 0.311 mol) gegeben und in Hexan (20 mL) gelöst. Die beiden Kolben wurden auf -78 °C gekühlt und die Tribromboran/Hexan-Lösung innerhalb von 10 Minuten mit einer Stahlkanüle zu der Lithiumbis(trimethylsilyl)methan/Hexan-Suspension gegeben. Es fiel weißes Lithiumbromid aus. Anschließend ließ man die Lösung innerhalb von 2.5 h auf Raumtemperatur auftauen. Der weiße Feststoff und im Lithiumbis(trimethylsilyl)methan enthaltene Lithiumstücke wurden mittels einer Umkehrfritte abgetrennt. Danach wurde das Hexan durch Überkondensieren im Vakuum vorsichtig entfernt. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit wurde im HV (2.8·10⁻³ mbar) destilliert. Die Ölbadtemperatur betrug 45 °C und die Übergangstemperatur 33 °C. Im Destillationskolben blieb ein gelbbrauner Feststoff zurück. Das im Vorlagekolben befindliche Produkt Br₂BCH(SiMe₃)₂, war eine farblose Flüssigkeit (2.4 g, 0.073 mol, 61%), welche im Kühlschrank bei -30 °C in fester Form aufbewahrt werden konnte.

NMR: ¹H (500 MHz, C₆D₆, 290 K): $\delta = 2.10$ (s, 1H, *CH*), 0.10 (s, 18H, Si(CH₃)₃); ¹³C{¹H} (126 MHz C₆D₆, 290 K): $\delta = 40.4$ (s, *CH*), -0.01 (s, Si(CH₃)₃); ¹¹B{¹H} (160 MHz, C₆D₆, 290 K): $\delta = 56.2$ (s); ²⁹Si (99 MHz, C₆D₆, 290 K): $\delta = -1.71$ (s, Si(CH₃)₃).

7.2.4.3 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (45)

Eine Lösung von Br₂BCH(SiMe₃)₂ (206 mg, 0.624 mmol) in Benzol (3 mL) wurde in einem Schlenkkolben mit J-Young-Verschluss zu einer Lösung von [(Cy₃P)₂Pt] (470 mg, 0.622 mmol) in Benzol (7 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren für 18 h auf 40 °C erhitzt, woraufhin eine Farbänderung von blassgelb nach hellgelb auftrat. Die gelbe Lösung wurde mittels einer Stahlkanüle in einen Schlenkkolben überführt, die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der gelbe Feststoff 1 h am HV belassen. Anschließend wurde der gelbe Feststoff zweimal mit gekühlten Hexan (1 ml) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde das Produkt *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (45) als ein spektroskopisch reiner gelber Feststoff erhalten (446 mg, 0.478 mmol, 77 %). Durch Umkristallisieren aus Toluol/Hexan gelang es für Röntgenbeugungsexperimente geeignete gelbe Einkristalle zu erhalten. Wobei aufgrund der Qualität der Kristalle die erhaltenen Daten nicht für genauere Diskussionen der geometrischen Parameter geeignet waren.

NMR: ¹H (500 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 3.31 (s, 6H, *Cy*), 2.17 (d, 12H, *Cy*), 1.78-1.62 (m, 30H, *Cy*), 1.38 (m, 12H, *Cy*), 1.22 (m, 6H, *Cy*), 1.21 (s, 1H, BCHSi(CH₃)₃, bestimmt mittels HMQC-NMR-Spektrum), 0.39 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 54.9 (s, BCHSiMe₃), 34.3 (vt, N = |¹J_{P-C} + ³J_{P-C} = 29 Hz, C1, *Cy*), 30.9 (vt, N = |³J_{P-C} + ⁵J_{P-C} = 23 Hz, C3 und C5, *Cy*), 27.8 (vt, N = |²J_{P-C} + ⁴J_{P-C} = 12 Hz, C2 und C6, *Cy*), 27.1 (s, C4, *Cy*), 4.20 (s, Si(CH₃)₃); ¹¹B{¹H} (160 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 41.0 (vbr s, FWHM = 2100 Hz); ³¹P{¹H} (202 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 30.4 (s, ¹J_{P-Pt} + = 2482 Hz, PtPCy₃); ²⁹Si (99 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = -11.9 (s, Si(CH₃)₃).

IR (Feststoff): 1442 cm⁻¹ (m, ¹¹B=C),

Elementaranalyse berechnet für C₄₀H₇₆BBrP₂PtSi [%]: C 51.50, H 8.23; gefunden: C 51.43, H 7.94.

7.2.4.4 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂MePt{B=CH(SiMe₃)}] (47)

Trans-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (45) (50.0 mg, 0.054 mmol) und MeLi (2.40 mg, 0.110 mmol) wurden in einen Schlenkkolben mit J-Young-Verschluss eingewogen

und in Benzol (5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 2 h im Ultraschallbad belassen, woraufhin ein farbloser Feststoff ausgefallen war. Nach filtrieren der gelben Lösung und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte *trans*-[(Cy₃P)₂MePt{B=CH(SiMe₃)}] (**47**) als gelber Feststoff erhalten werden (39 mg, 0.045 mmol, 84%). Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle von Verbindung **47** konnten aus einer Hexanlösung von **47** durch Diffusion mit Benzol/Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden.

NMR: ¹H (500 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 3.00 (br s, 6H, *Cy*), 2.15 (d, 12H, *Cy*), 1.80-1.61 (m, 30H, *Cy*), 1.58 (s, 1H, B*CH*Si(CH₃)₃, bestimmt mittels HMQC-NMR-Spektrum), 1.41-1.17 (m, 18H, *Cy*), 0.50 (t, 3H, Pt*CH*₃), 0.46 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 64.1 (s, B*CH*SiMe₃), 34.4 (vt, N = |¹J_{P-C} + ³J_{P-C} = 28 Hz, C1, *Cy*), 30.8 (vt, N = |³J_{P-C} + ⁵J_{P-C} = 22 Hz, C3 und C5, *Cy*), 27.9 (vt, N = |²J_{P-C} + ⁴J_{P-C} = 11 Hz, C2 und C6, *Cy*), 27.2 (s, C4, *Cy*), 4.60 (s, Si(CH₃)₃), 1.50 (s, Pt*CH*₃); ¹¹B{¹H} (160 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 52.0 (vbr s); ³¹P{¹H} (202 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = 27.0 (s, ¹J_{P-Pt} = 2606 Hz, Pt*PCy*₃); ²⁹Si (99 MHz, C₆D₆, 290 K): δ = -13.3 (s, Si(CH₃)₃).

IR (Feststoff): 1442 cm⁻¹ (m, ¹¹B=C),

Elementaranalyse berechnet für C₄₁H₇₉BP₂PtSi [%]: C 56.73, H 9.17; gefunden: C 56.79, H 9.28.

7.2.5 Reaktivität der Platinalkylidenborylkomplexe

7.2.5.1 Umsetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) mit [Et₃NH]Br

Trans-[(Cy₃P)₂BrPt{B=CH(SiMe₃)}] (**45**) (20.0 mg, 0.021 mmol) und MeLi (4.00 mg, 0.022 mmol) wurden in einen J-Young-NMR-Rohr eingewogen und in D₂-Dichlormethan (0.5 mL) gelöst. Nach 1 h bei Raumtemperatur hatte sich die gelbe Lösung komplett entfärbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**43**) als farbloser Feststoff erhalten werden (13 mg, 0.013 mmol, 60%). Multikern-NMR Experimente konnte die Bildung von **43** bestätigen.

7.3 Quantenchemische Rechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals mit Hilfe des Gaussian09 Programmpakets.^[414] Als Basissätze wurden 6-31+G* für die Hauptgruppenelemente und LANL2TZ(f) mit dem effektiven Kernpotenzial (effective core potential = ECP) von Hay und Wadt für das Platinatom verwendet.^[415–417] Die natürliche Bindungsanalyse (natural bond analysis = NBO) wurde zur Analyse der entsprechenden Strukturen verwendet.^[418–420]

8 Kristallstrukturanalyse

8.1 Allgemeine Ausführungen

Die Kristalldaten wurden mit einem Bruker X8-Apex Diffraktometer (**16**, **43**), Bruker X8-Apex II-Diffraktometer (**27**, **47**), Bruker D8-Quest (**36**) und Bruker Smart-Apex (**38**) mittels CCD-Flächendetektor und $M_{K\alpha}$ -Strahlung gesammelt, welche mittels Multilayer-Spiegel (X8-Apex und D8-Quest) bzw. mittels Graphit (X8-Apex II und Smart-Apex) monochromatisiert wurde ($\lambda = 71.073$ pm). Die Strukturen wurden durch Verwendung direkter Methoden (**16**, **43** und **47**) bzw. intrinscher Phasenmethode (**27**, **36** und **38**) gelöst, nach der Methode Full-matrix least-squares on F^2 mit dem Shelx-Software-Paket verfeinert^[2] und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen und alle Wasserstoffatome wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen. Kristallografische Daten (CIFs) wurden beim CCDC hinterlegt und können kostenfrei unter www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung sowie CCDC Nummern der untersuchten Verbindungen in tabellarischer Form angegeben.

8.2 Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen

Tabelle 8.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerungsparameter für die Verbindungen
trans-[(Cy₃P)(IMes)BrPt(B≡NSiMe₃)] (**16**) und
trans-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OAlBr₃)] (**27**)·C₆H₆.

Verbindung	16	27 ·C ₆ H ₆
CCDC-Nummer	1051461	1036059
Empirische Formel	C ₄₂ H ₆₆ BBrN ₃ PPtSi	C ₄₂ H ₇₂ AlBBr ₄ OP ₂ Pt
Molekulargewicht (g/mol)	957.85	1207.46
Temperatur (K)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> /n	<i>P</i> -1
a [Å]	19.9463(11)	10.0974(4)
b [Å]	11.0621(6)	16.4251(7)
c [Å]	20.7865(10)	19.4451(8)
α [°]	90.00	70.2520(10)
β [°]	105.964(2) ^o	90.923(4)
γ [°]	90.00	73.0500(10)
Volumen (Å ³)	4409.6(4)	2887.9(2)
Z	4	2
Berechnete Dichte (g/cm ³)	1.443	1.389
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	4.183	5.292
<i>F</i> (000)	1944	1196
Beugungswinkelbereich [°]	1.66 < θ < 52.74	1.36 < θ < 26.84
Gesammelte Reflexe	9016	12331
Unabhängige Reflexe	9016	12331
Minimale/maximale Transmission	0.5943/0.7456	0.5237/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	9016/448/0	12331/469/0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.085	1.053
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0345, ωR ² = 0.0757	R ₁ = 0.0458, ωR ² = 0.1010
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0464, ωR ² = 0.0787	R ₁ = 0.0606, ωR ² = 0.1047
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	2.806/−1.819	3.221/−1.108

Tabelle 8.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerungsparameter für die Verbindungen*trans,trans*-[{(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)}₂InBr₃] (**36**)·4 C₆H₅CH₃ und*trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NCS)(OSiMe₃)}] (**38**)·2.5 C₆H₆.

Verbindung	36 ·4 C ₆ H ₅ CH ₃	38 ·2.5 C ₆ H ₆
CCDC-Nummer	1036060	1036061
Empirische Formel	C ₁₀₀ H ₁₆₄ B ₂ Br ₅ InO ₂ P ₄ Pt ₂	C ₅₅ H ₉₀ BBrNOP ₂ PtSSi
Molekulargewicht (g/mol)	2448.35	1189.18
Temperatur (K)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	15.429(6)	11.1403(14)
b [Å]	18.121(4)	15.685(2)
c [Å]	19.388(6)	17.649(2)
α [°]	80.145(9)	90.213(2)
β [°]	84.674(8)	106.302(2)
γ [°]	82.86(2)	104.311(2)
Volumen (Å ³)	5285(3)	2859.2(6)
Z	2	2
Berechnete Dichte (g/cm ³)	1.539	1.381
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	4.852	3.302
<i>F</i> (000)	2460	1226
Beugungswinkelbereich [°]	2.138 < θ < 28.36	1.21 < θ < 26.08
Gesammelte Reflexe	221781	31140
Unabhängige Reflexe	26392	11263
Minimale/maximale Transmission	0.2600/0.3790	0.473/0.768
Daten/Parameter/Einschränkungen	26392/826/77	11263/523/6
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.041	1.062
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0317, ωR ² = 0.0760	R ₁ = 0.0352, ωR ² = 0.0780
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0434, ωR ² = 0.0821	R ₁ = 0.0431, ωR ² = 0.0810
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	2.147/-2.284	0.863/-0.0488

Tabelle 8.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerungsparameter für die Verbindungen *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**43**) und *trans*-[(Cy₃P)₂MePt{B=CH(SiMe₃)}] (**47**).

Verbindung	43	47
CCDC-Nummer	966870	966871
Empirische Formel	C ₄₀ H ₇₇ BBr ₂ P ₂ PtSi	C ₄₁ H ₇₉ BP ₂ PtSi
Molekulargewicht (g/mol)	1013.77	867.97
Temperatur (K)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	12.5358(12)	10.9425(6)
b [Å]	12.9959(13)	9.9145(5)
c [Å]	27.124(3)	38.975(2)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	96.481(5)	91.420(2)
γ [°]	90.00	90.00
Volumen (Å ³)	4390.7(7)	4227.1(4)
Z	4	4
Berechnete Dichte (g/cm ³)	1.534	1.364
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	5.142	3.450
<i>F</i> (000)	2056	1808
Beugungswinkelbereich [°]	1.51 < θ < 26.49	1.05 < θ < 26.37
Gesammelte Reflexe	106669	76262
Unabhängige Reflexe	9087	8663
Minimale/maximale Transmission	0.6045/0.7454	0.6444/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	9087/427/0	8663/416/0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.058	1.192
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0293, ωR ² = 0.0720	R ₁ = 0.0277, ωR ² = 0.0627
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0373, ωR ² = 0.0753	R ₁ = 0.0305, ωR ² = 0.0635
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.396/-2.407	1.423/-0.982

Literaturverzeichnis

- [1] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*(4294), 1047–1055.
- [2] H. C. Brown, *Hydroboration* **1962**, Wiley-Interscience, New York.
- [3] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry* **1972**, Cornell University Press, Ithaca.
- [4] H. C. Brown, *Advan. Organometal. Chem.* **1973**, *11*, 1–20.
- [5] G. M. L. Cragg, *Organoboranes in Organic Synthesis* **1973**, Dekker, New York.
- [6] H. C. Brown, *Organic Syntheses via Boranes* **1975**, Wiley-Interscience, New York.
- [7] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents* **1988**, Academic Press, New York.
- [8] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*(9-10), 1107–1121.
- [9] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*(7), 3985–4022.
- [10] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai, *Chem Rev* **2010**, *110*(7), 3958–3984.
- [11] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [12] H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*(12), 1603–1623.
- [13] A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*(7), 985–1009.
- [14] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(32), 5016–5036.
- [15] K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 145–86.
- [16] N. N. Greenwood, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*(6), 791–801.

- [17] C. E. Housecroft, T. P. Fehlner, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 57–112.
- [18] C. E. Housecroft, T. P. Fehlner, *Boranes and Metalloboranes: Structure, Bonding and Reactivity* **1990**, Ellis Horwood, New York.
- [19] T. P. Fehlner, in: *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* **1991**, Wiley, New York, 287–307.
- [20] R. E. Williams, *Chem. Rev.* **1992**, *92*(2), 177–207.
- [21] A. K. Saxena, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **1993**, *93*(3), 1081–1124.
- [22] N. S. Hosmane, J. A. Maguire, *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*(4), 297–349.
- [23] R. Thompson, in: *Progress in Boron Chemistry 2* **1970**, Pergamon, New York, 173–230.
- [24] T. Lundström, in: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 1* **1994**, Wiley, New York, 328–338.
- [25] I. Ashe, Arthur J., E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*(23), 6865–6866.
- [26] G. E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*(2), 607–624.
- [27] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 301–340.
- [28] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*(3), 253–259.
- [29] G. E. Herberich, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1* **1982**, Pergamon, Oxford, 381–410.
- [30] G. E. Herberich, B. Hessner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*(1), 9–27.
- [31] Z. Lin, *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 123–148.
- [32] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 37–55.
- [33] M. Besora, A. Lledos, *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 149–202.
- [34] M. A. Esteruelas, F. J. Fernandez-Alvarez, A. M. Lopez, M. Mora, E. Onate, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(16), 5600–5601.

- [35] G. Schmid, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*(11), 819–830.
- [36] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*(9), 2183–2186.
- [37] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*(8), 2685–2722.
- [38] D. L. Kays, S. Aldridge, *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 29–122.
- [39] H. Braunschweig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*(13/14), 1786–1801.
- [40] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [41] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [42] H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*(21), 6128–6133.
- [43] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*(32), 5254–5274.
- [44] H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 1–27.
- [45] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*(24), 6381–6389.
- [46] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, (10), 1157–1171.
- [47] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*(7), 3924–3957.
- [48] H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*(2), 729–733.
- [49] H. Braunschweig, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, C. Werner, *Chem. Sci.* **2014**, *5*(6), 2271–2276.
- [50] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, (4), 533–542.
- [51] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Accounts Chem. Res.* **1974**, *7*(7), 209–217.
- [52] E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32.

- [53] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*(3), 98–104.
- [54] U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*(1), 136–144.
- [55] P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*(4), 271–279.
- [56] C. Zybilla, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229–81.
- [57] 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*(25), 9399–9400.
- [58] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*(12), 3008–3010.
- [59] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*(7), 825–826.
- [60] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*(22), 3179–3180.
- [61] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(25), 6401–6402.
- [62] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*(12), 2298–2300.
- [63] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*(2), 205–208.
- [64] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(45), 7461–7463.
- [65] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*(13), 2132–2134.
- [66] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*(27), 5212–5214.
- [67] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*(32), 5978–5980.
- [68] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*(32), 5981–5983.
- [69] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2009**, *131*(25), 8989–8999.
- [70] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2009**, (45), 6979–6981.
- [71] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*(49), 9517–9520.
- [72] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*(20), 4704–4707.
- [73] J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. Carlos, J.-H. T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(23), 8726–8734.
- [74] S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*(16), 4240–4243.
- [75] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [76] E. Siedler, *Doktorarbeit* **2014**, *Universität Würzburg, Würzburg*.
- [77] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(11), 1658–1660.
- [78] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*(8), 3197–3208.
- [79] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*(6), 1179–1191.
- [80] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*(14), 4957–5026.
- [81] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*(1-2), 3–11.
- [82] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*(1-4), 63–73.
- [83] M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(8), 3221–3256.
- [84] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*(10), 878–879.
- [85] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(2), 439–493.
- [86] H. Wadepohl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*(22), 2441–2444.

- [87] L.-B. Han, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, (5), 395–402.
- [88] C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, (24), 4695–4712.
- [89] A. Caballero, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2007**, 26(5), 1191–1195.
- [90] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(23), 11018–11019.
- [91] C. N. Iverson, I. Smith, Milton R., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(15), 4403–4404.
- [92] C. N. Iverson, I. Smith, Milton R., *Organometallics* **1996**, 15(24), 5155–5165.
- [93] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, 15(2), 713–720.
- [94] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, 15(24), 5137–5154.
- [95] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **1996**, (17), 2073–2074.
- [96] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611(1-2), 392–402.
- [97] C. J. Adams, R. A. Baber, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, J. A. K. Howard, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2006**, (11), 1370–1373.
- [98] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45(47), 8048–8051.
- [99] H. E. Burks, S. Liu, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(28), 8766–8773.
- [100] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(13), 4242–4243.
- [101] K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(45), 11357–11358.
- [102] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277(5323), 211–213.
- [103] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, 18(17), 3383–3393.
- [104] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(46), 11358–11369.

- [105] K. Kawamura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(34), 8422–8423.
- [106] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*(5460), 1995–1997.
- [107] J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, J. Maleczka, Robert E., I. Smith, Milton R., *Science* **2002**, *295*(5553), 305–308.
- [108] T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2003**, (23), 2924–2925.
- [109] G. A. Chotana, M. A. Rak, I. Smith, Milton R., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(30), 10539–10544.
- [110] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2005**, (16), 2172–2174.
- [111] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(8), 2538–2552.
- [112] I. A. I. Mkhaliid, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*(3), 489–491.
- [113] J. F. Hartwig, *Nature* **2008**, *455*(7211), 314–322.
- [114] C. W. Liskey, C. S. Wei, D. R. Pahls, J. F. Hartwig, *Chem. Commun.* **2009**, (37), 5603–5605.
- [115] G. A. Chotana, I. Vanchura, Britt A., M. K. Tse, R. J. Staples, J. Maleczka, Robert E., I. Smith, Milton R., *Chem. Commun.* **2009**, (38), 5731–5733.
- [116] I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*(2), 890–931.
- [117] K. R. Sawyer, J. F. Cahoon, J. E. Shanoski, E. A. Glascoe, M. F. Kling, J. P. Schlegel, M. C. Zoerb, M. Hapke, J. F. Hartwig, C. E. Webster, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(6), 1848–1859.
- [118] T. Braun, M. A. Salomon, K. Altenhoner, M. Teltewskoi, S. Hinze, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*(10), 1818–1822.

- [119] M. Teltewskoi, J. A. Panetier, S. A. MacGregor, T. Braun, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*(23), 3947–3951.
- [120] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*(7), 2457–2483.
- [121] D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(16), 6509–6517.
- [122] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*(6), 1146–1157.
- [123] T. R. Cundari, Y. Zhao, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 70–80.
- [124] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*(8), 2541–2547.
- [125] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*(18), 4178–4180.
- [126] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*(19), 4605–4610.
- [127] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(26), 9201–9203.
- [128] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Organometallics* **2009**, *28*(21), 6234–6242.
- [129] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*(5796), 113–115.
- [130] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(47), 16069–16079.
- [131] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(31), 9570–9571.
- [132] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*(35), 6710–6713.
- [133] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*(35), 6606–6610.
- [134] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*(1-2), 147–168.
- [135] T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**,

- 115(16), 7219–7225.
- [136] S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, 15(26), 5450–5452.
- [137] M. Suginome, H. Nakamura, Y. Ito, *Chem. Commun.* **1996**, (24), 2777–2778.
- [138] S.-Y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39(49), 9043–9046.
- [139] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(21), 6358–6359.
- [140] M. Suginome, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680(1-2), 43–50.
- [141] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44(16), 2380–2382.
- [142] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690(23), 5300–5308.
- [143] M. Suginome, M. Shirakura, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(45), 14438–14439.
- [144] M. Daini, A. Yamamoto, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(10), 2918–2919.
- [145] M. Daini, M. Suginome, *Chem. Commun.* **2008**, (41), 5224–5226.
- [146] T. Ohmura, A. Kijima, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(17), 6070–6071.
- [147] A. Yamamoto, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(45), 15706–15707.
- [148] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2007**, (43), 4489–4491.
- [149] S. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, 20(14), 2956–2958.
- [150] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, (9), 1462–1466.
- [151] H. Braunschweig, H. Green, K. Radacki, K. Uttinger, *Dalton Trans.* **2008**, (27),

- 3531–3534.
- [152] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*(4), 742–751.
- [153] S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto, *Organometallics* **1999**, *18*(23), 4825–4837.
- [154] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Commun.* **1998**, (3), 319–320.
- [155] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(35), 5647–5651.
- [156] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*(19), 4433–4435.
- [157] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, (10), 1687–1694.
- [158] T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21*(26), 5879–5886.
- [159] T. Haberer, H. Nöth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*(6/7), 525–538.
- [160] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183–192.
- [161] H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*(42), 11828–11837.
- [162] H. Braunschweig, A. Damme, *Chem. Commun.* **2013**, *49*(45), 5216–5218.
- [163] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*(7), 563–567.
- [164] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(35), 5651–5654.
- [165] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [166] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, (1), 114–123.

- [167] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. â Eur. J.* **2007**, *13*(25), 7171–7176.
- [168] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*(21), 3979–3982.
- [169] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(21), 8796–8800.
- [170] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*(22), 6005–6012.
- [171] H. Braunschweig, M. Fuss, K. Radacki, K. Uttinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*(2), 208–210.
- [172] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [173] H. Braunschweig, C. Kollann, M. MÃ¼ller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, (2), 291–293.
- [174] S. Aldridge, R. J. Calder, A. Rossin, A. A. Dickinson, D. J. Willock, C. Jones, D. J. Evans, J. W. Steed, M. E. Light, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (9), 2020–2026.
- [175] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*(5), 1897–1907.
- [176] H. Braunschweig, R. Leech, D. Rais, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*(3), 418–422.
- [177] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*(6), 916–918.
- [178] J. Bauer, H. Braunschweig, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*(44), 10457–10460.
- [179] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*(26), 7858–7866.
- [180] H. Braunschweig, P. Brenner, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2089–2092.

- [181] N. Arnold, H. Braunschweig, P. B. Brenner, R. Dewhurst, T. Kramer, K. Radacki, *Organometallics* **2014**, im Druck.
- [182] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*(10), 2981–2984.
- [183] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*(40), 10657–10660.
- [184] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat Chem* **2013**, *5*(2), 115–121.
- [185] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, I. Schaefer, Henry F., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [186] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*(13), 3574–3583.
- [187] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*(6087), 1420–1422.
- [188] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*(12), 1025–1028.
- [189] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*(34), 9082–9085.
- [190] J. D. Feldman, G. P. Mitchell, J.-O. Nolte, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(43), 11184–11185.
- [191] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [192] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [193] H. Braunschweig, K. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, (4), 465–468.
- [194] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, (9),

- 1523–1529.
- [195] A. Schneider, *Diplomarbeit* **2007**, *Universität Würzburg*, Würzburg.
- [196] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*(5976), 345–347.
- [197] N. J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*(1), 21–38.
- [198] N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*(23), 2586–2617.
- [199] W.-Y. Wong, C.-L. Ho, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2627–2690.
- [200] I. Manners, *in: Synthetic Metal-Containing Polymers* **2002**, Wiley-VCH, Weinheim, 153–179.
- [201] C. E. Powell, M. G. Humphrey, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*(7-8), 725–756.
- [202] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 291–362.
- [203] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *43*, 349–405.
- [204] M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*(24), 3968–3981.
- [205] J. P. Morrall, G. T. Dalton, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 61–136.
- [206] A. Ferri, G. Polzonetti, S. Licoccia, R. Paolesse, D. Favretto, P. Traldi, M. V. Russo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (23), 4063–4070.
- [207] W.-Y. Wong, W.-K. Wong, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (16), 2761–2766.
- [208] M. Younus, A. Kohler, S. Cron, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, R. H. Friend, P. R. Raithby, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*(21), 3036–3039.
- [209] W.-Y. Wong, K.-H. Choi, G.-L. Lu, J.-X. Shi, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*(6), 461–465.
- [210] T. L. Schull, J. G. Kushmerick, C. H. Patterson, C. George, M. H. Moore, S. K. Pollack, R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(11), 3202–3203.

- [211] M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*(8), 1227–1232.
- [212] J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*(1-2), 165–176.
- [213] W.-Y. Wong, *Dalton Trans.* **2007**, (40), 4495–4510.
- [214] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *82*(4), 139–143.
- [215] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, (1), 3–5.
- [216] A. Abdurahman, M. Albrecht, A. Shukla, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(17), 8819–8824.
- [217] M. Cote, P. D. Haynes, C. Molteni, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*(12), 125207/1–125207/4.
- [218] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*(2), 242–244.
- [219] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux, *Struct. Bond.* **2002**, *102*, 1–45.
- [220] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, C. Zhi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*(18), 2413–2432.
- [221] C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, Q. Huang, D. Golberg, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*(33), 3900–3908.
- [222] K. Delpy, H. U. Meier, P. Paetzold, C. Von Plotho, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*(12), 1696–1701.
- [223] H. A. Steuer, A. Meller, G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*(1), 1–6.
- [224] P. Paetzold, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93-94*(1-4), 39–50.
- [225] J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. von Bunnigsen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*(15), 2641–2651.
- [226] D. L. Denton, I. Johnson, A. D., J. Hickman, C. W., R. K. Bunting, S. G. Shore, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*(4), 1037–1038.

- [227] R. Komm, R. A. Geanangel, R. Liepins, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*(11), 1684–1686.
- [228] R. A. Geanangel, J. W. Rabalais, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *97*(1), 59–64.
- [229] A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*(33), 6212–6215.
- [230] P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*(3), 345–350.
- [231] D. R. Armstrong, D. T. Clark, *Theor. Chim. Acta* **1972**, *24*(4), 307–316.
- [232] N. C. Baird, R. K. Datta, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*(1), 17–19.
- [233] P. Paetzold, C. Von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*(3), 1089–1102.
- [234] M. Haase, U. Klingebiel, R. Boesc, M. Polk, *Chem. Ber.* **1986**, *119*(4), 1117–1126.
- [235] E. Eversheim, U. Englert, R. Boese, P. Paetzold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*(2), 201–202.
- [236] F. Dahchek, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*(1), 199–204.
- [237] P. Paetzold, C. Pelzer, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*(1), 51–59.
- [238] D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*(11), 998–999.
- [239] E. Bulak, T. Varnah, P. Paetzold, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*(1), 3–5.
- [240] U. Braun, B. Boeck, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, (18), 3612–3628.
- [241] H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(12), 4716–4724.
- [242] P. Paetzold, E. Schroeder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(8), 3205–3216.
- [243] P. Paetzold, C. Von Plotho, H. Schwan, H. U. Meier, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39*(5), 610–614.
- [244] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(9), 3759–3770.

- [245] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(5), 2144–2146.
- [246] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*(12), 3811–3827.
- [247] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(4), 1724–1725.
- [248] K. H. Van Bonn, T. Von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. Von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*(1), 61–68.
- [249] P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, W. Wojnowski, B. Dreczewski, Z. Pawelec, L. Walz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*(5), 1073–1078.
- [250] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(6), 2554–2556.
- [251] H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*(5), 859–861.
- [252] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1988**, *121*(7), 1371–1372.
- [253] B. Böck, H. Nöth, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*(7), 659–670.
- [254] B. Böck, U. Braun, T. Haberer, P. Mayer, H. Nöth, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, *59*(6), 681–684.
- [255] P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*(7), 839–845.
- [256] K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*(8), 2994–2999.
- [257] P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(6), 2552–2553.
- [258] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*(7), 958–959.
- [259] E. Bulak, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*(6), 1277–1278.
- [260] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(34), 10350–10351.
- [261] H. Braunschweig, F. Matz, K. Radacki, A. Schneider, *Organometallics* **2010**, *29*(15), 3457–3462.

- [262] A. Schneider, *Doktorarbeit* **2010**, Universität Würzburg, Würzburg.
- [263] J. Brand, H. Braunschweig, S. S. Sen, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*(1), 180–191.
- [264] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Streudel, *Anorganische Chemie* **1995**, de Gruyter, Berlin.
- [265] G. M. Bancroft, L. Dignard-Bailey, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*(20), 3675–3680.
- [266] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*(3), 313–348.
- [267] K. Öfele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*(12), 950.
- [268] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*(2), 141–142.
- [269] I. Arduengo, Anthony J., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(1), 361–3.
- [270] I. Arduengo, Anthony J., J. R. GÃPrlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(44), 11027–11028.
- [271] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaie, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(1), 39–91.
- [272] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*(7506), 485–496.
- [273] N. S. Antonova, J. J. Carbo, J. M. Poblet, *Organometallics* **2009**, *28*(15), 4283–4287.
- [274] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*(22), 6458–6461.
- [275] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(51), 16514–16515.
- [276] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [277] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* **2008**, Teubner, Wiesbaden.
- [278] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*

- 2003**, *22*(8), 1663–1667.
- [279] I. Kelly, Roy A., H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*(2), 202–210.
- [280] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*(21), 4322–4326.
- [281] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(44), 7236–7239.
- [282] D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*(20), 5304–5313.
- [283] G. Ung, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*(43), 11388–11391.
- [284] D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jera-bek, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*(34), 8964–8967.
- [285] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*(29), 7590–7592.
- [286] Y. Li, K. C. Mondal, J. Luebben, H. Zhu, B. Dittrich, I. Purushothaman, P. Parameswaran, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2014**, *50*(23), 2986–2989.
- [287] S. Pelties, R. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*(14), 2581–2585.
- [288] K. C. Mondal, H. W. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, A. Meents, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(43), 15990–15993.
- [289] Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(33), 12422–12428.
- [290] A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(19), 7324–7329.
- [291] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*(21), 3488–3491.
- [292] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**,

- 316(5823), 439–441.
- [293] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*(49), 9444–9447.
- [294] L. Mailänder, *Masterarbeit* **2012**, *Universität Würzburg, Würzburg*.
- [295] C. R. Kinney, D. F. Pontz, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 197.
- [296] A. Sporzynski, H. Szatyłowicz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 31–33.
- [297] M. Periasamy, M. Seenivasaperumal, S. Sivakumar, *Sci. Synth.* **2004**, *6*, 301–320.
- [298] A. L. Korich, P. M. Iovine, *Dalton Trans.* **2010**, *39*(6), 1423–1431.
- [299] W. P. Sholette, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 177–182.
- [300] S. K. Wason, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*(6), 1443–1447.
- [301] L. Barton, S. K. Wason, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*(9), 3160–3164.
- [302] L. Barton, F. A. Grimm, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*(11), 2076–2078.
- [303] G. J. Mains, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(13), 5089–5096.
- [304] M. Alberti, R. Sayos, A. Sole, A. Aguilar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*(8), 1057–1068.
- [305] M. Alberti, A. Sole, A. Aguilar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*(1), 37–44.
- [306] M. T. Nguyen, P. J. Groarke, T. K. Ha, *Mol. Phys.* **1992**, *75*(5), 1105–1121.
- [307] M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, M. Sana, G. Leroy, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*(20), 5224–5227.
- [308] Q. Peng, Y. Wang, B. Suo, Q. Shi, Z. Wen, *J Chem Phys* **2004**, *121*(2), 778–82.
- [309] N. J. DeYonker, S. Li, Y. Yamaguchi, I. Schaefer, Henry F., T. D. Crawford, R. A. King, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*(23), 234316/1–234316/13.
- [310] J. D. Larkin, K. L. Bhat, G. D. Markham, T. D. James, B. R. Brooks, C. W. Bock, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*(36), 8446–8454.
- [311] M. Farber, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 661–664.
- [312] M. Farber, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1101–1103.

- [313] D. L. Hildenbrand, L. P. Theard, A. M. Saul, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*(8), 1973–1978.
- [314] K. Kawaguchi, Y. Endo, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *93*(2), 381–388.
- [315] Y. Kawashima, K. Kawaguchi, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*(3), 205–208.
- [316] Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*(4–5), 441–5.
- [317] Y. Kawashima, K. Kawaguchi, Y. Endo, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*(4), 2006–2009.
- [318] H. Bock, L. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*(1), 88–90.
- [319] A. M. McAnoy, S. Dua, D. Schröder, J. H. Bowie, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*(8), 1181–1187.
- [320] A. M. McAnoy, S. Dua, D. Schröder, J. H. Bowie, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*(13), 2426–2430.
- [321] N. L. Garland, C. T. Stanton, H. H. Nelson, M. Page, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*(4), 2511–2515.
- [322] H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(30), 9254–9255.
- [323] P. E. Blackburn, A. Buchler, J. L. Stauffer, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*(8), 2469–2474.
- [324] K. A. Gingerich, C. Pupp, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*(9), 3713–3716.
- [325] C. Pupp, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*(8), 3380–3384.
- [326] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*(9), 1648–1658.
- [327] H.-J. Zhai, L.-M. Wang, S.-D. Li, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*(6), 1030–1035.
- [328] S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(8), 2573–2579.
- [329] D. W. Boyer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1980**, *24*(4), 269–82.
- [330] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93*(23), 6301–6302.

- [331] A. Snelson, *High Temp. Sci.* **1972**, *4*(2), 141–146.
- [332] A. Snelson, *High Temp. Sci.* **1972**, *4*(4), 318–325.
- [333] B. S. Ault, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*(6), 547–551.
- [334] L. Andrews, T. R. Burkholder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(22), 8554–8560.
- [335] D. V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*(8), 1482–1487.
- [336] H. F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, *26*(25), 6263–6267.
- [337] P. Paetzold, P. Bohm, A. Richter, E. Scholl, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1976**, *31*(6), 754–764.
- [338] P. Paetzold, S. Neyses, L. Geret, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*(5), 732–736.
- [339] R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3053–3059.
- [340] D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*(9), 3748–3758.
- [341] B. Pachaly, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*(10), 2987–2988.
- [342] S. Channareddy, B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, S. W. Helm, *Chem. Ber.* **1993**, *126*(5), 1119–1125.
- [343] M. Ito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*(25), 4451–4454.
- [344] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*(6), 1904–1910.
- [345] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*(5691), 1755–1757.
- [346] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*(12), 3463–3503.
- [347] M. Groteklaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, *121*(4), 809–810.
- [348] D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(13), 4566–4567.
- [349] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [350] F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 1–28.

- [351] H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*(10), 1077–1089.
- [352] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391.
- [353] G. Mierzwa, A. J. Gordon, Z. Latajka, S. Berski, *Comput. and Theoret. Chem.* **2015**, *1053*, 130–141.
- [354] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*(34), 5993–5996.
- [355] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Chem. Comm.* **2010**, *46*(35), 6473–6475.
- [356] C. S. Branch, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *666*(1-2), 23–34.
- [357] S. Scholz, H. W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *59*(5), 289–290.
- [358] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*(22), 4294–4296.
- [359] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*(8), 4329–4346.
- [360] J. Bauer, H. Braunschweig, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*(84), 10407–10409.
- [361] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Kaufmann, A. K. Phukan, C. Schneider, Q. Ye, *Chem. Sci.* **2014**, *5*(10), 4099–4104.
- [362] A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc., London* **1963**, 212.
- [363] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*(3), 245–250.
- [364] P. Nilsson, F. Plamper, O. F. Wendt, *Organometallics* **2003**, *22*(25), 5235–5242.
- [365] G. R. Willey, D. R. Aris, J. V. Haslop, W. Errington, *Polyhedron* **2001**, *20*(5), 423–429.
- [366] M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, E. Schmidt, F. P. Gabbañ, *Organometallics* **1997**, *16*(22), 4759–4761.
- [367] P. J. Bailey, N. L. Bell, G. S. Nichol, S. Parsons, F. White, *Inorg. Chem.* **2012**,

- 51(6), 3677–3689.
- [368] O. Q. Munro, N. Pearson, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, 59(10), 407–412.
- [369] D. S. Kendall, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1973**, 12(12), 2915–2919.
- [370] H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, (5), 1115–1124.
- [371] R. Tacke, R. Bertermann, M. Penka, O. Seiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629(12–13), 2415–2420.
- [372] W. Harb, M. F. Ruiz-Lopez, F. Coutrot, C. Grison, P. Coutrot, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(22), 6996–7008.
- [373] D.-x. Ma, F.-d. Ren, T.-p. Hu, J. Ren, *J. Mol. Struct.* **2010**, 942(1â3), 121–130.
- [374] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1980**, 92(9), 671–675.
- [375] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1–124.
- [376] P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6418–6424.
- [377] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22(11), 877–878.
- [378] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von Rague Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28(6), 781–784.
- [379] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28(6), 784–786.
- [380] M. Pilz, H. Michel, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29(4), 401–402.
- [381] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24(5), 416–417.
- [382] B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3856–3858.
- [383] B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 345–350.
- [384] S. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27(10), 1331–1337.
- [385] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1069–1071.
- [386] I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, (3), 183–185.
- [387] A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, 122(4), 595–601.

- [388] G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*(12), 1065–1066.
- [389] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667.
- [390] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*(6), 1057–1060.
- [391] P. Paetzold, T. Schmitz, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1990**, *123*(4), 747–750.
- [392] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*(3), 485–487.
- [393] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*(7), 960–961.
- [394] R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719.
- [395] J. Niemeyer, D. A. Addy, I. Riddlestone, M. Kelly, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8908–8911.
- [396] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*(40), 9462–9466.
- [397] L. Weber, A. Rausch, H. G. Stammer, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2657–2664.
- [398] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274.
- [399] F. C. Nahm, E. F. Rothergy, K. Niedenzu, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *35*(1), 9–17.
- [400] P. Fritz, K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*(5), 626–627.
- [401] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [402] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*(8), 1200–1211.
- [403] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [404] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed.*

- Engl.* **1988**, *27*(7), 961–963.
- [405] J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*(9), 1032–1033.
- [406] I. L. Alberts, I. Schaefer, Henry F., *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*(2-3), 250–256.
- [407] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5850–5858.
- [408] F. Hupp, M. Ma, F. Kroll, J. O. C. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Stasch, C. Jones, H. Braunschweig, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*(51), 16888–16898.
- [409] W. Haubold, U. Kraatz, *ZAAC* **1976**, *421*(2), 105–110.
- [410] R. Anulewicz-Ostrowska, T. Klis, D. Krajewski, B. Lewandowski, J. Serwatowski, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*(39), 7329–7331.
- [411] I. Arduengo, Anthony J., H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*(15), 6641–6649.
- [412] J. H. Teuben, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.* **1969**, *17*(1), 87–93.
- [413] N. I. Singh, S. Mitra, *Thermochim. Acta* **1992**, *197*, 341–348.
- [414] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, J. R. Robb, M. A. cheese-man, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Pettersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, H. P. Li, X. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloine, J. L. Zheng, Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, T. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, J. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Milliam, M. Klene, J. E. Knox, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian09, Revision B.01* **2010**.

-
- [415] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*(1), 270–283.
- [416] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*(1), 284–298.
- [417] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*(1), 299–310.
- [418] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*(6, Pt. 2), 4066–73.
- [419] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*(2), 735–746.
- [420] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*(6), 899–926.

Alles Wissen und
alles Vermehren unseres Wissens
endet nicht mit einem Schlusspunkt,
sondern mit einem Fragezeichen.

Hermann Hesse

