

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT DINUKLEARER
PLATINPHOSPHANKOMPLEXE**

UND

**PALLADIUM VERMITTELTE KREUZKUPPLUNG
ZUR SYNTHESE VON POLYBORANEN**



DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Carina Brunecker

Würzburg, 2021

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT DINUKLEARER
PLATINPHOSPHANKOMPLEXE**

UND

**PALLADIUM VERMITTELTE KREUZKUPPLUNG
ZUR SYNTHESE VON POLYBORANEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Carina Brunecker

aus Castell

Würzburg, 2021

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am ____ . ____ .2021

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: ____ . ____ .2021

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Meiner Familie

*„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren
Augen erstreckt.“*

Isaac Newton

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juli 2017 bis Januar 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn *Prof. Dr. Holger Braunschweig* durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Borandiyl- and Diborane(4)-1,2-Diyl-bridged Platinum A-Frame Complexes”

C. Brunecker, J. H. Müssig, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Stoy, J. Böhnke, A. Hofmann, R. Bertermann, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8518–8523.

DOI: 10.1002/chem.202001168.

„Synthesis and Characterisation of Borandiyl- and Diborandiyl-bridged Diplatinum A-Frame Complexes”

C. Brunecker, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, J. Böhnke, A. Stoy, M. Heß, A. Hofmann, C. Lenczyk, C. Lichtenberg, J. Ramler, A. Rempel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 3506–3515.

DOI: 10.1039/d0dt03855e.

„Platinum-templated Coupling of B=N Units: Synthesis of BNBN Analogues of 1,3-Dienes and a Butatriene”

C. Brunecker, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16864–16868.

DOI: 10.1002/anie.202106161.

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

Danksagung

Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Holger Braunschweig* für die Möglichkeit danken meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Vielen Dank *Holger* für Deine große Unterstützung, Dein Vertrauen, die wissenschaftlichen Freiheiten, Deine mitreißende Begeisterung für die Chemie und Deinen stets herzlichen und unkomplizierten Umgang. Danke auch für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre, die ich bereits während meiner Bachelorarbeit, in diversen Praktika, in der Masterarbeit und schließlich während meiner Promotion genießen durfte. *Danke Holger.*

Ein großer Dank gilt all meinen Laborkollegen. Zuerst dem altem Labor 216, *Dr. Hauke Kelch* und *Stephanie Kachel!* Die mich damals noch mit meinem chemischen Seepferdchen, zu Beginn meiner Masterarbeit, herzlich aufgenommen haben. Danke für die tolle Arbeitsatmosphäre und die musikalische „Umrahmung“ des Laboralltags. Ein großes Dankeschön geht auch an meine Laborkollegen, dem Labor 02.002, in unserem neuen Zuhause. Danke *Dr. Regina Drescher, Stephanie Kachel, Alexander Okorn, Dr. Arumugam Jayaraman, Samuel Nees, Alena Häfner* und *Anna Lamprecht* für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den guten Ratschlägen und die immerwährende Hilfsbereitschaft. Ich danke Euch für die letzten zwei Jahre.

Vielen Dank *Dr. Krzysztof Radacki*, dass Du uns in die Geheimnisse der Röntgenstrukturanalyse eingeweiht hast. Deine Geduld bei den ersten Versuchen Kristalle aufzusetzen und die Hilfe beim Lösen von hartnäckigen Problemen. Natürlich nicht zu vergessen sind die Geschichten mit denen Du uns stets die Mittagspause versüßt hast. *Dr. Merle Arrowsmith, Merlin Heß, Dr. Jonas Müssig, Dr. Andreas Stoy* und *Dr. Anna Rempel* danke ich für die Anfertigung von Messungen.

Ein ganz besonderer Dank geht auch an *Dr. Merle Arrowsmith*. Vielen Dank *Merle* für die Arbeit und Mühe, die Du in gemeinsame Publikationen gesteckt hast, für die zahlreichen Diskussionen über das Eigenleben der A-Frames und nicht zu vergessen Deine Unterstützung beim Lösen kniffliger Kristallstrukturen. Auch für die Korrektur dieser Arbeit möchte ich mich herzlichst bei Dir bedanken, sowie bei *Dr. Andrea Deißberger* und *Dr. Anna Hanft* die sich ebenfalls der Korrektur dieser Arbeit angenommen haben.

Für das Anfertigen sowie interpretieren quantenchemischer Rechnungen, danke ich *Dr. Felipe Fantuzzi* und *Dr. Benedikt Ritschel*.

Kai Hammond danke ich für die Synthese von Edukten und *Sascha Stellwag-Konertz* für die stete Versorgung mit diversen Verbrauchsmaterialien.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Service-Abteilungen in unserem Institut bedanken:

Bei *Dr. Rüdiger Bertermann*, *Marie-Luise Schäfer* und *Laura Wolz* möchte ich mich für das große Engagement bei NMR-spektroskopischen Vermessungen meiner instabilen Verbindungen, der Suche nach dem Platin und der Auswertung der nicht immer einfachen Spektren bedanken. *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für die Messung zahlreicher Elementaranalysen. Bei den Glasbläsern *Berthold Fertig* und *Bernhard Werner*, für die Anfertigung und Reparatur etlicher Glasgeräte und dem Werkstatt-Team *Alfred Schertzer*, *Manfred Reinhart*, *Alois Ruf* und *Wolfgang Obert* für die Unterstützung im täglichen Laboralltag. Nicht zu vergessen *Gertrud Wunderling* der guten Hausfee uneren Instituts. Außerdem bei *Birgit Zepke*, *Sabine Timmroth* und *Cornelia Walter* für die Versorgung mit Büromaterialien, für die Hilfe bei verwaltungstechnischen Fragen und deren freundliche und hilfsbereite Art.

Meiner Praktikanten für die Unterstützung einzelner Teilaspekte meiner Arbeit.

Darüber hinaus danke ich alle aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des *Arbeitskreises Braunschweig* und *Arbeitskreises Lichtenberg* für die gute Stimmung in der Gruppe, das produktive Arbeitsumfeld und die erholsamen Minuten um die Mittagszeit.

Zuletzt möchte ich noch allen danken, die mich in irgendeiner Weise während des Studiums und der Promotion begleitet oder unterstützt haben und damit ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner gesamten Familie bedanken. Insbesondere meinen *Eltern* für das in mich gesetzte Vertrauen, den Glauben an mein Können, den Zuspruch, wenn mich der Mut verlassen hat und die stete Unterstützung in jeder Hinsicht. Ohne euch wäre mir ein erfolgreicher Abschluss meines Studiums und meiner Promotion nicht möglich gewesen. Danke für alles. Auch möchte ich mich bei meinem Freund *Thomas* bedanken, der mich während der Zeit des Schreibens unterstützt hat und mir Rückhalt gegeben hat.

Abkürzungsverzeichnis

&	= und	joYPhos	= Tricyclohexyl-((dicyclohexylphosphanyl)(phenyl)methylen)
Å	= Ångström	L	= Ligand
An	= Anthracenyl	m	= Multiplett
Ar	= Aryl	M	= Metall
Ar ^F	= 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl	MBO	= Mayer-Bindungsordnung
Äq.	= Äquivalente	Me	= Methyl
ber.	= berechnet	Mes	= Mesityl; 1,3,5-Trimethylphenyl
br	= breit/broad	mFXyl	= 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
Bu	= Butyl	MHz	= Megahertz
bzw.	= beziehungsweise	min	= Minute
ca.	= circa	mL	= Mililiter
cm	= Zentimeter	MO	= Molekülorbital
Cat	= Catechol	mol	= Mol
CCDC	= Cambridge Crystallographic Data Centre	MOLP	= Metal-Only Lewis Pair
Cin	= Cinnamyl; 3-Phenyl-3-propenyl	mt	= 2-Sulfanyl-1-methylimidazol
Cp	= Cyclopentadienyl	M _w	= molekulare Masse
Cp*	= Pentamethylcyclopentadienyl	NacNac	= [(NCMe) ₂ CH] ⁻
Cy	= Cyclohexyl	nbe	= Norbornen
d	= Dublett	NHC	= <i>N</i> -heterocyclisches Carben
δ	= chemische Verschiebung	NMR	= Nuclear Magnetic Resonance; Kernspinresonanz
Δ	= Delta; Differenz	NOCV	= Natural Orbitals for Chemical Valence
d.h.	= das heißt	PEPPSI	= Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation
dm	= Dublett von Multiplett	Ph	= Phenyl
ΔE _{int}	= Interaction energy	Pin	= Pinakol
ΔE _{Pauli}	= Pauli repulsion energy	Pip	= Piperidyl
ΔE _{elstat}	= Elektrostatische Wechselwirkung	pinkYPhos	= Tricyclohexyl-((dicyclohexylphosphanyl)(ortho-tolyl)methylen)
ΔE _{orb}	= Orbitale Wechselwirkung	Pyr	= Pyridin
DCD	= Dewar-Chartt-Duncanson	ppm	= parts per million
dippe	= Bis(<i>di</i> isopropylphosphino)ethan	Pr	= Propyl
dmpm	= Bis(dimethanphosphino)methan	<i>p</i> Tss	= <i>para</i> -Tolylsulfonsäure
dppe	= Bis(diphenylphosphino)ethan	R	= beliebiger Rest
dppm	= Bis(diphenylphosphino)methan	RT	= Raumtemperatur
DFT	= Dichtefunktionaltheorie	s	= Singulett
Dur	= Duryl; 1,2,4,5-Tetramethylbenzol	sIDipp	= 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
E	= Element	t	= Triplett
EDA	= Energy Decomposition Analysis	<i>t</i>	= <i>tert</i>
Et	= Ethyl	^t Bu	= <i>tert</i> -Butyl
Fc	= Ferrocenyl	Tip	= 2,4,6-Triisopropylphenyl
<i>fwmh</i>	= full width at mid-height; Halbwertsbreite	tm	= Triplett von Multiplett
g	= Gramm	Tmp	= 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl
°C	= Grad Celsius	Tp	= Thiophenyl
H	= Enthalpie	trYPhos	= Tricyclohexyl-(1-di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyliden
h	= Stunde	v	= Wellenzahl
Hal/X	= Halogen	YPhos.	= Ylid substituiertes Phosphan
HMBC	= Hetero Nuclear Multiple Bond Coherence	z.B.	= zum Beispiel
HOMO	= Highest Occupied Molecular Orbital	~	= ungefähr
Hz	= Herz	∑E	= Winkelsumme um Element
<i>i</i>	= <i>iso</i>		
Ind	= Indenyl; Benzocyclopentadienyl		
IBO	= Intrinsische Bindungsorbitale		
<i>i</i> Bu	= <i>iso</i> -Butyl		
<i>i</i> Pr	= <i>iso</i> -Propyl		
J	= Joule		
LUMO	= Lowest Occupied Molecular Orbital		

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

Nr.	Verbindung
I	Na[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]
II	[Cr(CO) ₆]
III	[NiCl ₂ (CN) ₄]
IV	[Fe(η^5 -Cp) ₂]
V	[Pt(PCy ₃) ₂]
VI	Cp(CO) ₂ Mo-CO-TiCp ₂
VII	B ₂ H ₆
VIII	BH ₃
IX	[(Ph ₃ P) ₃ Rh(Cl)]
X	[(Ph ₃ P) ₂ Rh(Cl)]
XI	HBCat
XII	[(Ph ₃ P) ₂ Rh(H)(BCat)(Cl)]
XIII	[(Ph ₃ P) ₂ Rh(H)(BCat)(Cl)(H ₂ C=CH ₂ R)]
XIV	[(Ph ₃ P) ₂ Rh(H)(BCat)(Cl)(H ₂ C-CH ₃)]
XV	[MoH ₂ (Cp) ₂]
XVI	[WH ₂ (Cp) ₂]
XVII	[RH(Cp) ₂]
XVIII	[Ru{B(mt) ₃ } (CO)(PPh ₃)]
XIX	[Ru(CH=CHCPh ₂ OH)(PPh ₃) ₂]
XX	Na[HB(mt) ₃]
XXI	[{ μ -(BCat)} {(μ -dmpm)Pt(BCat)(κ^1 -dppm)} ₂]
XXII	[{ μ -(BCat)} {(μ -dmpm)Pt(BCat)(PPh ₃) ₂ }]
XXIII	[{ μ -(BCat)} {(μ -dippe)RhH} ₂]
XXIV	[(η^5 -Cp*)Fe(μ -CO) ₂ (μ -(BCl ₂))Pd(PCy ₃)]
XXV	Na[(η^5 -Cp)Fe(CO) ₂]
XXVI	[(η^5 -Cp)(CO) ₂ Fe{BCl(NMe ₂) ₂ }]
XXVII	[Pd(PPh ₃) ₂]
XXVIII	<i>trans</i> -[(Ph ₃ P) ₂ Pd(Br){B(Br)(NMe ₂) ₂ }]
XXIX	<i>trans</i> -[(Ph ₃ P) ₂ Pd(Br){BN(SiMe ₃) ₂ }]
XXX	<i>trans</i> -[(Ph ₃ P) ₂ Pd(Br){Br ₂ B ₃ N ₃ H ₃ }]
XXXI	[Pt(PMe ₃) ₂]
XXXII	[Pd(PMe ₃) ₂]
XXXV	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ Pt(Br){B(Br)(OSiMe ₃) ₂ }]
XXXVI	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ Pd(Br){B(Br)(OSiMe ₃) ₂ }]
XXXVII	<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(BCl ₂)(Cl)]
XXXVIII	<i>cis</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(BCat)]
XXXIX	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ Pt(Cl){(BCl ₂) ₂ }]
XL	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ Pt(Cl){(B(Cl) ₂ (NEt ₃)) ₂ }]
XLI	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ Pt(Cl){(B(Cl)(NEt ₂)) ₂ }]
XLII	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ Pt{B(Br)(Fc)}][BAr ^F ₄]
XLIII	<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(Br){B(Br)(N(SiMe ₃) ₂) ₂ }]
XLIV	<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(Br){B(N(SiMe ₃) ₂) ₂ }]
XLV	<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(Br){BOSiMe ₃ }]
XLVI	<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(Br){BO}]
XLVII	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ Pt(Br){B(Dur)B(Dur)(Br)}]
XLVIII	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ Pt(Br){B(Mes)B(Mes)(Br)}]
XLIX	<i>cis</i> -[(Et ₃ P) ₂ Pt{ η^2 -B ₂ Dur ₂ }]
L	<i>cis</i> -[(Et ₃ P) ₂ Pt{ η^2 -B ₂ Mes ₂ }]
LI	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
LII	Na ₂ [Mo(CO) ₅]
LIII	Na ₂ [W(CO) ₅]

Nr.	Verbindung
LIV	$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
LV	$[(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
LVI	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
LVII	$[\{\eta^5\text{-Cp}\}\text{V}(\text{CO})_4]$
LVIII	$[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
LIX	$[(\text{OC})_5\text{Os}\leftarrow\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
LX	$[\{\eta^5\text{-Cp}^*\}\text{(CO)}_2\text{Fe}=\text{BMes}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$
LXI	<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})(\text{Mes})\}]$
LXII	<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}=\text{BMes}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$
LXIII	$\text{K}[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiPhMe}_2)]$
LXIV	$\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiPhMe}_2)]$
LXV	$[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{\eta^5\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2]$
LXVI	$[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2]$
LXVII	$[\{\mu\text{-B}^t\text{Bu}\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2]$
LXVIII	$[(\mu\text{-BCl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2]$
LXIX	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$
LXX	$\text{K}[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}(\text{CO})_2]$
LXXI	$[(\mu\text{-BCl})\{\text{(CO)}_5\text{Mn}\}_2]$
LXXII	$[(\mu\text{-BBr})\{\text{(CO)}_5\text{Mn}\}_2]$
LXXIII	$[(\mu\text{-BCl})\{\eta^5\text{-Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$
LXXIV	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$
LXXV	$[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Ni}(\text{OC})_2\}_2]$
LXXVI	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
LXXVII	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$
LXXVIII	$[(\eta^5\text{-Cp})(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$
LXXIX	$[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$
LXXX	$[(\eta^5\text{-Cp})(\text{OC})_2\text{MnB}^t\text{Bu}]$
LXXXI	$[(\eta^5\text{-Cp})(\text{OC})\text{Mn}\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-B}^t\text{Bu}\}\text{PdPCy}_3]$
LXXXII	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$
LXXXIII	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BFc})\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)]$
LXXXIV	$[\{\mu\text{-dppm}\}\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\}_2]$
LXXXV	$[\{\mu\text{-depm}\}\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\}]$
LXXXVI	$[\{\mu\text{-S}\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{Rh}(\text{CO})\}_2]$
LXXXVII	$[\{\mu\text{-H}\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{Pt}(\text{Me})\}_2]^+$
LXXXVIII	$[\{\mu\text{-S}\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{Ph})\}_2]$
LXXXIX	$[\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdCl}\}_2]$
XC	$[\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdBr}\}_2]$
XC I	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NMe})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdCl}\}_2]$
XC II	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NCy})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdCl}\}_2]$
XC III	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NPh})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdCl}\}_2]$
XC IV	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NpTss})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdCl}\}_2]$
XC V	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NMe})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdBr}\}_2]$
XC VI	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NCy})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdBr}\}_2]$
XC VII	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NPh})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdBr}\}_2]$
XC VIII	$[\{\mu\text{-}(\text{C}=\text{NpTss})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdBr}\}_2]$
XC IX	$[\{\mu\text{-}(\text{CO})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdCl}\}_2]$
C	$[\{\mu\text{-}(\text{F}_3\text{C}=\text{CF}_3)\}_2\{\mu\text{-dppm}\}\text{PdCl}\}_2]$
CI	$[\{\mu\text{-}(\text{SO})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtBr}\}_2]$
CII	$[\{\mu\text{-}(\text{AuC}\equiv\text{C}^t\text{Bu})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtBr}\}_2]$
CIII	$[\{\mu\text{-}(\text{HgCl}_2)\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtCl}\}_2]$
CIV	$[\{\mu\text{-}(\text{H})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtCl}\}_2][\text{BF}_4]$
CV	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_3]$
CVI	$[\{\mu\text{-}(\text{BMes})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtBr}\}_2]$
CVII	$[\{\mu\text{-}(\text{BPh})\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtBr}\}_2]$

Nr.	Verbindung
CVIII	$[\text{Pt}_2(\mu\text{-dmpm})_3]$
CIX	$[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$
CX	$[\{(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$
CXI	$[\{(\mu\text{-dmpm})\}_2\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_4]$
CXII	$[\{\mu\text{-}(\text{BBr})\}_2\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$
CXIII	$[\{\mu\text{-}(\text{BDur})\}_2\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$
CXIV	$[\{\mu\text{-}(\text{BMes})\}_2\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$
CXV	$\text{Na}[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{CO})_2]$
CXVI	$[\{(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\}\text{Ru}\{\text{BCl}(\text{NMe}_2)\}_2]$
CXVII	$[\{(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\}\text{Ru}\{\text{BBr}(\text{NMe}_2)\}_2]$
CXVIII	$[\{(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})\}\text{Ru}\{\eta^1\text{-B}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$
CXIX	$[\{(\text{dppm})\text{PtCl}\}_2]$
CXX	$[(\mu\text{-dppm})_2\text{ClPt}_2\{\text{Cl}(\text{AlCl}_3)\}_2]$
CXXI	$[(\mu\text{-dppm})_2\text{ClPt}_2\{\text{Cl}(\text{GaCl}_3)\}_2]$
CXXII	B_2Cat_2
CXXIII	B_2Pin_2
CXXIV	$[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2(\mu\text{-H})\}]$
CXXV	$[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})]$
CXXVI	$[\{\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh}\}_2\{(\mu\text{-dippe})\text{Pt}\}]$
CXXVII	$[(\mu\text{-dippe})\text{Pt}(\text{Ph})(\text{C}\equiv\text{CPh})]$
CXXVIII	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$
CXXIX	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_4]_n$
CXXX	$\text{HPhP}=\text{BH}_2$
CXXXI	$[\text{HPhP}-\text{BH}_2]_n$
CXXXII	$[\text{HiBuP}-\text{BH}_2]_n$
CXXXIII	$\text{HPh}_2\text{P}-\text{BH}_2-\text{PPh}_2\text{H}-\text{BH}_3$
CXXXIV	$[\text{Ph}_2\text{P}-\text{BH}_2]_3$
CXXXV	$[\text{Ph}_2\text{P}-\text{BH}_2]_4$
CXXXVI	$\text{B}_2\text{N}_2\text{Me}_4\text{H}_4$
CXXXVII	$\text{B}_2\text{N}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4\text{H}_4$
CXXXVIII	$\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3\text{H}_3$
CXXXIX	$\text{HPhN}=\text{BH}_2$
CXL	$[\text{HPhN}-\text{BH}_2]_n$
CXLI	BClMe_2
CXLII	BBrMe_2
CXLIII	$\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$
CXLIV	$\text{B}_3(\text{NMe}_2)_5$
CXLV	HBPi_n
CXLVI	BrBCat

Nr.	Verbindung
1	[{ μ -(BCl)}]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
2	[{ μ -(BBr)}]{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
3	[{ μ -(BI)}]{(μ -dmpm)PtI} ₂]
4	[{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
5	[{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
6	[{(μ -dmpm)PtI} ₂]
7	[{(μ -dmpm)PtI ₂ } ₂]
8	[{(μ -dmpm)PtBr ₂ } ₂]
9	[{ μ -(BAn)}]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
10	[{ μ -(BDur)}]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
11	[{ μ -(BMes)}]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
12	[{ μ -(BTip)}]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
13	[{ μ -(BCy)}]{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
14	[{ μ -(BDur)}]{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
15	[{ μ -(BMes)}]{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
16	[{ μ -(BNMe ₂)}{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
17	[{ μ -(BNMe ₂)}{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
18	[{ μ -(BNPh ₂)}{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
19	[{ μ -(BCl)} ₂]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
20	[{ μ -(BBr)} ₂]{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
21	[{ μ -(BI)} ₂]{(μ -dmpm)PtI} ₂]
22	[{ μ -(BDur)} ₂]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
23	[{ μ -(BDur)} ₂]{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
24	[{ μ -(BNMe ₂) ₂ }{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
25	[{ μ -(BNMe ₂) ₂ }{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
26	[{ μ -(PhC=CPh)}]{(μ -dmpm)PtCl} ₂]
27	[(μ -dmpm) ₂ ClPt ₂ {BCIN(SiMe ₃)BCIN(SiMe ₃) ₂ }]
28	[(μ -dmpm) ₂ ClPt ₂ {BCIN(^t Bu)BCIN(^t Bu)(SiMe ₃)}]
29	[(μ -dmpm) ₂ ClPt ₂ { η ¹ -BN(^t Bu)BCIN(^t Bu)}]
30	[{ μ -BNBN(SiMe ₃) ₂ }{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
31	[(μ -dmpm) ₂ ClPt ₂ {BCIN(SiMe ₃) ₂ }]
32	[(μ -dmpm) ₂ ClPt ₂ {BCIN(^t Bu)(SiMe ₃)}]
33	[(μ -dmpm) ₂ BrPt ₂ {BBrN(SiMe ₃) ₂ }]
34	[{ μ -BN(SiMe ₃) ₂ }{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
35	[{ μ -(BOSiMe ₃)}{(μ -dmpm)PtBr} ₂]
36	[{ μ -(PMe ₂) ₂ }{(μ -dmpm)(μ -(PMe ₂))Pt ₃ } ₂]
37	[(μ -dmpm) ₂ HPT ₂ {(μ -H)(η ¹ -BHPh) ₂ }]
38	[(μ -dmpm) ₂ HPT ₂ {(μ -H)(η ¹ -BHDur) ₂ }]
39	[(μ -dmpm) ₂ HPT ₂ {(μ -H)(η ¹ -BHTip) ₂ }]
40	[HB(Ph)(C ₇ H ₁₁) ₂]
41	[HB(Dur)(C ₇ H ₁₁) ₂]
42	[HB(Tip)(C ₇ H ₁₁) ₂]
43	[{(μ -dmpm) ₄ }Pt ₃ {(μ -CO)}] ²⁺
44	[(η ² -PhC≡CPh){(μ -dmpm)Pt} ₂]
45	[(η ² -PipC≡CPip){(μ -dmpm)Pt} ₂]
46	[(η ² -BPinC≡CPh){(μ -dmpm)Pt} ₂]
47	[Pd(PPh ₃) ₄]
48	PEPSSI-sIDipp
49	BBr ₂ Ph
50	BBrMePh
51	BBr ₂ (N(Me)Ph)
52	[PdCl(^t BuInd)(joYPhos)]
53	[PdCl(^t BuInd)(pinkYPhos)]
54	[PdCl(Cin)(joYPhos)]
55	[PdCl(Cin)(trYPhos)]

Nr.	Verbindung
56	$[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n$
57	$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_2$
58	$[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n\text{Me}_2$
59	$\text{BBrMe}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$
60	$\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_3$

Inhaltsverzeichnis

I	VORBEMERKUNGEN	1
II	EINLEITUNG.....	3
1	Liganden in Übergangsmetallkomplexen	5
2	Übergangsmetallkomplexe mit Bor-haltigen Liganden.....	9
2.1	Übergangsmetallborankomplexe	13
2.2	Übergangsmetallborylkomplexe	15
2.3	Übergangsmetallborylenkomplexe	23
2.4	Bindungssituation in Boryl- und Borylenkomplexen	27
3	A-Frame Komplexe	29
III	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	37
1	Borandiyl-verbrückte A-Frame Komplexe	37
1.1	Reaktivität von [$\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$] gegenüber BX_3	37
1.2	Zersetzung von Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexen	46
1.3	Reaktivität von [$\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$] gegenüber BX_2R	53
1.4	Reaktivität von [$\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$] gegenüber $\text{BX}_2(\text{NR}_2)$	61
1.5	Diboran(4)-1,2-diyl-verbrückte A-Frame Komplexe und deren Zersetzung	68
1.6	Untersuchungen zur Reaktivität Borandiyl-verbrückter A-Frame Komplexe	75
2	Kettenbildung am Pt_2 -Templat durch Salzeliminierung	79
2.1	Side-on Komplexe.....	80
2.2	$\{\text{BNBN}\}$ -verbrückte A-Frame Komplexe	86

2.3	Versuch der {BOBO}-Kettenbildung mit $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$	93
3	Reaktivität von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber anderen Kleinmolekülen	97
3.1	Reaktivität von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber Höheren EX_3 Homologen	97
3.2	Reaktivität von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber Hydroboranen	100
3.3	Reaktivität von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber Gasen	107
3.4	Reaktivität von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber Alkinen	110
4	Darstellung von Polyboranen mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion	117
4.1	Reduktion durch Sn_2Me_6	123
4.2	Reduktion durch Sn_2nBu_6	132
IV	ZUSAMMENFASSUNG	135
V	SUMMARY	145
VI	EXPERIMENTELLER TEIL	155
1	Allgemeine Arbeits- und Messtechniken	155
2	Ausgangsverbindungen	157
3	Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten	159
4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	191
VII	LITERATUR	203

I VORBEMERKUNGEN

In der von *Dr. Jonas H. Müssig* angefertigten Arbeit zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades mit dem Titel „*Synthese und Reaktivität von Gruppe 13 Elementhalogeniden gegenüber metallischen und nicht-metallischen Lewis-Basen*“ aus dem Jahr 2019, angefertigt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Leitung von Herrn *Prof. Dr. Holger Braunschweig*, wurden bereits Synthese und erste Reaktivitätsstudien des Platin(0)-Komplex $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) durchgeführt.^[1] Aufgrund unvollständiger Charakterisierungen wurde dieses Themengebiet im Rahmen der vorliegenden Arbeit erneut bearbeitet.

Die Untersuchungen zu den in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnissen fanden zum Teil in Kooperation mit *Dr. Marc-André Legaré* statt, weshalb dessen Resultate aus Gründen der Vollständigkeit und Vergleichbarkeit dort auszugsweise Erwähnung finden.

II EINLEITUNG

Die Chemie der Übergangsmetallkomplexe gehört zu den meist erforschten Bereichen in der organischen, anorganischen, biochemischen und katalytischen Chemie. Dies zeigt sich an der Verwendung metallorganischer Reagenzien bei der Synthese einer Vielzahl kommerziell relevanter Verbindungen, die in der pharmazeutischen, Polymer- und petrochemischen Industrie zum Einsatz kommen.^[2] Die frühen Entdeckungen der metallorganischen Chemie gehen bis in das Jahr 1760 zurück, wobei es sich bei den untersuchten Verbindungen zunächst um Hauptgruppenelementorganyle handelte, wie beispielsweise dem Kakodyloxid, das bei der Umsetzung von Arsen(III)oxid mit Kaliumacetat entsteht.^[2] Der historisch gesehen erste Übergangsmetallkomplex mit einem organischen Liganden konnte knapp 70 Jahre später dargestellt werden. Hierbei handelt es sich um einen Übergangsmetallolefinkomplex, dem sogenannten *Zeise'schen Salz* $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**I**) (Abbildung 1).^[3, 4] Zwar waren damals die Zusammensetzungen der synthetisierten Verbindungen bekannt, jedoch nicht die Konstitution dieser Komplexe.

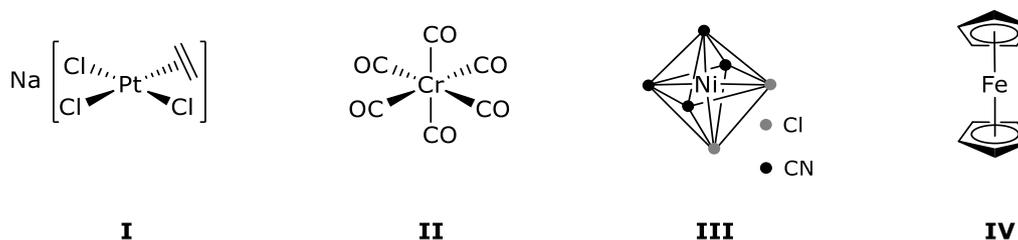


Abbildung 1: Ausgewählte Beispiele typischer Übergangsmetallkomplexe.

Alfred Werner erhielt 1913 den Nobelpreis für Chemie für seine Erkenntnisse bezüglich der Struktur- und Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallkomplexen und legte somit das Fundament der modernen Komplexchemie.^[5] Nach dessen Auffassungen besteht ein Übergangsmetallkomplex, welcher klassischerweise als *Werner-Komplex* bezeichnet wird, aus einem Metallatom und einer bestimmten Anzahl koordinierender Atome, Ionen oder kleinerer Moleküle, den sogenannten Liganden. Die zwischen Metallatom und Ligand ausgebildete Bindung kann, abhängig von der Art des Liganden, sowohl kovalenten, als auch dativen Charakter aufweisen.^[6] Ein Modell zur Beschreibung der chemischen dativen Bindung ist das Lewis-Säure-Base-Konzept, welches im Allgemeinen die Wechselwirkung von Säuren und Basen beschreibt und im Gegensatz zu der zuvor bekannten *Brønsted*-Definition ein protonenunabhängiges Modell ist.^[7, 8] Eine dative Bindung entsteht durch das Zusammenspiel

einer Lewis-Säure, dem Elektronenpaarakzeptor, und einer Lewis-Base, dem Elektronenpaardonator.^[9] In $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**V**) (Cy = Cyclohexyl) zum Beispiel, fungiert das Übergangsmetall als Lewis-Säure und die Phosphanliganden als Lewis-Basen. Durch die Überlappung eines freien Elektronenpaares des Liganden mit einem unbesetzten Orbital des Übergangsmetalls wird eine dative Bindung ausgebildet. Der dabei ausgebildete Komplex wird als Lewis-Säure-Base-Addukt bezeichnet.^[10] Die Bindungssituation in einem Komplex mit dativer Bindung ist jedoch von einer kovalenten, ionischen oder metallischen Bindung zu unterscheiden, da hier die Bindungselektronen ausschließlich von den Donoren stammen. Der Unterschied zur kovalenten Bindung besteht nach der IUPAC Goldbook-Definition in der höheren Polarität und Bindungslänge sowie einer geringeren Bindungsstärke.^[11] Wird die dative Bindung in der Gasphase gespalten, findet zuerst eine deutliche Aufweitung der Donor-Akzeptor-Bindung statt und anschließend ein heterolytischer Bindungsbruch. Aufgrund von diesem charakteristischen Merkmal definiert das "Gas-phase minimum-energy rupture concept", dass Bindungen, welche heterolytisch in der Gasphase spaltbar sind, als dative Bindung angesehen werden können. Handelt es sich im Gegensatz hierzu um einen homolytischen Bindungsbruch, bedeutet dies, dass es sich um eine kovalente Bindung handelt.^[12] *Pearson* verfeinerte anschließend das Lewis-Säure-Base-Konzept mit dem HSAB-Prinzip (Hard and Soft Acids and Bases), welches die Lewis-Säuren bzw. -Basen in „harte“ und „weiche“ Teilchen einteilt.^[13] Dabei zeichnen sich „harte“ Teilchen durch eine hohe Ladungsdichte aus und sind daher nur schwer polarisierbar, wohingegen „weiche“ Teilchen eine geringe Ladungsdichte aufweisen und gut polarisierbar sind.^[14-16] Ein Beispiel für ein typisches Lewis-Säure-Base-Addukt zweier harter Teilchen stellt das Ammin-Boran-Addukt $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ dar. Der Pfeil repräsentiert eine dative Bindung zwischen diesen zwei Fragmenten und wird ausgehend vom Elektronenpaardonor zum Elektronenpaarakzeptor gezeichnet. Der Übergangsmetallkomplex **V**, ist ein Beispiel für ein Lewis-Säure-Base-Addukt zweier weicher Teilchen. Hier fungiert das Platinzentrum als Lewis-Säure und die Phosphanliganden als Lewis-Base.

1 Liganden in Übergangsmetallkomplexen

Eine charakteristische Eigenschaft von Übergangsmetallkomplexen besteht darin, eine Vielzahl an verschiedenen Liganden binden zu können, welche sowohl deren elektronische als auch die strukturellen Eigenschaften beeinflussen können. Zu den wichtigsten Liganden der Übergangsmetallechemie zählen unter anderem Phosphane, *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) und Carbonylliganden, welche vor allem als 2-Elektronen-Donor-Liganden fungieren.

Phosphane vom Typ R_3P werden, insbesondere in der Übergangsmetallechemie, aufgrund ihres freien Elektronenpaares und Stabilität häufig als Liganden genutzt.^[17] Klassische Substituenten sind häufig Alkyl- beziehungsweise Arylreste. Durch Variation der Reste können sowohl elektronische als auch sterische Eigenschaften beeinflusst werden.^[18] Aufgrund der günstigen energetischen Lage der Orbitale, eignen sich Phosphane demnach auch als π -Akzeptoren. Die Aufnahme der Elektronen erfolgt jedoch nicht, wie bei CO-Liganden, durch die π^* -Orbitale, sondern durch die σ^* -Orbitale der P–R-Bindungen (Abbildung 2). Zudem ist die energetische Lage der Orbitale abhängig von der Elektronegativität der am Phosphor gebundenen Reste. Denn je elektronegativer diese sind, desto stärker ist die energetische Absenkung der σ^* -Orbitale und folglich die Stärke der Akzeptorfähigkeit.^[9]

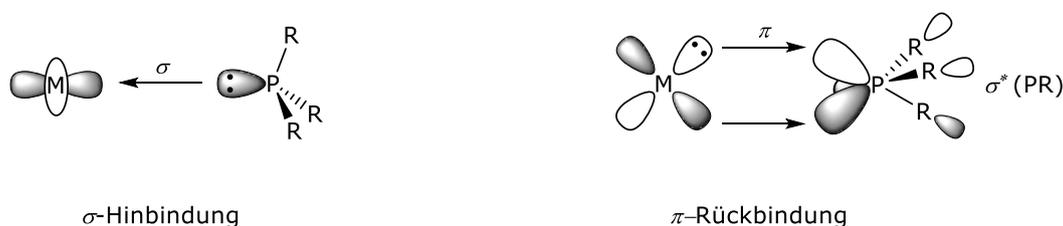


Abbildung 2: Synergistisches Modell der Metall-Phosphan-Bindung: σ -Hinbindung und π -Rückbindung.^[9]

Bereits Mitte des 20. Jahrhunderts wurde die Übergangsmetallechemie der Phosphanliganden im Hinblick auf neuartige Metallkomplexe und deren Anwendung, aufgrund der enormen Bedeutung in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, stark ausgebaut.^[19-22] Neben den einfachen Phosphanen des Typs R_3P sind auch zwei- und dreizählige Phosphanliganden wohl bekannt und gut untersucht. Bei den Diphosphanen, wie beispielsweise *dmpm* ($Me_2P(CH_2)PMe_2$, Bis(dimethylphosphino)methan), *dppm* ($Ph_2P(CH_2)PPh_2$, Bis(diphenylphosphino)methan) und *dippe* ($iPr_2P(CH_2)_2PiPr_2$,

Bis(*diisopropyl*ylphosphino)ethan), handelt es sich um typische zweizählige Liganden (Abbildung 3).

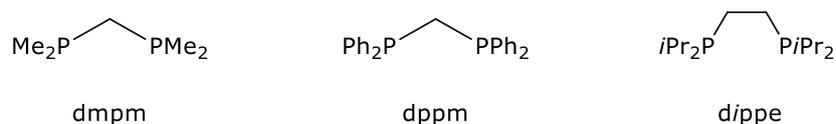


Abbildung 3: Ausgewählte Beispiele von Diphosphanen.

Diese können über beide Phosphoratome sowohl als Chelatligand (**A**) an ein Metallzentrum koordinieren, als auch als verbrückende bidentate Liganden (**B**) an zwei Metallzentren (Abbildung 4). Auch bei den Diphosphanen können sowohl die elektronischen, als auch die sterischen Eigenschaften durch die Substituenten der Phosphoratome oder durch die Beschaffenheit der Brücke verändert werden, wobei die Tendenz zur Chelatbildung mit zunehmender Brückenlänge abnimmt. Durch die *cis*-Anordnung der Phosphoratome in Chelatkomplexen wird die Reaktivität gegenüber *trans*-Phosphankomplexen deutlich verändert.



Abbildung 4: Bindungsmodi der Diphosphane als Chelatligand (**A**) und als verbrückender Ligand (**B**).

Übergangsmetallcarbonylkomplexe zählen zu den ältesten bekannten metallorganischen Verbindungen, welche aufgrund der kontrollierten Substitution der Carbonylliganden, was sowohl photochemisch, als auch thermisch möglich ist, häufig als Ausgangssubstanzen für niedervalente Metallkomplexe, wie z.B. Metallcluster, eingesetzt werden.^[2, 23, 24] Bei dem Carbonylliganden handelt es sich in der Regel um einen 2-Elektronen-Donorliganden, welcher über ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoff, über unterschiedliche Bindungsmodi, an das Zentralatom koordinieren kann.^[23, 24] Zu den drei wichtigsten Koordinationsformen des CO-Liganden zählen die terminale (**C**), die zweifach verbrückende (**D**) und die dreifach verbrückende Koordination (**E**) (Abbildung 5).^[2] Aufgrund dieser verschiedener Bindungsmodi, bringt der CO-Ligand auch einen analytischen Vorteil mit sich, da die IR-aktiven Streckschwingungen charakteristisch für den jeweiligen Bindungsmodus sind, da sich die C–O-Streckschwingungen, im Gegensatz zu den M–C-Streckschwingungen, isoliert von anderen Schwingungen im Molekül betrachten lassen. Im Vergleich zu freiem

Kohlenstoffmonoxid ($\nu_{\text{CO}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$) sind die Wellenzahlen des koordinierten Carbonylliganden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Abbildung 5).^[2]

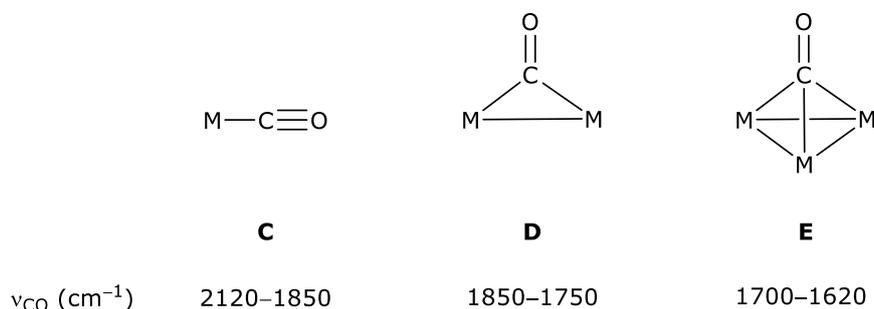


Abbildung 5: Die drei wichtigsten Koordinationsformen des CO-Liganden und die entsprechenden CO-Streckschwingungen.^[2]

Neben den symmetrischen Koordinationsmöglichkeiten C–E sind jedoch auch unsymmetrische Bindungsmodi bekannt. Bei der unsymmetrischen-halbverbrückenden (semi-bridging) (F) Koordination, handelt es sich um eine Übergangsform zwischen dem terminalen und den symmetrisch-verbrückenden Bindungsmodus. In einer weiteren unsymmetrischen Form, der σ/π -Brücke, wirkt CO als 4-Elektronen- oder 6-Elektronendonator und tritt in den *side-on* Koordinationen G–I auf. Sehr selten agiert Kohlenstoffmonoxid auch als mehrzähliger Ligand (J), wie dies z.B. in dem heteroleptischen Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}-\text{CO}-\text{TiCp}_2$ (VI; Cp = Cyclopentadienyl),^[10b] der Fall ist (Abbildung 6).^[2, 10]

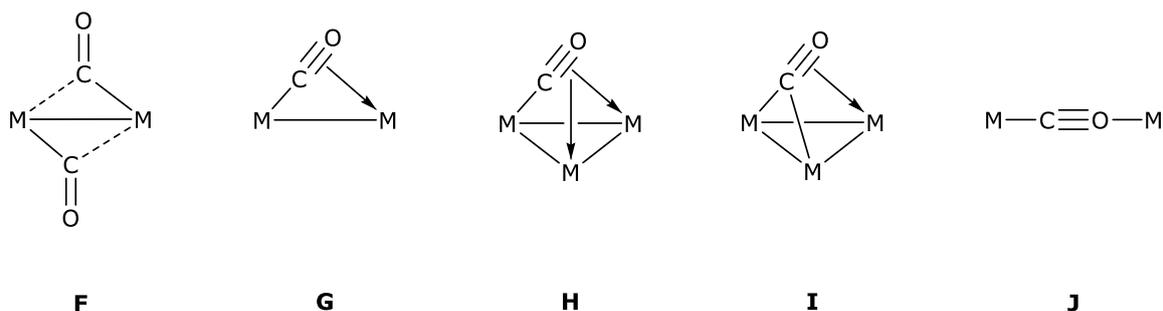


Abbildung 6: Unsymmetrische Koordinationsmodi des Carbonylliganden in Übergangsmetallkomplexen.^[2, 10]

Die Bindungssituation von Metallcarbonylverbindungen, lässt sich am einfachsten mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD-Modell) erklären, welches die Bindung als Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beschreibt, wobei das Kohlenmonoxid sowohl als σ/π -Donor (Hinbindung), als auch als π -Akzeptor (Rückbindung) fungiert (Abbildung 7).

Generell sind die σ -Donor- und die π -Akzeptor-Wechselwirkungen für die Bindungsbildung entscheidend, während die π -Donor-Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind.^[2, 24]

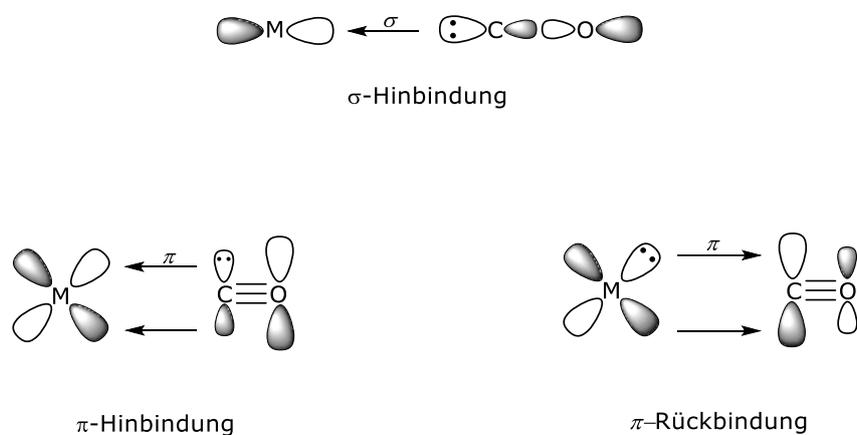


Abbildung 7: Schematisches M–CO-Bindungsmodell.^[2, 24]

Die Koordination eines Carbonylliganden an ein Metallfragment bewirkt, dass das überwiegend am Kohlenstoff lokalisierte 5σ -Orbital des CO als HOMO unter Ausbildung einer σ -Bindung mit einem freien σ -Orbital des Metallatoms wechselwirkt, wodurch die Elektronendichte am Metallatom erhöht wird. Nach dem Prinzip der Elektroneutralität wird diesem Effekt entgegengewirkt, indem eine π -Rückbindung zwischen dem HOMO des Metallatoms und dem $2\pi^*$ -Orbital (LUMO) des CO ausgebildet wird. Die π -Rückbindung erhöht somit die Elektronendichte in dem antibindenden $2\pi^*$ -Orbital im CO, was zu einer Erniedrigung der Bindungsstärke und eine Verringerung der Wellenzahl im IR-Spektrum führt. Demzufolge wird die Stärke der M–C-Bindung durch die synergistische σ -Donor- und π -Akzeptorbindung erhöht. Theoretische Studien zeigten, dass die Metall-Kohlenstoff-Bindungsstärke weit mehr vom Beitrag der π -Akzeptor-Wechselwirkung abhängt, als von dem der σ -Donor-Wechselwirkung.^[2, 24]

2 Übergangsmetallkomplexe mit Bor-haltigen Liganden

Eine Sonderstellung im Periodensystem der Elemente nimmt in vielerlei Hinsicht die Gruppe 13 ein, da ihre Elemente aufgrund ihrer Valenzelektronenzahl stets einen Elektronenmangel kompensieren müssen. Das einzige Element der 13. Gruppe, welches nicht zu den Metallen zählt, ist das Element Bor, welches den Halbmetallen zuzuordnen ist und zudem auch Halbleitereigenschaften aufweist. Aufgrund seiner hohen Ionisierungsenergie und der relativ großen Elektronegativität wird jedoch die kovalente Bindung bevorzugt. Hierfür stehen dem Boratom bei vier Valenzorbitalen lediglich drei Valenzelektronen zur Bindungsbildung zur Verfügung. Dies führt dazu, dass das Element Bor bevorzugt Mehrzentrenbindungen ausbildet, wie dies z.B. bei einem Diboran(6) B_2H_6 (**VII**), dem Dimer von BH_3 (**VIII**) der Fall ist (Abbildung 8).^[10] Die Verbindung **VII** zeigt zwei Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen (2e-3c-Bindungen), in denen zwei Wasserstoffatome eine verbrückende Position zwischen beiden Borzentren einnehmen und ihr Elektron gleichermaßen mit diesen teilen. Beide Boratome weisen hierbei formal die Oxidationsstufe +III auf und liegen in einer verzerrt tetraedrischen Geometrie vor (Abbildung 8).^[25-27]

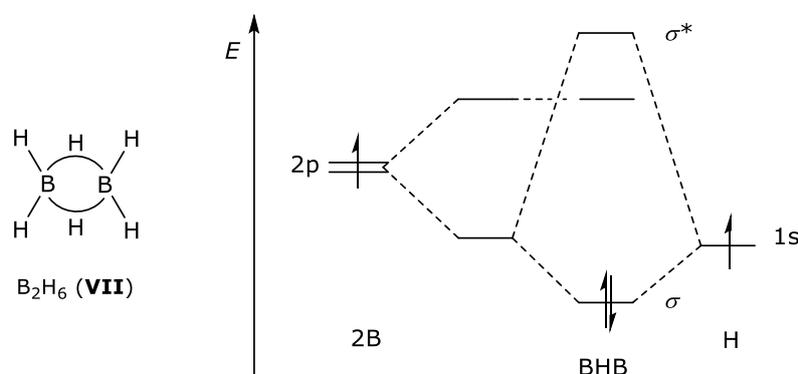
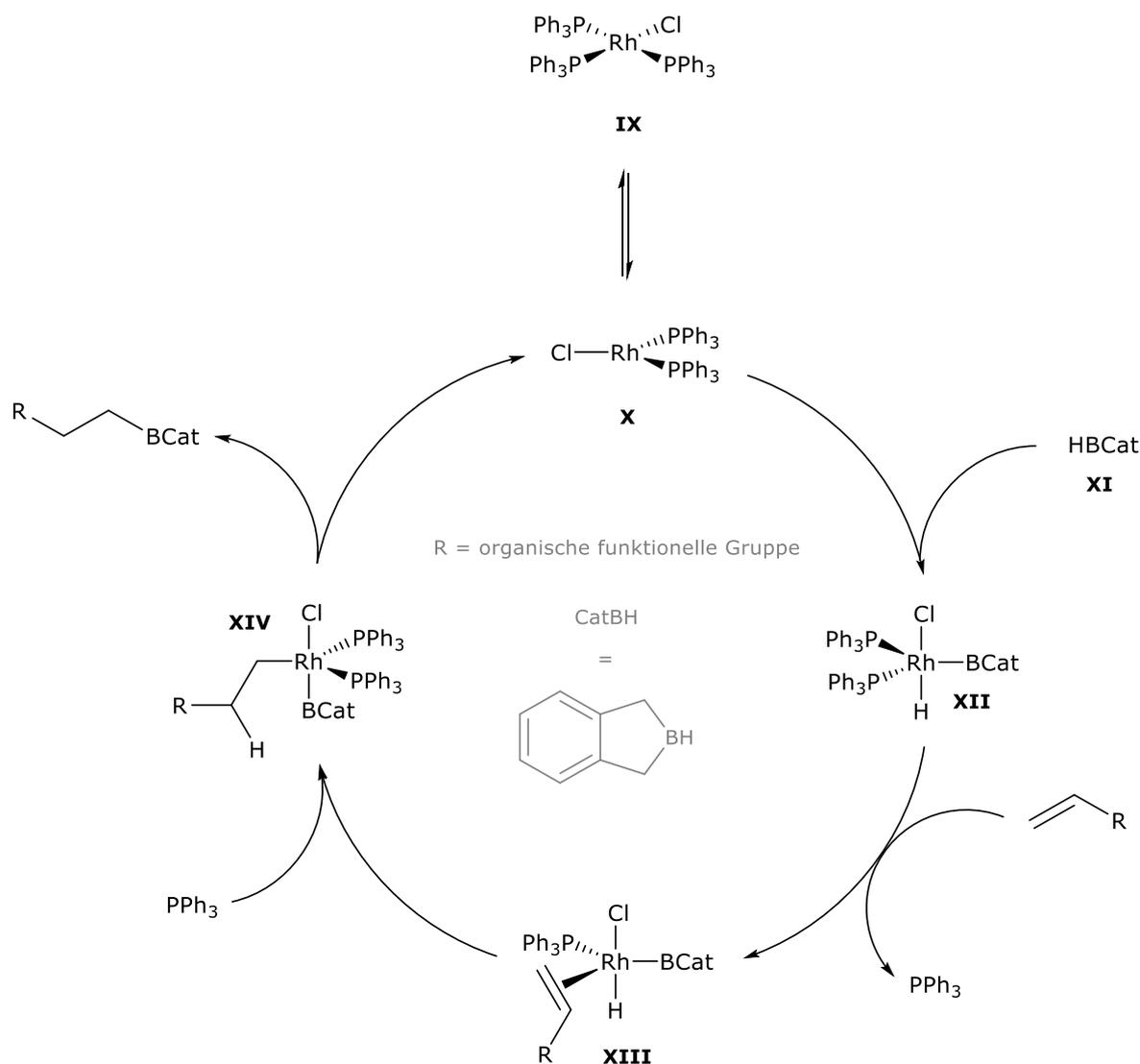


Abbildung 8: Ausbildung zweier Mehrzentrenbindungen in B_2H_6 (**VII**) (links). Energieniveaudiagramm für die Wechselwirkung der Atomorbitale einer BHB-Brücke in B_2H_6 (rechts). Eine bindende Wechselwirkung zwischen BHB erfolgt durch zwei Elektronen (2e-3c-Bindung).^[25-27]

Bereits in der Zeit des zweiten Weltkriegs galt die Verbindungsklasse der Hydroborane als ein gut bekanntes und erforschtes Themengebiet.^[28] Im Jahr 1953 begann die Arbeitsgruppe um *Brown* eine Serie von chemischen Studien, durch welche die Verwendung Bor-haltiger Verbindungen als wichtige Reagenzien in der organischen Synthese etabliert wurden. Hierzu zählt beispielsweise die Hydroborierungsreaktionen zum Aufbau von B-C-Bindungen, für die

ihm 1979 der Nobelpreis verliehen wurde.^[29-31] Im Zuge weiterer Untersuchungen wurden jedoch die überaus toxischen und flüchtigen Hydroborane zum einen durch die weitaus leichter und sicherer handhabbaren Dialkoxyborane ersetzt und zum anderen ermöglichte die von *Nöth* und Mitarbeiter entdeckte metallkatalysierte Hydroborierung eine selektive Funktionalisierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, wodurch eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert werden (Schema 1).^[32, 33]



Schema 1: Postulierter Mechanismus der Rh-katalysierten Hydroborierung von Alkenen.^[32]

Die erste katalytische Hydroborierung konnte durch Einsatz des Wilkinson-Katalysators durchgeführt werden, wodurch C=C-Doppelbindungen aktiviert werden können und die Addition des Catecholborans HBCat (XI; Cat = Catechol) stattfindet, wobei der postulierte Katalysezyklus die üblichen Elementarschritte enthält (Schema 1).^[32]. Der Reaktionsverlauf

der durch den Wilkinson-Katalysator katalysierten Hydroborierung zeigt, dass die Labilität des gebundenen Phosphanliganden eine entscheidende Rolle spielt, da durch Phosphandissoziation, eine freie Koordinationsstelle geschaffen wird und somit die katalytisch aktive Rh^{I} -Spezies $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**X**) generiert werden kann. Durch die anschließende oxidative Addition an das trigonal-planare Metallzentrum der B–H-Bindung des Catecholborans, wird der Rhodiumborylkomplex $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{HBCatCl}]$ (**XII**) gebildet, welcher nun in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Durch Abspaltung eines weiteren Phosphanliganden, kann das Olefin an das Rhodiumzentrum koordiniert werden, sodass anschließend unter Wiederanlagerung des Phosphans eine Insertion des Alkens in die Rh–H-Bindung stattfinden kann. Nach reduktiver Eliminierung des Alkylborans wird die aktive Katalysatorspezies **X** regeneriert. Jedoch konnte dieser postulierte Mechanismus nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden, da quantenchemische Rechnungen zeigten, dass sowohl eine Insertion des Olefins in die Rh–B-Bindung, als auch eine σ -Bindungsmetathese, als alternative Reaktionswege, möglich sind.^[34]

Das bis heute ungebrochene Interesse an Übergangsmetallkomplexen mit Bor-haltigen Liganden beruht auf der Tatsache, dass das Element Bor eine Vielzahl verschiedener Bindungsklassen bilden kann. Bei dem ersten strukturell nachgewiesenen 2e-2c-Übergangsmetallborkomplex handelt es sich um einen Iridiumkomplex, welcher von einer $\{\text{BR}_2\}$ -Einheit koordiniert ist. In den letzten Jahren konnte ein breites Spektrum an Übergangsmetall-Bor-Komplexen mit verschiedenen Bindungsmotiven realisiert werden.^[35-37] Die Verbindungen werden demnach in Boran- (**K**), Boryl- (**L**) und Borylenkomplexe (**M**) eingeteilt. Neben den terminalen Boryl- (**L**) und Borylenkomplexen (**M.I**), sind auch Bindungsmodi bekannt, in denen das Boratom eine verbrückende Position zwischen zwei Metallen einnehmen kann (**L.I**, **M.II**). Die hohe Elektrophilie des Bors bietet zudem die Möglichkeit mit einer geeigneten Lewis-Base, die jeweiligen Addukte der Boryl- (**L.II**) und Borylenkomplexe (**M.Ia**, **M.IIa**) darzustellen (Abbildung 9).

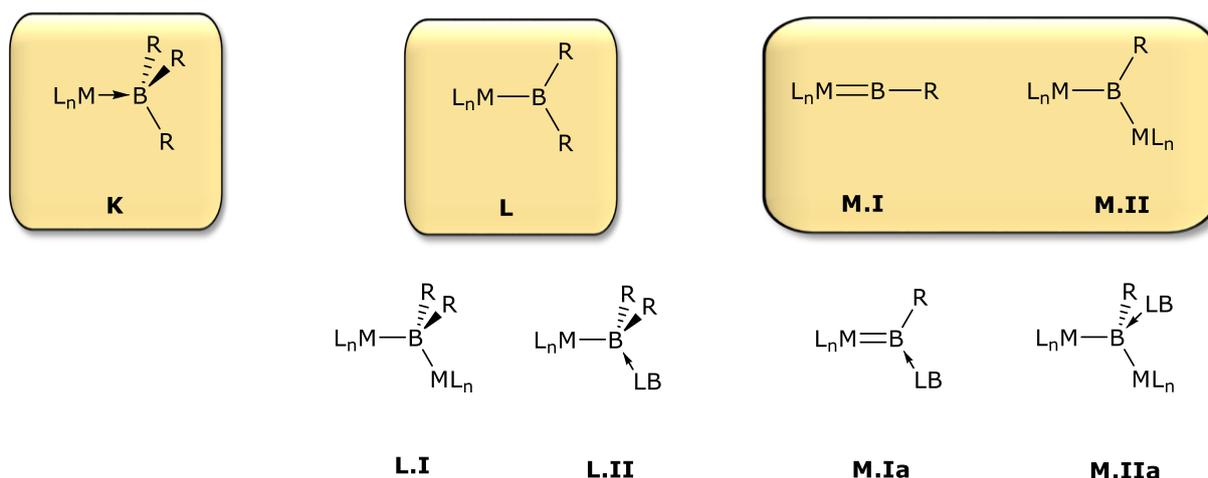


Abbildung 9: Bindungsmodi in Übergangsmetallkomplexen mit borzentrierten Liganden.

Mit steigendem Forschungsinteresse an Übergangsmetallborkomplexen, hat sich nicht nur die Zahl der synthetisierten Verbindungen erheblich vergrößert, sondern vielmehr konnten auch neuartige Metallborbindungstypen nachgewiesen werden. In der Klasse der Boridokomplexe ist das Boratom ausschließlich durch Metallatome koordiniert und weist keine anderen Substituenten auf (Abbildung 10).^[37, 38]

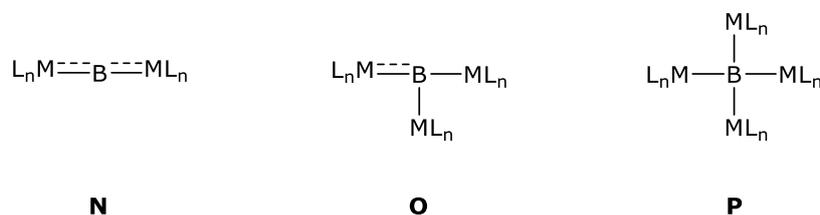


Abbildung 10: Dimetallo- (N), Trimetallo- (O) und Tetrametallo- (P) Boridokomplexe.

In Abhängigkeit von der Lewis-Basizität des Metallkomplexes und von der Lewis-Azidität des Borans sind weiterhin die Bindungsmodi Q–S, zwischen Metallhydridkomplexen L_nMH mit Hydroboranen des Typs HBR_2 , bekannt (Abbildung 11).^[35, 37, 39-52]

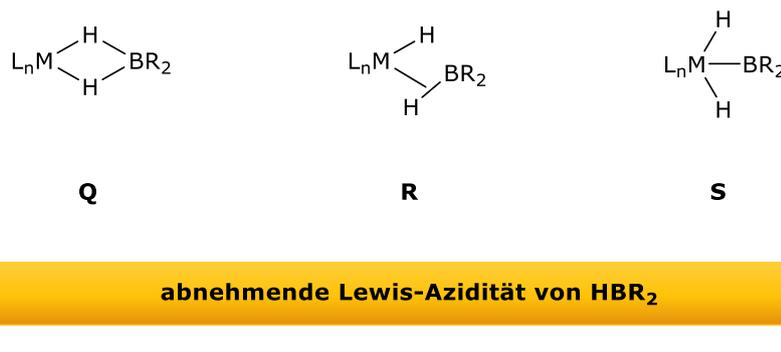


Abbildung 11: Bindungsmodi von Übergangsmetallhydridkomplexen mit Hydroboranen des Typs HBR_2 (Q–S).

Mit stark Lewis-sauren Boranen wird das Strukturmotiv **Q**, ein mononuklearer Borhydridkomplex, bei dem der disubstituierte Borhydridligand durch eine κ^2 -Koordination an das Metallzentrum gebunden ist, bevorzugt, wohingegen bei schwächer Lewis-sauren Boranen der Bindungsmodus **R**, also die Adduktbildung, bevorzugt wird.^[35, 39] Bei stark Lewis-basischen Metallhydridkomplexen L_nM erfolgt häufig die oxidative Addition der BH-Bindung (**S**) (Abbildung 11).^[37, 53]

2.1 Übergangsmetallborankomplexe

Erste Berichte über die Synthese von Übergangsmetallborankomplexen (**K**), gehen auf das Jahr 1963 zurück. Die Borankomplexe, welche auch als Lewis-Säure-Basen-Addukte beschrieben werden können, konnten durch die Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)hydridkomplexen des Typs $[\text{MH}_n(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ($\text{MH}_n = \text{MoH}_2$ (**XV**), WH_2 (**XVI**), ReH (**XVII**)) mit Boranen erhalten werden.^[54-57] Hierbei bildet das Übergangsmetallfragment, welches als Lewis-Base fungiert, eine dative Bindung mit der nun vierfach koordinierten Lewis-aziden Boranverbindung aus. Komplexe, bei denen das Übergangsmetallfragment als Lewis-Base dient, werden auch als *Metal-Only Lewis Pair* (MOLP) bezeichnet und können auch mit anderen Lewis-sauren s-, p- und d-Block Metallen ausgebildet werden.^[36, 37, 41, 58-60] Weitere Verbindungen, die als $\text{M} \rightarrow \text{B}$ -Komplexe diskutiert werden, wurden von den Gruppen *Parshall* bzw. *Burlitch* in den Jahren 1964 sowie 1979 veröffentlicht. Die jeweilige Bindungssituation in diesen Komplexen konnte jedoch lediglich basierend auf IR- und NMR-spektroskopischen Daten diskutiert werden.^[55, 61]

Die Arbeitsgruppe um *Hill* berichtete 1999 über den ersten, vollständig charakterisierten Vertreter dieser Verbindungsklasse, womit der erste Beweis für eine dative $\text{M} \rightarrow \text{B}$ -Bindung erbracht werden konnte. Hierbei handelt es sich um den Metallboratran-Komplex

[Ru{B(mt)₃}₂(CO)(PPh₃)₂] (**XXVIII**) (Ph = Phenyl) mit einem Scorpionatliganden (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol), welcher durch die Umsetzung von [Ru(CH=CHCPh₂OH)(PPh₃)₂] (**XIX**) mit Na[HB(mt)₃] (**XX**) erhalten werden konnte.^[62]

Eine Sonderform der Borankomplexe stellen die in Abbildung 12 abgebildeten Dimetalloborankomplexe **XXI–XXIV** dar, in denen eine metallierte {BR₂}-Einheit eine verbrückende Position zu einem weiteren Metall einnimmt. Rein strukturell müssten die Dimetalloborankomplexe der Klasse der Borylkomplexe (**L.II**) zugeordnet werden, aufgrund der unsymmetrischen Verbrückung und der langen Bor-Metallabstände handelt es sich bei den Komplexen **XXI–XXIV** eher um verbrückte Dimetalloboryl(boran)komplexe. Jedoch sind von diesem Strukturmotiv bislang nur vier Verbindungen literaturbekannt (Abbildung 12).^[39, 63, 64]

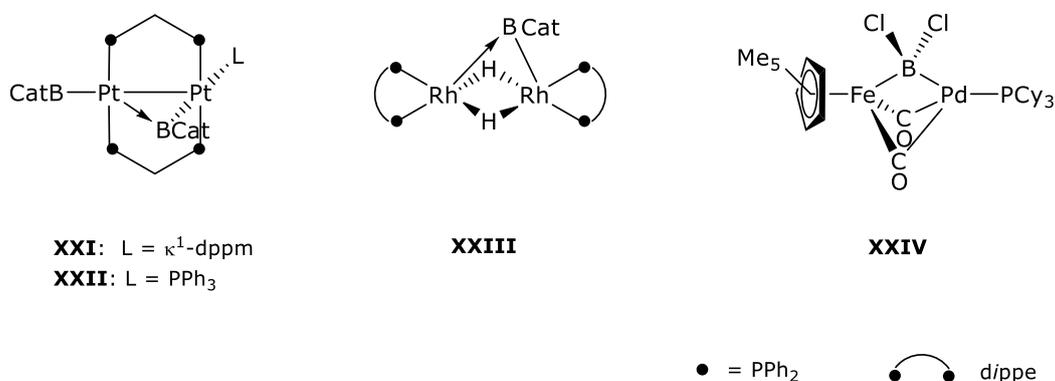


Abbildung 12: Homo- und Heteroleptische Dimetalloboryl(boran)komplexe.

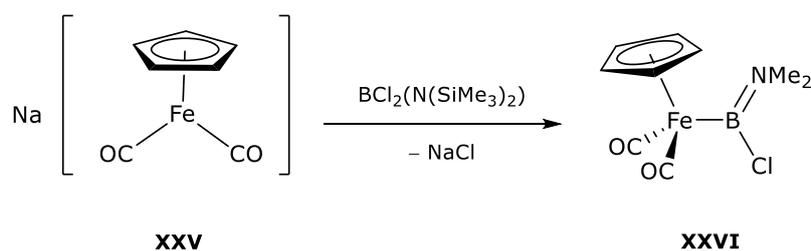
Die Bindungssituation in diesen Dimetallokomplexen lässt sich am besten durch die Übertragung von σ -Elektronendichte des zweiten Metall-Zentrums in das leere p_z-Orbital des Boratoms beschreiben.^[36] Die Stärke der Lewis-Acidität spiegelt sich in der Art der Verbrückung der {BR₂}-Einheit wider. Denn im Gegensatz zu Komplex [(η^5 -Cp*)Fe(μ -CO)₂(μ -BCl₂)Pd(PCy₃)] (**XXIV**; Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl), bei dem die Metallzentren symmetrisch durch eine Dichlorboryleinheit verbrückt sind, liegt die Catecholborylgruppe der Komplexe [μ -(BCat)]₂{(μ -dmpm)Pt(BCat)(R)}₂] (**XXI**; R = κ¹-dppm, R = PPh₃) und [μ -(BCat)]₂{(μ -dippe)RhH}₂] (**XXIII**) unsymmetrisch verbrückt vor, was vermutlich auf die höhere Lewis-Acidität der Dichlorborylgruppe zurückzuführen ist.^[36]

2.2 Übergangsmetallborylkomplexe

Erste Vertreter der Substanzklasse der Borylkomplexe (**L**) mit elektronenpräzisen 2e-2c-Bindungen konnten, im Gegensatz zu analogen Komplexen der Gruppen 14 und 15, erst in den 1990er Jahren von den Arbeitsgruppen um *Baker* und *Marder* sowie *Merola* strukturell charakterisiert werden, obwohl diese bereits früh als Schlüsselintermediate in metallkatalysierten Borylierungsreaktionen erkannt wurden.^[48, 65-73] Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten, wie z.B. in Katalysereaktionen oder photochemischen und thermischen Aktivierungen zählen Borylkomplexe (**L**) zu der am intensivsten untersuchten Klasse der Übergangsmetallborverbindungen.^[36, 37, 74-87]

In einfachen Borylkomplexen (**L**) ist eine {BR₂}-Einheit an das Metallatom koordiniert, wodurch es sp²-hybridisiert ist und ein leeres p-Orbital besitzt, weswegen diese Substanzklasse sehr reaktiv gegenüber Nukleophilen ist.^[88, 89] Aufgrund der Tatsache, dass diese Liganden koordinativ und in den meisten Fällen auch elektronisch nicht gesättigt sind, handelt es sich um kinetisch labile Verbindungen, welche sowohl durch die Substituenten am Bor-, als auch durch die Identität und Oxidationsstufe des Metallatoms stabilisiert und beeinflusst werden können.^[37, 90]

Durch eine Salzmetathesereaktion, bei der es sich auch um die gängigste Synthesemethode zur Darstellung von Borylkomplexen handelt, konnten ausgehend von anionischen Übergangsmetallkomplexen mit Halogenboranen die ersten Borylkomplexe selektiv dargestellt werden (Schema 2).^[91, 92]

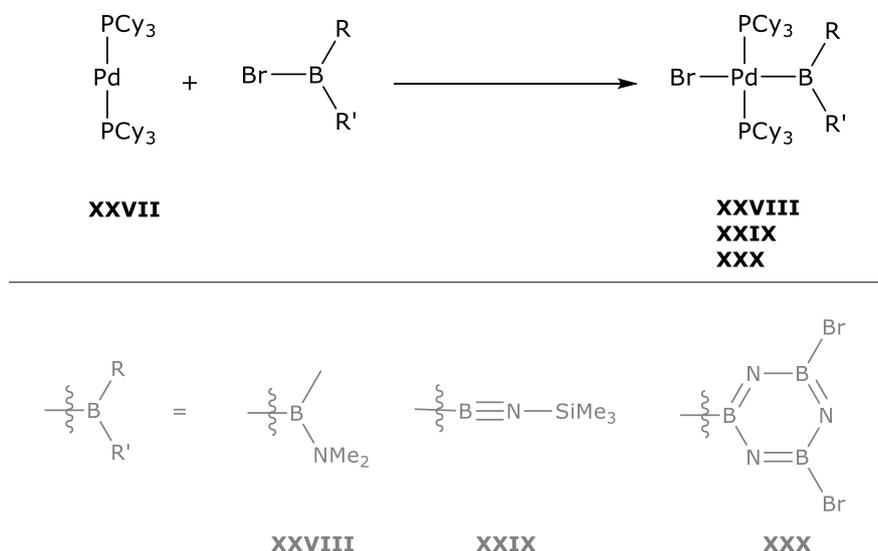


Schema 2: Darstellung eines Borylkomplexes durch Salz-Metathese Reaktion.

Die oxidative Addition von B–H-, B–B- und B–E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) an niedervalente Übergangsmetallfragmente stellt einen weiteren Zugang zu dieser Verbindungsklasse dar. Die Darstellungsrute wurde sehr intensiv untersucht, da diese Reaktion einen Elementarschritt in praktisch allen metallkatalysierten Borylierungsreaktionen

ungesättigter, organischer Substrate darstellt (Schema 1).^[37] Durch Ligandendissoziation am Metallkomplex werden freie Koordinationsstellen geschaffen, durch welche, die oxidative Addition der B–H-, B–B- und B–E-Bindungen ermöglicht wird und somit zahlreiche Mono-, Bis- und Trisborylkomplexe dargestellt werden konnten. In den meisten Borylkomplexen stellte sich die Metallborbindung als außerordentlich labil heraus, weshalb es möglich ist, die Borylfunktion auf verschiedene Substrate zu übertragen, womit eine Verwendung als Co-Ligand jedoch stark erschwert wird. Durch Verwendung von dreizähligen PBP-Ligandensystemen konnte jedoch eine Stabilisierung des Borylliganden erfolgen, wodurch verschiedene Boryl-basierte Pincerkomplexe dargestellt werden konnten.^[93, 94]

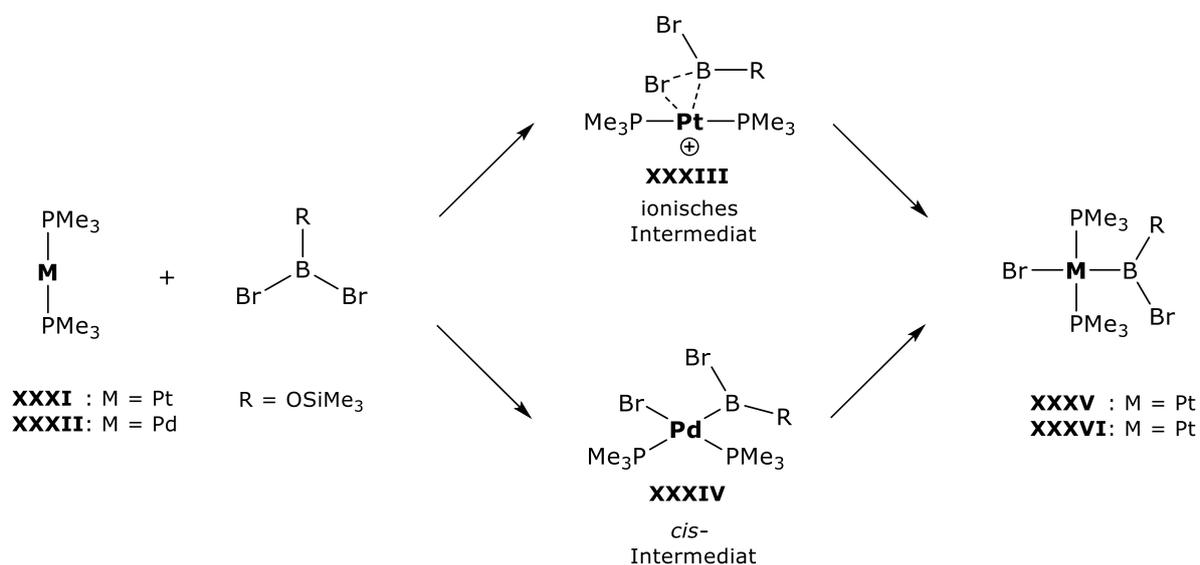
Die große Bedeutung der Suzuki-Kupplung, eine metallkatalysierte C–C-Kreuzkupplungsreaktion in der organischen Synthese, verleiht den Metallen der Gruppe 10 des Periodensystems eine enorme Bedeutung im Bezug auf Übergangsmetallborkomplexe.^[95] Borylnickelkomplexe agieren in verschiedenen Prozessen als Zwischenstufen. In einer Funktionalisierungsreaktion konnte der erste vollständig charakterisierte Nickelborylkomplex erhalten werden, welcher als regenerierbares Borylierungsmittel eingesetzt wird.^[96-100]



Schema 3: Synthese von *trans*-Palladiumborylkomplexen.

Im Gegensatz zu den Nickelborylkomplexen, von denen nur relativ wenige bekannt sind, gibt es zahlreiche Palladianaloga. Die erste derartige Verbindung konnte bereits eine Dekade vor der ersten Nickelverbindung strukturell charakterisiert werden.^[101] Diese können durch die oxidative Addition von B–X-Bindungen von Halogenboranen mit verschiedenen Substituenten

an eine niedervalente Palladium(0)-Vorstufe (**XXVII**) dargestellt werden (Schema 3).^[101-104] In theoretischen Studien erweist sich die Pt–B-Bindung in analogen Platin(II)-Verbindungen im Vergleich zu der Pd–B-Bindung als relativ stark, was sich auch in der experimentell leichteren Handhabung widerspiegelt.^[105-107] Quantenchemische Berechnungen zum Mechanismus der oxidativen Addition zeigten, dass im Falle des Platins die Bildung des *trans*-konfigurierten Produktes *trans*-[(Me₃P)₂Pt(BOSiMe₃)(Br)] (**XXXV**) über ein ionisches Intermediat (**XXXIII**) abläuft und im Falle des Palladiums zuerst die Bildung einer *cis*-konfigurierten Zwischenstufe (**XXXIV**) erfolgt, welche anschließend durch eine *cis-trans*-Isomerisierung auch zum thermodynamisch stabileren *trans*-Produkt [(Me₃P)₂Pd(BOSiMe₃)(Br)] (**XXXVI**) umlagert (Schema 4).^[108]



Schema 4: Quantenchemisch berechnete Reaktionsmechanismen der oxidativen Addition der B–Br-Bindung an niedervalente Pt⁰- und Pd⁰-Komplexe.

Weiterhin zeigte sich, dass die oxidative Addition von B–B-, B–Si- und B–Sn-Bindungen an *in situ* erzeugte, niedervalente Pt⁰-Vorstufen ausschließlich *cis*-selektiv (z.B. **XXXVIII**) verläuft, wohingegen die oxidative Addition von B–X-Bindungen (X = Halogen) an niedervalente Platinverbindungen ausschließlich *trans*-konfigurierte Komplexe (z.B. **XXXVII**) erzeugt, was auf die unterschiedliche Stärke des *trans*-Einflusses der Borylliganden zurückzuführen ist (Abbildung 13).^[109-121]

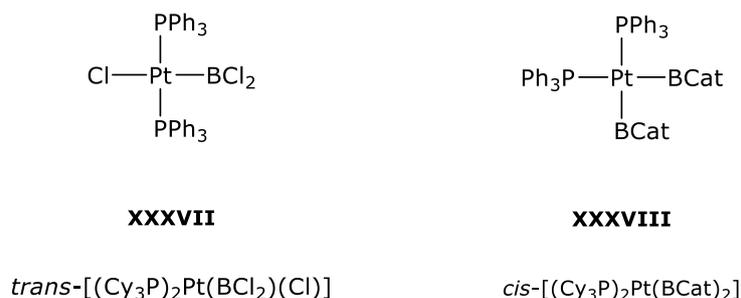


Abbildung 13: Platinborylkomplexe in *trans*- (links) und *cis*-Konfiguration (rechts).

Die Bindungsstärke einer Metall-Ligand-Bindung wird durch den *trans*-Einfluss des *trans*-ständigen Liganden moduliert, welcher aus dem Zusammenspiel verschiedener Bindungsanteile der Borylliganden resultiert.^[122] Generell gilt, je stärker der *trans*-Einfluss eines Liganden ist, desto labiler ist die Bindung zum *trans*-ständigen Liganden. Die Stärke des *trans*-Einflusses ist wiederum abhängig von der σ -Donorfähigkeit des Liganden, d.h. je stärker diese ist, desto größer ist der p-Charakter der σ -Hinbindung und desto stärker ist der *trans*-Einfluss. Im Vergleich zu anderen Liganden in der Organometallchemie üben Borylliganden einen äußerst starken *trans*-Einfluss aus.^[91, 106, 107, 123-138] Zur Quantifizierung des *trans*-Einflusses wurden sowohl quantenchemische Rechnungen, als auch experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Rechnungen zufolge üben zweifach σ -Donor-substituierte Borylliganden den stärksten *trans*-Einfluss aus.^[89] Demnach besitzen Borylliganden, wie beispielsweise $-\text{BMe}_2$, einen deutlich größeren *trans*-Einfluss, als z.B. Methyl- oder $-\text{BBR}_2$ -Liganden (Abbildung 14).



Abbildung 14: Zunehmender *trans*-Einfluss verschiedener Liganden von links nach rechts.

Experimentelle Studien, welche anhand des Vergleichs von Pt–Br-Bindungsabständen in Komplexen des Typs *trans*-[BRR′](PCy₃)₂PtBr] erhalten wurden, bestätigten, dass beispielsweise Borylliganden mit Alkoxyliganden, wie $-\text{BCat}$, einen deutlich geringeren *trans*-Einfluss ausüben, als z.B. $-\text{BBR}(\text{tBu})$ (tBu = *tert*-Butyl). Der bislang größte Pt–Br-Abstand wurde mit 2.26470(5) Å in dem Diboran(4)ylkomplex *trans*-[(PiPr₃)₂Pt(Br){B(NMe₂)B(Br)(NMe₂)}] gefunden (Abbildung 15).^[139]

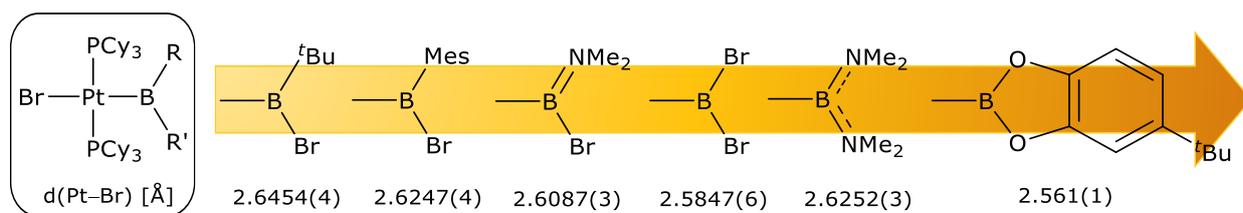
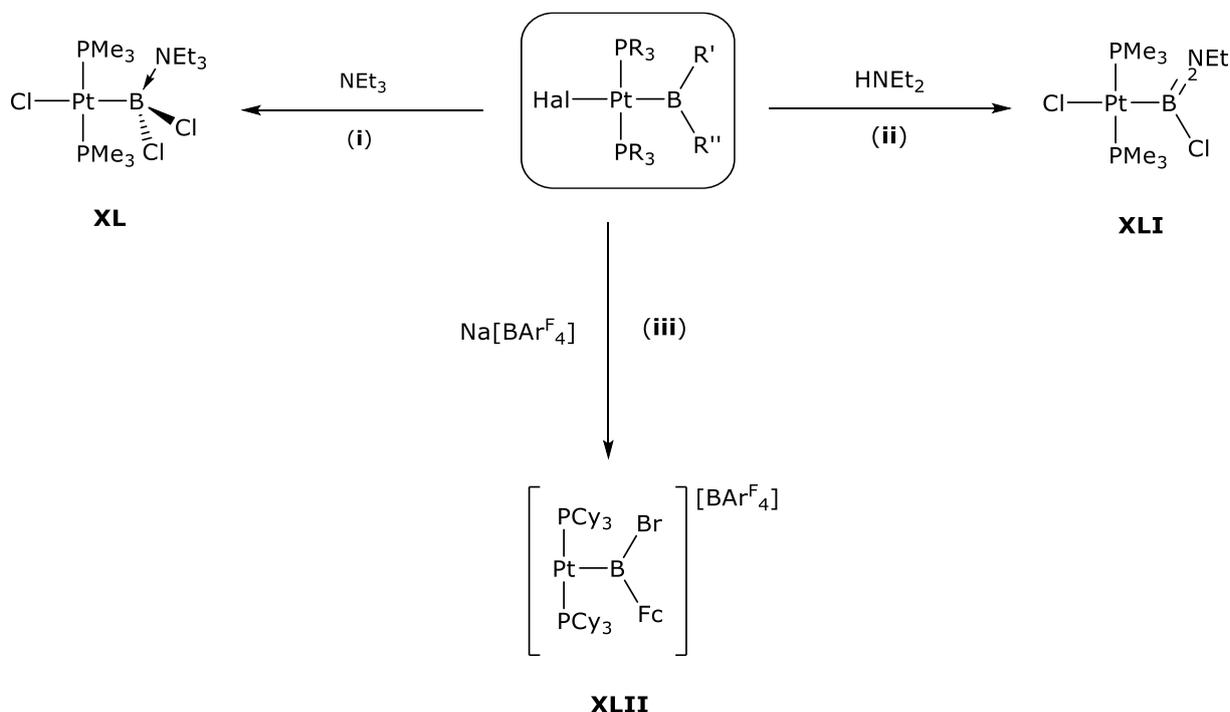


Abbildung 15: Einordnung verschiedener Borylliganden nach zunehmendem *trans*-Einfluss anhand des Pt-Br-Abstandes.

Das Schema 5 zeigt eine Vielzahl interessanter Folgereaktionen der *trans*-Halogenplatin(II)-Borylverbindungen. Hierbei konnte durch Umsetzung des Pt^{II}-Komplexes *trans*-[(Me₃P)₂ClPt(BCl₂)] (**XXXIX**) mit dem tertiären Amin Triethylamin die Bildung des Lewis-Basenaddukts *trans*-[(Me₃P)₂ClPt{BCl₂(NEt₃)}] (**XL**; **i**) beobachtet werden.

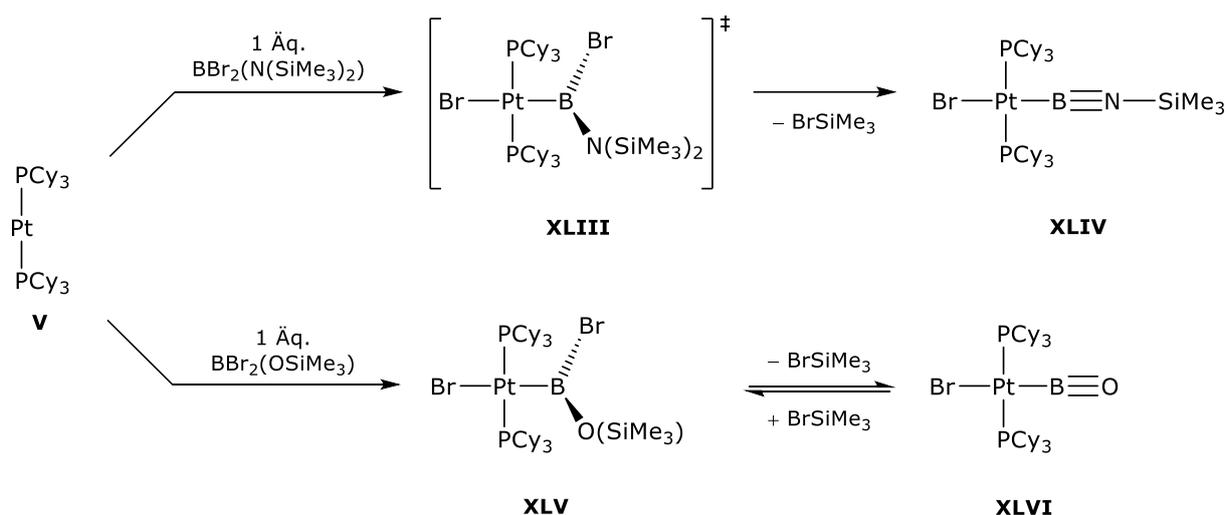


Schema 5: Reaktivität von Platin(II)halogen(boryl)komplexen.

Im Gegensatz dazu konnte bei der Umsetzung mit dem sekundären Amin HNEt₂ jedoch die Bildung des Amino(chlor)borylkomplexes *trans*-[(Me₃P)₂Pt(Cl){B(Cl)NEt₂}] (**XLI**; **ii**) beobachtet werden. 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, welche häufig durch schwach koordinierende Boratgegenanionen stabilisiert werden und im

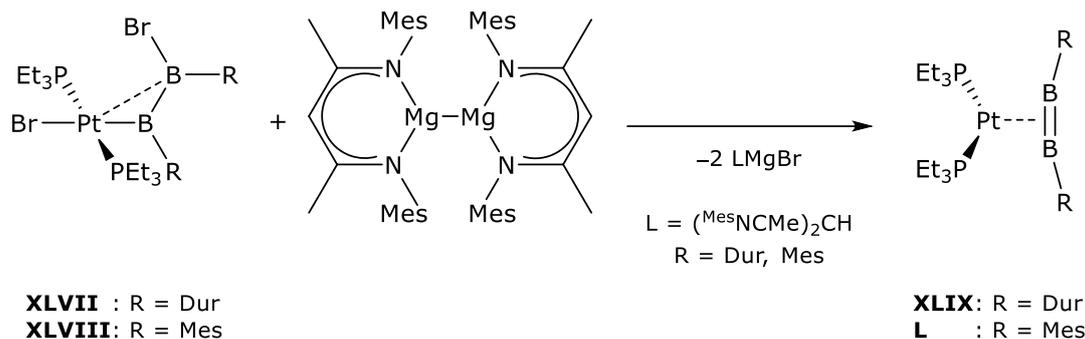
Falle des Reaktionspfads **iii** der Komplex $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**XLII**; Fc = Ferrocen, $\text{Ar}^{\text{F}}_4 = 3,5\text{-Bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl}$) erhalten werden konnte (Schema 5).^[104, 128, 140-142]

Über einen Sonderfall in der Klasse der Borylkomplexe konnte die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* durch die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**V**) mit dem Aminoboran $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ und dem Oxoboran $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$ berichten. Anstelle der erwarteten oxidativen Addition bildete sich im Falle des Aminoborans der Iminoborylkomplex $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}\equiv\text{N}(\text{SiMe}_3)\}(\text{Br})]$ (**XLIV**) und im Falle des Oxoborans der Oxoborylkomplex $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}=\text{O}\}(\text{Br})]$ (**XLVI**). Durch Isolation des Intermediats (**XLV**) konnte gezeigt werden, dass die Darstellung des Oxoborylkomplexes **XLVI** über das Produkt der oxidativen Addition abläuft und anschließend durch Bromsilaneliminierung der entsprechende Platinborylkomplex **XLVI** gebildet wird (Schema 6).^[37, 143, 144]



Schema 6: Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**V**) mit dem Aminoboran $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ und dem Oxoboran $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$.

Rein strukturell müsste der Iminoborylkomplex **XLIV** der Klasse der terminalen Borylenkomplexe (**M.1**) zugeordnet werden. Aufgrund des nicht vorhandenen Pt–B-Mehrfachbindungscharakters wird dieser jedoch als Borylkomplex eingestuft.^[143]



Schema 7: Reduktion von Diboran(4)ylkomplexen mit Mg(I).

Bemerkenswert ist auch die Reduktion der Diboran(4)ylkomplexe *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(R)B(R)(Br)}] (**XLVII**: R = Dur (1,2,4,5-Tetramethylphenyl); **XLVIII**: R = Mes (1,3,5-Trimethylphenyl)) durch das Zweielektronenreduktionsmittel [^{Mes}NacnacMg(I)]₂ (^{Mes}Nacnac = (MesNMe)₂CH). Durch die Reduktion der Pt–Br- und B–Br-Bindungen der Aryl-substituierten *trans*-Diboran(4)ylsysteme, welche eine β-Pt–B-Wechselwirkung aufweisen, konnten die ersten *side-on* koordinierten π-Diborenenplatin Komplexe [{(η²-B₂R₂)} {(Et₃P)₂Pt}] (**XLIX**: R = Dur; **L**: R = Mes) synthetisiert werden (Schema 7).^[145]

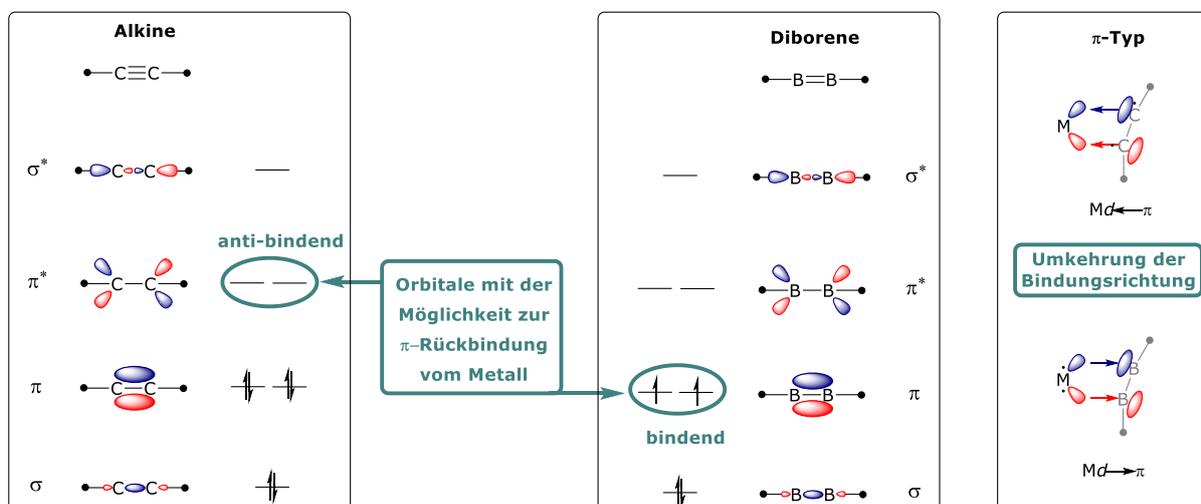


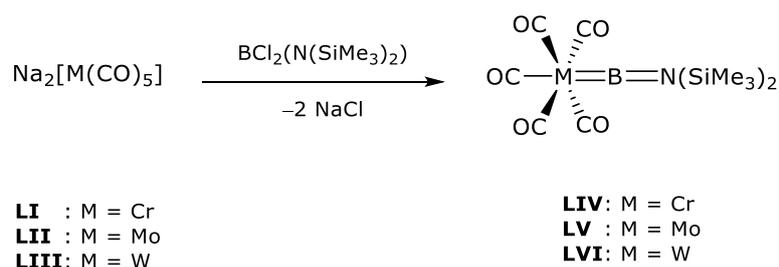
Abbildung 16: Beteiligte Orbitale bei der Metall π-Rückbindung in π-Alkinen und π-Diborenen.

Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass der π-Diborenenligand in einem Triplett-Grundzustand vorliegt und die beiden höchstliegenden Orbitale einfach besetzt sind. Die π-Rückbindung des Platin-Zentrums erfolgt somit in die bindenden π-Orbitale des Liganden. Dies spiegelt sich in einer Stärkung und Verkürzung der B–B-Bindung wider. Diese neuartige Bindungssituation steht im Gegensatz zu den Modellen verwandter

π -Ligand-Komplexe von Alkenen und Alkinen (Abbildung 16).^[145, 146] In diesem Fall führt die π -Rückbindung nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (*DCD-Modell*) zur Besetzung antibindender π^* -Orbitale des π -Liganden, was zu einer Schwächung und somit Aufweitung der entsprechenden Ligand-Bindung führt (Abbildung 16).^[145, 146]

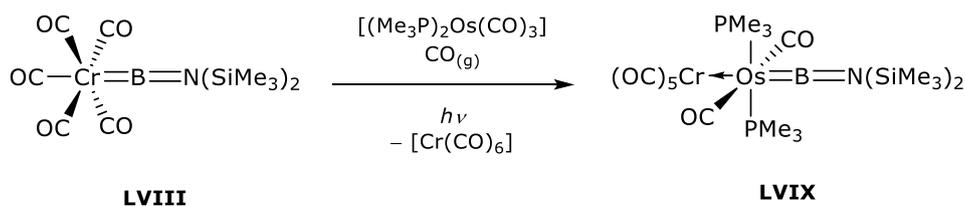
2.3 Übergangsmetallborylenkomplexe

Die Gruppe der Übergangsmetallborylenkomplexe kann in zwei separate Klassen unterteilt werden. Den terminalen (**M.I**) und den verbrückenden Borylenkomplexen (**M.II**). In den terminalen Borylenkomplexen (**M.I**) ist der sowohl elektronisch, als auch koordinativ ungesättigte Borylenligand (BR) lediglich an ein Metallfragment koordiniert und bildet eine M=B-Mehrfachbindung aus. In der Klasse der verbrückenden Borylenkomplexe (**M.II**) ist die Borylengruppe verbrückt zwischen zwei Metallfragmenten positioniert.^[37, 88, 147]



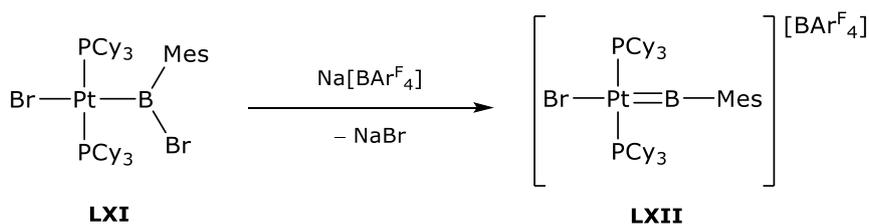
Schema 8: Darstellung der ersten terminalen Borylenkomplexe.

Über die ersten terminalen Borylenkomplexe konnten die Arbeitsgruppen um *Cowley* und *Braunschweig* im Jahr 1998 berichten. Mittels Salzeliminierungsreaktionen konnten durch die Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$ (**LI**: M = Cr; **LII**: M = Mo; **LIII**: M = W) mit $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ die terminalen Aminoborylenkomplexe des Typs $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**LIV**: M = Cr; **LV**: M = Mo; **LVI**: M = W) dargestellt werden (Schema 8). Die Borylenkomplexe werden hier durch die Aminogruppe sowohl sterisch, als auch elektronisch stabilisiert, woraus eine hohe Stabilität resultiert.^[148-150] Neben der Salzeliminierung, stellt auch der intermetallische Borylentransfer unter photolytischen bzw. thermischen Bedingungen eine alternative Syntheseroute dar. Hierbei ist es erstmals gelungen eine $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Einheit auf das Vanadiumzentrum des Übergangsmetallkomplexes $[\{\eta^5\text{-Cp}\}\text{V}(\text{CO})_4]$ (**LVII**) zu übertragen.^[151-156] Auf dem gleichem Weg konnte auch der erste terminale Borylenkomplex mit einem rein metallischen Lewis-Paar (MOLP) synthetisiert werden (Schema 9).^[153, 154] Ein Zugang zu kationischen Borylenkomplexen gelang der Arbeitsgruppe um *Aldrige* durch eine Halogenidabstraktion aus Halogenborylkomplexen mit Salzen schwach koordinierender Anionen, wodurch unter anderem der Eisenborylenkomplex $[\{\eta^5\text{-Cp}^*\}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{BMes}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**LX**) zugänglich gemacht werden konnte.^[157]



Schema 9: Photochemisch-induzierter Borylenttransfer zwischen zwei Übergangsmetallen.

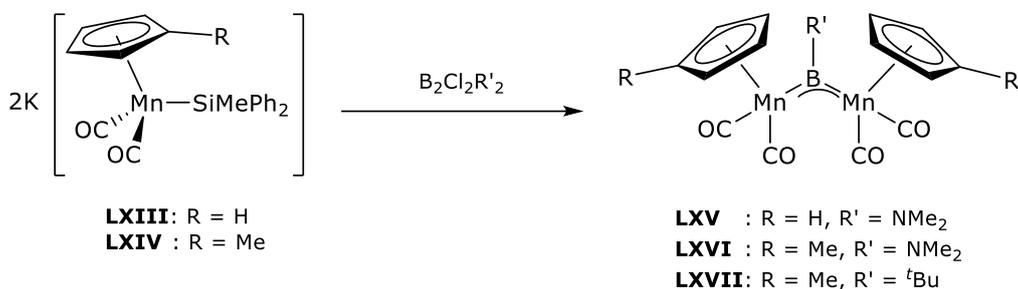
Auf diese Weise konnte 2007 auch der erste basenfreie Borylenkomplex des Platins, *trans*-[(Cy₃P)₂(Br)Pt=BMe₃][BAr^F₄] (**LXII**) synthetisiert und charakterisiert werden (Schema 10).^[158] Hierzu wurde das Platin-gebundene Bromatom abstrahiert, während das Bor-gebundene Bromid auf das Platinatom übertragen wird.^[141] Die Stabilisierung des Borylenkomplexes erfolgt durch den sterisch anspruchsvollen Mesitylsubstituenten. Wird dieser durch einen weniger anspruchsvollen Rest ersetzt, können nach Zugabe einer Base, wie 4-Methylpyridin, welche die [1,2]-Migration des Halogens initiiert, kationische Borylkomplexe isoliert werden (Schema 10).^[159]



Schema 10: Darstellung des ersten basenfreien Borylenkomplexes des Platins durch Halogenidabstraktion.

In verbrückenden Borylenkomplexen (**M.II**) wird die {BR}-Einheit durch zwei Übergangsmetallfragmente stabilisiert, wobei das Boratom eine verbrückende Position zwischen den beiden Metallzentren einnimmt.^[74, 75, 160, 161] Somit sind diese zusätzlich sterisch abgeschirmt und im Vergleich zu den terminalen Vertretern (**M.I**), aufgrund der Koordination an zwei Übergangsmetallfragmente, häufig stabiler. Die Darstellungsmöglichkeiten ähneln denen der terminalen Borylenkomplexe. Die ersten verbrückten Borylenkomplexe vom Typ [$\{\mu\text{-BR}\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}'\}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2$] (**LXV**: R = H, R' = NMe₂; **LXVI**: R = Me, R' = NMe₂; **LXVII**: R = Me, R' = ^tBu) konnten durch Umsetzung des Komplexes K[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}\}(\text{CO})_2\text{Mn(SiPhMe}_2\text{)}]$] (**LXIII** R = H; **LXIV** R = Me) mit verschiedenen Dichlordiboranen(4) durch doppelte Salzeliminierung und unter Spaltung der B–B-Bindung dargestellt werden (Schema 11).^[162] Die Natur der M–B–M-Bindung in verbrückenden Borylenkomplexen wurde sowohl experimentell als auch rechnerisch untersucht. Im Falle des

^tBu-substituierten Komplex **LXVII** bestätigten sowohl experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Elektronendichte das Fehlen einer direkten Mangan-Mangan-Bindung, wobei eine 2e-3c- π -Delokalisation über das leere p-Orbital am Boratom vorliegt.^[163, 164]



Schema 11: Darstellung der ersten verbrückten Borylenkomplexe.

Der Amino-substituierte Borylenkomplex $[(\mu\text{-BNMe}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2]$ (**LXVI**) kann mit einem Überschuss etherischer HCl und Abspaltung von HNMe₂ in den entsprechenden Chlorborylenkomplex $[(\mu\text{-BCl})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2]$ (**LXVIII**) umgewandelt werden, welcher aufgrund der nun fehlenden π -Stabilisierung durch die Aminogruppe für weitere Funktionalisierungen geeignet ist.^[165] Über 10 Jahre später konnten *via* definierter Salzeliminierung, durch Umsetzung der anionischen Übergangsmetallkomplexe Na[Mn(CO)₅] (**LXIX**) bzw. K[(η^5 -Cp*)Fe(CO)₂] (**LXX**) mit den Trihalogenboranen BX₃ (X = Cl, Br), verbrückte Halogenborylenkomplexe des Typs $[(\mu\text{-BX})\{(\text{CO})_5\text{Mn}\}_2]$ (**LXXI**: X = Cl; **LXXII**: X = Br) und $[(\mu\text{-BCl})\{(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**LXXIII**) synthetisiert und charakterisiert werden.^[166] Unter photolytischen Bedingungen konnten, ebenso wie bei den terminalen Borylenkomplexen, durch einen intermetallischen Borylenttransfer die verbrückten Borylenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**LXXIV**) und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2]$ (**LXXV**) realisiert werden.^[167]

Neben einer Vielzahl homoleptischer, verbrückter Borylenkomplexe, sind auch heteroleptische Analoga bekannt, in denen die {BR}-Einheit von zwei unterschiedlichen Metallzentren koordiniert wird. Heteroleptische verbrückte Borylenkomplexe können über drei verschiedene Syntheserouten, durch photolytische Umsetzung (**a**), durch Umsetzung mit einer Metall-Lewis-Base (**b**) und *via* oxidativer Addition (**c**), dargestellt werden (Abbildung 17).^[168-170]

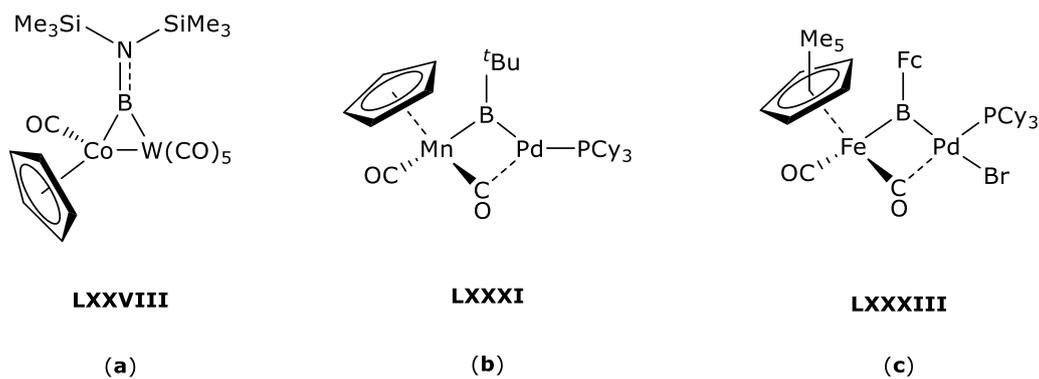


Abbildung 17: Heterodinukleare verbrückte Borylenkomplexe, welche durch unvollständigen, photolytischen Borylenttransfer (a), Metall-Basen-Koordination (b) und oxidative Addition (c) dargestellt wurden.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten photolytischen Borylenttransferreaktionen, verläuft die Umsetzung (a) von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (LXXVI) mit einem Äquivalent $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\text{CO})_2]$ (LXXVII) über einen unvollständigen Transfer der $\{\text{BR}\}$ -Einheit, woraus der heterodinukleare Komplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (LXXVIII) resultiert.^[152] Durch Koordination (b) des niedervalenten Palladium(0)komplexes $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ (LXXIX) als Metall-Lewis-Base an den Komplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{OC})_2\text{MnB}^t\text{Bu}]$ (LXXX) unter Freisetzung von PCy_3 koordiniert dieser an das Boratom unter Ausbildung des verbrückten Borylenkomplexes $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{OC})\text{Mn}\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-B}^t\text{Bu}\}\text{PdPCy}_3]$ (LXXXI).^[169] Durch Umsetzung des niedervalenten Palladiumkomplexes LXXIX mit dem Übergangsmetallhalogenborylkomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ (LXXXII), konnte die oxidative Addition der B–Br-Bindung an das Metallzentrum, was zu den heterodinuklearen Komplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BFc})\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)]$ (LXXXIII) führte, stattfinden.^[170]

2.4 Bindungssituation in Boryl- und Borylenkomplexen

Die Stabilität der Übergangsmetallboryl- und Borylenkomplexe vom Typ **L** und **M** ist stark von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Boratom und am Metallzentrum abhängig. So müssen die Substituenten am Boratom zur Stabilisierung entweder sterisch anspruchsvoll sein oder eine gute π -Donorfähigkeit aufweisen (NR_2 , $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Cy}$).^[37, 90] Neben den Substituenten, hat auch die Identität des Metallzentrums großen Einfluss auf die Stabilität von Boryl- und Borylenkomplexen. Die Bindungssituation in Übergangsmetallborylkomplexen kann mit Hilfe des *Dewar-Chatt-Duncanson-Modells* (*DCD-Modell*) beschrieben werden.

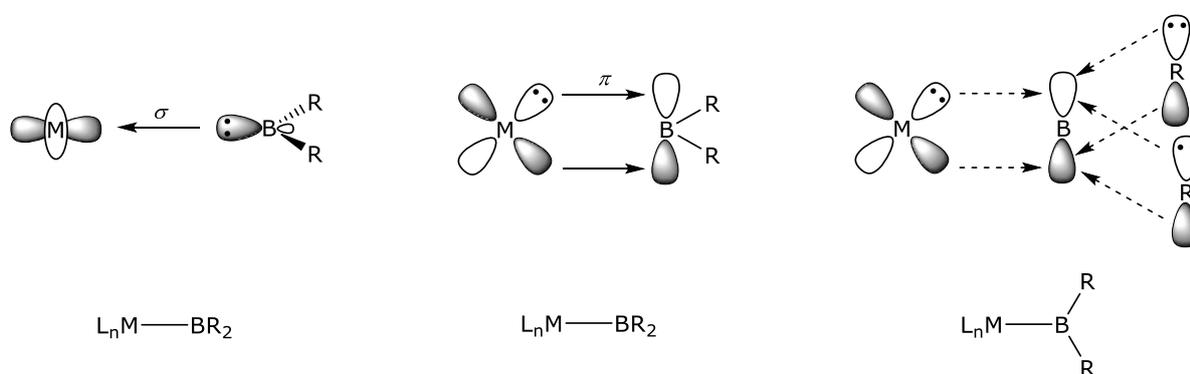


Abbildung 18: Bindungssituation zwischen Übergangsmetallfragmenten und Borylliganden. Links: σ -Bindung von Bor zum Metall. Mitte: π -Rückbindung vom Metall in das p_z -Orbital des Bors. Rechts: Wechselwirkungen der Borsubstituenten R .^[35, 89]

In einem Borylkomplex stehen dem Metallzentrum zwei bindende Wechselwirkungen zum Borylliganden zur Verfügung. Hierbei macht die σ -Hinbindung des sp^2 -hybridisierten Bor-Orbitals zu einem unbesetzten Orbital des Zentralmetalls den stärksten Bindungsanteil aus, welche ausschlaggebend für die Stärke der $\text{M}-\text{B}$ -Bindung ist (Abbildung 18, links). Die π -Rückbindung erfolgt ausgehend von den d-Orbitalen des Metallzentrums in das vakante p_z -Orbital des Bor-Atoms (Abbildung 18, mitte).^[122-137] Der π -Bindungsanteil fällt im Allgemeinen, aufgrund der energetisch hohen Lage des vakanten p_z -Orbital des Bors, deutlich geringer als der σ -Bindungsanteil aus. Weiterhin kann das vakante Orbital des Borylliganden auch mit den Borylsubstituenten wechselwirken. Durch Elektronen der besetzten, nichtbindenden Orbitale der Substituenten, führt dies zur Besetzung des Orbitals, was zu einer weiteren Schwächung der π -Rückbindung führt. Dies kann durch π -Donorsubstituenten am

Boratom verstärkt werden, da der M–B-Bindung noch weiter verringert wird (Abbildung 18, rechts).^[35, 89]

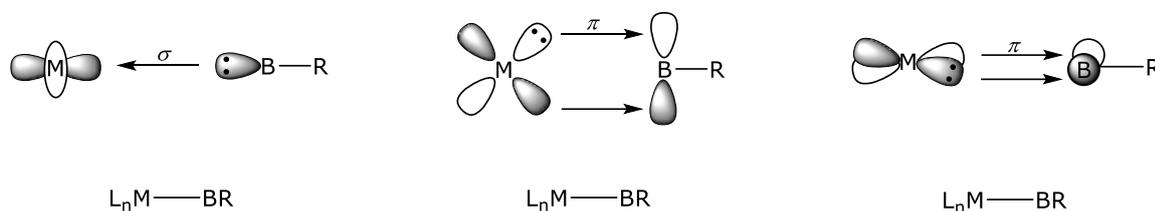


Abbildung 19: Bindungssituation zwischen Übergangmetallfragmenten und Borylenliganden. Links: σ -Bindung von Bor zum Metall. Mitte bzw. rechts: π -Rückbindung vom d_{xz} -Orbital bzw. d_{yz} -Orbital des Metalls zu den beiden π^* -Orbitalen des Bors.^[37, 88, 148, 149, 160]

Wie auch schon Borylliganden, sind Borylenliganden isoelektronisch zu den Liganden CO und N₂.^[171, 172] Die Bindungssituation besteht in allen Fällen aus einem σ -Hin- und einem π -Rückbindungsanteil. Durch Überlagerung eines freien Elektronenpaares (σ -HOMO) des Liganden mit dem leeren d_z^2 -Orbital am Metall wird die σ -Hinbindung ausgebildet. Durch Abgabe von Elektronendichte aus den besetzten d_{xy} - bzw. d_{xz} -Orbitalen des Metalls in die senkrecht zueinander stehenden π^* -LUMOs des Bors, kommt die π -Rückbindung zustande (Abbildung 19).^[37, 88, 148, 149, 160]

3 A-Frame Komplexe

Sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften eines Übergangsmetallkomplexes können durch Variation der Liganden beeinflusst werden. Dies macht sich bereits bei Diphosphanliganden durch die Anzahl n der Atome im Ligandrückgrat, also die Brücke zwischen den beiden Phosphoratomen, bemerkbar. Ein gutes Beispiel hierfür stellt der Diphosphanligand dppm dar, welcher sowohl als Chelatligand als auch als monodentater beziehungsweise als verbrückender, bidentater Ligand agieren kann. Die Chelatbildungstendenz nimmt mit zunehmender Anzahl der Atome im Ligandenrückgrat ab, so dass für die Liganden des Typs $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ die Chelatbildungstendenz für $n = 2$ am größten ist. Dies lässt sich sehr gut am Beispiel der Komplexe $[\{(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\}_x]$ darstellen, welche mit einer Kettenlänge von $n = 1, 3, 4$ als zweikerniger, doppelt μ^2 -verbrückter Komplex, wie beispielsweise bei $[\{(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\}_2]$ (**LXXXIV**) vorliegt und mit einer Kettenlänge mit $n = 2$ als monomerer η^2 -Chelatkomplex, wie beispielsweise bei dem Rhodiumkomplex $[\{(\eta^2\text{-dppe})\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\}]$ (**LXXXV**; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, Bis(diphenylphosphino)ethan) (Abbildung 20).^[17, 173]

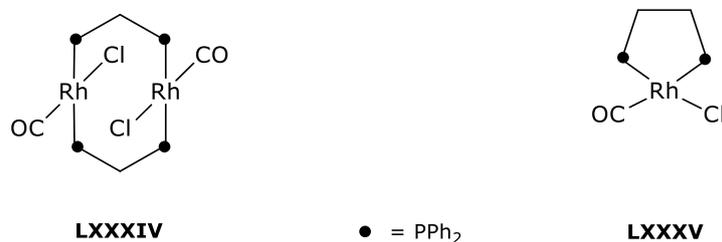
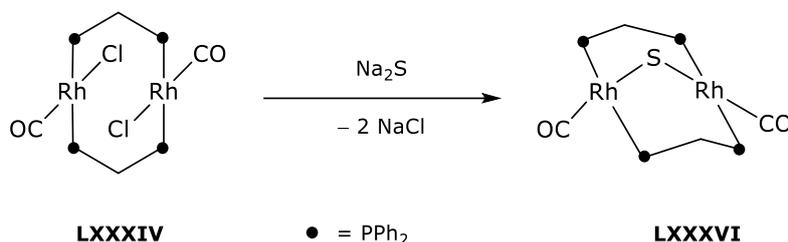


Abbildung 20: Einfluss der Rückgradskettenlänge der Chelatphosphanliganden auf die Koordinationseigenschaften am Beispiel der Komplexe $[\{(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\}_2]$ (**LXXXIV**) und $[\{(\eta^2\text{-dppe})\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\}]$ (**LXXXV**).

Hinter dem Interesse an binuklearen Komplexen, steht die Erwartung, grundlegende neue Reaktivitätsmuster zu erforschen. Eine neue Strukturklasse konnte *Eisenberg* und Mitarbeiter im Jahre 1977 ausgehend von dem dinuklearen *face-to-face* Rhodium Komplex **LXXXIV** darstellen. Der dinukleare Schwefel-verbrückte Rhodiumkomplex $[\{\mu\text{-S}\}\{(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{CO})\}_2]$ (**LXXXVI**) konnte durch Insertion von Schwefel zwischen die zwei Rhodiumzentren realisiert werden, sodass ein 16-Valenzelektronenkomplex gebildet wird

(Schema 12). Dieses Strukturmotiv wurde fortan als sogenannter A-Frame Komplex bezeichnet.^[174]



Schema 12: Darstellung des ersten A-Frame Komplexes [$\{\mu\text{-S}\}\{(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{CO})\}_2$] (LXXXVI).

Die dinuklearen A-Frame Übergangsmetallkomplexe bestehen typischerweise aus zwei quadratisch-planar koordinierten Metallzentren M, welche durch zwei verbrückende Liganden L, beispielweise Phosphane, Arsane oder Carbene, miteinander verbunden sind. Zusätzlich werden die beiden Übergangsmetallzentren durch eine verbrückende Einheit, dem sogenannten Brückenliganden A, welcher auch als Apex-Ligand bezeichnet wird, überbrückt. Desweiteren sind zwei terminale Liganden Y an die Metallzentren gebunden. Dies erklärt auch die Namensgebung dieser Komplexe, da die $\text{Y-M}^1\text{-A-M}^2\text{-Y}$ -Einheit stark an ein „A“ erinnert (Abbildung 21).^[175]

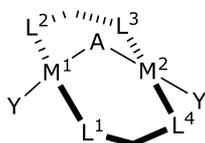
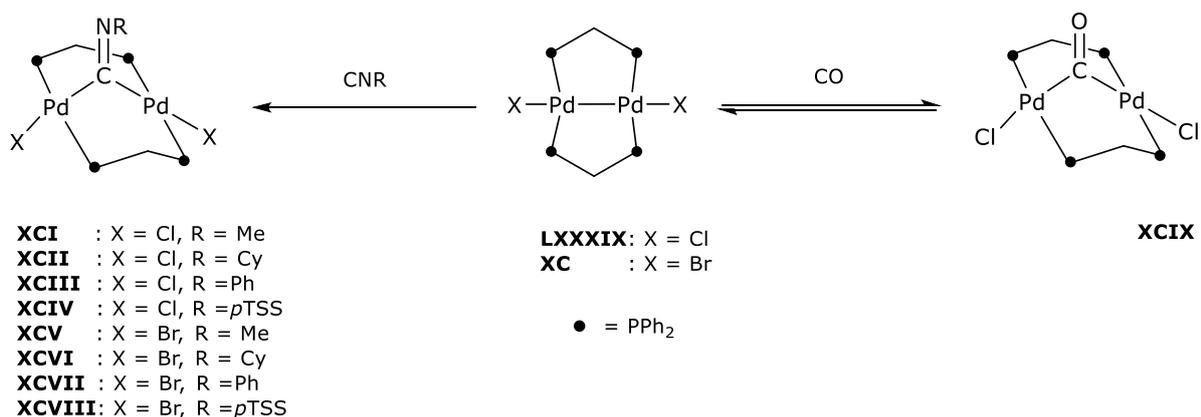


Abbildung 21: Allgemeine Struktur eines A-Frame Komplexes.

Typischerweise handelt es sich bei den Metallzentren um die Übergangsmetalle Rhodium, Palladium und Platin, es sind aber auch A-Frame Komplexe mit anderen Metallzentren aus den jeweiligen Gruppen, wie Nickel oder Cobalt, bekannt.^[175] Als Brückenligand eignen sich sowohl einzelne Atome, wie $\mu\text{-S}$, $\mu\text{-H}$, $\mu\text{-Cl}$, $\mu\text{-Se}$ und $\mu\text{-O}$, als auch kleine Moleküle wie $\mu\text{-CO}$, $\mu\text{-SO}_2$, $\mu\text{-CS}_2$ und $\mu\text{-HgCl}_2$.^[176-182] Als terminale Liganden Y werden in der Regel Halogene, Carbonyle oder Isocyanide eingesetzt (Abbildung 21).^[175, 183] Bereits im Jahr 1981 gelang es der Arbeitsgruppe um *Hoffmann*, die elektronischen und sterischen Eigenschaften der A-Frame Komplexe eingehend zu untersuchen und deren Vielfältigkeit aufzuzeigen.^[175] So konnte geklärt werden, dass ein A-Frame Komplex in der idealisierten Struktur häufig als 32-Valenzelektronen-Komplex vorliegt, in dem die Metallzentren quadratisch-planar koordiniert sind und häufig in der formalen Oxidationsstufe +I bzw. +II vorliegen. Desweiteren

sollten die dinuklearen Komplexe keine Metall-Metall-Wechselwirkungen aufweisen. Die Torsionswinkel ($L^1-M^1-M^2-L^4$) bzw. ($L^2-M^1-M^2-L^3$) und ($L^1-M^1-M^2-L^3$) bzw. ($L^4-M^2-M^1-L^2$), an denen der Grad der Verzerrung der Rahmenstruktur quantifiziert werden kann, liegen bei einer idealen Rahmenstruktur bei 0° bzw. bei 180° (Abbildung 21).^[175] Die Verzerrung der Rahmenstruktur ist zum einen abhängig von der Rückgratlänge n und des Restes R des Diphosphans des Typs $R_2P(CH_2)_nPR_2$ und zum anderen vom sterischen Anspruchs des Apexliganden A und der terminalen Liganden Y am Metallatom. Dies wird am Beispiel der Komplexe $[\{\mu-H\}\{(\mu-dppm)Pt(Me)\}_2]^+$ (**LXXXVII**) und $[\{\mu-S\}\{(\mu-dppm)Pt(SCH_2Ph)\}_2]$ (**LXXXVIII**) deutlich. Der Hydrid-verbrückte Komplex **LXXXVII** weist nahezu ideal quadratisch-planar koordinierte Platinzentren auf, welche nahe der idealen A-Frame Struktur liegen, wohingegen die Winkel des Schwefel-verbrückten Komplexes **LXXXVIII** eine starke Abweichung von der idealisierten Geometrie aufweisen.^[184, 185]

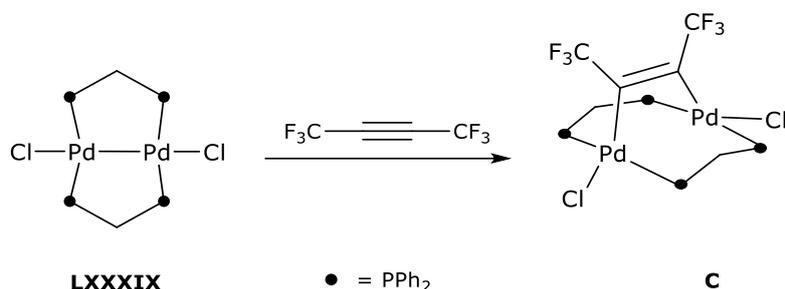
Die Darstellung der A-Frame Komplexe erfolgt häufig ausgehend von dinuklearen Metall(I)komplexen, welche eine Metall-Metall-Bindung aufweisen. Die Darstellung der Palladium A-Frame Komplexe $[\{\mu-(C=NR)\}\{(\mu-dppm)PdX\}_2]$ (**XCII–XCVIII**) und $[\{\mu-(CO)\}\{(\mu-dmpm)PtCl\}_2]$ (**XCIX**), erfolgt durch Insertion von Kohlenstoffmonoxid bzw. $C\equiv NR$ ($R = Me, Cy, Ph, pTSS = para\text{-Tolylsulfonsäure}$) in die Pd–Pd-Bindung der dinuklearen Pd^I -Komplexe $[\{(\mu-dppm)PdX\}_2]$ (**LXXXIX**: $X = Cl$; **XC**: $X = Br$), wobei es sich bei der Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid um eine reversible Reaktion handelt (Schema 13).^[182]



Schema 13: Insertion kleiner Moleküle in die Pd–Pd-Bindung von $[\{(\mu-dppm)PdX\}_2]$ (**LXXXIX**: $X = Cl$; **XC**: $X = Br$) unter Ausbildung von Palladium A-Frame Komplexen.

1979 konnte die Arbeitsgruppe um *Balch* erstmals einen dimetallischen A-Frame Olefinkomplex synthetisieren, in dem das Olefin zwei Palladiumzentren verbrückt. Die

Darstellung des dinuklearen A-Frame Komplexes erfolgte durch Insertion des Acetylenderivats $F_3CC\equiv CCF_3$ in die Pd–Pd-Bindung (Schema 14).^[186]



Schema 14: Darstellung des ersten Olefin-verbrückten Palladium A-Frame Komplexes $[\{\mu-(F_3CC=CCF_3)\}\{\mu-dppm\}PdCl]_2$ (C).

Neben Rhodium und Palladium A-Frame Komplexen sind aber auch einige Beispiele für dinukleare Platin A-Frame Komplexe bekannt, welche ebenfalls eine Vielfalt an Brückenliganden aufweisen (Abbildung 22).^[176, 177, 187, 188]

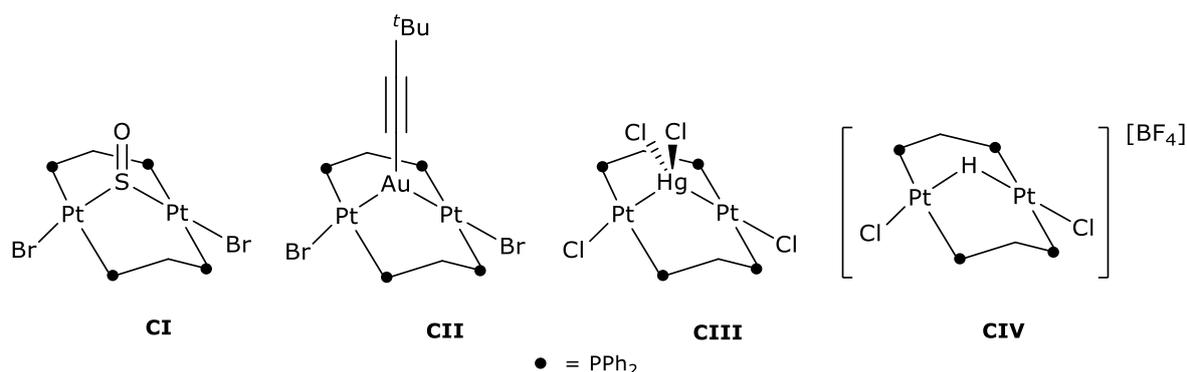
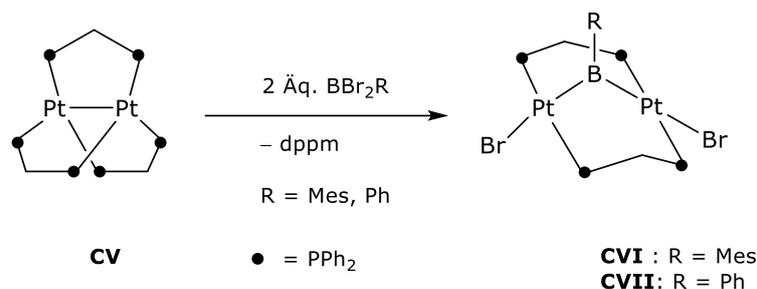


Abbildung 22: Ausgewählte Beispiele von Platin A-Frame Komplexen.

Allerdings sind Gruppe 13 Elemente in der Brücke selten. Der Gruppe *Norman* und *Orpen* gelang es erstmals 1999, die zwei instabilen Boryl(boran)-verbrückten Diplatinkomplexe $[\{\mu-(BCat)\}\{\mu-dmpm\}Pt(BCat)R]_2$ (**XXI**: $R = \kappa^1-dppm$; **XXII**: $R = PPh_3$) darzustellen, welche eine asymmetrisch verbrückte {BR}-Einheit beinhaltet (Abbildung 12). Hierbei ist das Boratom vierfach koordiniert und weist eine dative Bindung zu einem der beiden Platinzentren auf.^[113]

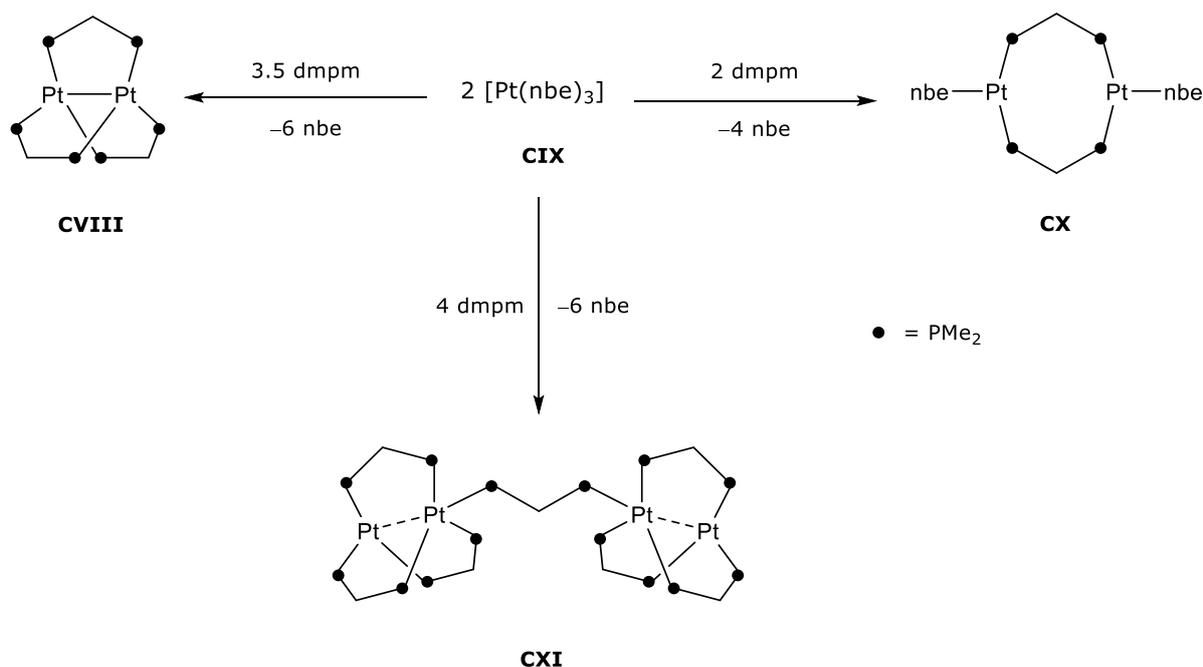
Die Synthese Bor-verbrückter Platin A-Frame Komplexe gelang im Jahr 2015 erstmals der Arbeitsgruppe um *Braunschweig*, durch Umsetzung des propellerartigen Platin(0)-Komplexes $[Pt_2(\mu-dppm)_3]$ (**CV**) mit Aryl(dibrom)boranen (Schema 15).^[189, 190] Neben freiem dppm war

auch die Entstehung weiterer unbekannter Verbindungen NMR-spektroskopisch zu beobachten. Zudem waren die Umsetzungen häufig mit der Bildung eines schwer löslichen Feststoffes verbunden, weshalb lediglich bei der Reaktion mit BBr_2Ph und BBr_2Mes geringe Mengen an definiertem Produkt isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Demnach führte die Umsetzung zur oxidativen Addition beider B–Br-Bindungen an je eines der Platinzentren unter Ausbildung der Bor-verbrückten A-Frame Komplexe.^[189, 190]



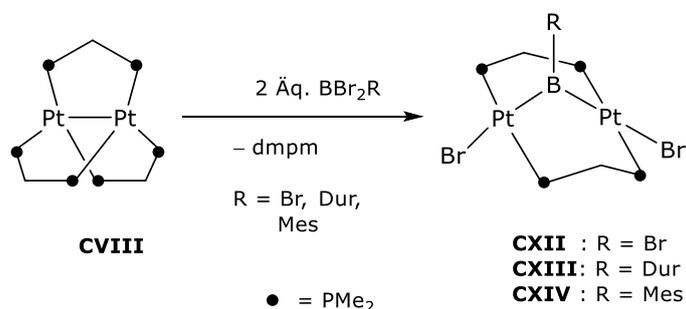
Schema 15: Umsetzung von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_3]$ (**CV**) mit verschiedenen Dibromboranen. *Die unbekannt Pt-dmpm-haltigen Komplexe sind nicht im Schema 15 aufgeführt, konnten aber nicht vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden.*

Analog der Synthese des Komplexes **CV**, welche im Jahr 2015 durch die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* optimiert wurde, gelang es der gleichen Arbeitsgruppe den zweikernigen dmpm-verbrückten Pt^0 -Komplex $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dmpm})_3]$ (**CVIII**), welcher bisher in der Literatur als instabil und nicht isolierbar beschrieben wurde, durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ (**CIX**) (nbe = Norbornen) mit 1.75 Äquivalenten dmpm zu synthetisieren. Ebenfalls konnten durch gezielte Änderung der Stöchiometrie (ein Äquivalent bzw. zwei Äquivalente) die dmpm-verbrückten Pt^0 -Komplexe $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) und $[\{(\mu\text{-dmpm})\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_4]$ (**CXI**) dargestellt werden (Schema 16).^[191, 192]



Schema 16: Darstellung der dmpm-verbrückten Komplexe $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dmpm})_3]$ (**CVIII**), $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) und $[\{(\mu\text{-dmpm})\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_4]$ (**CXI**).

Bei dem Komplex $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**), welcher durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ (**CIX**) mit einem Äquivalent dmpm dargestellt werden konnte, handelt es sich um einen dinuklearen Komplex, bei dem die Platinzentren trigonal-planar koordiniert sind und im Vergleich zu **CVIII** jedes Platinatom nur von zwei Phosphoratomen und einem nbe-Liganden umgeben ist.^[191, 192] Die Darstellung des vierkernigen Komplexes **CXI** verläuft analog zu den vorherigen Umsetzungen unter Verwendung von zwei Äquivalenten des Phosphans.^[191, 192] Durch Umsetzung des propellerartigen Komplexes **CVIII** mit verschiedenen Dibromboranen konnten die Bor-verbrückten Platin A-Frame Komplexe dargestellt werden (Schema 17).^[1]



Schema 17: Umsetzung von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dmpm})_3]$ (**CVIII**) mit verschiedenen Dibromboranen.

Wie schon bei den dppm-verbrückten Komplexen führte die Umsetzung zur oxidativen Addition beider B-Br-Bindungen an je eines der Platinzentren unter Ausbildung der

Bor-verbrückten A-Frame Komplexe. Jedoch waren hier, durch Abspaltung eines dmpm-Liganden, die entsprechenden Phosphan-Boran-Addukte und weiterer unbekannter dmpm-Platin-Komplexe zu beobachten, welche bislang nicht vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden konnten.^[1]

III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1 Borandiyl-verbrückte A-Frame Komplexe

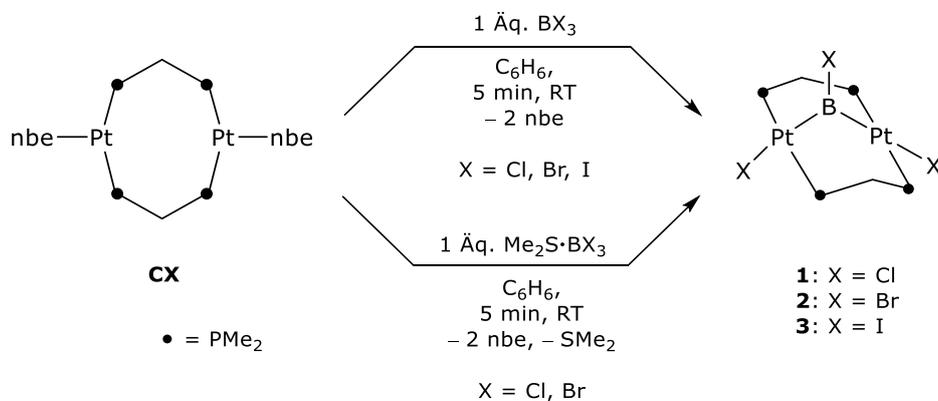
Das Reaktionsverhalten mononuklearer Platinphosphankomplexe gegenüber Gruppe 13 Verbindungen ist bereits seit einigen Jahren ein wohlbekanntes und gut untersuchtes Themengebiet.^[128, 141, 193-197]

Im Bereich der dinuklearen Platinphosphankomplexe und speziell im Bezug auf entsprechende A-Frame Komplexe, wirft dieses Feld jedoch noch einige Fragen auf. Ausgehend von den Ergebnissen von *Dr. Nicole Arnold* und *Dr. Jonas Müssig* sollte das Reaktionsverhalten des dmpm-verbrückten Platin(0)komplexes $[\{\mu\text{-dmpm}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) gegenüber verschiedenen Gruppe 13 Verbindungen untersucht werden und zunächst sowohl der sterische als auch elektronische Einfluss der Substituenten am Boratom der Halogenborane untersucht und aufgeklärt werden.^[1, 189]

1.1 Reaktivität von $[\{\mu\text{-dmpm}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber BX_3

Frühere Synthesen von terminalen Platinborylenkomplexen haben sich im Allgemeinen auf die oxidative Addition von Dihalogenboranen des Typs BX_2R an Pt^0 -Zentren gestützt, um Borylkomplexe der Form $[\text{L}_2\text{PtX}(\text{BXR})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Dur}, \text{Me}, \text{NMe}_2, \text{tBu}, \text{Cl}$; $\text{L} = \text{PCy}_3, \text{P}i\text{Pr}_3$) zu erzeugen. Diese konnten durch Halogenidabstraktion am Platin in die entsprechenden kationischen oder neutralen Borylene umgewandelt werden.^[140, 158, 159, 194, 195, 198] Aufgrund dessen und Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis *Braunschweig* erfolgte die Umsetzung von Komplex $[\{\mu\text{-dmpm}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) in äquimolaren Mengen mit den Trihalogenboranen ($\text{BX}_3 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Benzol bei Raumtemperatur. Dies führte zur sofortigen Bildung eines gelben bzw. roten Niederschlags. Die Rekristallisation aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur lieferte die Borandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexe $[\{\mu\text{-}(\text{BCl})\}\{\mu\text{-dmpm}\text{PtCl}\}_2]$ (**1**), $[\{\mu\text{-}(\text{BBr})\}\{\mu\text{-dmpm}\text{PtBr}\}_2]$ (**2**) und $[\{\mu\text{-}(\text{BI})\}\{\mu\text{-dmpm}\text{PtI}\}_2]$ (**3**) in mäßigen Ausbeuten **1** (20%), **2** (34%), **3** (21%), wobei die Ausbeuten der Komplexe **1** und **2** durch Verwendung der Dimethylsulfid-Trihalogenborane ($\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BX}_3 = \text{Cl}, \text{Br}$) auf eine nahezu quantitative Ausbeute verbessert werden konnten (**1**: 98%; **2**: 97%; Schema 18).^[191, 192] Die Synthese der A-Frame Komplexe verläuft unter doppelter oxidativer Addition einer B–X-Bindung, wobei Komplex **CX** keine Reaktivität gegenüber dem

Dimethylsulfid-Trifluorboran $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BF}_3$ zeigte, was vermutlich auf die hohe Bindungsdissoziationsenergie der B–F-Bindung (BDE (B–F) = 646 kJ/mol) zurückzuführen ist.^[10]



Schema 18: Synthese der Borandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexe **1**, **2** und **3**.

Die Diplatin A-Frame Komplexe $[\{\mu\text{-(BX)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtX}\}_2$ (**1**: X = Cl; **2**: X = Br; **3**: X = I) konnten mittels Multikern-NMR-Spektroskopie analysiert werden. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der A-Frame Komplexe **1**, **2** und **3** zeigen jeweils eine breite Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 84 \text{ ppm}$ (**1**; fwmh $\approx 2170 \text{ Hz}$), $\delta(^{11}\text{B}) = 85 \text{ ppm}$ (**2**; fwmh $\approx 2000 \text{ Hz}$) bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = 80 \text{ ppm}$ (**3**; fwmh $\approx 1920 \text{ Hz}$). Der Vergleich der drei Komplexe zeigt, dass das Halogen am Boratom nur einen geringen Einfluss auf die ^{11}B -NMR-Verschiebung hat, da sich die Resonanzen der Komplexe **1–3** nur um ca. 5 ppm unterscheiden.^[191, 192] Auffällig ist jedoch, dass literaturbekannte strukturell verwandte Borylen-verbrückte Bimetallkomplexe, wie z.B. die Dimangankomplexe $[\{\mu\text{-(BX)}\}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{MnCO}_2\}_2]$, im Gegensatz zu den Komplexen **1–3**, deutlich tieffeldverschoben sind (X = Cl, Br: $\delta(^{11}\text{B}) = 107\text{–}163 \text{ ppm}$).^[37, 160, 199] Der Vergleich homobimetallischer Komplexe des Typs $[\{\mu\text{-BR}\}\{(\text{ML}_n)\}]$, welche kein Platinzentrum enthalten, mit Platin-haltigen heterobimetallischen Borylen-verbrückten Komplexen des Typs $[\{\mu\text{-BR}\}\{(\text{ML}_n)(\text{PtL}_m)\}]$ zeigt, dass die ^{11}B -NMR-Resonanzen aufgrund der stark elektronenspendenden Natur des Pt-Zentrums im Allgemeinen um ca. 20 ppm bis 35 ppm hochfeldverschoben sind.^[200-204] Gegensätzlich zu der geringen Beeinflussung der ^{11}B -NMR-Verschiebungen durch das Halogen, übt dieses einen stärkeren Einfluss auf die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen aus. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Singulett bei $\delta(^{31}\text{P}) = -7.4 \text{ ppm}$ (**1**), $\delta(^{31}\text{P}) = -9.3 \text{ ppm}$ (**2**) und $\delta(^{31}\text{P}) = -16.5 \text{ ppm}$ (**3**) mit einem komplexen Aufspaltungsmuster von Satelliten höherer Ordnung, wobei die Resonanzen mit abnehmender Elektronegativität

von X über die Halogenidreihe zu höherem Feld verschoben sind (Cl > Br > I).^[191, 192] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1–3** weisen das typische Aufspaltungsmuster dinuklearer Phosphan-verbrückter Platin A-Frame Komplexe auf. Ein solches Aufspaltungsmuster ergibt sich aus den überlagerten Spektren der Isotomere, basierend auf der natürlichen Häufigkeit (33.8%) des ^{195}Pt -Isotops. Die einzelnen Spektren enthalten: I.) keine ^{195}Pt -Kerne (43.8%, scharfes Singulett), II.) einen ^{195}Pt -Kern (44.8%, Spinsystem AA'A''A''', A = ^{31}P , M = ^{195}Pt) und III.) zwei ^{195}Pt -Kerne (11.4%, Spinsystem, AA'A''A''MM').^[205, 206] In den 1970er und 1980er Jahren wurden von *Brown et al.* eingehend dppm-verbrückte Diplatin A-Frame Komplexe in experimentellen und theoretischen Studien untersucht, wobei die Kopplungskonstanten $J_{\text{P-P}}$, $J_{\text{P-Pt}}$ und $J_{\text{Pt-Pt}}$ aus den Satellitenmustern der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren extrahiert werden konnten.^[205, 206] Am Beispiel der Abbildung 23, welche das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **1** zeigt, soll veranschaulicht werden, wie die entsprechenden Kopplungskonstanten bestimmt werden können.

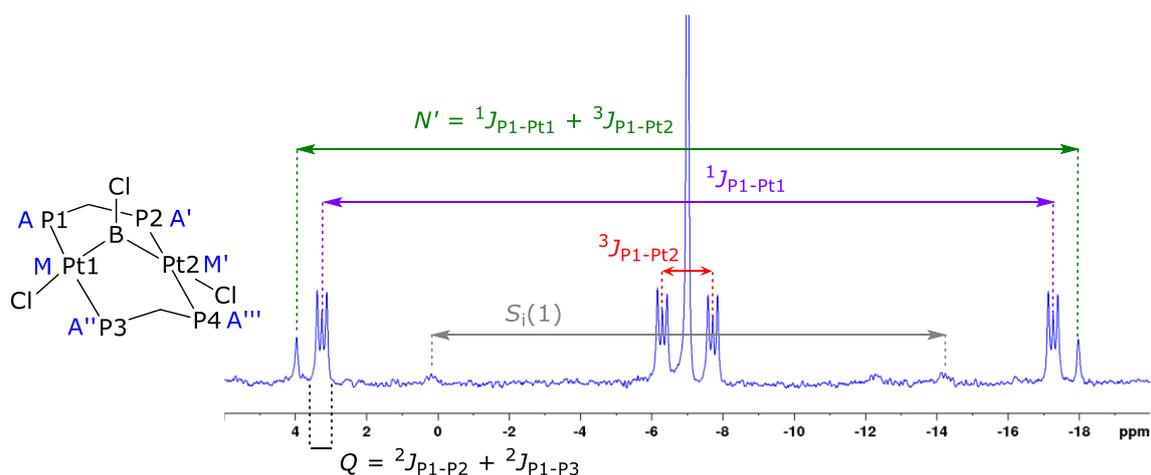


Abbildung 23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **1** mit einem komplexen Aufspaltungsmuster von Satelliten höherer Ordnung.

Im Gegensatz zu den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{P-Pt}}$ und $^3J_{\text{P-Pt}}$, welche direkt aus dem Heterokernspektrum gemessen werden können, kann die $J_{\text{P-P}}$ -Kopplung nur als Summe Q aus der $^2J_{\text{P1-P2}}$ - und $^2J_{\text{P1-P3}}$ -Kopplungskonstante (Formel 1) berechnet werden.^[191, 192, 205, 206]

$$Q = ^2J_{\text{P1-P2}} + ^2J_{\text{P1-P3}} \quad (1)$$

$$^2J_{\text{Pt-Pt}} = \frac{L'^2 - S_i(1)^2}{2S_i(1)} \quad (2)$$

$$L' = |^1J_{\text{P-Pt}} - ^3J_{\text{P-Pt}}| \quad (3)$$

Ebenso wie die J_{P-P} -Kopplung muss auch die ${}^2J_{Pt-Pt}$ -Kopplungskonstante, unter der Voraussetzung das die entsprechenden Linien auch tatsächlich im NMR-Spektrum sichtbar sind, durch Messung von $S_i(1)$, mit Hilfe der Formeln 2 und 3 abgeleitet werden (Tabelle 1).^[191, 192, 205, 206]

Tabelle 1: ${}^{11}B$ - und ${}^{31}P$ -NMR-Shifts und Kopplungskonstanten aus den ${}^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren höherer Ordnung der Komplexe **1**, **2** und **3**.

Komplex	X	$\delta({}^{11}B)$ (ppm)	$\delta({}^{31}P)$ (ppm)	${}^1J_{P-Pt}$ (Hz)	${}^3J_{P-Pt}$ (Hz)	Q (Hz)	$S_i(1)$ (Hz)	L' (Hz)	${}^2J_{Pt-Pt}$ (Hz)
1	Cl	84	-7.3	3328	230	44	2341	3098	879
2	Br	85	-9.3	3272	219	42	2609	3053	482
3	I	80	-16.5	3205	180	39	2997	3026	29

Die ${}^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten der Komplexe **1–3**, welche zwischen 3205 Hz und 3328 Hz liegen, befinden sich in einem vergleichbaren Bereich, wie die ${}^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten des neutralen CH_2 -verbrückten Komplex $[\{\mu-(CH_2)\}\{(\mu-dppm)PtCl\}_2]$ (${}^1J_{P-Pt} = 3884$ Hz; Tabelle 1).^[205] Die experimentell erhaltenen Daten zeigen zudem, dass die J_{P-Pt} -Kopplungskonstanten über die Halogenidreihe hinweg ($X = Cl > Br > I$), also mit abnehmender Elektronegativität von X, abnehmen. Dieser Trend konnte bereits in Reihen von *trans*- $[X_2Pt(PR_3)_2]$ -Komplexen beobachtet werden.^[207] Das ${}^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Multiplett höherer Ordnung bei einer Resonanz von $\delta({}^{195}Pt) = -3865$ ppm mit einer ${}^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstante von ca. 3300 Hz. Zusätzlich ist das Multiplett, durch das Quadrupolmoment des benachbarten Bors, verbreitert.^[191]

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Somit konnten die Festkörperstrukturen der isolierten Produkte **1–3** aufgeklärt werden (Abbildung 24). Die 32-Elektronenkomplexe kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen, wobei die Festkörperstrukturen von **1** und **3** in den monoklinen Raumgruppen $P2_1$ (**1**) und $P2_1/c$ (**3**) kristallisieren und Komplex **2** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$.

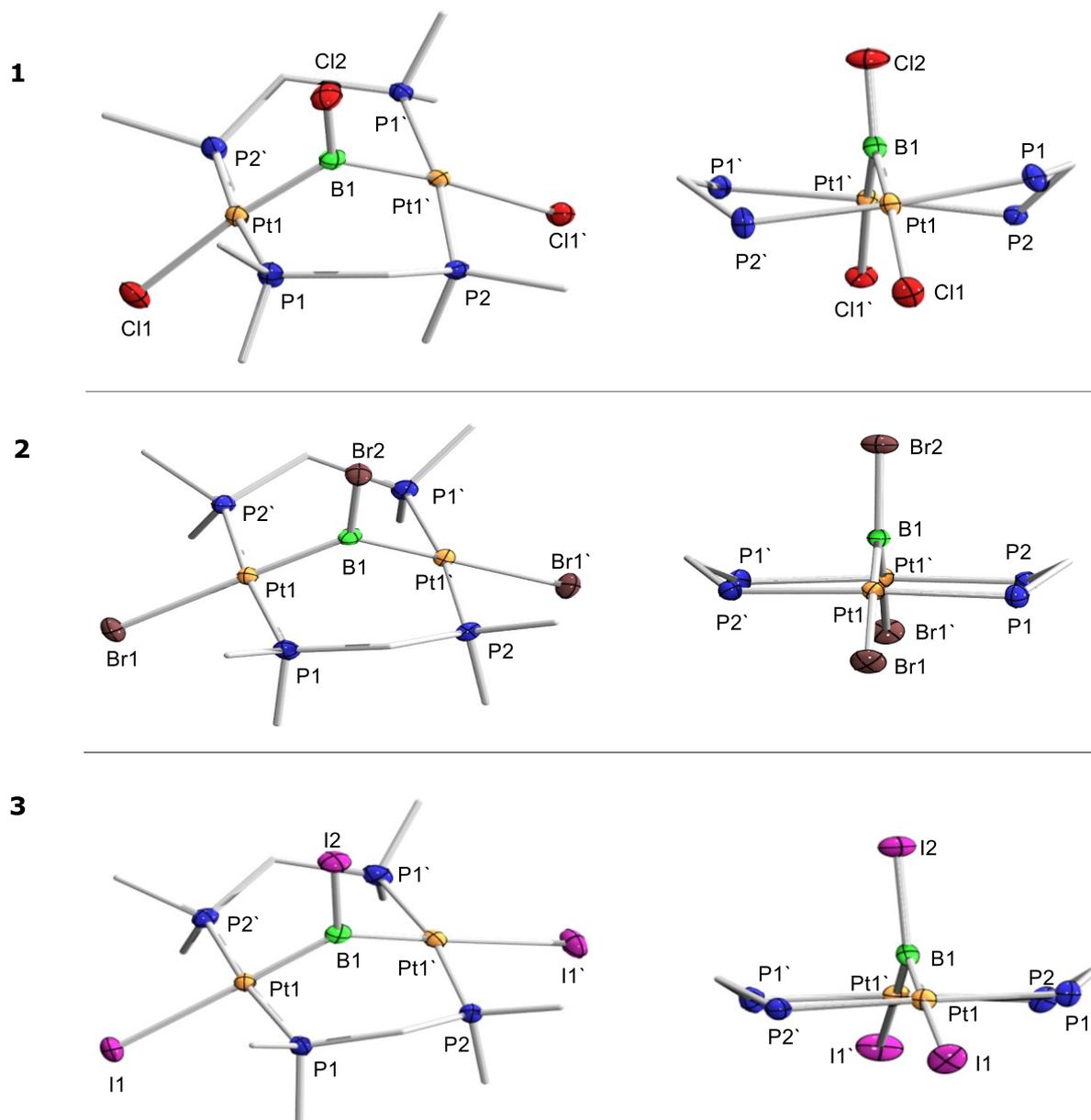


Abbildung 24: Front- und Seitansichten der Molekülstrukturen der Komplexe **1**, **2** und **3** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 angegeben.

Die großen $\text{Pt1}\cdots\text{Pt1}'$ -Abstände ($3.2450(5)$ – $3.4686(5)$ Å) weisen eindeutig auf das Fehlen einer Pt–Pt-Bindung hin (Summe der Kovalenzradien: 2.72 Å), wobei der Pt \cdots Pt-Abstand über die gesamte Halogenidreihe hinweg in folgender Reihenfolge zunimmt: $X = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, d.h. der Abstand der Platinzentren steigt mit abnehmender Elektronegativität und zunehmenden Atomradius von X (Tabelle 2). Die Differenz von ca. 0.16 Å des Pt–Pt-Abstands des ersten Moleküls der asymmetrischen Einheit von Komplex **1** beruht vermutlich auf

Kristallpackungseffekte, welche durch die Cokristallisation von nur einem Lösungsmittelmolekül pro zwei Molekülen des Komplexes **1** bedingt ist.^[191, 192, 208]

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen von **1**, **2** und **3**. Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

X = Cl, Br, I	1	2	3
Pt1...Pt1'	3.4054(5) ^[a] 3.2450(5) ^[b]	3.4015(4)	3.4686(5) ^[a] 3.4900(5) ^[b]
Pt-B	1.964(7), 1.989(6) ^[a] 1.960(7), 1.989(6) ^[b]	1.967(3)	1.953(7), 1.971(6) ^[a] 1.958(6), 1.960(6) ^[b]
Pt-X	2.496(2), 2.489(2) ^[a] 2.473(2), 2.487(1) ^[b]	2.6070(5)	2.7596(5), 2.7650 ^[a] 2.7727(6), 2.7575(5) ^[b]
Pt-P	2.283(2)–2.290(2) ^[a] 2.276(1)–2.989(6) ^[b]	2.2812(9)–2.2881(9)	2.284(1)–2.299(1) ^[a] 2.288(1)–2.303(1) ^[b]
Pt1-B1-Pt1'	119.0(3) ^[a] 110.5(3) ^[b]	119.7(3)	124.2(3) ^[a] 126.0(3) ^[b]
P-Pt-P	174.86(6), 171.39(6) ^[a] 173.61(6), 171.80(5) ^[b]	172.47(3)	168.34(5), 173.17(6) ^[a] 169.04(5), 172.65(5) ^[b]
X-Pt-B1	176.1(2), 178.1(2) ^[a] 170.1(2), 172.4(2) ^[b]	179.16(9)	177.5(2), 177.8(2) ^[a] 178.1(2), 178.0(2) ^[b]
X-Pt-P	86.94(5)–95.64(5) ^[a] 85.74(5)–96.46(5) ^[b]	91.03(3), 92.95(3)	92.46(4)–94.27(4) ^[a] 92.62–93.43(4) ^[b]
P1-Pt1-Pt1'-P2	1.31(5) ^[a] 22.10(5) ^[b]	1.51(3)	1.58(5) ^[a] 2.41(5) ^[b]
P1-Pt1-Pt1'-P1'	179.78(6) ^[a] 159.94(5) ^[b]	175.03(3)	174.97(5) ^[a] 179.49(5) ^[b]
$\Sigma(\angle\text{Pt})$	359.92	359.94	359.96

^[a] Erstes der beiden Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind; ^[b] Zweites der beiden Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind.

Im Gegensatz hierzu stehen die A-Frame Komplexe [$\{\mu\text{-(BCat)}\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt(BCat)(R)}\}_2$] (**XXI**: R = $\kappa^1\text{-dppm}$; **XXII**: R = Ph), welche eine verbrückende Boryl(boran)einheit aufweisen. Diese konnten aus der Reaktion von [$\{(\text{BCat})(\text{PPh}_3)\text{Pt}\}_2$] mit überschüssigen dppm isoliert

werden. Die Komplexe **XXI** (2.7719(13) Å) und **XXII** (2.7690(8) Å) weisen im Gegensatz zu den Komplexen **1–3** relativ kurze Pt–Pt-Abstände auf (Tabelle 2), was im Fall der Komplexe **XXI** und **XXII** wiederum auf eine Pt–Pt-Bindung hindeutet.^[113] Auch der kationische Diplatin A-Frame Komplex $[\{\mu\text{-Cl}\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{Pt}(\text{CH}_2\text{Ph})\}_2]^+$ (3.289 Å) besitzt einen um ca. 3–6% kürzeren Platinbindungsabstand als die hier diskutierten Komplexe **1–3** (Tabelle 2).^[209] Ebenfalls nehmen die Pt–X-Bindungslängen, wie auch schon die Pt1···Pt1'-Abstände, über die Halogenidreihe zu (Cl < Br < I), was auf die steigenden Kovalenzradien der Halogene zurückzuführen ist. Die Boratome in den Diplatin A-Frame Komplexen sind trigonal-planar koordiniert, wobei sich die Pt–B-Bindungslängen (1.953(7)–1.989(6) Å) nicht signifikant unterscheiden (Tabelle 2). Zudem liegen die Pt–B-Bindungslängen der Komplexe **1–3** innerhalb des Bereiches literaturbekannter bimetallischer, homoleptischer Borylen-verbrückter Platinkomplexe (1.910(4)–2.091(4) Å).^[200-204] Der heteroleptische Boryl-verbrückte Eisen-Platin-Komplex $[\eta^5\text{-Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}\{\mu\text{-BCl}\}\{\mu\text{-CO}\}\text{PtCl}(\text{PPh}_3)]$ weist jedoch mit einer Pt–B-Bindungslänge von 1.910(4) Å einen etwas längeren Bindungsabstand auf.^[191, 192, 199] Wie bereits erwähnt, liegen die Metallzentren in einem idealen A-Frame Komplex quadratisch-planar koordiniert vor, wobei die Torsionswinkel (P2'-Pt1-Pt1'-P1') und (P1-Pt1-Pt1'-P2) sich nahe 0° beziehungsweise die Torsionswinkel (P2'-Pt1-Pt1'-P2) und (P1-Pt1'-Pt1-P1) nahe 180° befinden.^[175] In den Komplexen **1–3** weisen die Platinzentren, in allen drei Fällen, eine nahezu ideal quadratisch-planare Koordination auf ($\Sigma(\angle\text{Pt}) \approx 360^\circ$), was durch die X-Pt-B1-Winkel und die P-Pt-P-Winkel verdeutlicht wird, da diese nahe 180° liegen (X-Pt-B1: 170.1(2)–179.16(9)°; P-Pt-P: 168.34(5)–174.86(6)°; Tabelle 2). Weiterhin wird dies durch die X-Pt-P- und B-Pt-P-Winkel verdeutlicht (X-Pt-P: 85.74(5)–96.45(5)°; B-Pt-P: 92.95(2)–96.46(5)°; Tabelle 2). Die kristallographischen Daten zeigen zudem, dass die Rahmenstruktur der Komplexe **1–3** durch den elektronischen Einfluss von X beeinflusst wird, da die Verzerrung des Rahmens über die Halogenidreihe zunimmt (X = Cl < Br < I), was anhand der Torsionswinkel deutlich wird (Tabelle 2).^[175] Ebenfalls weitet sich der Pt-B-Pt-Brückenwinkel mit Zunahme der Atomradien der Halogene auf (110.5(3)°–126.0(3)°; Tabelle 2).^[192]

Die strukturelle Ähnlichkeit der Komplexe **1–3** mit verbrückten Borylenkomplexen, steht gegensätzlich zu den ungewöhnlich hochfeldverschobenen $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen. Zur weiteren Aufklärung der Struktur und quantitativen Interpretation der chemischen Bindung wurden EDA-NOCV-Rechnungen (EDA = Energy Decomposition Analysis; NOCV = Natural

Orbitals for Chemical Valence) von *Dr. Felipe Fantuzzi* auf B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ-PP-Niveau durchgeführt, um die Natur der Pt–B-Bindung genauer zu analysieren.^[191, 210-215]

Tabelle 3: EDA-NOCV Ergebnisse (kcal mol⁻¹) für **2**.

Berechnete Energien	Tripletzfragmente (elektronenteilende Bindung)	Singulettfragmente (Donor-Akzeptor-Bindung)
ΔE_{int}	-194.4	-117.8
ΔE_{Pauli}	505.2	708.9
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[*]}$	-433.8 (62.0%)	-388.6 (47.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[*]}$	-265.8 (38.0%)	-438.1 (53.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}(1)}^{[\dagger]}$	-121.2 (45.6%)	-354.1 (80.8%)
$\Delta E_{\text{Orb}(2)}^{[\dagger]}$	-88.7 (33.3%)	-30.8 (7.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}(3)}^{[\dagger]}$	-24.5 (9.2%)	-15.3 (3.5%)
$\Delta E_{\text{Orb}(4)}^{[\dagger]}$	-12.6 (4.7%)	-15.5 (3.5%)
$\Delta E_{\text{Orb}(\text{rest})}^{[\dagger]}$	-18.9 (7.1%)	-22.4 (5.1%)

[*] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte attraktive Wechselwirkung; [†] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte Orbital Wechselwirkung, ΔE_{Orb} .

Die Berechnungen an Komplex **2** wurden unter Berücksichtigung zweier unterschiedlicher Szenarien durchgeführt. Zum einen wurde die Wechselwirkung der $\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2$ - und $\{\text{BX}\}$ -Fragmente in ihren elektronischen Tripletzzuständen, entsprechend der Bildung von elektronenteilenden Pt–B σ -Bindungen untersucht und zum anderen die Wechselwirkung beider Fragmente in ihren elektronischen Singulettzuständen, entsprechend Borylenkomplexen mit delokalisierten Donor-Akzeptor-Bindungen. Die ΔE_{Orb} -Terme (ΔE_{Orb} = Terme der orbitalen Wechselwirkung) zeigen, dass es sich bei der Metall-Bor-Bindung um elektronenteilenden σ -Bindungen handelt (Tabelle 3).^[172, 216, 217] Weiterhin dominieren elektrostatische Wechselwirkungen die Pt–B-Bindung ($\Delta E_{\text{elstat}} = 62\%$), wobei ein nicht zu vernachlässigender Anteil aus den orbitalen Wechselwirkungen stammen. Diese resultieren hauptsächlich aus $\Delta E_{\text{Orb}(1)}$ und $\Delta E_{\text{Orb}(2)}$, also aus elektronenteilenden Pt–B σ -Bindungen (Abbildung 25, I und II, Tabelle 3).^[191]

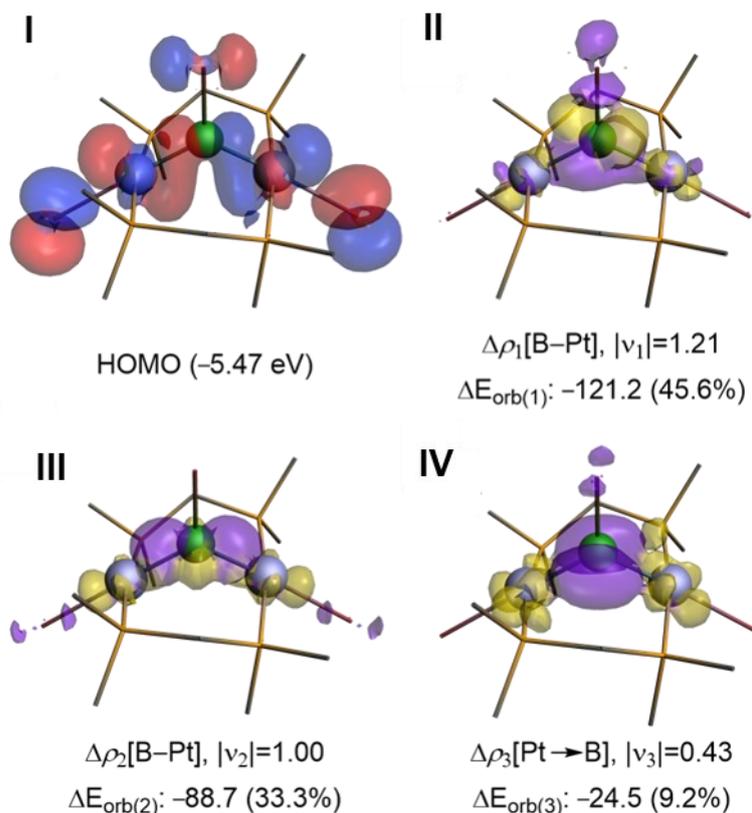
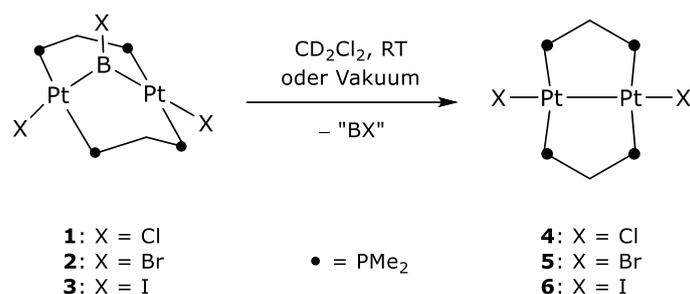


Abbildung 25: I) Darstellung des auf B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP-Niveau berechneten HOMO von **2**.^[191, 210-215] II–IV) Darstellung der Deformationsdichten ($\Delta\rho_k$) der wichtigsten Orbitalwechselwirkungen von **2**, ausgehend von Fragmenten in ihren elektronischen Triplettzuständen auf dem gleichen Theorieniveau.

Der geringe Pt–B π -Rückbindungsanteil des Komplexes **2**, macht lediglich 9% der orbitalen Wechselwirkung aus ($\Delta E_{\text{orb}(3)} = -24.5 (9.2\%)$; Abbildung 25, IV, Tabelle 3). Dies steht in starkem Kontrast zu den strukturell verwandten, verbrückten Borylenkomplexen, welche eine delokalisierte Metall-Bor π -Rückbindung aufweisen. Aus diesem Grund sollten die Komplexe **1–3** als verbrückte Borandiylkomplexe (oder Dimetallboran) und nicht als verbrückte, Borylenkomplexe angesehen werden.^[162, 191, 202]

1.2 Zersetzung von Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexen

Während viele verbrückte Borylenkomplexe, insbesondere Aminoborylene, dazu neigen, sehr stabil zu sein, zersetzten sich die Komplexe **1–3** zum einem langsam in Lösung und zum anderen auch unter vermindertem Druck, wobei die Zersetzung von Komplex **3** durch Lichteinfluss beschleunigt wurde.^[162, 191, 192, 218] Die rasche Zersetzung der Komplexe **1–3** ist der ausschlaggebende Faktor, weshalb die Synthese der Platinkomplexe nur in mäßigen Ausbeuten möglich war, wobei in allen Fällen die Bildung eines unlöslichen, farblosen Niederschlags beobachtet werden konnte. Aufgrund dessen, dass der Niederschlag in keinem verwendeten Lösemittel in Lösung gebracht werden konnte, war es nicht möglich, diesen weiter zu analysieren. Das lösliche Hauptzersetzungsprodukt konnte jedoch identifiziert werden, wobei es sich um die Diplatin(I)-Komplexe [$\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtX}\}_2$] handelte (**4**: X = Cl; **5**: X = Br; **6**: X = I; Schema 19).



Schema 19: Zersetzung der Borandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexe **1–3**.

Die Komplexe **4–6** konnten mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (**4**: $\delta(^{31}\text{P}) = -19.3$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2654$ Hz); **5**: $\delta(^{31}\text{P}) = -23.4$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2640$ Hz); **6**: $\delta(^{31}\text{P}) = -31.4$ ppm, ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2258$ Hz); Abbildung 26).^[219, 220] Währenddessen konnte im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der formale Verlust der $\{\text{BX}\}$ -Einheit jedoch nicht beobachtet werden. Vermutlich findet eine Polymerisation dieser $\{\text{BX}\}$ -Boryleneinheit statt, welche den nicht identifizierbaren, farblosen Niederschlag bildet. Dies erinnert an die Zersetzung der Borylkomplexe *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pd}(\text{BR}_2)]$ (R = Cat, Cat') in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Br})]$ und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pd}(\text{H})]$, bei der der Verbleib des Borylliganden und der Ursprung des palladiumgebundenen Hydrids unklar ist.^[102] Gegensätzlich zu den hier berichteten Borandiylkomplexen, neigen andere Platinborylkomplexe dazu, sehr stabil zu sein, was sich in der Stabilität der Pt–B-Bindung selbst gegenüber einer Hydrolyse widerspiegelt.^[221]

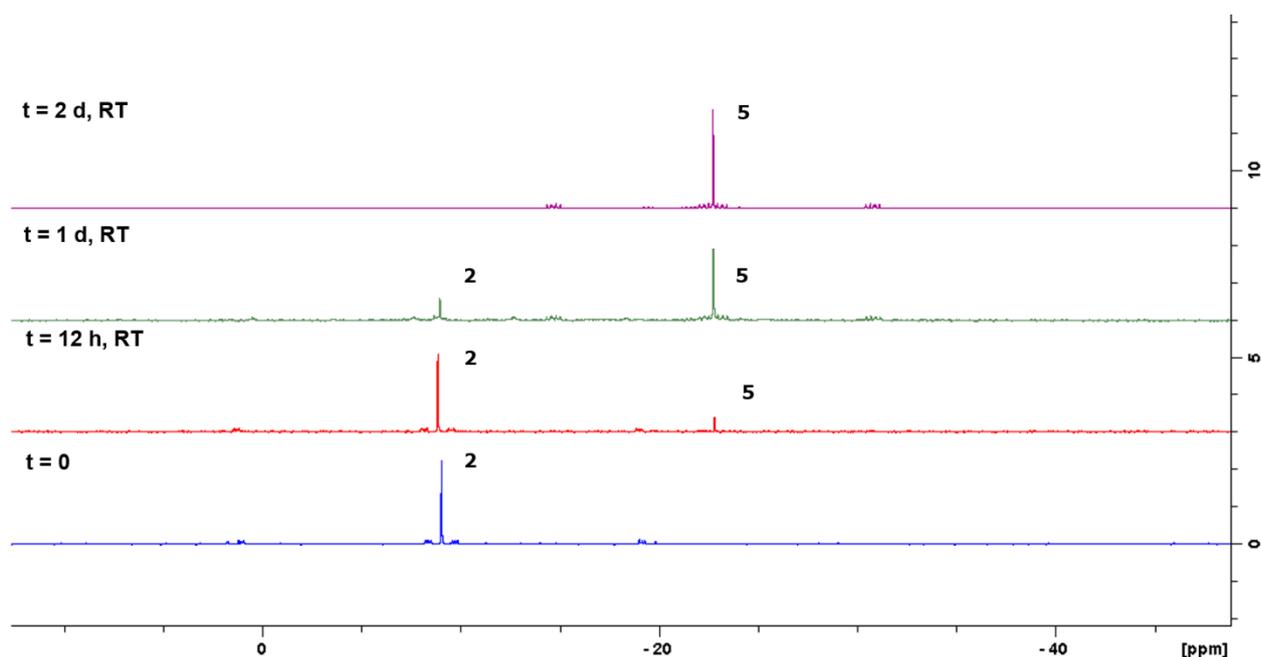


Abbildung 26: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Verlauf der Zersetzung zu Komplex $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**5**).

Im Gegensatz zu den literaturbekannten Komplexen **4** und **6** handelt es sich bei Komplex **5** um eine noch unbekannte Platin(I)-Spezies.^[219, 220, 222] Der 30-Elektronenkomplex **5** konnte mittels Multikern-NMR-Spektroskopie analysiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **5** sind die P_2CH_2 -Gruppen aufgrund der Satelliten des ^{195}Pt als ein Triplet von Multipletts zu beobachten ($\delta(^1\text{H}) = 2.85$ ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 20.9$ Hz, $^3J_{\text{H-Pt}} = 21.1$ Hz)). Die Resonanzen der PCH_3 -Gruppen sind aufgrund von ^{195}Pt -Satelliten als breites Multiplett detektierbar ($\delta(^1\text{H}) = 1.78$ ppm ($^3J_{\text{H-Pt}} = 28.6$ Hz)). Bei dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** handelt es sich um ein Spektrum höherer Ordnung, welches ein Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten beinhaltet, welches aus der Überlagerung der verschiedenen Spinsysteme ($\delta(^{31}\text{P}) = -23.4$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2640$ Hz)) resultiert.^[191] Die Daten des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Komplex **4** stimmen mit den Literatur beschriebenen Daten nicht überein, da für Komplex **4** ein anderer Signalsatz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet wurde.^[220, 219] Die Arbeitsgruppe um *Puddephatt* berichtet für **4** von einer Verschiebung des Signals bei $\delta(^{31}\text{P}) = -43.4$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-Pt}} = 2674$ Hz.^[219] Hierbei handelt es sich wahrscheinlich in Wirklichkeit um den Diplatin(II)-Komplex $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Cl}_4\text{Pt}\}_2]$, welcher in der Literatur mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -17.1$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-Pt}} = 2500$ Hz beschrieben wurde.^[223]

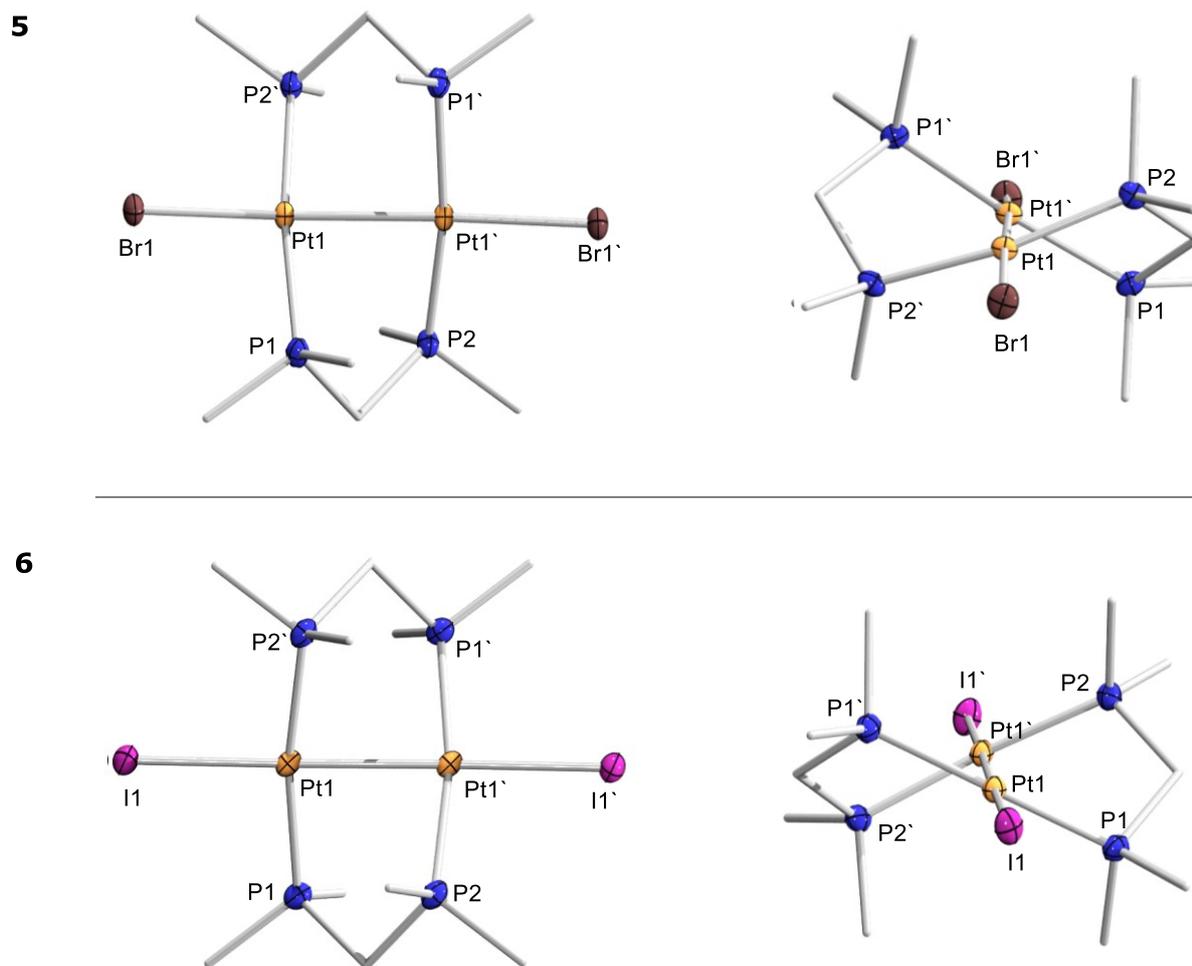


Abbildung 27: Front- und Seitansichten der Molekülstrukturen der Komplexe **5** und **6** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 angegeben.

Die Komplexe **5** und **6** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abbildung 27). In beiden Komplexen weist jedes Platinatom eine quadratisch-planare Geometrie auf. Die kristallographischen Daten zeigen, dass die Komplexe aus zwei Pt–X-Einheiten ($X = \text{Br}, \text{I}$) bestehen, welche durch zwei verbrückende dmpm-Liganden und einer Pt–Pt-Bindung miteinander verbunden sind. Der Pt–Pt-Abstand unterscheidet sich, trotz unterschiedlicher Halogene, kaum (**5**: 2.6163(4) Å; **6**: 2.6416(7) Å; Tabelle 4). Zudem liegen die Pt–Pt-Bindungslängen im gleichen Bereich, wie die des strukturell verwandten Pt(I)-Komplexes $[\{(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{Cl})\}_2]$, welcher mit einem Pt–Pt-Abstand von 2.651(1) Å einen etwas aufgeweiteten Bindungsabstand im Vergleich zu den Komplexen **5** und **6** aufweist.^[191, 192, 222] Die P1–Pt1–P2'-Winkel liegen bei 169.53(4)° (**5**) und 169.74(6)° (**6**). Die

(P1-Pt1-Pt1'-P2)-Torsionswinkel der Komplexe betragen 49.41(4)° (**5**) bzw. 50.42(6)° (**6**) und die (P1-Pt1-Pt1'-P1')-Torsionswinkel liegen bei 131.03(6)° (**5**) bzw. 136.45(4)° (**6**). Dies verdeutlicht, wie auch in Abbildung 27 sichtbar, dass eine starke Verzerrung des Rahmens vorliegt (Tabelle 4).^[191, 192]

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen von **5** und **6**. Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

X = Br, I	5	6
Pt1···Pt1'	2.6163(4)	2.6416
Pt1-X1	2.5190(5)	2.6709(8)
Pt-P	2.255(1)–2.271(1)	2.265(2)–2.270(2)
P1-Pt1-Pt2'	169.53(4)	169.74(6)
P1-Pt1-Pt1'-P2	49.41(4)	50.42(6)
P2'-Pt1-Pt1'-P1'	131.03(6)	136.45(4)

Darüber hinaus erwies sich Komplex **6** selbst in Lösung als instabil. Die Platin(I)-Spezies disproportioniert in Lösung spontan zu dem literaturbekannten Diplatin(II)-Komplex *trans*-[$\{(\mu\text{-dmpm})\text{I}_2\text{Pt}\}_2$] (**7**) und formal zu $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$ (Abbildung 28).^[192, 223] Im Verlauf dieser Disproportionierung bildete sich ein unlöslicher Niederschlag, vermutlich durch die Umverteilung von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$ in stabilere Cluster.

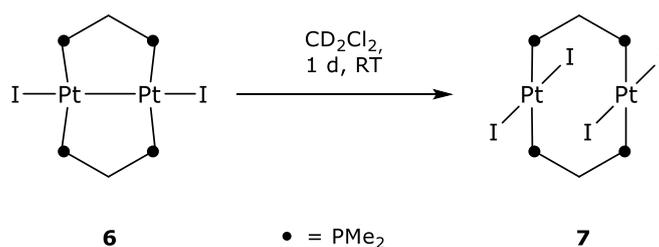


Abbildung 28: Disproportionierung des dinuklearen Platinkomplexes **7**.

Komplex **7** konnte durch eine unabhängige Synthese, alternativ zur Literatur dargestellt werden.^[223] Die oxidative Addition von zwei Äquivalenten I₂ an CX in Benzol führte nach fünf Minuten bei Raumtemperatur zu Komplex **7**. Nach Rekristallisation aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur konnte der rote Diplatin(II)-Komplex **7** in einer Ausbeute von 73% isoliert werden.^[192] Analog hierzu erfolgte die oxidative Addition von

zwei Äquivalenten Br₂ an **CX** in Benzol und lieferte den orangefarbenen kristallinen Diplatin(II)-Komplex *trans*-[$\{(\mu\text{-dmpm})\text{Br}_2\text{Pt}\}_2$] (**8**) nach Rekristallisation aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 62% (Abbildung 29).

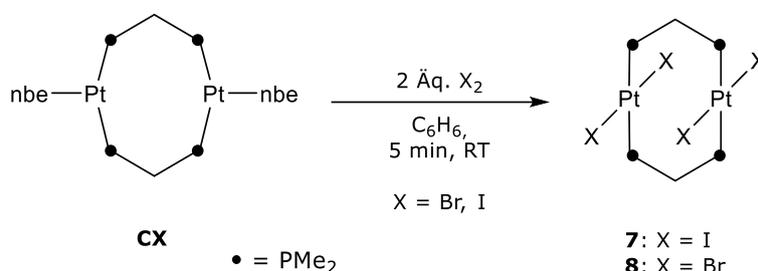


Abbildung 29: Synthese der Diplatin(II)-Komplexe **7** und **8**.

Die Komplexe **7** und **8** konnten *via* Multikern-NMR-Spektroskopie analysiert werden. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Diplatin(II)-Komplexe **7** und **8** führt die oxidative Addition der Halogene zu einer Hochfeldverschiebung der ³¹P{¹H}-NMR-Resonanzen (**7**: $\delta(^{31}\text{P}) = -34.4 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2258 \text{ Hz}$); **8**: $\delta(^{31}\text{P}) = -20.3 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2381 \text{ Hz}$)), wobei die erhaltenen Daten von **7** mit denen der Literatur übereinstimmen.^[192, 223] Das ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum von **8** zeigt ein breites Singulett bei einer Resonanz von $\delta(^{195}\text{Pt}) = -4360 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-Pt}} = 3500 \text{ Hz}$.^[192]

Komplex **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, Komplex **8** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 30). In beiden Komplexen weist jedes Platinatom eine quadratisch-planare Geometrie ($\Sigma(\angle\text{Pt}) \approx 360^\circ$) auf, mit einer dimeren face-to-face *trans*-Konfiguration der Halogen- und Phosphanliganden an den Platin(II)-zentren. Die quadratisch-planare Koordination der Liganden wird zudem durch die P1-Pt1-P2'-, P1'-Pt1'-P2- und die X1-Pt1-X2-Winkel verdeutlicht, welche nahe 180° liegen (Tabelle 5). Diese sind im Vergleich zu den Komplexen *trans*-[$\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{CN})_2\}_2$] und *trans*-[$\{(\mu\text{-dmpm})(\text{Me})\text{Pt}(\text{I})\}_2$] etwas kleiner.^[224, 225] Die Aufweitung der Pt1...Pt1'-Abstände (**7**: 3.3477(6) Å; **8**: 3.3666(8) Å), welche größer als die Summe der Kovalenzradien (Pt-Pt: 2.72 Å) sind, deuten darauf hin, dass keine Pt-Pt-Bindung vorliegt.^[208]

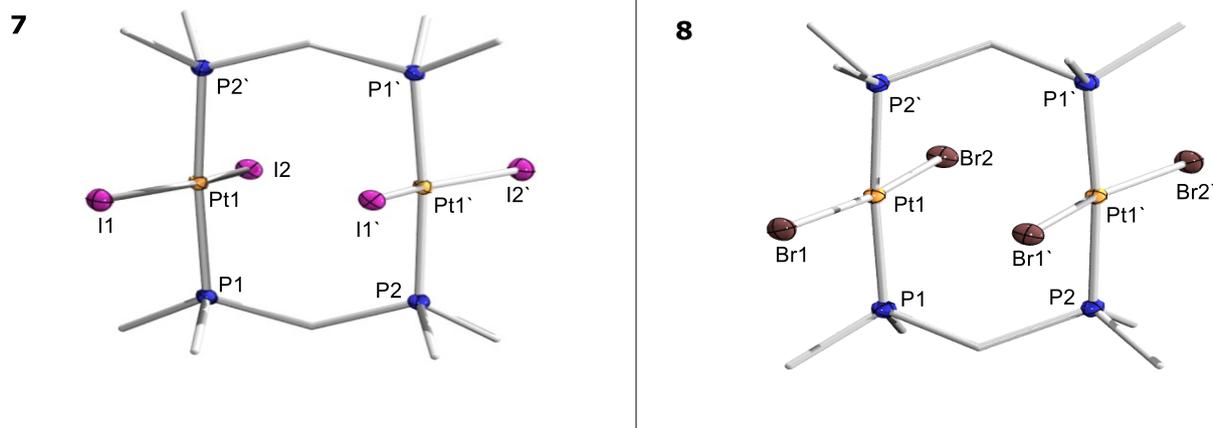


Abbildung 30: Molekülstrukturen der Komplexe **7** und **8** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 angegeben.

Der Pt1···Pt1'-Abstand der Platin(II)-Komplexen **7** und **8** nimmt in der folgenden Reihenfolge X = I < Br zu, d.h. der Abstand der Platinzentren sinkt mit abnehmender Elektronegativität und zunehmenden Atomradien von X (Tabelle 5).^[191, 192, 208] Der Vergleich der Pt–Pt-Abstände mit den strukturell verwandten face-to-face Komplexen *trans*-[$\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{CN})_2\}_2$] (3.3535(4) Å) und *trans*-[$\{(\mu\text{-dmpm})(\text{Me})\text{Pt}(\text{I})\}_2$] (3.189(1) Å) weist jedoch keinen signifikanten Unterschied auf.^[224, 225]

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen von **7** und **8**. Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

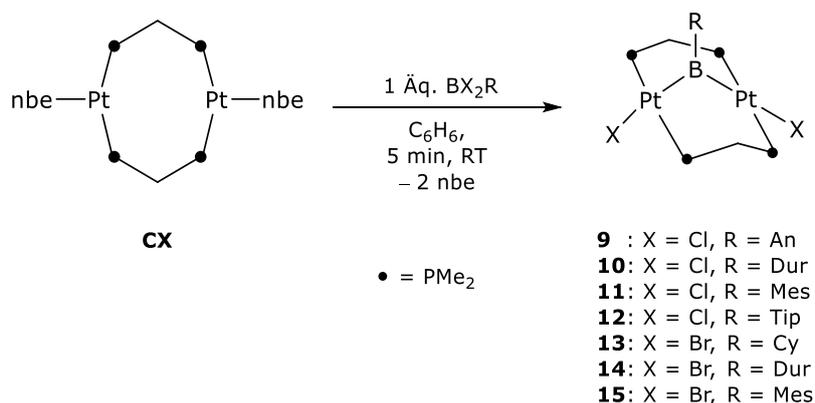
X = Br, I	7	8
Pt1···Pt1'	3.3477(6)	3.3666(8)
Pt1–X1	2.6292(4)	2.4448(5)
Pt–P	2.3092(8), 2.3180(8)	2.3051(8), 2.3051(8),
P1–Pt1–P2'	175.33(3)	174.43(3)
X1–Pt1–X2	162.58(1)	170.13(1)
P1–Pt1–Pt1'–P2	0.43(3)	1.66(3)
P2'–Pt1–Pt1'–P1'	180.00(3)	180.00(3)
$\Sigma(\angle\text{Pt})$	361.32	360.95

Gegensätzlich zu den zuvor diskutierten Diplatinkomplexen **5** und **6**, weisen die Komplexe **7** und **8** nur einen sehr geringen Verzerrungsgrad der Rahmenstruktur auf, da die Torsionswinkel nahe 0° bzw. 180° liegen. Die (P1-Pt1-Pt1'-P2)- und (P2'-Pt1-Pt1'-P1')-Torsionswinkel der Komplexe **7** und **8** liegen zwischen 0.43° und 1.66° bzw. bei 180° (Tabelle 5). Nichtsdestotrotz zeigt sich auch hier der Einfluss des Halogens, da der Grad der Verzerrung mit Zunahme der Atomradien der Halogene zunimmt (Tabelle 5).

1.3 Reaktivität von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\{\mu\text{-Pt(nbe)}\}_2]$ gegenüber BX_2R

Um den sterischen und elektronischen Einfluss der Substituenten am verbrückendem Boratom auf die Bildung und Eigenschaften von Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexen des Typs $[\{\mu\text{-}(\text{BR})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtX}\}_2]$ zu untersuchen, wurde als nächstes die Umsetzung von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\{\mu\text{-Pt(nbe)}\}_2]$ (**CX**) mit Dihalogen(organyl)boranen des Typs BX_2R ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{An} = \text{Anthracenyl}$; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Dur}$; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Mes}$; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Tip} = 1,3,5\text{-Isopropylbenzol}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{Cy}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{Cy}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{Dur}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{Mes}$) eingesetzt.

Die Reaktion von **CX** mit stöchiometrischen Mengen der Dihalogen(organyl)borane führte zu den Borandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexen $[\{\mu\text{-}(\text{BAn})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}\}_2$ (**9**), $[\{\mu\text{-}(\text{BDur})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}\}_2$ (**10**), $[\{\mu\text{-}(\text{BMes})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}\}_2$ (**11**), $[\{\mu\text{-}(\text{BTip})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}\}_2$ (**12**), $[\{\mu\text{-}(\text{BCy})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2$ (**13**), $[\{\mu\text{-}(\text{BDur})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2$ (**14**) und $[\{\mu\text{-}(\text{BMes})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2$ (**15**). Die bereits diskutierten Zersetzungsprodukte $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2$ (**4**) und $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}\}_2$ (**5**) (Kapitel 1.2) konnten durch mehrfache Rekristallisation aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur abgetrennt werden und lieferten die A-Frame Komplexe analytisch rein in Ausbeuten von 97% (**9**), 82% (**10**), 89% (**11**), 71% (**12**), 70% (**13**), 66% (**14**) und 60% (**15**) (Schema 20).^[191, 192]



Schema 20: Synthese der Borandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexe **9–15**.

Die Identifikation der sechs Platinkomplexe war durch Multikern-NMR-Spektroskopie möglich. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der A-Frame Komplexe **9–15** zeigen jeweils eine breite Resonanz, welche in einem Bereich von $\delta(^{11}\text{B}) = 95$ ppm bis $\delta(^{11}\text{B}) = 105$ ppm liegen (Tabelle 6). Auch hier zeigt der Vergleich der A-Frame Komplexe **9–15** mit den strukturell

verwandten Borylen-verbrückten Bimetallkomplexen ((μ -BAr): $\delta(^{11}\text{B}) = 122\text{--}162$ ppm), dass diese deutlich tieffeldverschoben sind, was auf die sehr elektronenreiche Natur der beiden Platinzentren zurückzuführen ist.^[37, 160, 199, 226]

Tabelle 6: ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Shifts und Kopplungskonstanten aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren höherer Ordnung der Komplexe **9–15**.

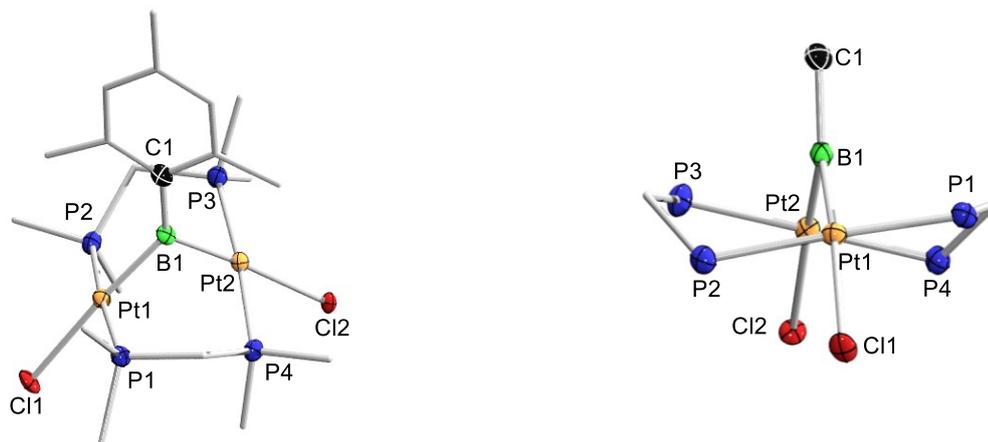
Komplex	X	R	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^1J_{\text{P-Pt}}$ (Hz)	$^3J_{\text{P-Pt}}$ (Hz)	Q (Hz)	$S_i(\mathbf{1})$ (Hz)	L' (Hz)	$^2J_{\text{Pt-Pt}}$ (Hz)
9	Cl	An	100	-10.5	3470	228	52	2149	3242	1371
10	Cl	Dur	97	-11.6	3544	244	57	1948	3300	1821
11	Cl	Mes	99	-12.8	3528	234	56	1970	3294	1769
12	Cl	Tip	96	-11.2	3551	242	49	1977	3309	1781
13	Br	Cy	105	-7.4	3440	201	55	2228	3239	1240
14	Br	Dur	98	-13.6	3517	241	56	1969	3276	1741
15	Br	Mes	98	-13.3	3506	233	54	1996	3273	1686

Der Vergleich der Komplexe **9–15** zeigt, dass für ein gegebenes Halogen X die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz mit zunehmender Elektronendonation des Substituenten R am Bor zu höherem Feld verschoben wird, woraus sich folgende Reihenfolge ergibt: $\text{R} = \text{Cy} < \text{An} \approx \text{Tip} \approx \text{Dur} \approx \text{Mes}$ (Tabelle 6).^[191, 192] Wie schon bei den Komplexen **1–3** zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Singulets in einem Bereich von $\delta(^{31}\text{P}) = -7.4$ ppm (**13**) bis $\delta(^{31}\text{P}) = -13.6$ ppm (**14**) mit einem komplexen Aufspaltungsmuster von Satelliten höherer Ordnung (Tabelle 6). Im Gegensatz zu den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen, sinkt die Verschiebung der Resonanzen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für ein gegebenes Halogen X mit zunehmender Elektronendonation des Substituenten R am Bor ($\text{R} = \text{An}, \text{Cy}, \text{Dur}, \text{Mes}, \text{Tip}$).^[191, 192] Die Betrachtung der $^1J_{\text{P-Pt}}$ - und $^3J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstanten der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1–3** und **9–15** verdeutlichen, dass für ein gegebenes Halogenid X die Kopplungskonstanten in folgender Reihenfolge abnehmen: $Y = \text{Tip} \geq \text{Dur} \geq \text{Mes} > \text{Cy} > \text{X}$. Dies zeigt, dass die Kopplungskonstanten, mit Abnahme der Sterik des Substituenten Y abnehmen, wobei das Maximum bei $^1J_{\text{P-Pt}} = 3544$ Hz und $^3J_{\text{P-Pt}} = 242$ Hz (**12**) liegt und das Minimum bei $^1J_{\text{P-Pt}} = 3205$ Hz und $^3J_{\text{P-Pt}} = 180$ Hz (**3**) (Tabelle 1, 6). Die $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstanten nehmen

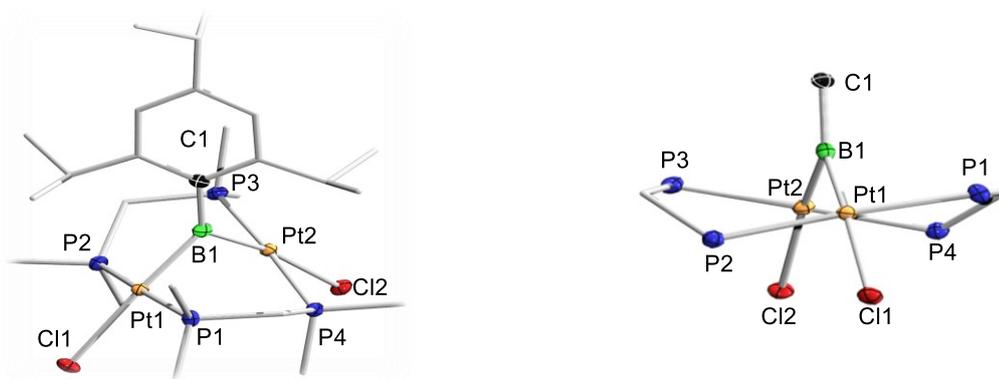
auch wie schon bei dem Komplexen **1–3**, vom Chlor zu Brom hin ab, was im Fall der Komplexe **9–15**, mit der Zunahme des *trans*-Effekts für Borylliganden in quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexen zu erklären ist.^[129, 138] Durch theoretische Rechnungen an dem System *trans*-[(Me₃P)₂Pt(Cl)(BX₂)] gelang es der Gruppe um *Marder* und *Lin* den *trans*-Einfluss der Borylliganden in Platinkomplexen zu untersuchen.^[138] Der ausschlaggebende Faktor ist hierbei nicht die π -Akzeptor-, sondern die σ -Donorfähigkeit der Borylliganden, wobei hier der Substituent des Boratoms ausschlaggebend ist. Handelt es sich bei dem Borsubstituenten um einen elektronegativen Rest, führt dieser zu einem Hybridorbital mit hohem s-Charakter, da nach der *Bent'schen* Regel, elektronegative Substituenten Orbitale mit mehr p-Charakter bevorzugen, was dazu führt, dass der entsprechende Borylligand einen geringen *trans*-Einfluss ausübt.^[138] Im Gegensatz zu der ²J_{Pt–Pt}-Kopplungskonstante weisen die ¹J_{P–Pt}- und ³J_{P–Pt}-Kopplungskonstanten, bei einem gegebenen Substituenten R des Apexliganden, wie hier am Beispiel der Duryl-substituierten Komplexe **10** und **14** deutlich wird, innerhalb der Halogenidreihe nur eine geringe Abnahme auf (**10**: ¹J_{P–Pt} = 3544 Hz, ³J_{P–Pt} = 244 Hz; **14**: ¹J_{P–Pt} = 3517 Hz, ³J_{P–Pt} = 241 Hz).^[191, 192] Die ²J_{Pt–Pt}-Kopplungskonstanten werden jedoch sowohl vom Halogen X, als auch vom Substituenten Y des Bors beeinflusst, wobei deutlich wird, dass die ²J_{Pt–Pt}-Kopplungskonstanten mit abnehmendem sterischen Einfluss von Y abnehmen (Y = Dur > Tip \approx Mes > Cy \gg X). Weiterhin sind die ²J_{Pt–Pt}-Kopplungskonstanten deutlich kleiner als literaturbekannten Kopplungskonstanten für kationische Hydrid-verbrückte Diplatin A-Frame Komplexe $[\{\mu\text{-H}\}\{(\mu\text{-dppm})\text{PtX}\}_2]^+$ (X = I: ²J_{Pt–Pt} = 3886 Hz; X = Br: ²J_{Pt–Pt} = 5443 Hz).^[205, 206] Das ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum von **10** zeigt ein Multiplett höherer Ordnung bei einer Resonanz von $\delta(^{195}\text{Pt}) = -3687$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ¹J_{P–Pt} = 3500 Hz, welches durch das Quadrupolmoment des Borkerns zusätzlich verbreitert ist (Tabelle 6).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung konnten für die Diplatin A-Frame Komplexe **9–15** Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 31). Die A-Frame Komplexe kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen *P2₁/c* (**9**, **12**) und *P2₁/n* (**13**) und in den orthorhombischen Raumgruppen *Pbcn* (**10**, **11**), *Pbca* (**14**) und *P2₁2₁2₁* (**15**). Die Pt-Zentren nehmen eine quadratisch-planare Geometrie an ($\Sigma(\angle\text{Pt}) \approx 360^\circ$), wobei die X-Pt-B-Winkel im Bereich von 168.30(1)–176.42(14)°, die P-Pt-P-Winkel in einem Bereich von 167.61(4)–176.73(4)° und die X-Pt-P-Winkel in einem Bereich von 85.95(7)–97.29(3)° liegen (Tabelle 7).

11



12



13

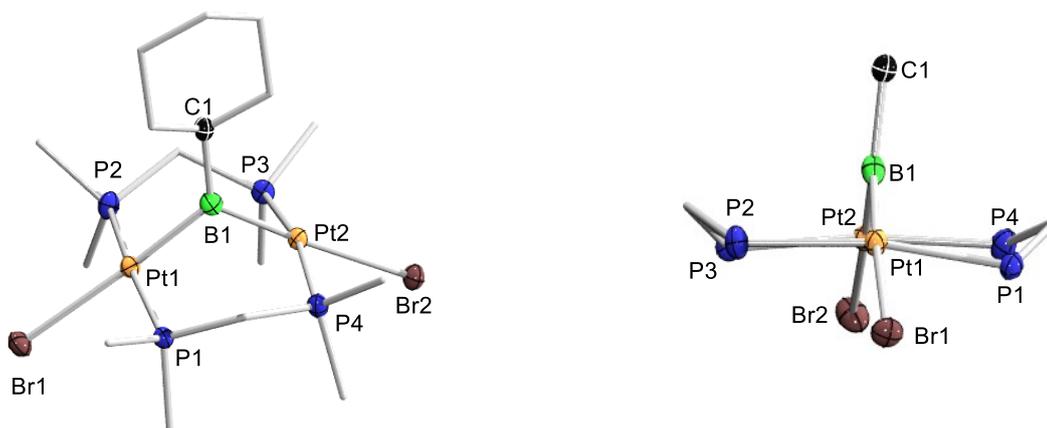


Abbildung 31: Front- und Seitansichten der Molekülstrukturen der Komplexe 11–13 im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Die Bindungslängen und –winkel der Komplexe 9–15 sind in Tabelle 7 angegeben.

Die großen Pt···Pt-Abstände (3.0358(8)–3.3801(5) Å) weisen eindeutig auf das Fehlen einer Pt–Pt-Bindung hin (Summe der Kovalenzradien: 2.72 Å), wobei der Pt···Pt-Abstand über die gesamte Halogenidreihe hinweg in folgender Reihenfolge zunimmt: X = Cl < Br < I, d.h. der Abstand der Platinzentren steigt mit abnehmender Elektronegativität von X.^[191, 192, 208] Wie auch schon in den Komplexen **1–3** sind die Boratome der Diplatin A-Frame Komplexe **9–15** trigonal-planar koordiniert. Der Vergleich der Pt–B-Bindungslängen, welche in einem Bereich von 2.003(5)–2.027(3) Å liegen, zeigt, dass sich die A-Frame Komplexe **9–15** nur geringfügig (um maximal 1%) unterscheiden (Tabelle 7).^[191, 192] Die Pt–B-Bindungslängen in **9–15** sind somit nur geringfügig länger als in dem heteroleptischen, Boryl-verbrückten Komplex [η^5 -(Cp*)(CO)Fe{ μ -(BCl)}{ μ -(CO)}PtCl(PPh₃)}] (1.910(4) Å).^[11] Der sterische Einfluss des Borsubstituenten bei einem gegebenen Halogen, hier am Beispiel der bromierten Komplexe **13–15**, wird anhand der Pt–Br-Bindungsabstände deutlich, da diese mit zunehmenden sterischen Anspruch des Substituenten zunehmen (R = Cy < Mes < Dur). Weiterhin ist dies auch auf den *trans*-Einfluss der Borylliganden in quadratisch-planaren Komplexen zurückzuführen.^[129, 138] Auch der Pt-B-Pt-Brückenwinkel ist stark vom Substituenten R des Boratoms abhängig und steigt für ein gegebenes Halogen mit abnehmenden sterischem Anspruch von R (R = Dur \approx Mes < Cy), wobei diese in einem Bereich von 97.4(2)–114.6(2)° liegen (Tabelle 7). Zudem nehmen die Pt-B-Pt-Winkel mit abnehmender Elektronegativität von X, wie schon bei den Komplexen **1–3** mit abnehmender Elektronegativität von X zu (X = Cl < Br) zu.

Sowohl die sterischen Anforderungen von R, als auch der elektronische Einfluss von X beeinflussen den Grad der Verzerrung des A-Frame Komplexes. Wie schon beschrieben liegen die (P1-Pt1-Pt2-P4) und (P2-Pt1-Pt2-P3) Torsionswinkel idealerweise nahe 0° und die (P1-Pt1-Pt2-P3) und (P4-Pt2-Pt1-P2) Torsionswinkel idealerweise nahe 180°.^[175] Neben den Vorder- und Seitenansichten, verdeutlichen auch die Torsionswinkel die zunehmende Verzerrung der Rahmenstruktur der Komplexe **9–15**, welche mit steigendem sterischen Anspruch von R zunimmt, wobei der Komplex **14** (X = Br; R = Dur) den stärksten Grad der Verzerrung aufweist. Weiterhin liegt in den Komplexen **10**, **11**, und **14**, der bislang stärkste Verzerrungsgrad vor, welche bisher in Diplatin A-Frame Komplexen nachgewiesen werden konnte (25.27(3)° < (P1-Pt1-Pt2-P4)/(P2-Pt1-Pt2-P3) < 27.89(4)°), wobei der Schwefel-verbrückte Komplex [μ -(S)}{(μ -dppm)Pt(SCH₂Ph)}₂] mit einem (P2-Pt1-Pt2-P2)-Torsionswinkel von 24.6(1)° am nächsten liegt (Tabelle 7).^[185]

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen **9–15**. Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

X = Cl, Br	9	10	11	12	13	14	15
Pt1···Pt2	3.0358(7)	3.0810(8)	3.1461(6)	3.0719(8)	3.3801(5)	3.1347(10)	3.1435(6)
Pt–B	2.0190(4), 2.0210(4)	2.027(3)	2.0220(8), 2.0260(8)	2.024(4), 2.023(4)	2.014(5), 2.003(5)	2.0190(4), 2.0300(4)	2.018(4), 2.023(4)
Pt–X	2.5230(1), 2.5140(1)	2.5255(9)	2.5330(2), 2.5460(2)	2.5146(11), 2.5446(4)	2.6278(5), 2.6528(5)	2.6431(9), 2.6282(7)	2.6369(11), 2.6442(8)
Pt–P	2.2720(1) –2.3080(1)	2.2666(9), 2.3063(9)	2.2700(2) –2.3060(2)	2.2653(11) –2.3058(11)	2.2708(11) –2.818(11)	2.2730(1) –2.3040(1)	2.2670(11) –2.300(11)
Pt1-B1-Pt2	97.4(2)	99.0(2)	102.0(4)	98.8(2)	114.6(2)	101.49(2)	102.2(2)
P-Pt-P	175.43(4), 176.73(4)	175.19(3)	174.43(7), 174.87(7)	176.51(4), 176.73(4)	167.61(4), 171.30(4)	174.55(4), 172.88(4)	174.78(4), 173.74(4)
X-Pt-B	169.3(1), 171.6(1)	173.11(9)	173.0(2), 176.4(2)	170.93(12), 175.93(12)	176.42(14), 175.82(14)	174.80(1), 173.90(1)	173.67(12), 175.50(1)
X-Pt-P	87.17(3) –95.67(3)	86.68(3), 94.97(3)	86.95(7) –95.57(7)	85.68(4) –96.10(4)	89.33(3) –93.06(3)	88.42(3) –96.28(3)	87.09(3) –97.29(3)
P1-Pt1-Pt2-P4	24.77(4)	25.27(3) ^[a]	20.51(7)	24.54(4)	6.56(4)	25.37(3)	24.35(4)
P1-Pt1-Pt2-P3	154.05(4)	156.71(3) ^[b]	159.68(7)	156.15(5)	166.86(4)	153.66(4)	156.74(3)
Σ(∠Pt)	359.45	359.49	359.43	359.57	360.63	359.51	359.88

^[a] (P1–Pt1–Pt1'–P2); ^[b] (P1–Pt1–Pt1'–P1').

Zur weiteren Aufklärung der Struktur wurden auch bei den Organylbor-verbrückten A-Frame Komplexen EDA-NOCV-Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* auf B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ-PP-Niveau, am Beispiel des Komplexes **14**, durchgeführt, um die Natur der Pt–B-Bindung genauer zu analysieren, wobei der Borandilycharakter auch hier bestätigt werden konnte.^[191, 210-215]

Tabelle 8: EDA-NOCV Ergebnisse (kcal mol⁻¹) für **14**.

Berechnete Energien	Triplettsfragmente (elektronenteilende Bindung)	Singulettfragmente (Donor-Akzeptor-Bindung)
ΔE_{int}	–170.5	–108.5
ΔE_{Pauli}	465.1	783.7
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[*]}$	–359.3 (56.5%)	–463.3 (51.9%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[*]}$	–276.3 (43.5%)	–428.9 (48.1%)
$\Delta E_{\text{Orb}(1)}^{[\ddagger]}$	–131.2 (47.5%)	–352.8 (82.3%)
$\Delta E_{\text{Orb}(2)}^{[\ddagger]}$	–91.7 (33.2%)	–24.6 (5.7%)
$\Delta E_{\text{Orb}(3)}^{[\ddagger]}$	–19.8 (7.2%)	–15.8 (3.7%)
$\Delta E_{\text{Orb}(4)}^{[\ddagger]}$	–7.3 (2.6%)	–10.6 (2.5%)
$\Delta E_{\text{Orb}(\text{rest})}^{[\ddagger]}$	–26.3 (9.5%)	–25.5 (5.8%)

[*] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte attraktive Wechselwirkung; [†] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte Orbital Wechselwirkung, ΔE_{Orb} .

Die Berechnungen bestätigen auch hier, dass es sich bei der Platin-Bor-Bindung um eine elektronenteilende σ -Bindung handelt und die elektrostatischen Wechselwirkungen die Pt–B-Bindung ($\Delta E_{\text{elstat}} = 56.5\%$) dominieren, wobei ein nicht zu vernachlässigender Beitrag von orbitalen Wechselwirkungen stammen, welche hauptsächlich aus $\Delta E_{\text{Orb}(1)}$ und $\Delta E_{\text{Orb}(2)}$, also aus den elektronenteilenden Pt–B σ -Bindungen resultieren (Abbildung 32, I und II; Tabelle 8).^[191]

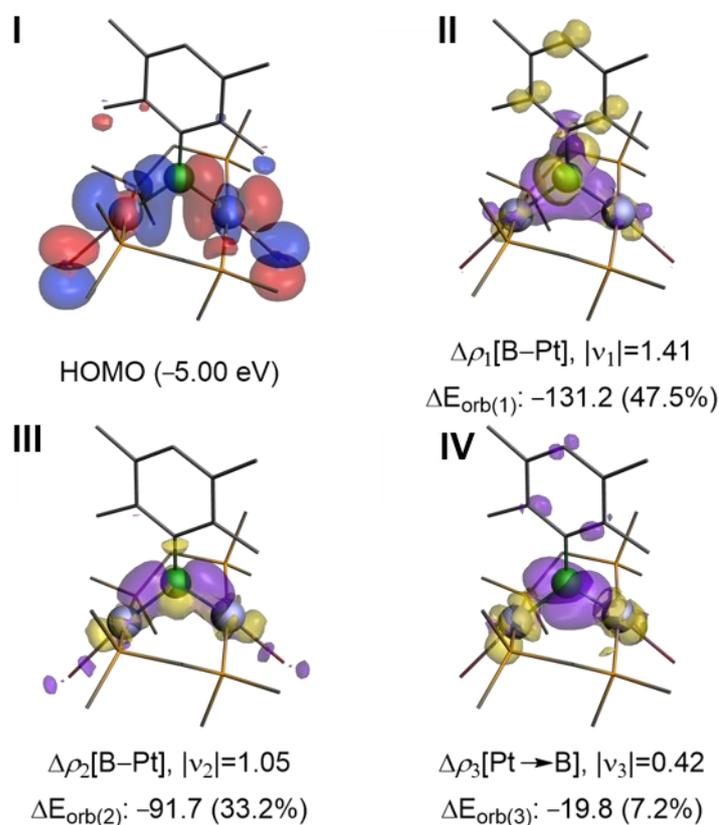


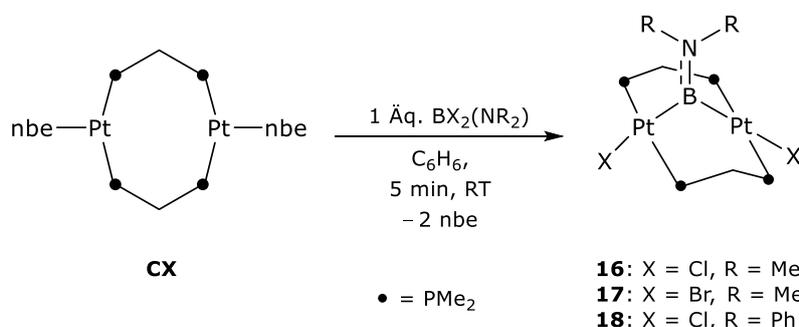
Abbildung 32: I) Darstellung des auf B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP-Niveau berechneten HOMO von **14**.^[191, 210-215] II–IV) Darstellung der Deformationsdichten ($\Delta\rho_k$) der wichtigsten Orbitalwechselwirkungen von **14** ausgehend von Fragmenten in ihren elektronischen Tripletzuständen auf dem gleichen Theorieniveau.

Weiterhin ist auch hier der Pt–B π -Rückbindungsanteil des Komplexes **14** vernachlässigbar gering, da dieser nur 7% der orbitalen Wechselwirkung beträgt ($\Delta E_{\text{orb}(3)} = -19.8$ (7.2%); Abbildung 32, IV; Tabelle 8). Deswegen können auch die Komplexe **9–15** als Borandyil-verbrückte Platin A-Frame Komplexe angesehen werden, da keine π -Stabilisierung des Bor-Apexliganden vorliegt, wie dies bei Borylenkomplexen der Fall ist.^[162, 191, 202]

1.4 Reaktivität von $\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$ gegenüber $\text{BX}_2(\text{NR}_2)$

Um den sterischen und elektronischen Einfluss der Substituenten am verbrückendem Bor auf die Bildung und Eigenschaften von Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexen des Typs $[\{\mu\text{-}(\text{BR})\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtX}\}_2]$ noch weiter zu untersuchen, wurden als nächstes Amino-substituierte Dihalogenborane des Typs $\text{BX}_2(\text{NR}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Me}$, Ph ; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{Me}$) eingesetzt, die im Vergleich zu den Boranen BX_2R ($\text{X} = \text{Cl}$, Br ; $\text{R} = \text{An}$, Cy , Dur , Mes , Tip), durch die π -Bindung des freien Elektronenpaares am Stickstoff zum elektronenarmen Bor stabilisiert werden.

Die Reaktion von CX mit stöchiometrischen Mengen der Amino(dihalogen)borane führte zu den Borandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexen $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtCl}\}_2]$ (**16**), $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**17**) und $[\{\mu\text{-}(\text{BNPh}_2)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtCl}\}_2]$ (**18**). Die als Nebenprodukt gebildeten Komplexe $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtX}\}_2]$ (**4**: $\text{X} = \text{Cl}$; **5**: $\text{X} = \text{Br}$) konnten durch mehrfache Rekristallisation, aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur abgetrennt werden und lieferten die gelben A-Frame Komplexe **16–18**. Aufgrund der Instabilität der Komplexe **16** und **17** konnten diese nicht analysenrein isoliert werden, wohingegen der Komplex **18** in einer Ausbeute von 21% isoliert werden konnte (Schema 21).^[191, 192]



Schema 21: Synthese der Borandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexe **16–18**.

Die Multikern-NMR-Spektroskopie ermöglichte die Identifikation der Boranyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexe **16–18**. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils eine breite Resonanz, welche zwischen $\delta(^{11}\text{B}) = 52 \text{ ppm}$ und $\delta(^{11}\text{B}) = 58 \text{ ppm}$ liegt. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen der Methyl-substituierten Komplexe unterscheiden sich nur um 2 ppm. Dies verdeutlicht auch hier, den geringen Einfluss des Halogens auf die ^{11}B -NMR-Verschiebung (Tabelle 9).^[191, 192] Deutlich tieffeldverschoben sind im Gegensatz

hierzu die ^{11}B -NMR-Resonanzen der strukturell verwandten Borylen-verbrückten Bimetallkomplexe, wie z.B. der Mangankomplex $[(\mu\text{-BNMe}_2)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$, ($(\mu\text{-BNR}_2)$: $\delta(^{11}\text{B}) = 70\text{--}119$ ppm), was auf die elektronenreiche Natur der beiden Platinzentren zurückzuführen ist.^[37, 160, 191, 192, 199] Im Gegensatz dazu steht der mononukleare Platinkomplex *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{OMe})(\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)\}(\text{Br})]$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 30$ ppm), welcher im Vergleich zu den Komplexen **16–18** stark tieffeldverschoben ist.^[221] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen das typische Aufspaltungsmuster dinuklearer Phosphan-verbrückter Platinkomplexe mit jeweils einem Singulett und einem komplexen Aufspaltungsmuster von Satelliten höherer Ordnung auf, wobei die Resonanzen in einem Verschiebungsbereich von $\delta(^{31}\text{P}) = -3.8$ ppm (**16**) bis $\delta(^{31}\text{P}) = -6.6$ ppm (**18**) liegen (Tabelle 9).

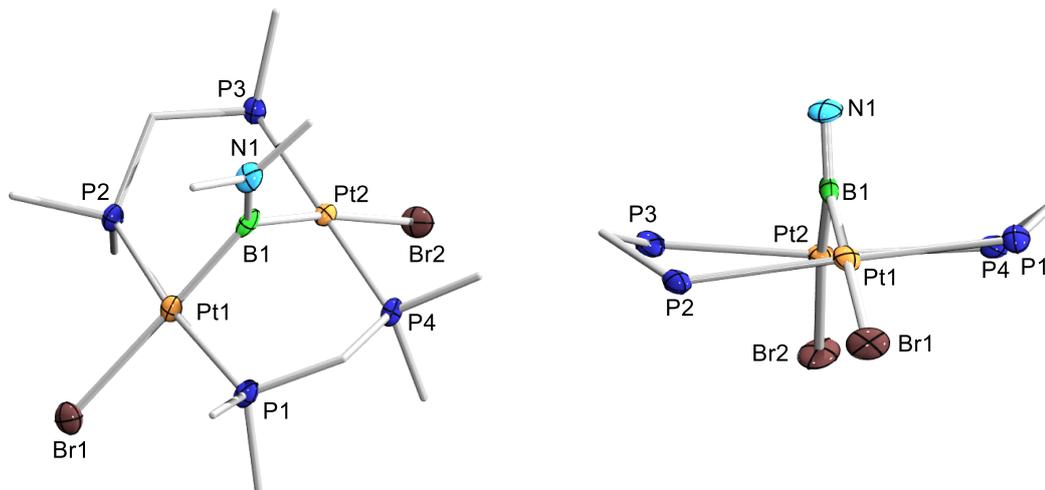
Tabelle 9: ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Shifts und Kopplungskonstanten aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren höherer Ordnung der Komplexe **16–18**.

Komplex	X	R	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^1J_{\text{P-Pt}}$ (Hz)	$^3J_{\text{P-Pt}}$ (Hz)	Q (Hz)	Si(1) (Hz)	L' (Hz)	$^2J_{\text{Pt-Pt}}$ (Hz)
16	Cl	Me	54	-3.8	3370	<i>Nicht detektierbar aufgrund schneller Zersetzung</i>				
17	Br	Me	52	-5.6	3353	220	39	2084	3133	1313
18	Cl	Ph	58	-6.6	3415	232	46	1999	3183	1535

Auch die Amino-substituierten Borandiylkomplexe **16–18** reihen sich in den Trend der zuvor diskutierten Organylborandiyl-verbrückten Komplexen **1–3** und **9–18** ein, da auch hier die $^1J_{\text{P-Pt}}$ - und $^3J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstanten der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit Abnahme der Sterik am Borsubstituenten abnehmen (Tabelle 1, 6 und 9). Die $^2J_{\text{Pt-Pt}}$ -Kopplungskonstanten sind deutlich kleiner als literaturbekannte Kopplungskonstanten für kationische Hydrid-verbrückte Diplatin A-Frame Komplexe $[\{\mu\text{-H}\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtX}\}_2]^+$ (X = I: $^2J_{\text{Pt-Pt}} = 3886$ Hz; X = Br: $^2J_{\text{Pt-Pt}} = 5443$ Hz).^[205]

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Difluorbenzollösung bzw. durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung konnten für die Komplexe **17** und **18** Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden (Abbildung 33).

17



18

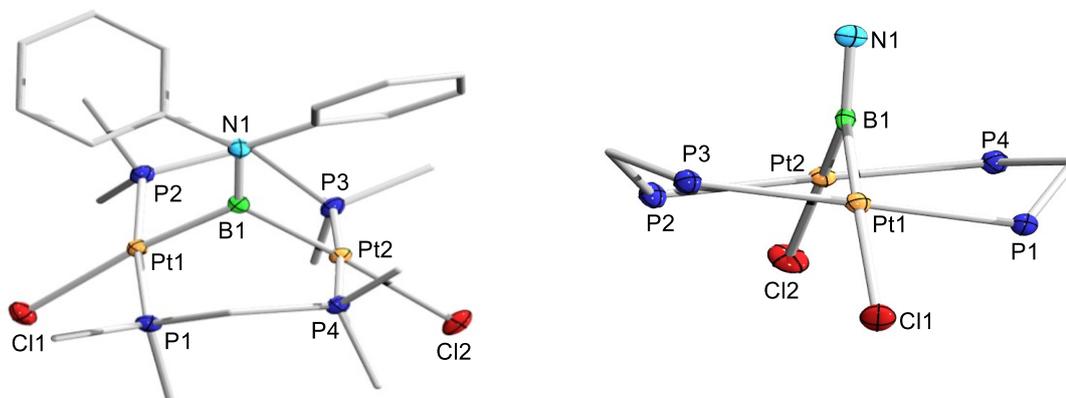


Abbildung 33: Front- und Seitansichten der Molekülstrukturen der Komplexe **17** und **18** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 angegeben.

Die A-Frame Komplexe kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (**17**) und in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (**18**). Die Pt-Zentren nehmen eine leicht verzerrte, quadratisch-planare Geometrie an ($\Sigma(\angle Pt) \approx 360^\circ$), was durch die X-Pt-B1-Winkel, welche in einem Bereich von $168.34(3)$ – $175.27(3)^\circ$ liegen, die P-Pt-P-Winkel welche zwischen $171.41(1)$ – $175.96(4)^\circ$ und die X-Pt-P-Winkel welche zwischen $87.93(4)$ – $96.02(7)^\circ$ befinden, eindeutig wird. Auch im Falle der Amino-substituierten Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexe ist das Fehlen einer Pt–Pt-Bindung, durch die großen Pt \cdots Pt-Abstände (**17**: $3.2858(6)$ Å; **18**: $3.2125(4)$ Å), eindeutig (Summe der Kovalenzradien: 2.72 Å, Tabelle 10).^[191, 192, 208] Die Boratome in den Diplatin A-Frame Komplexen sind trigonal-planar koordiniert. Auch die Pt–B-Bindungslängen der Komplexe **17** und **18** unterscheiden sich nur

minimal (2.009(1)–2.032(1) Å). Es liegt somit keine signifikante Differenz zu dem terminalen Platinborylkomplex $trans\text{-}[(PCy_3)_2Pt\{B(OMe)(N(H)SiMe_3)\}(Br)]$ (2.053(2) Å) vor.^[221] Ebenfalls sind die Pt–B-Bindungslängen nur geringfügig länger als die des heteroleptischen, Boryl-verbrückten Komplexes $[\eta^5\text{-}(Cp^*)(CO)Fe\{\mu\text{-}(BCl)\}\{\mu\text{-}(CO)\}PtCl(PPh_3)]$ (1.910(4) Å) und die des terminalen Borylenkomplexes $trans\text{-}[(PCy_3)_2Pt\{BN(SiMe_3)(AlCl_3)\}(Br)]$ (1.904(3) Å).^[221, 11] Während der B=N-Bindungsabstand des Komplexes **17** (1.395(12) Å) innerhalb des Bereichs einer Doppelbindung liegt, welcher typischerweise für BNMe₂- und BN(SiMe₃)₂-verbrückte bimetallische Komplexe beobachtet wird, ist der B–N-Bindungsabstand für Komplex **18** (1.438(6) Å) deutlich aufgeweitet und mit dem Bindungsabstand von Cl₂B(NPh₂) (1.441(2) Å) vergleichbar. Der B–N-Bindungsabstand liegt somit zwischen dem einer B–N-Einfach- und B=N-Doppelbindung, was darauf hindeutet, dass eine partielle Doppelbindung zwischen dem Bor- und Stickstoffatom vorliegt, was vermutlich auf die elektronenziehenden Wirkung der beiden Phenylsubstituenten am Stickstoff zurückzuführen ist.^[152, 162, 167, 201, 204, 227-229] Ein ähnlicher B–N-Bindungsabstand liegt bei dem Komplex $trans\text{-}[(PCy_3)_2Pt\{B(OMe)(N(H)SiMe_3)\}(Br)]$ (1.432(3) Å) vor.^[221] Deutlich wird der Unterschied der partiellen Doppelbindung im Vergleich zu einer „realen“ Doppelbindung beim Vergleich mit dem terminalen Borylenkomplexes $trans\text{-}[(PCy_3)_2Pt\{BN(SiMe_3)(AlCl_3)\}(Br)]$ (1.330(3) Å), da hier der B=N-Bindungsabstand deutlich verkürzt ist.^[221] Der Pt1-B1-Pt2-Brückenwinkel ist auch hier stark vom Borsubstituenten abhängig und steigt ebenfalls mit abnehmenden sterischem Anspruch des Brückenkopfliganden (**17** > Pt1-B1-Pt2 > **18**; Tabelle 10). Allgemein kann für ein gegebenes Halogen X folgender Trend für die bisher diskutierten A-Frame Komplexe **1–3** und **9–18** aufgestellt werden, $Y = Tip \approx Dur \approx Mes < NPh_2 < NMe_2 < Cy < X$, wobei mit abnehmender Sterik des Borsubstituenten Y der Pt1-B1-Pt2-Brückenwinkel zunimmt. Es ist somit ein Anstieg von 98.8(2)° in **12** (Y = Tip) bis 126.0(3)° in **3** (Y = I), also ein Anstieg von 27%, zu beobachten (Tabelle 2, 7 und 10). Weiterhin kann ein klarer Trend beim Vergleich der A-Frame Komplexe **1–3** und **9–18** beobachtet werden, da über die Halogenidreihe hinweg, sowohl die Pt-B-Pt-Brückenwinkel, als auch die Pt···Pt-Abstände, mit abnehmender Elektronegativität von X zunehmen (X = Cl < Br < I). Weiterhin beeinflusst sowohl der sterische Anspruch des Bor-Substituenten als auch die Elektronegativität des Halogens den Grad der Verzerrung der A-Frame Komplexe, was im Falle des Komplexes **18** mit dem sterisch anspruchsvollsten Apexliganden der Komplexe **17** und **18** deutlich heraussticht, da hier die Torsionswinkel mehr von 0° bzw. 180° abweichen als die des Komplexes **17** (Tabelle 10).^[175] Beim Vergleich mit

den A-Frame Komplexen **9–15** (mit Ausnahme von **13**), fällt der Grad der Verzerrung des Rahmens jedoch sehr gering aus, da die Torsionswinkel der Komplexe **9–15** in einem Bereich von $25.27(3)^\circ \leq (\text{P1-Pt1-Pt2-P4})/(\text{P2-Pt1-Pt2-P3}) \leq 27.89(4)^\circ$ liegen (Tabelle 7, 10).^[191, 192, 185]

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen **17** und **18**. Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

X = Cl, Br	17	18
Pt1···Pt2	3.2858(6)	3.2125(4)
Pt–P	2.609(3)–2.283(3)	2.268(1)–2.293(1)
Pt–X	2.614(1), 2.609(1)	2.493(1), 2.506(1)
Pt–B1	2.009(1), 2.032(1)	2.0250(6), 2.0310(5)
B1–N1	1.395(12)	1.438(6)
Pt1-B1-Pt2	108.81(5)	104.7(2)
P-Pt-P	171.41(1), 174.44(1)	173.54(4), 175.96(4)
X-Pt-B1	168.34(3), 175.27(3)	173.4(1), 174.7(1)
X-Pt-P	89.01(7)–96.02(7)	87.93(4)–95.51(4)
P1-Pt1-Pt2-P4	5.50(1)	16.83(4)
P1-Pt1-Pt2-P3	177.43(1)	162.32(4)
$\Sigma(\angle\text{Pt})$	360.80	359.52

Die Korrelation des Pt···Pt-Abstandes mit der $^2J_{\text{Pt-Pt}}$ -Kopplungskonstante der Komplexe **1–3** und **9–18** wird in Abbildung 34 deutlich, da wie bereits bei anderen Diplatin-A-Frame Komplexen beobachtet, die $^2J_{\text{Pt-Pt}}$ -Kopplungskonstanten mit zunehmendem Pt···Pt-Abstand abnehmen.^[205, 192]

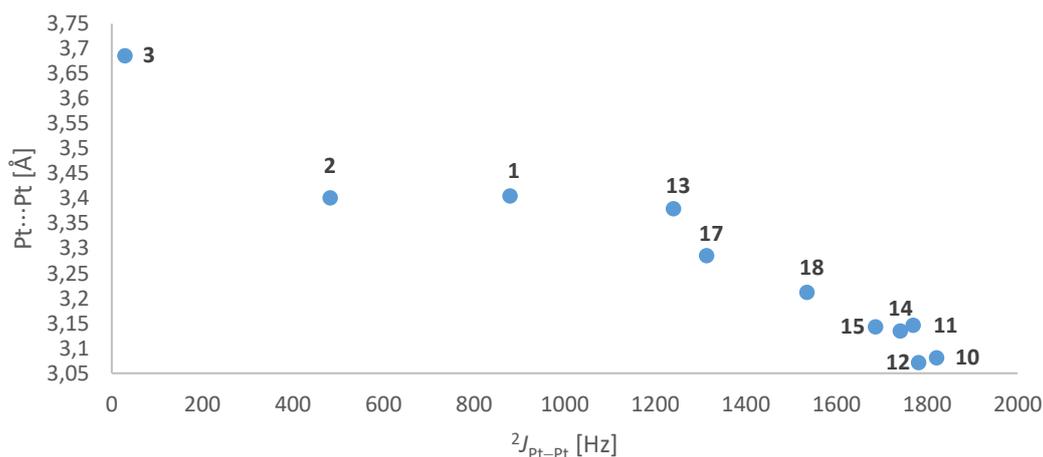


Abbildung 34: Plot des Pt...Pt-Abstandes vs. der $^2J_{\text{Pt-Pt}}$ -Kopplungskonstante der Komplexe **1–3, 9–15, 17** und **18**.^[192]

EDA-NOCV-Rechnungen, welche auf B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ-PP-Niveau von *Dr. Felipe Fantuzzi* an Komplex **17** durchgeführt wurden, bestätigten den Borandiycharakter der Amino-substituierten A-Frame Komplexe.^[191, 210-215]

Tabelle 11: EDA-NOCV Ergebnisse (kcal mol⁻¹) für **17**.

Berechnete Energien	Tripletfragmente (elektronenteilende Bindung)	Singuletfragmente (Donor-Akzeptor-Bindung)
ΔE_{int}	-175.5	-106.4
ΔE_{Pauli}	487.3	714.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[*]}$	-448.9 (67.7%)	-410.6 (50.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[*]}$	-213.8 (32.3%)	-409.8 (50.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}(1)}^{[\ddagger]}$	-89.0 (41.6%)	-350.2 (85.5%)
$\Delta E_{\text{Orb}(2)}^{[\ddagger]}$	-89.6 (41.9%)	-16.3 (4.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}(3)}^{[\ddagger]}$	-14.1 (6.6%)	-14.8 (3.6%)
$\Delta E_{\text{Orb}(4)}^{[\ddagger]}$	-6.4 (3.0%)	-11.8 (2.9%)
$\Delta E_{\text{Orb}(\text{rest})}^{[\ddagger]}$	-14.6 (6.8%)	-16.8 (4.1%)

[*] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte attraktive Wechselwirkung; [†] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte Orbital Wechselwirkung, ΔE_{Orb} .

Wie auch schon bei den Komplexen **3** und **14** handelt es sich bei der Platin-Bor-Bindung ebenfalls um eine elektronenteilende σ -Bindung, wobei der π -Rückbindungsanteil vernachlässigbar gering ist ($\Delta E_{\text{Orb}(3)} = -14.1$ (6.6%); Abbildung 35, IV; Tabelle 11). Elektrostatische Wechselwirkungen dominieren die Pt–B-Bindung ($\Delta E_{\text{elstat}} = 67.7\%$), wobei ein nicht zu vernachlässigender Beitrag von Orbitalwechselwirkungen stammen, welche hauptsächlich aus $\Delta E_{\text{Orb}(1)}$ und $\Delta E_{\text{Orb}(2)}$, also aus den elektronenteilenden Pt–B σ -Bindungen resultieren (Abbildung 35, I und II, Tabelle 11).^[191] Somit können auch hier die Komplexe **16–18** als verbrückte Borandiylkomplexe angesehen werden.^[162, 191, 202]

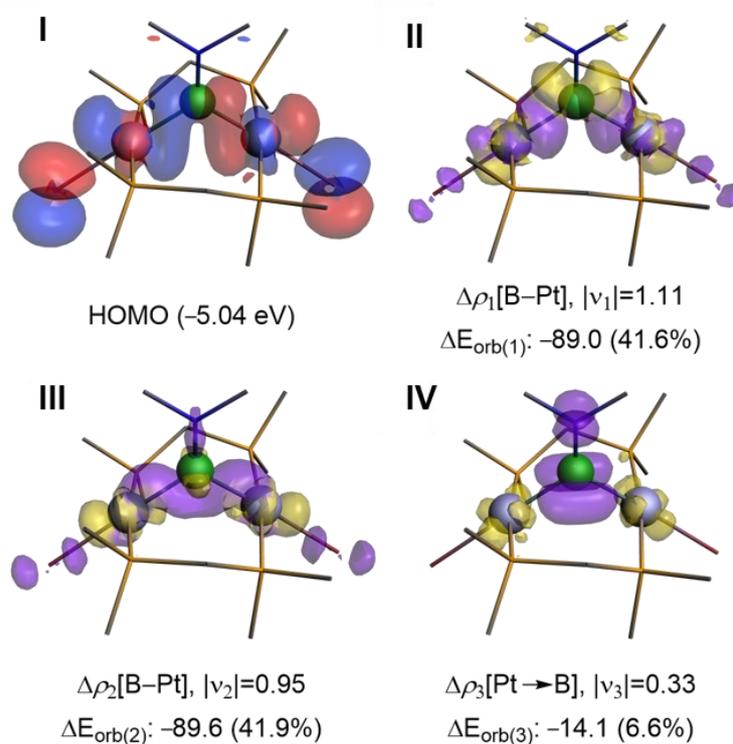
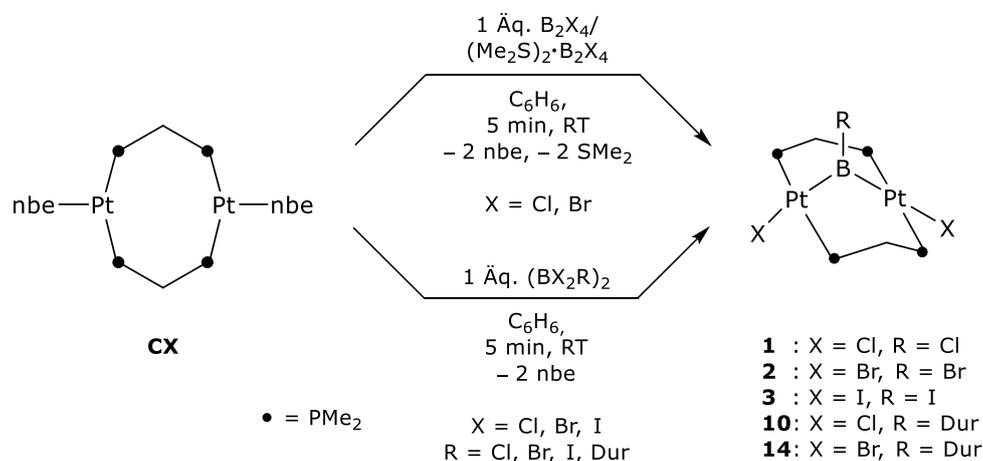


Abbildung 35: I) Darstellung des auf B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP Niveau berechneten HOMO von **17**.^[191, 210-215] II–IV) Darstellung der Deformationsdichten ($\Delta \rho_k$) der wichtigsten Orbitalwechselwirkungen von **17** ausgehend von Fragmenten in ihren elektronischen Triplettzuständen auf dem gleichen Theorieniveau.

1.5 Diboran(4)-1,2-diyl-verbrückte A-Frame Komplexe und deren Zersetzung

Die Umsetzung von Pt(0)-Komplexen mit 1,2-Dihalogenboranen(4) erfolgt bekannterweise unter Bildung von Diboran(4)ylkomplexen, durch (manchmal reversible) oxidative Addition der Bor-Halogen-Bindung, oder Bis(boryl)komplexen, durch oxidative Addition der B–B-Bindung.^[230-232] Aus diesem Grund sollten Dibor-verbrückte A-Frame Komplexe in ähnlicher Weise wie die einfach Bor-verbrückten A-Frame Komplexe synthetisiert werden.

Die Umsetzung äquivalenter Mengen von **CX** mit Tetrahalogenboranen(4) B_2X_4 , deren Bis(dimethylsulfid)tetrahalogenboranen(4)-Addukten $(Me_2S)_2 \cdot B_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) und den 1,2-Dihalogenboranen(4) BX_2R_2 ($X = Cl, Br$) in Benzol bei Raumtemperatur und in Toluol bei tiefen Temperaturen, führten nicht zu den Dibor-verbrückten A-Frame Komplexen $[\{\mu-(BR)\}_2\{(\mu-dmpm)PtX\}_2]$ (**19**: $X = R = Cl$; **20**: $X = R = Br$; **21**: $X = R = I$; **22**: $X = Cl, R = Dur$; **23**: $X = Br, R = Dur$), sondern lediglich zu den einfach Bor-verbrückten Komplexen **1–3**, **10** und **14** und den Zerfallsprodukten **4–6**, was mittels Multikern NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnte (Schema 22).^[191, 192]

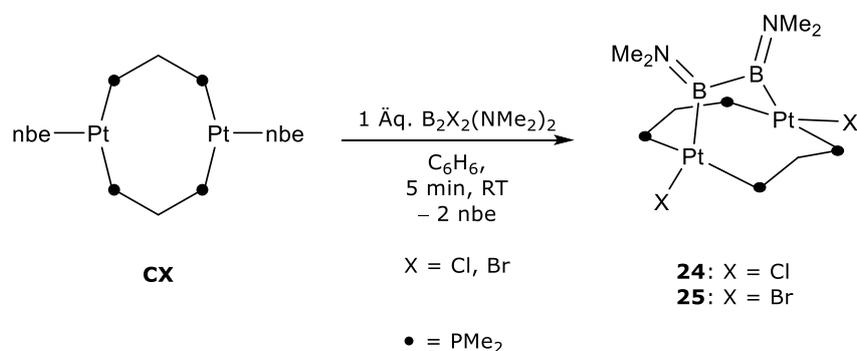


Schema 22: Versuch der Darstellung von Diboran(4)-1,2-diyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexen.

Dies erinnert an die Synthesen der ersten verbrückenden Borylenkomplexe aus $B_2Cl_2R_2$ ($R = NMe_2, 'Bu$) und zwei Äquivalenten von $K[(C_5H_4R)MnR'(CO)_2]$ ($R = H, Me; R' = H, SiMe_2Ph$) bei denen die zweite $\{BR\}$ -Komponente als entsprechendes Diboran(6)-Derivat $(RH_2B)_2$ verloren ging.^[218, 233] Auch der Einsatz des Dimethylsulfid-Tetrahalogenboran(6) $(Me_2S)_2 \cdot B_2X_4$ ($X = Cl, Br$) führte nicht zu den

Dibor-verbrückten A-Frame Komplexen **19** und **20**.^[191, 192] Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsgemische zeigten lediglich breite Resonanzen, die den Komplexen **1–3**, **10** und **14** zugeordnet werden können (Tabelle 1, 6). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die dazugehörigen Resonanzen der genannten A-Frame Komplexe und der entsprechenden Zerfallsprodukte **4–6**. Zudem zeigt Komplex **CX** keine Reaktivität gegenüber dem fluorierten Diboran(4) $\text{B}_2\text{F}_2\text{An}_2$, da auch hier vermutlich die Bindungsdissoziationsenergie der B–F-Bindung ($\text{BDE}(\text{B–F}) = 646 \text{ kJ/mol}$) zu hoch ist, um eine oxidative Addition an die Pt^0 -Zentren zu erreichen.^[10]

Zuletzt wurden auch 1,2-Dihalogenborane(4) des Typs $\text{B}_2\text{X}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) verwendet. Gegensätzlich zu den vorherigen Diboranen(4), die mittels sterischer Abschirmung, ausgehend von dem sperrigen Durylsubstituenten stabilisiert werden, erhalten die 1,2-Dihalogenborane(4) des Typs $\text{B}_2\text{X}_2(\text{NMe}_2)_2$ ihre Stabilisierung durch die π -Stabilisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff. Die Reaktion von **CX** mit stöchiometrischen Mengen der Diborane(4) $\text{B}_2\text{X}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) führte zu den Dibor-verbrückten Platin A-Frame Komplexen $[\{\mu\text{-(B(NMe}_2)_2)_2\}\{\mu\text{-dmpmPtCl}\}_2]$ (**24**) und $[\{\mu\text{-(B(NMe}_2)_2)_2\}\{\mu\text{-dmpmPtBr}\}_2]$ (**25**). Als Zerfallsprodukte konnten die Borandiyl-verbrückten Komplexe $[\{\mu\text{-(B(NMe}_2)_2)\}\{\mu\text{-dmpmPtCl}\}_2]$ (**16**), $[\{\mu\text{-(B(NMe}_2)_2)\}\{\mu\text{-dmpmPtBr}\}_2]$ (**17**), $[\{\mu\text{-dmpmPtCl}\}_2]$ (**4**) und $[\{\mu\text{-dmpmPtBr}\}_2]$ (**5**) beobachtet werden. Durch mehrfache Rekristallisation aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur konnte das Zersetzungsprodukt **5** abgetrennt werden und somit der orangefarbene Diboran(4)-1,2-diyl-verbrückte Platin A-Frame Komplexe **25** in einer analytisch reinen Ausbeuten von 91% isoliert werden (Schema 23). Mehrere Versuche, den Komplex **24** aus der Reaktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ zu **CX** analysenrein zu isolieren, scheiterten an der schnellen Zersetzung von **24**.^[191, 192]



Schema 23: Synthese der Diboran(4)-1,2-diyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexe **24** und **25**.

Die dinuklearen Platinkomplexe konnten durch Multikern-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils eine breite Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 57$ ppm (**24**) und $\delta(^{11}\text{B}) = 58$ ppm (**25**), wobei diese im Vergleich zu den Aminoborandiyl-verbrückten A-Frame Komplexen **16** und **17** nur geringfügig zu tieferem Feld verschoben sind (Tabelle 9). Die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von verbrückten Diboran(4)-1,2-diyl-Komplexen, wie der Komplex $[\{\mu\text{-}(\text{B}(\text{NMe}_2))\}_2\{(\text{PEt}_3)\text{Pt}\}_2]$, welcher aus der Addition von $\text{B}_2\text{I}_2(\text{NMe}_2)_2$ an 2 Äquivalente $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ synthetisiert werden konnte.^[230]

Im Gegensatz zu den vorherigen A-Frame Komplexen weisen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kein Spinsystem höherer Ordnung auf. Aufgrund der gehinderten Rotationsfreiheit durch den Apexliganden kann nur ein breites Singulett detektiert werden (**24**: $\delta(^{31}\text{P}) = -10.7$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3399$ Hz; **25**: $\delta(^{31}\text{P}) = -13.1$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3383$ Hz). Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen zudem, dass die Komplexe **24** und **25** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand schnell zu den Aminoborandiyl-verbrückten Komplexen **16** bzw. **17** sowie **4** und **5** zerfallen (Abbildung 36).

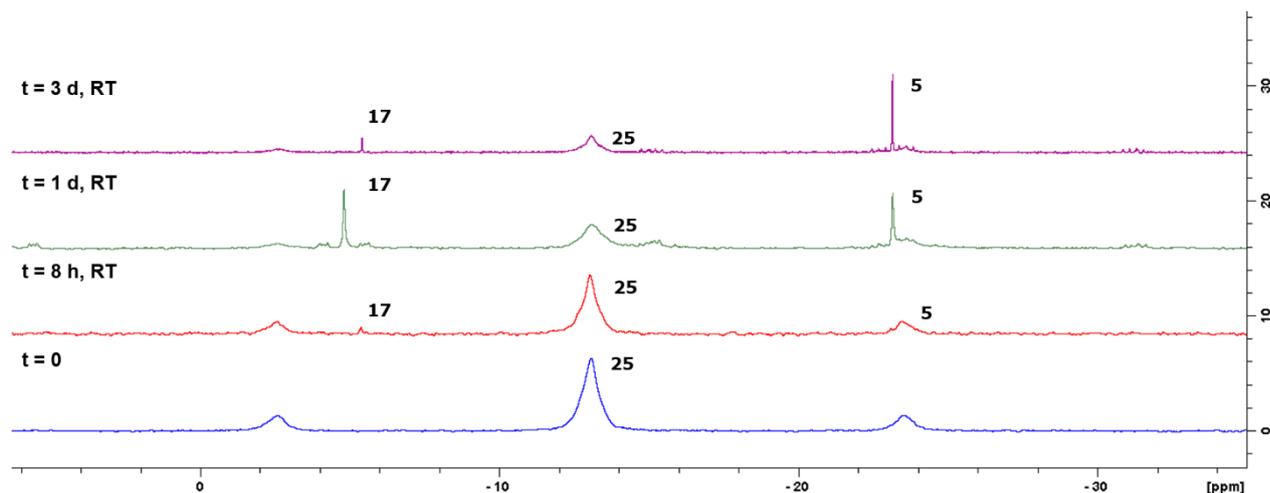
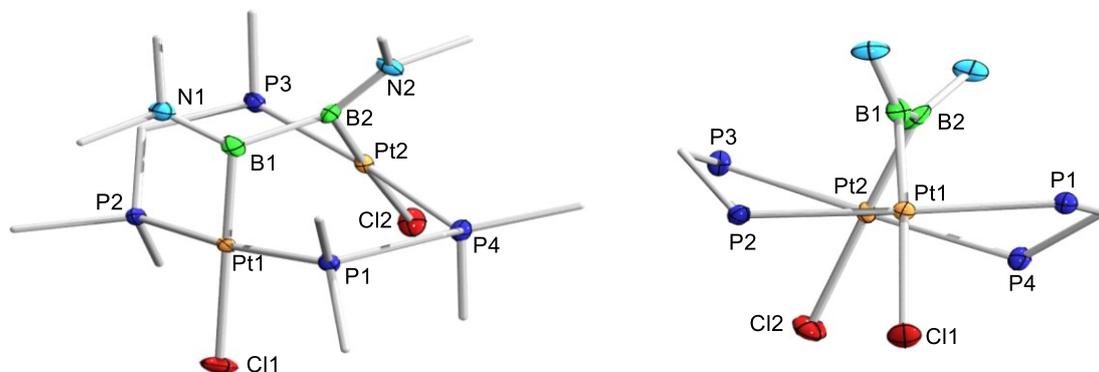


Abbildung 36: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Verlauf der Zersetzung von Komplex **25** in die Komplexe **17** und **5**.

Die A-Frame Komplexe kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (**24**) bzw. in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (**25**) (Abbildung 37). Die röntgenkristallographische Analyse der orangefarbenen Kristalle zeigt, dass die zwei Platinzentren der Komplexe **24** und **25** jeweils durch die *cis*-1,2-Diaminodiboran(4)-1,2-diyl-Einheiten verbrückt sind. Der $\text{Pt1}\cdots\text{Pt2}$ -Abstand liegt für Komplex **24** bei $3.2302(6)$ Å und für Komplex **25** bei $3.3720(1)$ Å. Somit ist der $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Abstand von **25** um 0.06 Å kürzer, als der Aminoborandiyl-verbrückte

Komplex $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2]$ (**17**: 3.2858(6) Å) (Tabelle 10, 12). Dies ist vermutlich auf den dmpm-Brückenliganden zurückzuführen, welcher eine Aufweitung des Pt··Pt-Abstandes verhindert.^[191, 192]

24



25

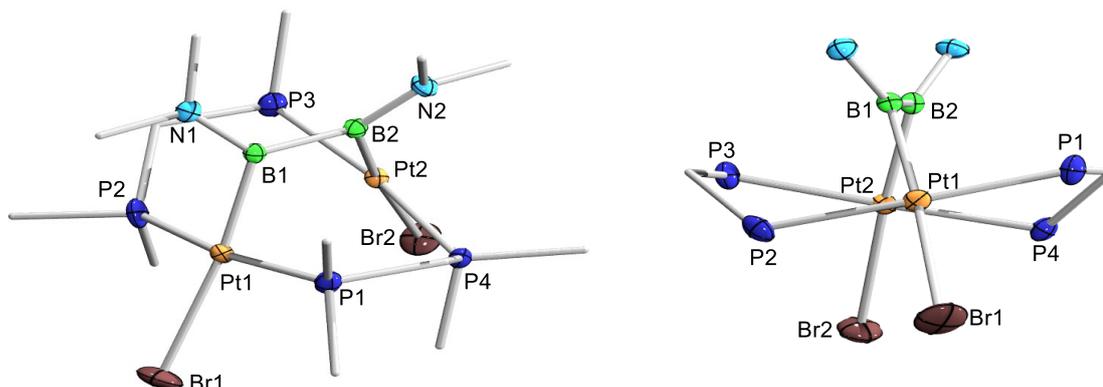


Abbildung 37: Front- und Seitenansichten der Molekülstrukturen der Komplexe **24** und **25** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 12 angegeben.

Der B1–B2-Bindungsabstand von **24** und **25** unterscheidet sich kaum zu dem freien Diboran(4) $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ (1.682(16) Å). Die Differenz des B1–B2-Abstands in **24** und **25** ist maximal um 0.037 Å länger, wobei die Aufweitung der Bor-Einfachbindung in den Diboran(4)di-1,2-yl Komplexen wahrscheinlich durch die vorgegebene A-Frame Geometrie verhindert wird. Im Gegensatz hierzu steht der Komplex $[\{\mu\text{-}(\text{B}(\text{NMe}_2))\}_2\{(\text{PET}_3)\text{PtI}\}_2]$, welcher im Vergleich zu den Diboran(4)di-1,2-yl Komplexen **24** und **25** keine Pt-verbrückenden dmpm-Liganden besitzt, welche die Geometrie einschränken. Hier liegt der B1–B2-Bindungsabstand bei 1.783(7) Å und ist somit um 0.099 Å länger, als die des Diborans(4) $\text{B}_2\text{I}_2(\text{NMe}_2)_2$ (1.684(6) Å).^[191, 192, 234] Die verkürzten B–N-Bindungsabstände von 1.402(8) Å (**24**) und

1.417(8) Å (**25**) der Diboran(4)di-1,2-yl-verbrückten Platinkomplexe liegen innerhalb des Bereichs einer Doppelbindung, welcher typischerweise für BNMe₂- und BN(SiMe₃)₂-verbrückte bimetallische Komplexe beobachtet wird (Tabelle 12).^[152, 162, 167, 201, 204, 227-229]

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen von **24** und **25**. Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

	24	25
Pt1···Pt2	3.2302(6)	3.3720(1)
Pt–B	2.049(7), 2.043(6)	2.100(6), 2.085(6)
Pt–X	2.5080(2), 2.5100(2)	2.690(1), 2.661(1)
Pt–P	2.2560(1)–2.3000(1)	2.2590(2)–2.3030(2)
B1–B2	1.719(9)	1.686(8)
B–N	1.415(8), 1.402(8)	1.424(8), 1.417(8)
X–Pt–B	177.40(2), 177.00(2)	168.64(5)–174.35(16)
P–Pt–P	172.32(6), 172.11(6)	169.12(6), 168.67(6)
P–Pt–X	89.47(5)–95.25(5)	89.36(5)–97.56(5)
P–Pt–B	85.7(2)–89.8(2)	85.6(2)–88.6(2)
P1–Pt1–Pt2–P2	26.21(5)	27.60(6)
P3–Pt1–Pt2–P4	26.60(5)	27.29(6)
P2–Pt1–Pt2–P3	155.88(5)	151.38(6)
P1–Pt1–Pt2–P4	151.30(5)	153.73(6)
Σ(∠Pt)	359.78	360.75

Weiterhin liegt in den Komplexen **24** und **25** eine starke Verzerrung des Rahmens vor, was zum einen anhand der (P1–Pt1–Pt2–P2)- bzw. (P3–Pt1–Pt2–P4)-Torsionswinkel deutlich wird, welche bei ca. 27° liegen und zum anderen anhand der Seitenansichten, wobei starke Verzerrung des Rahmens vermutlich durch die Sterik der {B₂(NMe₂)₂}-Brücke erzwungen wird (Abbildung 37).^[191, 192] Neben den Komplexen **24** und **25** sind lediglich die drei Diplatin A-Frame Komplexe [μ -(SC=S)]₂{(μ-dppm)PtCl}₂] und [μ -(H)(C=C(R))]₂{(μ-dppm)PtCl}₂] (R = Ph, Fc), welche eine zweiatomige Brücke als Apexliganden aufweisen, bekannt. Diese

können durch Insertion von Kohlenstoffdisulfid bzw. terminalen Alkinen in die Pt–Pt-Bindung der Pt^I-Spezies [$\{(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}\}_2$] erhalten werden.^[235-237] Im Vergleich zu den Komplexen **24** und **25**, weisen die dppm-verbrückten Komplexe nur einen sehr geringen Grad der Verzerrung der Rahmenstruktur auf, wobei die Torsionswinkel der dppm-verbrückten Komplexe zwischen 6.2° und 12.5° liegen (Tabelle 12).^[191, 192, 235] Auf die starke Verzerrung der A-Frame Struktur ist vermutlich auch die geringe Instabilität der Komplexe **24** und **25** zurückzuführen. Um dies zu vermeiden, könnte es vermutlich hilfreich sein, einen Phosphanliganden mit einer längeren Kohlenstoffkette zwischen den Phosphoratomen zu verwenden, damit ein geringerer Grad der Verzerrung der Rahmenstruktur vorliegt. Weiterhin ist nicht von einer intrinsischen Instabilität der Diplatin(di)borandiolen auszugehen, da im Vergleich hierzu der literaturbekannte Komplex [$\{\mu\text{-}(\text{B}(\text{NMe}_2))\}_2\{(\text{PEt}_3)\text{PtI}\}_2$], sogar in Lösung bei bis zu 100 °C keine Anzeichen einer Zersetzung zeigt.^[230]

Tabelle 13: EDA-NOCV Ergebnisse (kcal mol⁻¹) für **25**.

Berechnete Energien	Triplettfragmente (elektronenteilende Bindung)	Singulettfragmente (Donor-Akzeptor-Bindung)
ΔE_{int}	-142.5	-160.9
ΔE_{Pauli}	519.9	548.2
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[*]}$	-440.6 (66.5%)	-445.5 (62.8%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[*]}$	-221.9 (33.5%)	-263.6 (37.2%)
$\Delta E_{\text{Orb}(1)}^{[\ddagger]}$	-93.5 (42.1%)	-106.8 (40.5%)
$\Delta E_{\text{Orb}(2)}^{[\ddagger]}$	-86.1 (38.8%)	-112.9 (42.8%)
$\Delta E_{\text{Orb}(3)}^{[\ddagger]}$	-11.4 (5.1%)	-12.2 (4.6%)
$\Delta E_{\text{Orb}(4)}^{[\ddagger]}$	-7.5 (3.4%)	-8.0 (3.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}(\text{rest})}^{[\ddagger]}$	-23.4 (10.6%)	-23.7 (9.0%)

[*] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte attraktive Wechselwirkung; [†] Die Werte in Klammern zeigen das Gewicht der einzelnen Beiträge in Bezug auf die gesamte Orbital Wechselwirkung, ΔE_{Orb} .

EDA-NOCV-Rechnungen, welche auf dem B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ-PP-Niveau von *Dr. Felipe Fantuzzi* durchgeführt wurden, konnten den Diboran(4)-1,2-diyl-Charakter der Komplexe bestätigen, wobei es sich bei der Platin-Bor-Bindung des Komplexes **25**, wie auch schon bei den vorherigen

Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexen **1–3** und **9–18**, ebenfalls um eine elektronenteilende σ -Bindungen handelt und der π -Rückbindungsanteil vernachlässigbar gering ist ($\Delta E_{\text{Orb}(3)} = -11.4$ (5.1%; Abbildung 38, IV; Tabelle 13).^[191, 210-215] Auch im Falle des Boran(4)-1,2-diyl-verbrückten A-Frame Komplexes **25** dominieren elektrostatische Wechselwirkungen die Pt–B-Bindung ($\Delta E_{\text{elstat}} = 66.5\%$), wobei ein nicht zu vernachlässigender Beitrag ebenfalls von orbitalen Wechselwirkungen stammen. Diese resultieren hauptsächlich aus den $\Delta E_{\text{Orb}(1)}$ und $\Delta E_{\text{Orb}(2)}$, also aus den elektronenteilenden Pt–B σ -Bindungen (Abbildung 38, I und II, Tabelle 13).^[191]

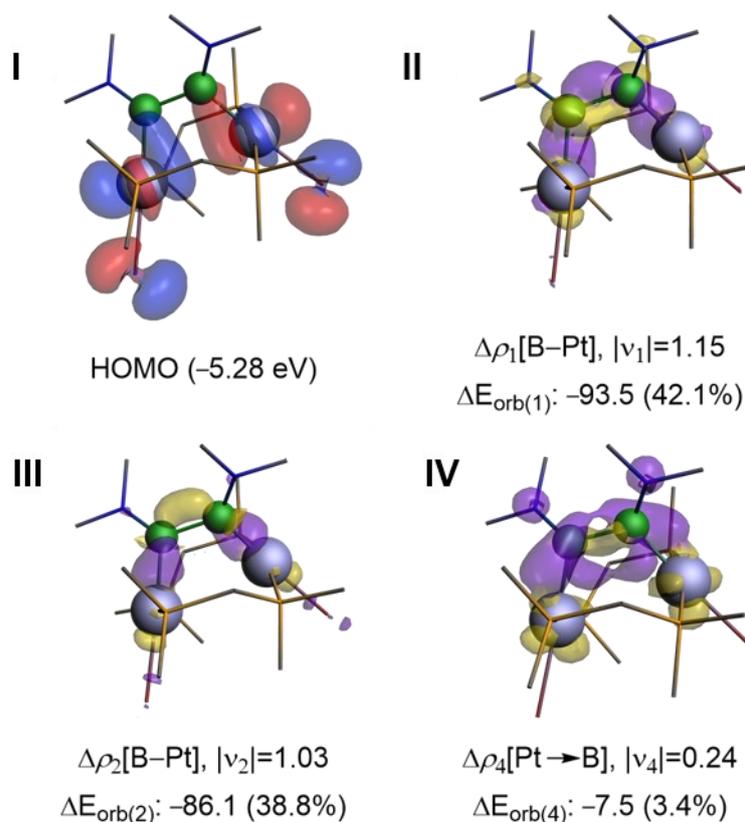
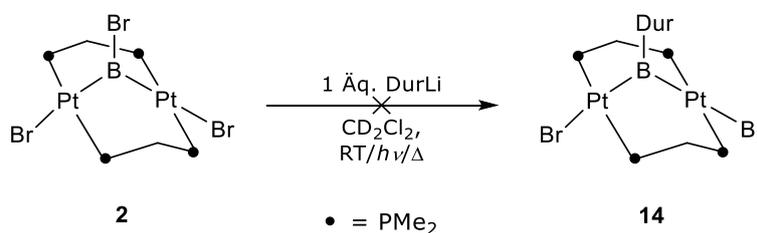


Abbildung 38: I) Darstellung des auf B3LYP/TZV2P// ω B97XD/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP-Niveau berechneten HOMO von **25**.^[191, 210-215] II–IV) Darstellung der Deformationsdichten ($\Delta\rho_k$), auf dem gleichen Theorieniveau, der wichtigsten Orbitalwechselwirkungen von **25** ausgehend von Fragmenten in ihren elektronischen Tripletzuständen.

1.6 Untersuchungen zur Reaktivität Borandiyl-verbrückter A-Frame Komplexe

Für mononukleare Platinborylkomplexe ist bis dato ein breites Spektrum verschiedener Reaktivitätsfelder bekannt. Aufgrund des starken *trans*-Einfluss der Borylliganden ist der *trans*-ständige Ligand nur sehr labil gebunden, weshalb durch geeignete Halogenidabstraktionsreagenzien kationische Platin(II)komplexe erhalten werden können. Schwach koordinierende Borat-Anionen werden aus diesem Grund häufig als Gegenion verwendet.^[104, 128, 140-142] Kationische dinukleare A-Frame Komplexe, wie der Komplex $[\{(\mu\text{-H})\}\{(\mu\text{-dppm})\text{Pt}\}_2][\text{PF}_6]$, konnten bereits durch Halogenidabstraktion erhalten werden.^[209] Deshalb wurde Komplex **2** zunächst mit einem Äquivalent $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, wobei mittels Multikern-NMR-Spektroskopie diverse Signale detektiert werden konnten, welche auf eine Zersetzung hindeuten. Aufgrund dessen, dass durch die Halogenidabstraktion vakante Koordinationsstellen am Pt-Zentrum geschaffen werden, könnte durch Zugabe eines geeigneten Donors die Kationisierung vermutlich ermöglicht werden.

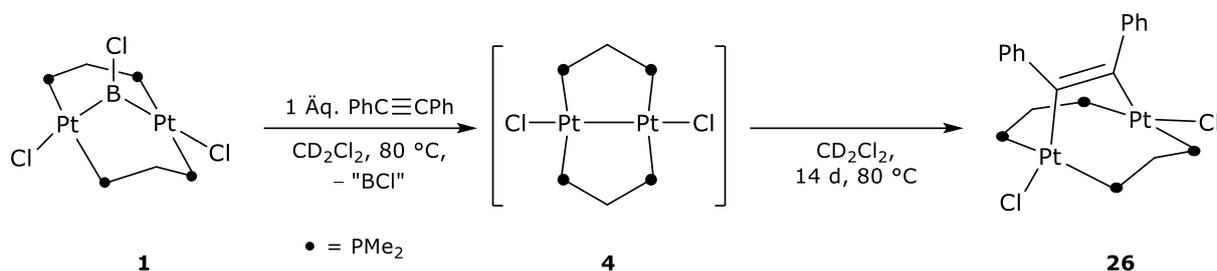
Ausgehend von Komplex **2** sollte ebenfalls versucht werden, mittels Salzeliminierung am Bor Komplex **14** darzustellen. Hierzu wurde zunächst Komplex **2** stöchiometrisch mit DurLi bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Es konnte jedoch keine Umsetzung festgestellt werden. Sowohl eine thermische Behandlung bei 60 °C, als auch eine photolytische Behandlung führten zu keiner Reaktion. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte lediglich nach fünf Tagen in Lösung eine neue Resonanz, die dem Zersetzungsprodukt $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**5**) zugeordnet werden kann.^[191]



Schema 24: Versuch der Darstellung von Komplex **14** mittels Salzeliminierung.

Platin(II)komplexe bilden äußerst stabile Bindungen zu Borylliganden aus und stellen deshalb auch einen Großteil der bekannten Borylkomplexe mit Gruppe 10 Metallen dar.^[63, 105, 107, 109, 110, 112, 116-118, 120, 121] Unter anderem ist auch hier eine Insertion von Alkinen,

wie beispielsweise Diphenylacetylen, in die Pt–B-Bindung bekannt.^[119, 238, 239] Zur Darstellung des gewünschten Insertionsprodukts wurde Komplex **1** mit einem Äquivalent Diphenylacetylen bei Raumtemperatur in Dichlormethan zur Reaktion gebracht, wobei zunächst keine Umsetzung festgestellt werden konnte. Eine thermische Behandlung bei 60 °C führte nach zwei Wochen zur vollständigen Umsetzung zu dem Olefin-verbrückten A-Frame Komplex $[\{\mu\text{-(PhC=CPh)}\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtCl}_2\}]$ (**26**). Die Rekrystallisation aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur lieferte den μ^2 -Olefin-verbrückten Komplex **26** in guten Ausbeuten von 97% (Schema 25).



Schema 25: Synthese des Olefin-verbrückten Diplatin A-Frame Komplexes **26**.

Der Reaktionsverlauf der Umsetzung konnte mittels Multikern-NMR-Spektroskopie beobachtet und analysiert werden. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nach zwei Wochen einen vollständigen Umsatz des Komplexes **1** ($\delta(^{11}\text{B}) = 84$ ppm) zu Komplex **26**, welcher ein scharfes Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) = 7$ ppm aufweist. Diese charakteristische Verschiebung kann dem Tetrachloroborat-Anion BCl_4^- zugeordnet werden. Der Verlust der Boreinheit spiegelt sich ebenfalls in der Verschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums wider. Es kann zunächst die Bildung des Zersetzungsproduktes $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtCl}_2\}]$ (**4**) ($\delta(^{31}\text{P}) = -19.3$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2654$ Hz)) beobachtet werden, wie schon bei der Raumtemperaturzersetzung von **1** (siehe Kapitel 1.2). Weiterhin ist die Bildung eines weiteren Signals mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -14.2$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3175$, $^3J_{\text{P-Pt}} = 115$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 21$ Hz) zu beobachten. Dieses komplexe Aufspaltungsmuster mit Sateliten höherer Ordnung weist eindeutig auf einen dinuklearen Platin A-Frame Komplex hin. Zudem liegen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen des Komplexes **26** in einem ähnlichen Verschiebungsbereich wie die des Olefin-verbrückten Komplexes $[\{\mu\text{-H}_3\text{CSC}=\text{CSCH}_3\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PdCl}_2\}]$ ($\delta(^{31}\text{P}) = -10.2$ ppm).^[240] Der Vergleich der Kopplungskonstanten von **26** mit dem Olefin-verbrückten Platin-Komplex $[\{\mu\text{-PhC}=\text{CH}\}\{(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}_2\}]$, welcher ausgehend von dem analogen Pt(I)-Komplex $[\{(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}_2\}]$ dargestellt werden kann, weist keine

signifikanten Unterschiede auf ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3280 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{P-Pt}} = 170 \text{ Hz}$, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 14 \text{ Hz}$; $^1J_{\text{P-Pt}} = 3360$, $^3J_{\text{P-Pt}} = 125 \text{ Hz}$, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 14 \text{ Hz}$), was ebenfalls auf die Bildung des entsprechenden Platin A-Frame Komplexes hindeutet.^[237] Zudem ist charakteristisch für einen A-Frame Komplex die Aufspaltung der Protonen für die P_2CH_2 -Gruppen der dmpm-Liganden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welche als Dublett ($\delta(^1\text{H}) = 2.51 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{C-P}} = 13.6 \text{ Hz}$)) bzw. Multipllett ($\delta(^1\text{H}) = 2.03\text{--}1.79 \text{ ppm}$) detektiert werden können.

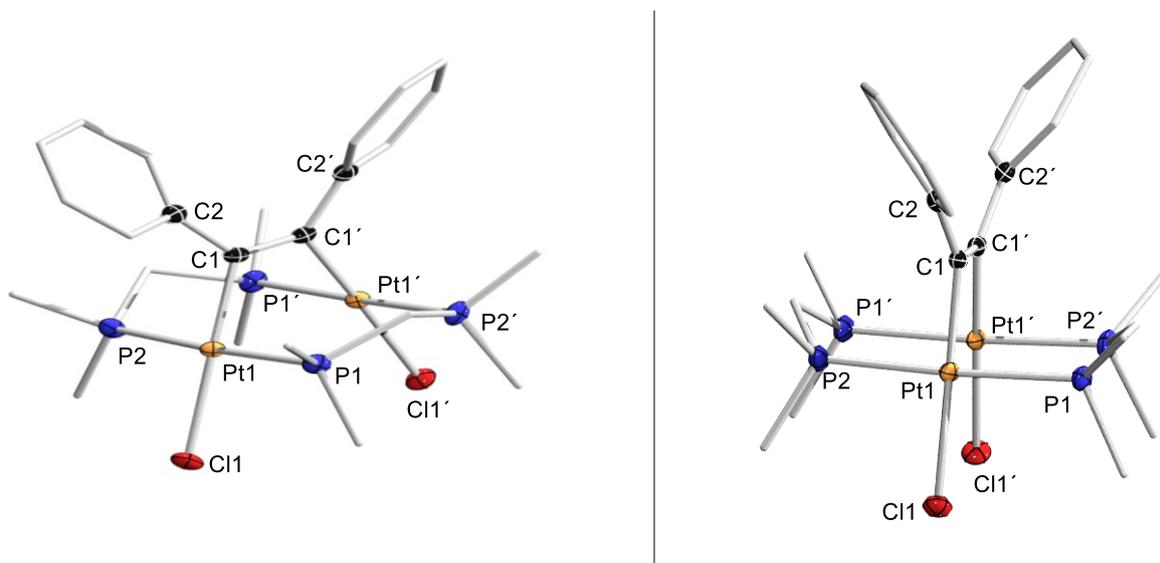


Abbildung 39: Front- und Seitansicht der Molekülstruktur des Komplexes **26** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **26**: Pt1⋯Pt1' 3.1596(11), Pt1–Cl1 2.4054(10), C1–C1' 1.354(8); Pt1–Cl1–C1' 116.13(12), Cl1–Pt1–C1 178.17(11), P1–Pt1–P2 176.32(4); P1–Pt1–Pt1'–P2' 1.15(4), P1–Pt1–Pt1'–P1' 177.94(4).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung konnten für **26** geeignete Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden (Abbildung 39). Der A-Frame Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* und bestätigt die Insertion des Alkins in die Pt–Pt-Bindung der Pt(I)-Spezies **4**, wobei die Pt-Zentren eine leicht verzerrte quadratisch-planare Geometrie annehmen ($\Sigma(\angle\text{Pt}) = 359.99^\circ$). Die Abweichung von der idealen quadratisch-planaren Ligandensphäre spiegelt sich in dem Cl1–Pt1–C1-Winkel von $178.17(11)^\circ$ und dem P1–Pt1–P2-Winkel von $176.32(4)^\circ$ wider, die geringfügig von 180° abweichen. Der große Pt1⋯Pt1'-Abstand von $3.1596(11) \text{ \AA}$, wie auch schon in der vorherigen Diplatin A-Frame Komplexen beschrieben, weist darauf hin, dass keine Pt–Pt-Bindung vorliegt (Summe der Kovalenzradien: 2.72 \AA) und ist etwas kürzer als der Pt1⋯Pt2-Abstand in dem

ebenfalls Olefin-verbrückten Diplatin A-Frame Komplex [$\{\mu\text{-PhC}=\text{CH}\}\{(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}\}_2$] (3.480(4) Å).^[208, 237] Der C1–C1'-Abstand von 1.354(8) Å und der Pt1-C1-C1'-Bindungswinkel von 116.13(12)° deuten auf eine Änderung der Hybridisierung von sp- zu einer sp²-Hybridisierung hin. Somit weisen die Bindungsverhältnisse der Pt₂(μ-PhC=CPh)-Gruppe auf einen Diplatinolefinkomplex ohne Metal-Metal-Bindung hin.^[237, 241-246] Der Pt1–Cl1-Abstand von 2.4054(10) Å liegt im oberen Bereich der Pt–Cl-Abstände in quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexen, was auf den hohen *trans*-Einfluss des σ-Kohlenstoff-Donors zurückzuführen ist.^[247-249] Die Rahmenstruktur der {Pt₂P₂CH₂}-Einheit nimmt eine sogenannte Briefumschlag-Konformation ein, bei der die CH₂-Gruppe in Richtung der PhC=CPh-Gruppe weisen. Auf diese Weise können sterische Wechselwirkungen reduziert werden, indem die axialen Methylgruppen der dmpm-Liganden weg vom Apex-Liganden weisen.^[184, 237] Der Torsionswinkel (P1-Pt1-Pt1'-P2') liegt bei 1.15(4)° und der (P1-Pt1-Pt1'-P1') Torsionswinkel beträgt 177.94(4)°. Somit liegt in Komplex **26** nur ein sehr geringer Verzerrungsgrad des Rahmens vor, da die Torsionswinkel nahe 0° bzw. 180° liegen.^[185]

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Borandiyl- und Diboran(4)-1,2-diyl-verbrückten Diplatin A-Frame Komplexe in Lösung wurde auf weitere Reaktivitätsversuche verzichtet.

2 Kettenbildung am Pt₂-Templat durch Salzeliminierung

Der Austausch von C=C-Doppelbindungen in organischen Polymeren durch isostere kovalente B=N-Einheiten ist nicht nur aus fundamentaler Sicht interessant, sondern ermöglicht auch die Erforschung eines riesigen hybriden organisch-anorganischen Bereichs. Der Vergleich der typischen B=N-Doppelbindung (1.39 Å) mit einer C=C-Doppelbindung (1.34 Å) zeigt, dass diese sich nur geringfügig unterscheiden. Die intrinsisch starke Polarisierung der {BN}-Bindung verleiht den resultierenden Molekülen jedoch sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften und Stabilitäten, was diese für neue Anwendungen, wie im Bereich der Materialwissenschaften, der Katalyse und medizinischen Chemie äußerst interessant macht.^[227, 250] Trotzdem ist der Zugang zu wohldefinierten acyclisch konjugierten {BN}-Ketten, wie Poly(iminoboranen) (**T**) oder {BN}-basierten Cumulenen (**U**), weiterhin schwer (Abbildung 40). Hierbei findet der gezielte Syntheseweg der Poly(iminoborane) über die Polymerisierung von Iminoboran(RB≡NR')-Vorstufen oder durch Dehydrokupplung von Aminoboran(H₂RB·NH₂R')-Vorstufen statt.^[251-255] Die Bildung von cyclischen Oligomeren wie den Borazinen (**V**) oder den 1,3,2,4-Diazadiboretidinen (**W**) beeinträchtigt diese Synthesewege jedoch (Abbildung 40).^[250]

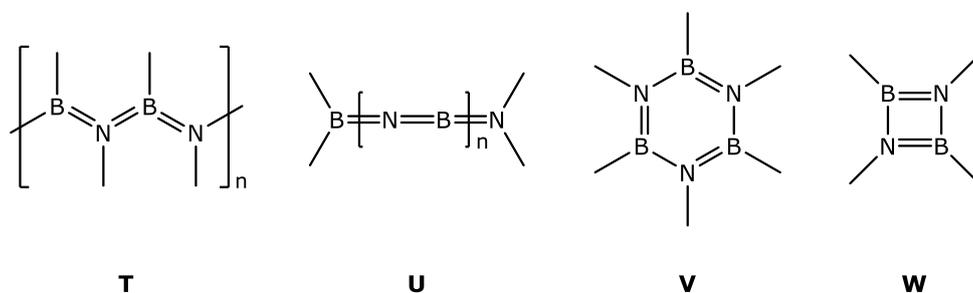
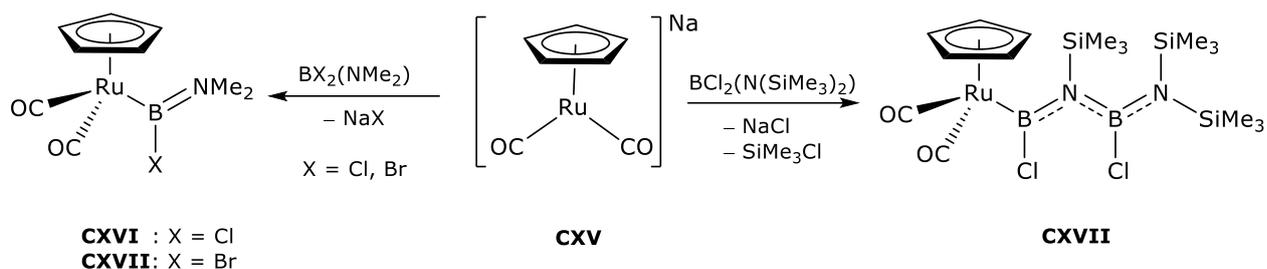


Abbildung 40: Konjugierte {BN}-Isostere.

Bis heute erfolgt der effizienteste Zugang zu Oligo(iminoboranen) über eine B–N-Kupplung von Chlorboranen und Silylamin-Vorstufen durch Chlorsilaneliminierung.^[256-262] Die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* konnte bereits im Jahr 1999 über eine Kupplung mit dem Rutheniumkomplex Na[(η^5 -Cp)Ru(CO)₂] (**CXV**) und Alkyl- und Trimethylsilyl-substituierten Aminoboranen berichten, wobei die Umsetzungen unterschiedliche Reaktionsprodukte lieferten.^[263] Es zeigte sich, dass durch Umsetzung des Rutheniumkomplexes mit einem Äquivalent des Aminoborans BX₂(NMe₂) (X = Cl, Br) die Bildung des Borylkomplexes [{(η^5 -Cp)(CO)₂}Ru{BX(NMe₂)}] (**CXVI**: X = Cl; **CXVII**: X = Br) erfolgte (Schema 26).

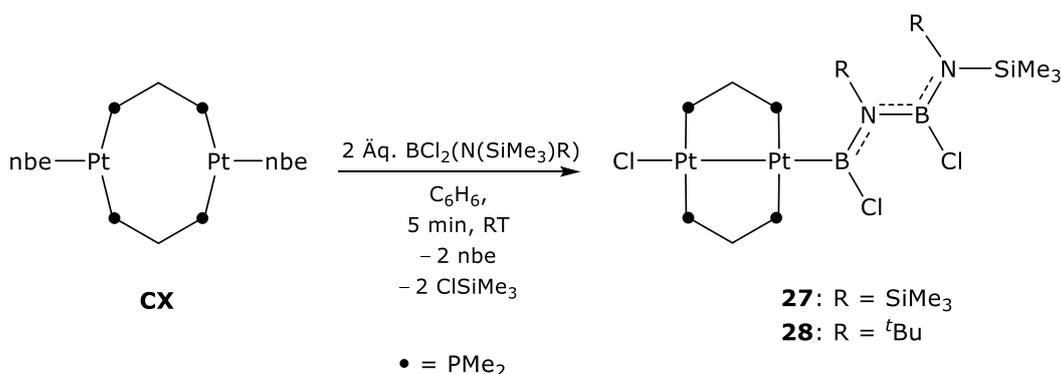


Schema 26: Reaktivität des Rutheniumkomplexes $[\text{Na}(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{CO})_2]$ (**CXV**) gegenüber Alkyl- und Trimethylsilyl-substituierten Aminoboranen.

Im Gegensatz hierzu verläuft die Reaktion mit dem Trimethylsilyl-substituierten Aminoboran $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ unter Bildung des Borylkomplexes $[\{(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})\}\text{Ru}\{\eta^1\text{-B}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**CXVIII**). Dieser Komplex besitzt den ungewöhnlichen Borylliganden $\text{BCl}(\text{NSiMe}_3)\text{-BCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, welcher durch intramolekulare Chlorsilaneliminierung gebildet wird (Schema 26).^[263]

2.1 Side-on Komplexe

Wie in Kapitel 1.4 berichtet, ergibt die Reaktion von Komplex **CX** mit $\text{BX}_2(\text{NR}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) die symmetrischen Aminoborandiyl-verbrückten A-Frame Komplexe $[\{\mu\text{-}(\text{BNR}_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\text{PtX}\}_2]$ (**16**: $\text{X} = \text{Cl}, \text{R} = \text{Me}$; **17**: $\text{X} = \text{Br}, \text{R} = \text{Me}$; **18**: $\text{X} = \text{Cl}, \text{R} = \text{Ph}$).^[191, 192] Gegensätzlich dazu verliefen die Reaktionen von Komplex **CX** mit zwei Äquivalenten $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R})$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{SiMe}_3$) in Benzol bei Raumtemperatur. Hieraus resultieren die unsymmetrischen (*N*-Aminoboryl)aminoboryl- Pt^{I}_2 -Diplatinkomplexe $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BCIN}(\text{SiMe}_3)\text{BCIN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**27**) und $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BCIN}(\text{}^t\text{Bu})\text{BCIN}(\text{}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)\}]$ (**28**), welche als gelber Feststoff aus der Reaktion ausfielen (Schema 27).^[250]



Schema 27: Synthese der asymmetrischen Diplatini(I)-Komplexe **27** und **28**.

Durch Rekristallisation aus einem Benzol/Pentangemisch bei Raumtemperatur konnte der unsymmetrische (*N*-Aminoboryl)aminoboryl-Pt^I₂-Diplatinkomplexe **28** in einer sehr guten Ausbeute von 91% isoliert werden.^[250]

Komplex **27** konnte nicht vollständig charakterisiert werden, da dieser sich in Lösung schnell in ClSiMe₃ und eine Reihe von dmpm-Platinkomplexen zersetzte, wobei es sich bei dem Hauptzerfallsprodukt um den bekannten Dichlordiplatin(I)-Komplex **4** ($\delta(^{31}\text{P}) = -19.3$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2650$ Hz) handelte.^[192] Hinweise auf den Verbleib der {BNSiMe₂}₂-Einheit für **27** konnten nicht bestimmt werden, da im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum des Endproduktgemischs keine Resonanz detektierbar war. Es war lediglich die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten, welcher in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Dieser Zersetzungprozess in Lösung bei Raumtemperatur war über mehrere Wochen auch bei Komplex **28** mittels NMR-Spektroskopie zu beobachten. Hierbei zersetzte sich **28** selektiv unter formalem Verlust der {BN(^tBu)}₂-Einheit, zu Komplex **4** und ebenfalls zu einem nicht identifizierbaren, unlöslichen farblosen Feststoff.^[250]

Durch Multikern-NMR-Spektroskopie konnten die Komplexe **27** und **28** analysiert werden. Die ¹¹B{¹H}-NMR Spektren zeigen beide zwei breite ¹¹B-NMR-Resonanzen, bei $\delta(^{11}\text{B}) = 57$ ppm (PtB) und $\delta(^{11}\text{B}) = 33$ ppm (N₂BCl) für **27** und $\delta(^{11}\text{B}) = 53$ ppm (PtB) und $\delta(^{11}\text{B}) = 32$ ppm (N₂BCl) für **28**. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen zwei Multipletts höherer Ordnung mit Satelliten im Verhältnis 1:1, bei $\delta(^{31}\text{P}) = -14.3$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3150$ Hz, P₂PtCl) und $\delta(^{31}\text{P}) = -29,6$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2708$ Hz, P₂PtB) für **27** und $\delta(^{31}\text{P}) = -14.3$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3195$ Hz, P₂PtCl) und $\delta(^{31}\text{P}) = -29.9$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2733$ Hz, P₂PtB) für Komplex **28**. Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung konnte für Komplex **28** Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden (Abbildung 41). **28** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Die röntgenkristallographische Analyse von Einkristallen von **28** bestätigte die Verkettung der beiden B≡N-Einheiten an einem Platinzentrum. Aufgrund der starken Fehlorderungen der terminalen {B(Cl)N^tBu(SiMe₃)}-Einheit können die Strukturparameter nicht vollständig diskutiert werden.

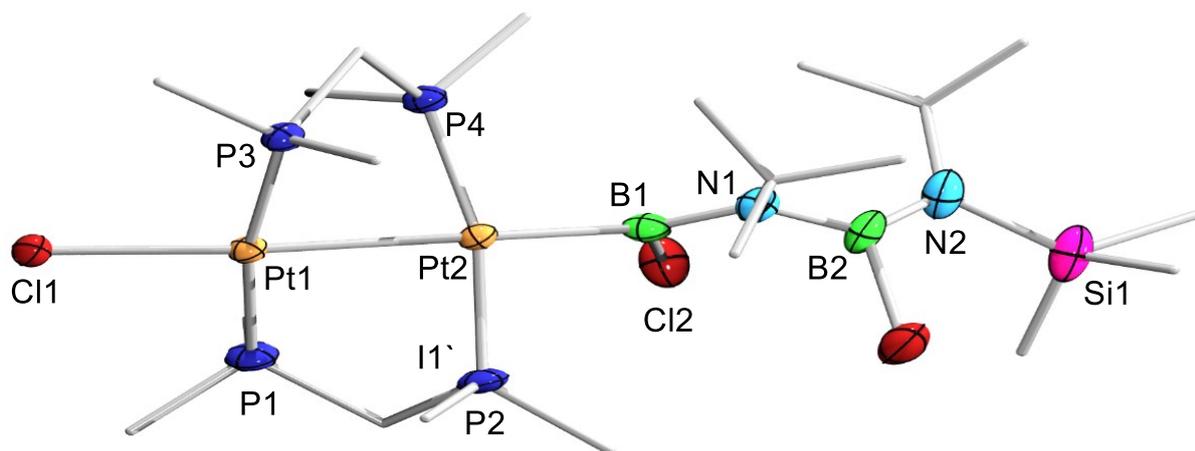
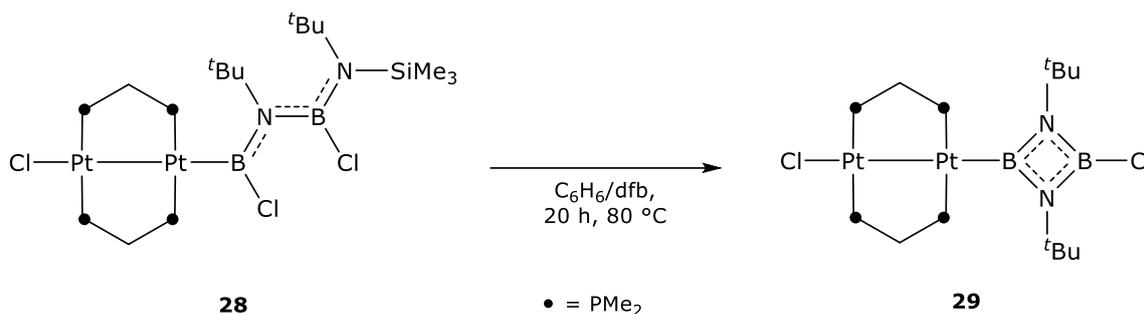


Abbildung 41: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **28**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund von Fehlordnungen der terminalen $\{B(Cl)N^tBu(SiMe_3)\}$ -Einheit nur bedingt möglich. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°]: Pt1–Pt2 2.7067(6), Pt2–B1 2.039(6), B1–N1 1.42(18), N1–B2 1.48(19), B2–N2 1.39(18); P1–Pt1–P2 173.79(5), P3–Pt2–P4 166.31(5), P1–Pt1–Cl1 97.38(4), P2–Pt1–Cl1 87.90(5), P3–Pt2–B1 92.63(19), P4–Pt2–B1 96.4(2), P1–Pt1–Pt2–P4 49.10(5), P1–Pt1–Pt2–P3 134.32(5).

Der Pt–Pt-Abstand von 2.7067(6) Å deutet eindeutig auf eine Pt–Pt-Bindung hin. Die Pt2–B1-Bindungslänge von 2.039(6) Å liegt im typischen Bereich für quadratisch-planare Platin-Amino(chloro)boryl-Komplexe, welche typischerweise in einem Bereich von 2.00–2.85 Å liegen.^[113, 264] Trotz der starken Fehlordnungen, kann eine Aussage über die ungefähren B–N-Abstände getroffen werden, wobei diese zwischen 1.39(18)–1.48(19) Å liegen. Die B≡N-Abstände liegen somit in dem Bereich einer partiellen Doppelbindungen.^[250] Im Gegensatz zu dem Amino(chloro)boryl-substituierten Platinkomplex *trans*-[(PMe₃)₂PtCl{BCl(NEt₂)}] (1.3946(6) Å), ist die B1–N1-Bindungslänge in **28** jedoch mit 1.42(8) Å vermutlich aufgrund der zusätzlichen π -Elektronen-Delokalisation über die gesamte {BNBN}-Einheit etwas aufgeweitet.^[227, 250] Für ein solches Muster einer unsymmetrischen {BNBN}-Kette sind bislang jedoch nur wenige Beispiele kristallographisch charakterisiert. Darunter der oben erwähnte (*N*-Aminoboryl)aminoboryl-Ruthenium-Komplex **CXVIII**, (Tmp)ClBN(^tBu)(BNMe₂)₃BCl(NMe₂) (Tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny), welcher durch Addition des linearen Tetraborans B₄Cl₂(NMe₂)₄ an das lineare Iminoboran (Tmp)B≡N^tBu erhalten wird und (Me₂N)₂BN(SiMe₃)B(NMe₂)N(H)SiMe₃, welches aus der 2:3 Reaktion von BCl₂(N(SiMe₃)H) und Dimethylamin resultiert. Alle genannten Moleküle weisen ein vollständig π -delokalisiertes B≡N≡B≡N-Gerüst, wie dies auch bei Komplex **28** der Fall ist,

auf.^[250, 263, 265, 266] Die P-Pt-P-Winkel in **28** betragen $173.79(5)^\circ$ und $166.31(5)^\circ$, wobei die Cl1-Pt1-P-Winkel bei $97.38(5)^\circ$ und $87.90(5)^\circ$ liegen und die B1-Pt2-P-Winkel bei $92.63(19)^\circ$ und $96.40(2)^\circ$. Dies unterstreicht die, wenn auch stark verzerrte, quadratisch-planare Koordination der Pt-Zentren. Ebenfalls verdeutlichen die kristallographischen Daten, den starken Grad der Verzerrung der Rahmenstruktur des Komplexes **28**, was anhand der Torsionswinkel (P1-Pt1-Pt2-P4) $49.10(5)^\circ$; (P1-Pt1-Pt2-P3) $134.32(5)^\circ$) deutlich wird.



Schema 28: Darstellung des Komplexes **29**.

Wie bereits berichtet, ist Komplex **28** im Gegensatz zu Komplex **27** in Lösung bei Raumtemperatur stabil. Wurde Komplex **28** aber bei 80°C , in einem Benzol/1,2-Difluorbenzolgemisch erhitzt, wird Komplex **28** durch intramolekulare Cyclisierung der {BNBN}-Einheit unter Abspaltung von ClSiMe_3 , selektiv zu Komplex **29** umgewandelt. Dieser Reaktionsweg erinnert an die Zyklisierung der linearen *N*-(Chlorboryl)-*N'*-(trimethylsilyl)borandiamine, welche auf der Eliminierung von ClSiMe_3 , zu den entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiboretidinen basiert, welche 1988 von *Paetzold et al.* berichtet wurde (Schema 28).^[267] Die Umlagerung des Komplexes **28** zu Komplex **29** nimmt keinen großen Einfluss auf die chemische Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals, da die zwei breiten Resonanzen sich maximal um 1 ppm unterscheiden und somit nahezu identisch sind (**29**: $\delta(^{11}\text{B}) = 54$ (PtB), 32 ppm (N_2BCl)). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **29** weist zwei neue Multipletts höherer Ordnung mit Satelliten auf, welche in einem Verhältnis von 1:1 stehen. Diese sind im Vergleich zu Komplex **28** um ca. 2 ppm zu tieferem Feld verschoben (**29**: $\delta(^{31}\text{P}) = -12.8$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3198$ Hz, P_2PtCl), -27.6 ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2632$ Hz, P_2PtB), wobei die $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante der { P_2PtB }-Einheit um ca. 100 Hz kleiner ist, als die des Komplex **28**.^[250]

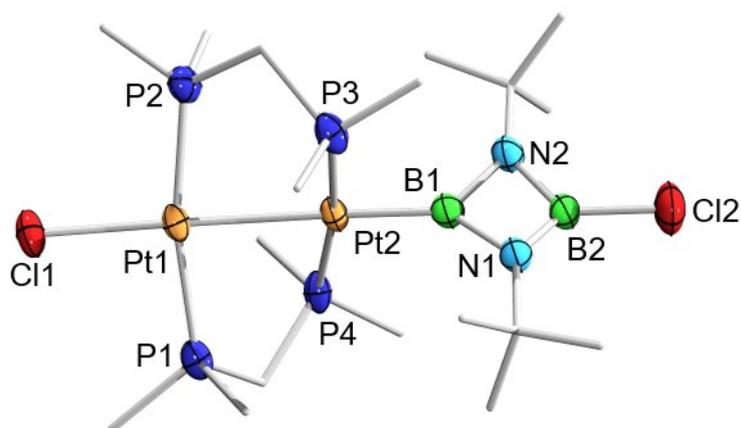


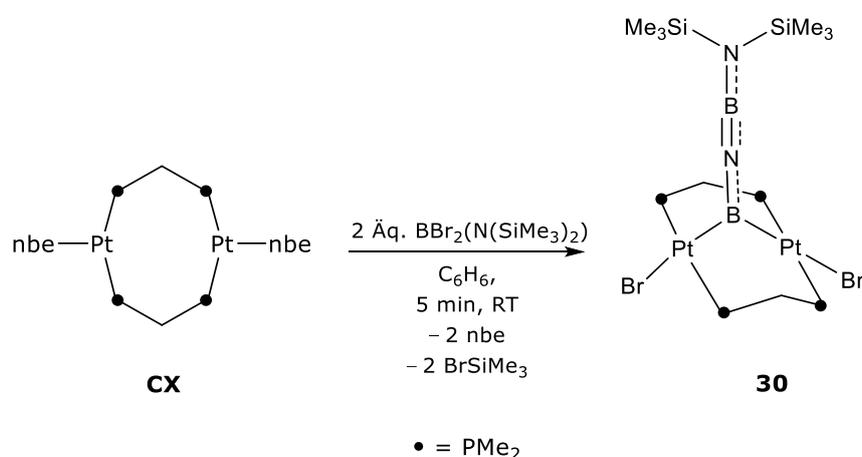
Abbildung 42: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **29**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund von Fehlordnungen des {BNBN}-Heterozyklus nur bedingt möglich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Pt2 2.7214(7), Pt2–B1 2.03(16), B1–N1 1.42(3), B1–N2 1.52(4), N1–B2 1.50(3), N2–B2 1.42(6); P1–Pt1–P2 168.04(3), P3–Pt2–P4 170.18(3), Cl1–Pt1–P1 96.15(16), Cl1–Pt1–P1 95.70(3).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte 1,2-Difluorbenzollösung konnten für Komplex **29** geeignete Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden. Komplex **29** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Jedoch erfolgten mehrere Kristallisationsversuche von **29** stets unter Ausbildung von pseudo-meroedrisch verzwilligten Kristallen, in denen der {BNBN}-Heterocyclus eine zweifache Fehlordnung durch Rotation um die Pt2–B1-Bindung aufweist (Abbildung 42). Aus diesem Grund können die Strukturparameter nicht vollständig diskutiert werden. Die röntgenkristallographische Analyse bestätigte in jedem Fall die Cyclisierung der {BNBN}-Einheit unter Bildung eines einzigartigen 1,3,2,4-Diazadiboretidin-2-yl-Liganden an eines der Platinzentren. Der Pt1–Pt2-Abstand von 2.7214(7) Å deutet zudem eindeutig auf eine Pt–Pt-Bindung hin. Weiterhin liegt die Pt2–B1-Bindungslänge (2.03(16) Å) im typischen Bereich eines quadratisch-planaren Platin-Amino(chloro)boryl-Komplexes, welche typischerweise einen Pt–B-Bindungsabstand von 2.00–2.85 Å aufweisen.^[113, 142] Trotz der starken Fehlordnungen des Heterozyklus, kann eine Aussage über die ungefähren B–N-Abstände getroffen werden, welche zwischen 1.41(13)–1.52(4) Å und somit in dem Bereich einer partiellen Doppelbindungen liegen.^[227, 250] Im Gegensatz zu dem Platinamino(chloro)boryl-Komplex *trans*-[(PMe₃)₂PtCl{BCl(NEt₂)}], welcher einen B–N-Bindungsabstand von 1.3946(6) Å besitzt, sind die B1–N1- und B1–N2-Bindungslänge in Komplex **29** mit 1.41(3) Å und 1.52(4) Å etwas länger. Dies ist

vermutlich auf die zusätzliche π -Elektronen-Delokalisation über das gesamte {BNBN}-System zurückzuführen. Die P-Pt-P-Winkel betragen $168.04(3)^\circ$ und $170.18(3)^\circ$ und die Cl1-Pt1-P-Winkel liegen bei $96.15(16)^\circ$ und $95.70(3)^\circ$. Dies unterstreicht die, wenn auch stark verzerrt, quadratisch-planare Koordination der Pt-Zentren. Zudem weisen die Torsionswinkel ((P1-Pt1-Pt2-P4) $48.37(4)^\circ$; (P1-Pt1-Pt2-P3) $128.75(3)^\circ$) auf einen starken Verzerrungsgrad der des Rahmens hin.^[250]

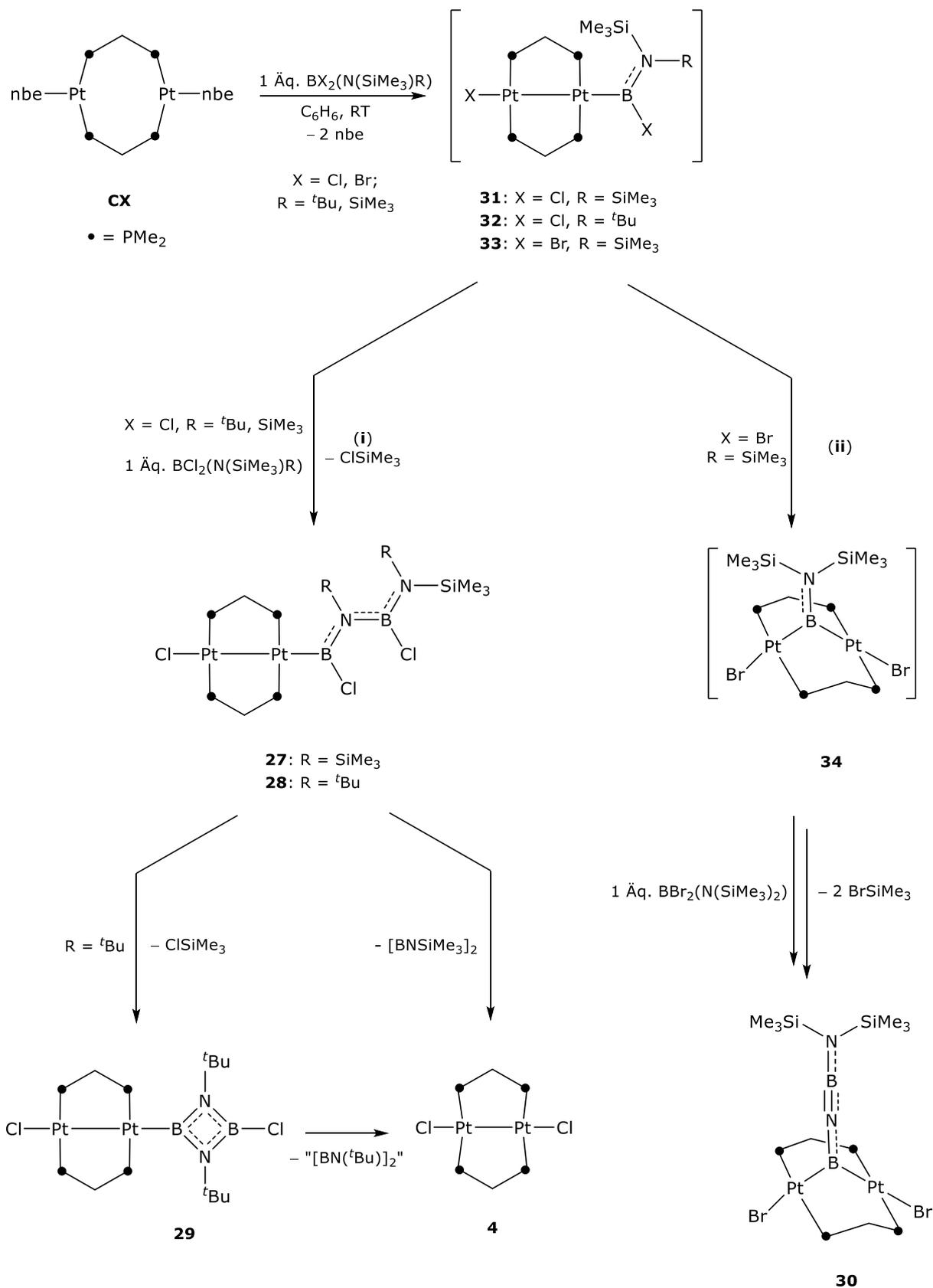
2.2 {BNBN}-verbrückte A-Frame Komplexe

Die Reaktion von **CX** mit zwei Äquivalenten des zweifach SiMe_3 -substituierten Dibromborans $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ führte im Gegensatz zu den Komplexen **27** und **28** zu dem {BNBN}-verbrückten Platin A-Frame Komplex $[\{\mu\text{-(BNBN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**30**; Schema 29).^[250] Der als Nebenprodukt gebildete Komplex $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**5**) konnte durch mehrfache Rekristallisation, aus einem Difluorbenzol/Pentangemisch bei Raumtemperatur abgetrennt werden und lieferte den gelben A-Frame Komplex **30** in einer mäßigen Ausbeute von 46%.



Schema 29: Synthese des {BNBN}-verbrückten Platin A-Frame Komplexes **30**.

Auch hier konnte durch Multikern-NMR-Spektroskopie die A-Frame Struktur analysiert werden. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des A-Frame Komplexes **30** zeigt zwei breite Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 56.7$ ppm (PtB) und $\delta(^{11}\text{B}) = 26.3$ ppm (NBN), wobei die Resonanz, welche zu tieferem Feld verschoben ist, dem Boratom zuzuordnen ist, welches direkt am Platin gebunden ist. Hierfür spricht zum einen die sehr breite Resonanz mit einer Halbwertsbreite von 1510 Hz und zum anderen der Vergleich mit den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Verschiebungen der verwandten Aminoborandiyl-verbrückten A-Frame Komplexes **16–18** (Tabelle 9).^[191] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das typisches Muster eines Diplatin A-Frame Komplexes mit einem Singulett und Satelliten höherer Ordnung ($\delta(^{31}\text{P}) = -7.1$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3568$ Hz, $^3J_{\text{Pt-P}} = 272$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 49$ Hz)).^[250]



Schema 30: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Darstellung der Komplexe **27**, **28** und **30** über die gemeinsamen Intermediate **31**, **32** und **33**.

Aufgrund der Tatsache, dass es bei der Bildung von **30** NMR-spektroskopisch keine Hinweise auf die Bildung analoger Reaktionsprodukte zu den Komplexen **27** und **28** gibt, verläuft die Bildung der Komplexe **27**, **28** und **30** wahrscheinlich über unterschiedliche Reaktionswege. Der postulierte Reaktionsmechanismus verläuft vermutlich in beiden Fällen zuerst über die Bildung der gleichen intermediären η^1 -(Silylamino)haloboryl-Komplexe $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{XPt}_2\{\text{BXNR}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**31**: X = Cl, R = SiMe₃; **32**: X = Cl, R = ^tBu; **33**: X = Br, R = SiMe₃), welche durch die oxidative Addition des Borans BX₂(N(SiMe₃)R) an CX gebildet werden (Schema 30).^[250] An diesen Intermediaten **31** und **32** kann entweder eine B–N-Kupplung mit einem zweiten Äquivalent BCl₂(N(SiMe₃)R) (R = SiMe₃, ^tBu) über ClSiMe₃-Eliminierung (i) zu einem η^1 -(N-Aminoboryl)aminoboryl-Komplex analog der Komplexe **27** und **28** erfolgen, oder aber eine oxidative Addition der zweiten B–Br-Bindung des (Silylamino)haloboryl-Liganden an das zweite Platinzentrum, welches dann zu dem Intermediat $[\{\mu\text{-}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**34**), einem (Silylamino)borandiyl-verbrückten A-Frame Komplex, umlagert (ii). Komplex **34** wird dann durch zweifache BrSiMe₃-Eliminierung mit einem zweiten Äquivalent BBr₂(N(SiMe₃)₂) zu Komplex **30** umgesetzt (Schema 30).^[250]

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung konnten für den Diplatin A-Frame Komplex **30** Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 43). **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n. Die Festkörperstruktur von **30** bestätigt die doppelte oxidative Addition und Ausbildung der linearen {BNBN}-Einheit, welche als Apexligand die beiden Platinzentren verbrückt (B1-N1-B2 173.80(6)°, N1-B2-N2 171.31(7)°), wobei die Pt-Zentren eine leicht verzerrte quadratisch-planare Geometrie einnehmen ($\Sigma(\angle\text{Pt}) = 360.54^\circ$). Die Abweichung von der idealen quadratisch-planaren Ligandensphäre spiegelt sich zudem in den Br-Pt-B-Winkeln (169.64(17)°, 174.83(16)°) und den P-Pt-P-Winkeln (169.57(5)°, 170.83(5)°) wider, welche nur geringfügig von 180° abweichen. Zudem liegen die Pt–B-Bindungslängen von Komplex **30** (2.028(6) Å, 2.021(6) Å) in einem ähnlichen Bereich, wie die des dinuklearen Diplatin A-Frame Komplexes $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**17**: 2.028(10) Å, 2.042(9) Å). Der Vergleich der Komplexe **17** und **30** zeigt, dass in Komplex **30** eine stärkere Verzerrung der Rahmenstruktur vorliegt, als bei Komplex **17**. Dies spiegelt sich in den deutlich kürzeren Pt1⋯Pt2-Abständen (**30**: 3.2397(3) Å; **17**: 3.3003(4) Å) und den größeren P2-Pt1-Pt2-P4-Torsionswinkeln (**30**: 23.83(5)°; **17**: 15.62(8)°) wider.^[175, 191]

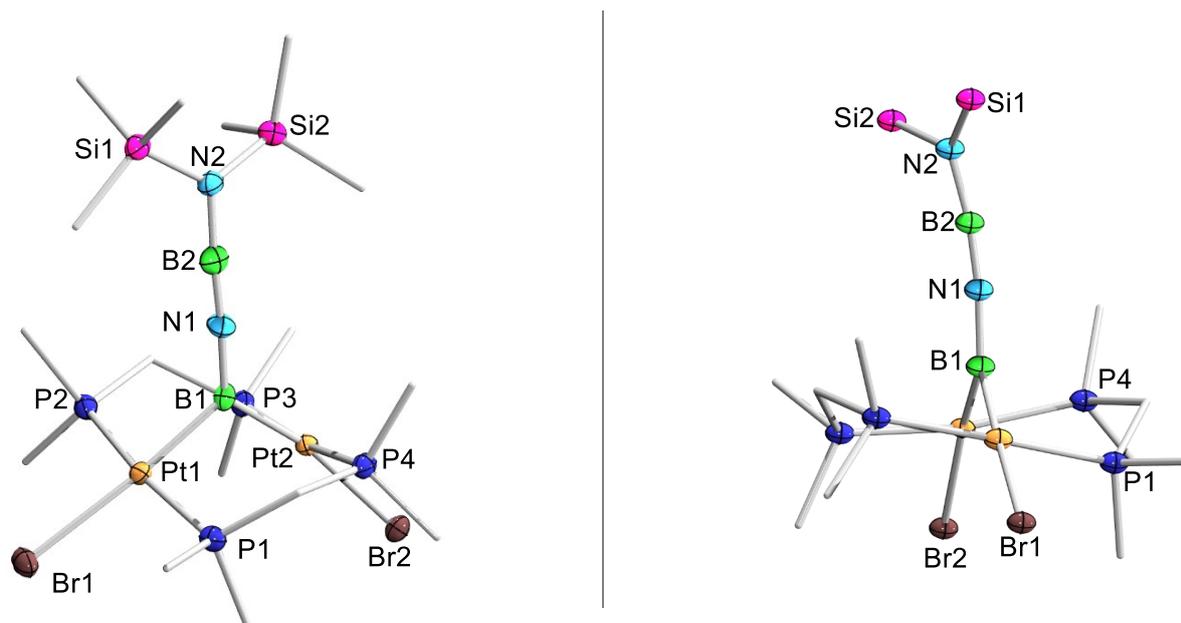


Abbildung 43: Front- und Seitansicht der Molekülstruktur des Komplexes **30** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°]: Pt1–Pt2 3.2397(3), Pt1–B1 2.028(6), Pt2–B1 2.021(6), B1–N1 1.396(7), N1–B2 1.237(8), B2–N2 1.388(8); Pt1–B1–Pt2 106.3(3), B1–N1–B2 173.80(6), N1–B2–N2 171.31(7), Br1–Pt1–B1 169.64(17), Br2–Pt2–B1 174.83(16); P1–Pt1–Pt2–Pt4 12.29(5), P2–Pt1–Pt2–P3 23.83(5).

Der Pt1–B1–Pt2-Winkel von $106.3(3)^\circ$ belegt, dass das trigonal-planare B1 sp^2 -hybridisiert ist und ähnelt den Pt1–B1–Pt2-Winkeln der Komplexe **11**, **14**, **15**, **17** und **18** welche zwischen 102° und 109° liegen.^[191, 192] Weiterhin liegen auch hier, wie schon bei Komplex **28**, die B1–N1- und B2–N2-Bindungslängen ($1.396(7) \text{ \AA}$, $1.388(8) \text{ \AA}$) im Bereich einer partiellen Doppelbindungen, während jedoch die zentrale N1–B2-Bindung mit $1.237(8) \text{ \AA}$ deutlich kürzer ist und eher einer partiellen Dreifachbindung entspricht.^[227, 250] Die lineare {BNBN}-Einheit kann formal als 1-Boryl-2-(amino)iminoboran betrachtet werden. Gegensätzlich dazu steht jedoch die Delokalisierung der π -Elektronendichte, die aufgrund der B–N-Bindungslängen vermutet wird. Diese deutet eher auf ein {BN}-Analogon des Butatriens hin.^[250]

Um die elektronische Struktur des Komplexes **30** genauer zu untersuchen, wurde dies im Folgenden von *Dr. Felipe Fantuzzi* **30** mittels DFT-Rechnungen und einer Analyse basierend auf intrinsischen Bindungsortitalen (IBO) untersucht.^[250]

Tabelle 14: Vergleich der optimierten B1-N1-B2- und N1-B1-N2-Winkel von **30** mit den experimentell erhaltenen Daten, unter Verwendung unterschiedlicher DFT-Funktionen. Alle Optimierungen wurden mit dem Basisatz cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP{Pt} durchgeführt.

DFT-Funktion	B1-N1-B2 [°]	N1-B2-N2 [°]
Experimentelle Daten	173.80(6)	171.31(7)
M06-D3	161.3	176.2
M062X-D3	160.1	178.1
PBE0-D3(BJ)	157.9	175.5
ω B97XD	156.3	175.8
B3LYP-D3(BJ)	155.2	174.8
B3PW91-D3(BJ)	152.5	175.2

Es zeigt sich, dass die {BNBN}-Kette von **30** in der optimierten Struktur, welche auf dem Theorieniveau M06-D3/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP{Pt} basiert, eine größere Abweichung von der Linearität (B1-N1-B2 161.3°, N1-B2-N2 176.2°) aufweist, als in der Festkörperstruktur deutlich wird (Tabelle 14).^[250, 268, 269]

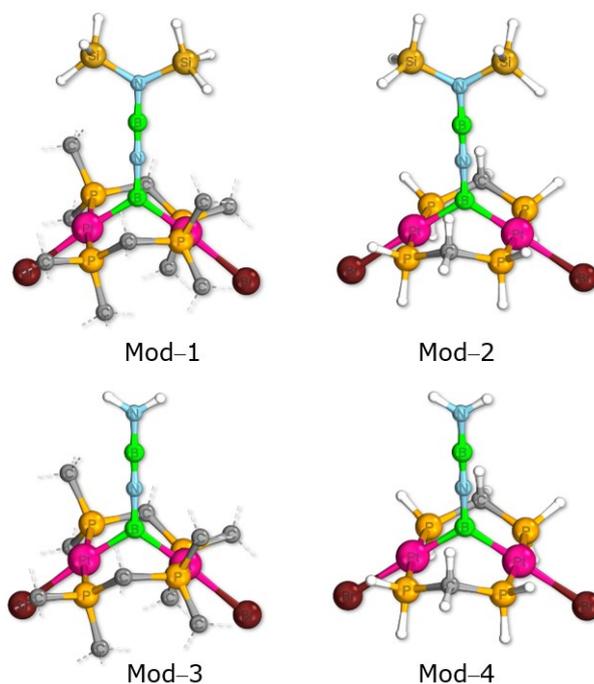


Abbildung 44: Optimierte Strukturen der vereinfachten Modellsysteme von Komplex **30** Theorieniveau M06-D3/cc-pVDZ,aug-cc-pVDZ-PP{Pt}.^[268, 269]

Um den Ursprung dieser Abweichungen zu untersuchen, wurden Berechnungen von vereinfachten Modellsystemen durchgeführt, bei denen die Methylsubstituenten der Platin A-Frame Struktur und die des terminalen Stickstoffs systematisch durch Wasserstoffatome ersetzt wurden, wobei deutlich wurde, dass die Abweichungen von der Linearität der {BNBN}-Einheit aus sterischen Gründen erfolgt (Abbildung 44).^[250] Die berechneten Mayer-Bindungsordnungen (MBO) der {BNBN}-Einheit von Komplex **30** (B1–N1 1.38, N1–B2 2.11, B2–N2 1.32) ähneln sehr denen des H₂BNBNH₂-Stammsystems (B1–N1 1.51, N1–B2 2.13, B2–N2 1.43), weswegen in beiden Fällen auf einen starken kumulativen Charakter geschlossen werden kann (Abbildung 45).^[250]

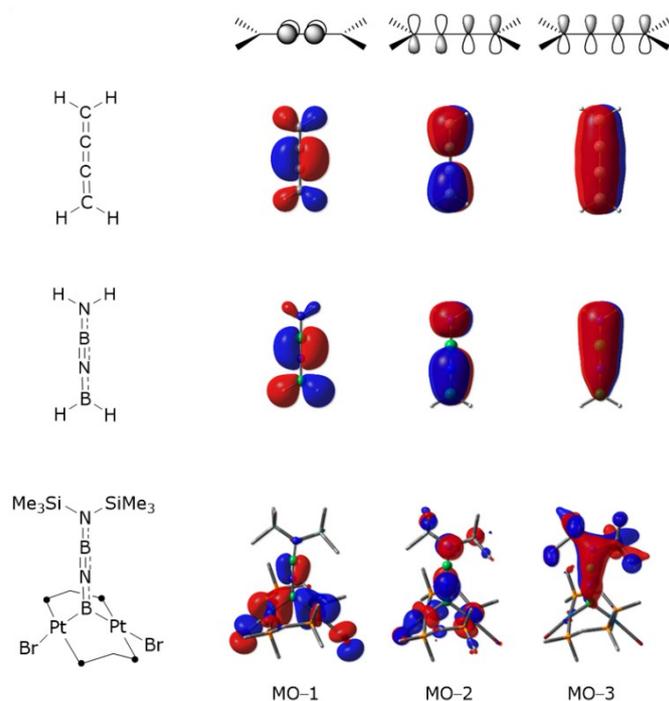


Abbildung 45: Vergleich der Molekülorbitale von **30** und den Stammsystemen C₄H₄ und H₂BNBNH₂, welchen den kumulativen Charakter hervorheben.

Dies kann zudem durch die Analyse der IBOs von **30** bestätigt werden (Abbildung 46, I). Das IBO–1 und das IBO–3, welche senkrecht zur Pt1-B1-Pt2-Ebene stehen, sind teilweise zu den benachbarten B2- und B1-Atomen delokalisiert.^[270-272] Ein weiterer Aspekt, welcher auf den kumulativen Charakter der {BNBN}-Einheit hindeutet, sind die kanonischen Kohn-Sham-Molekülorbitale (MO) des Komplexes **30** und die des Stammsystems H₂BNBNH₂ (Abbildung 46, I und Abbildung 45). Hier kann eine vollständige π -Elektronen-Delokalisation über die gesamte {BNBN}-Einheit beobachtet werden. Aus diesen Gründen kann Komplex **30**

aus quantenchemischen Aspekten als ein {BNBN}-Analogon des Butatriens betrachtet werden.^[250]

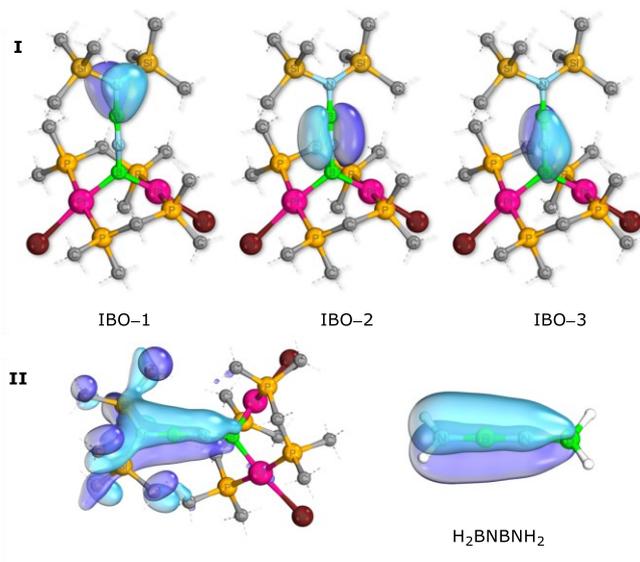
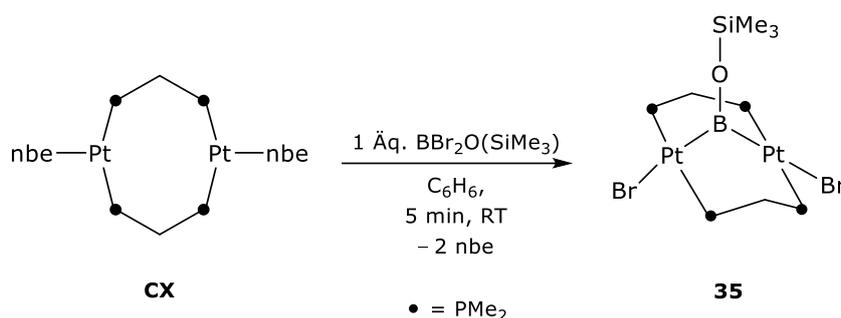


Abbildung 46: I) Ausgewählte intrinsische Bindungorbitale von **30**. II) Das vollständig π -delokalisierte MO von **30** (II, links) und H_2BNBNH_2 (II, rechts), das den kumulenartigen Charakter der {BNBN}-Einheit hervorhebt.

2.3 Versuch der {BOBO}-Kettenbildung mit $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$

Nach den unterschiedlichen Ergebnissen der Amino-substituierten Komplexe, soll im Folgenden die Reaktivität von Komplex **CX** gegenüber einem Oxoboran untersucht werden. Durch stöchiometrische Umsetzung von **CX** mit $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$ konnte der gelbe Borandiyl-verbrückte Platin A-Frame Komplex $[\{\mu\text{-}(\text{BOSiMe}_3)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**35**) synthetisiert werden. Aufgrund der Instabilität von Komplex **35**, welcher schnell zu Komplex $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**5**) zerfällt, konnte dieser nicht analysenrein isoliert werden (Schema 31).



Schema 31: Synthese des Oxoborandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplexes **35**.

Weiterhin sollte versucht werden, ähnlich wie bei den Komplexen **27**, **28** und **30**, ein {BOBO}-Motiv durch einen Überschuss an $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$ zu erhalten. Dies war jedoch nicht möglich, es konnte lediglich der einfach Oxoborandiyl-verbrückte Komplex **35** realisiert werden, was durch Multikern-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** zeigt eine breite Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 59$ ppm. Die Resonanz von **35** liegt somit im selben Bereich wie die der Amino-substituierten Komplexe **16–18** und ist im Gegensatz zu den Halogen-substituierten Komplexen **1–3** und den Organyl-substituierten Komplexen **9–15** deutlich hochfeldverschoben (Tabelle 1, 6 und 9).^[191, 192] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -5.5$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Pt-P}} = 3544$ Hz mit dem komplexen Aufspaltungsmuster von Satelliten höherer Ordnung, welches typisch für Phosphan-verbrückte Diplatin A-Frame Komplexe ist. Der Vergleich der Kopplungskonstanten zeigt, dass die $^1J_{\text{P-Pt}}$ im gleichen Bereich liegt, wie die der Komplexe **1–3** und **9–18**. Die $^3J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante ist mit 298 Hz etwas größer als die Kopplungskonstante der vorherigen Komplexe, welche sich von 180 Hz bis 244 Hz erstrecken. Auch die $^2J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstante des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **35** ist mit 58 Hz etwas größer (Tabelle 1, 6 und 9).^[191, 192]

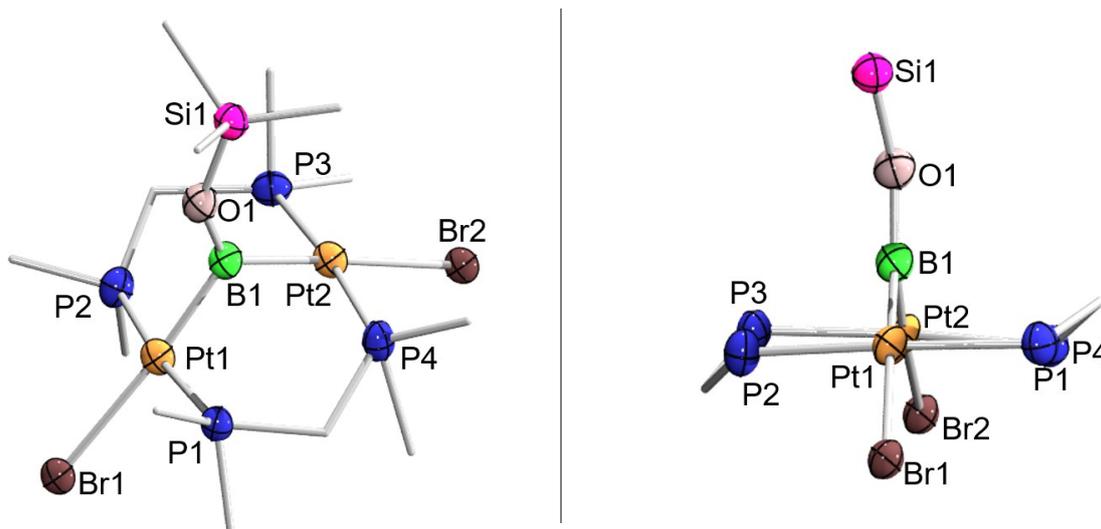


Abbildung 47: Front- und Seitansicht der Molekülstruktur des Komplexes **35** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 angegeben.

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung konnten für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle erhalten werden, welche die Diboranyldiplatin A-Frame Konstitution für **35** bestätigen (Abbildung 47). Der Bor-verbrückte Komplex **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei die Pt-Zentren quadratisch-planar umgeben sind ($\Sigma(\angle Pt) = 360.58^\circ$). Der große Pt \cdots Pt-Abstand (3.3881(1) Å; Tabelle 15) weist eindeutig auf das Fehlen einer Pt–Pt-Bindung hin (Summe der Kovalenzradien: 2.72 Å).^[208] Der Pt–Pt-Abstand liegt im Bereich der zuvor diskutierten A-Frame Komplexe **1–3** und **9–18**, bei denen das Fehlen einer Bindung zwischen den Platinzentren bereits rechnerisch nachgewiesen worden ist (Tabelle 2, 7, 10 und 15).^[191, 192] Im Gegensatz hierzu weisen die Oxoboryl(boran)-verbrückten A-Frame Komplexe [μ -(BCat)]{(BCat)(PR₃)}{(μ-dppm)Pt₂} (**XXI**: R = κ¹-dppm, **XXII**: R = PPh₃) einen relativ kurzen Pt–Pt-Abstand (**XXI**: 2.7719(13) Å, **XXII**: 2.7690(8) Å) auf.^[113] Das Boratom ist in Komplex **35** trigonal-planar umgeben, wobei die Pt–B-Bindungslänge 1.989(13) Å bzw. 2.064(11) Å beträgt und im Bereich klassischer Borylkomplexe mit dreifach koordinierten Boratomen liegt (Tabelle 15).^[119, 129, 158, 159] Der Pt–B1-Bindungsabstand ist etwas länger als die der einkernigen Oxoboryl- und Iminoborylkomplexen *trans*-[(Cy₃P)₂(PhS)Pt(B≡O)] (1.983(3) Å) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (1.960(3) Å).^[144, 273] Der Abstand zwischen Bor und Sauerstoff liegt mit 1.346(12) Å im Bereich einer B–O-Einfachbindung für dreifach

koordinierte Boratome. Im Vergleich zu den dmpm-verbrückten Diplatin A-Frame Komplexen **1–3** und **9–18** ist keine große Abweichung der Platin-Bor- und Platin-Halogen-Bindungsabstände ersichtlich (Tabelle 2, 7, 10 und 15).^[191, 192]

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstruktur von **35**. Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

35	
Pt1···Pt2	3.3881(1)
Pt–P	2.274(3)–2.282(3)
Pt–Br	2.622(2), 2.638(1)
Pt–B	1.989(13), 2.064(11)
B–O	1.346(12)
Pt1-B1-Pt2	113.4(5)
P–Pt–P	171.81(9), 173.87(10)
Br–Pt–B	174.5(3), 176.8(3)
Br–Pt–P	89.51(7)–95.57(7)
Pt–B1–O1	121.68(8), 124.92(8)
B1–O1–Si1	150.91(7)
P1–Pt1–Pt2–P4	5.17(1)
P1–Pt1–Pt2–P3	178.01(1)
Σ(∠Pt)	354.9

Der Br–Pt–B1-Winkel beträgt 174.5(3)° bzw. 176.8(3)°, die P–Pt–P 171.81(9)° bzw. 173.87(10)°, die Winkel von Br–Pt–P liegen zwischen 91.03(3)° und 96.45(5)° und die Winkel von B1–Pt–P liegen in einem Bereich von 89.51(7)–95.57(7)°, was noch einmal die quadratisch-planare Koordination der Pt-Zentren unterstreicht. Der Pt1–B1–Pt2-Brückenwinkel liegt bei 113.4(5)° und unterscheidet sich kaum von den Pt1–B1–Pt2-Brückenwinkeln der Komplexe **1–3** und **9–15**. Dieser unterscheidet sich jedoch signifikant von den Amino-substituierten Komplexen **16–18**, die in einem Bereich von 104.7(2)° und 108.81(5)° liegen (Tabelle 2, 7, 10 und 15).^[191, 192] Die kristallographischen Daten zeigen zudem, dass der Verzerrungsgrad des Rahmens im Fall von **35** ((P1–Pt1–Pt2–P4) 5.17(1)°;

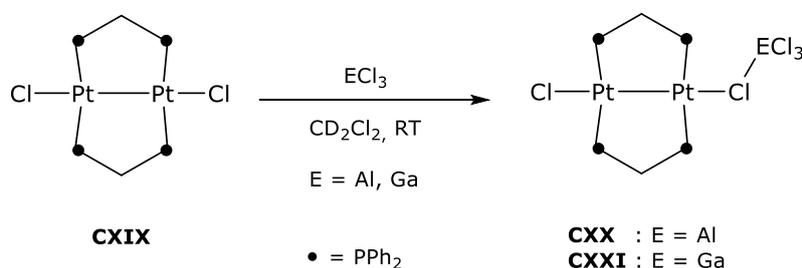
(P1-Pt1-Pt2-P3) 178.01(1)°) nur sehr gering ist. Dies steht in Kontrast zu der geringen Stabilität von **35**, was vermutlich auf den generell sehr instabilen Borandiylliganden B(OSiMe₃) zurückzuführen (Tabelle 15).^[273]

3 Reaktivität von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber anderen Kleinmolekülen

3.1 Reaktivität von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber Höheren EX_3 Homologen

Die oxidative Addition von Bor-Halogen-Bindungen wurde sowohl an mononuklearen, als auch dinuklearen Platinkomplexen intensiv, sowohl experimentell, als auch theoretisch, untersucht.^[37, 40, 128, 129, 141, 142, 144, 191-193] Auch mit den höheren Homologen der Gruppe 13 gab es bereits zahlreiche Studien. So gelang es zum Beispiel, ausgehend von dem Komplex $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**V**), stabile MOLPs, des Typs *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{ECl}_n]$ ($\text{E} = \text{Ga}, \text{Al}; n = 2, 3, 4$), sowohl von s-, p- als auch d-Block-Elementchloriden darzustellen.^[274-276] Aufgrund der reichhaltigen Chemie der Pt-Verbindungen sollte das Verständnis der Lewis-Addukt-Bildung bzw. der oxidativen Addition mit Gruppe 13 Halogeniden weiter vertieft werden.

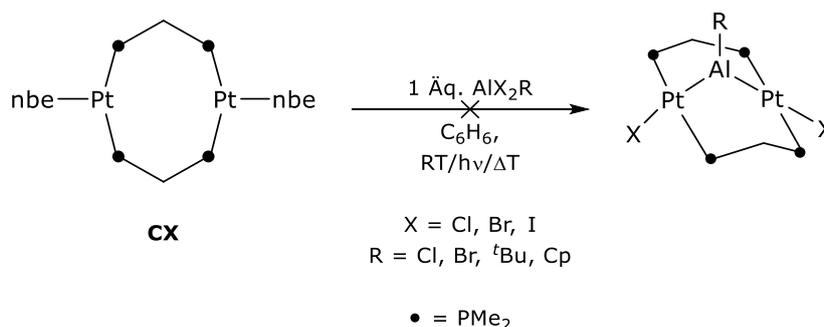
Bereits in früheren Arbeiten konnten ausgehend von der Pt^{I} -Spezies $[\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtCl}\}_2]$ (**CXIX**) verschiedene dinukleare Platin A-Frame Komplexe dargestellt werden.^[176, 177, 180, 187, 235, 277] Arbeiten der Gruppe um *Braunschweig* zeigten bereits, dass sich die Umsetzungen des Komplex **CXIX** mit Halogeniden der höheren Homologen der Gruppe 13 des Typs ECl_3 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) gegensätzlich verhielten, da hier lediglich die entsprechende Lewis-Säure an eines der Chloratome bindet (Schema 32).^[1, 176, 177, 189] Auch die Umsetzung des propellerartigen Komplexes $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_3]$ (**CV**) zeigte keine Reaktivität gegenüber EX_3 -Verbindungen ($\text{EX}_3 = \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{GaCl}_3, \text{InCl}_3$), HgCl_2 und $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$.^[1]



Schema 32: Umsetzung der Pt^{I} -Spezies $[\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtCl}\}_2]$ (**CXIX**) mit den Lewis-Säuren AlCl_3 und GaCl_3 .

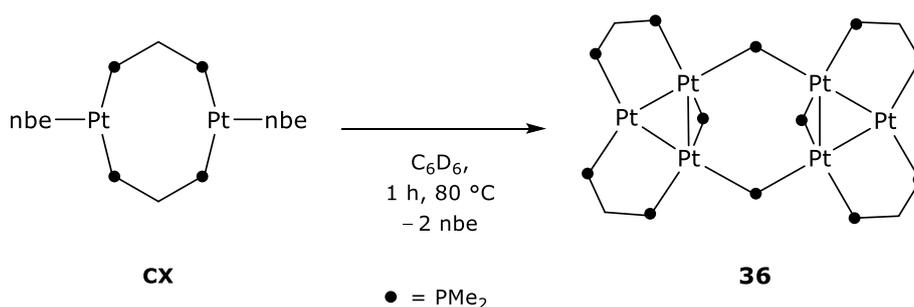
Aus diesem Grund sollte die Reaktivität der höheren Homologen der Gruppe 13 gegenüber dem Pt^0 -Komplex $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) untersucht werden, da bisher ausgehend von

Komplex **CX** Borandiyl-verbrückte Platin A-Frame Komplexe mittels oxidativer Addition dargestellt werden konnten, sollte die Reaktivität von Komplex **CX** zunächst gegenüber Aluminiumverbindungen des Typs AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und AlX_2R ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{tBu}, \text{Cp}$) untersucht werden. Die Umsetzung von Komplex (**CX**) in äquimolaren Mengen mit AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und AlX_2R ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{tBu}, \text{Cp}$) in Benzol führte weder bei Raumtemperatur, noch unter photolytischen Bedingungen zur Reaktivität (Schema 33).



Schema 33: Versuch der Darstellung Aluminium-verbrückter Platin A-Frame Komplexe.

Das Erhitzen der Reaktionsgemische führte lediglich unter Abspaltung der nbe-Liganden zur Zersetzung des Komplexes **CX** (Schema 34). Bei dem einzig identifizierbaren Zersetzungsprodukt, handelt es sich um den Komplex $[\{\mu\text{-(PMe}_2\text{)}\}_2\{\mu\text{-dmpm}(\mu\text{-(PMe}_2\text{))Pt}_3\}_2]$ (**36**), welcher durch eine unabhängige Synthese durch Erhitzen des Komplexes **CX** bei 80°C für eine Stunde in Benzol mit einer Ausbeute von 92% erhalten werden konnte.



Schema 34: Darstellung des Komplexes **36**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zum Edukt **CX** ($\delta(^{31}\text{P}) = -12.2$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3350$ Hz)) eine Hochfeldverschiebung des Edukts zu $\delta(^{31}\text{P}) = -21.7$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2658$ Hz), welches als breites Singulett detektiert werden konnte. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte

Benzollösung erhalten werden. Da die Qualität des kristallographischen Datensatzes jedoch unzureichend ist, können die strukturellen Parameter nicht diskutiert werden und die Analyse kann nur als Strukturbeweis dienen.

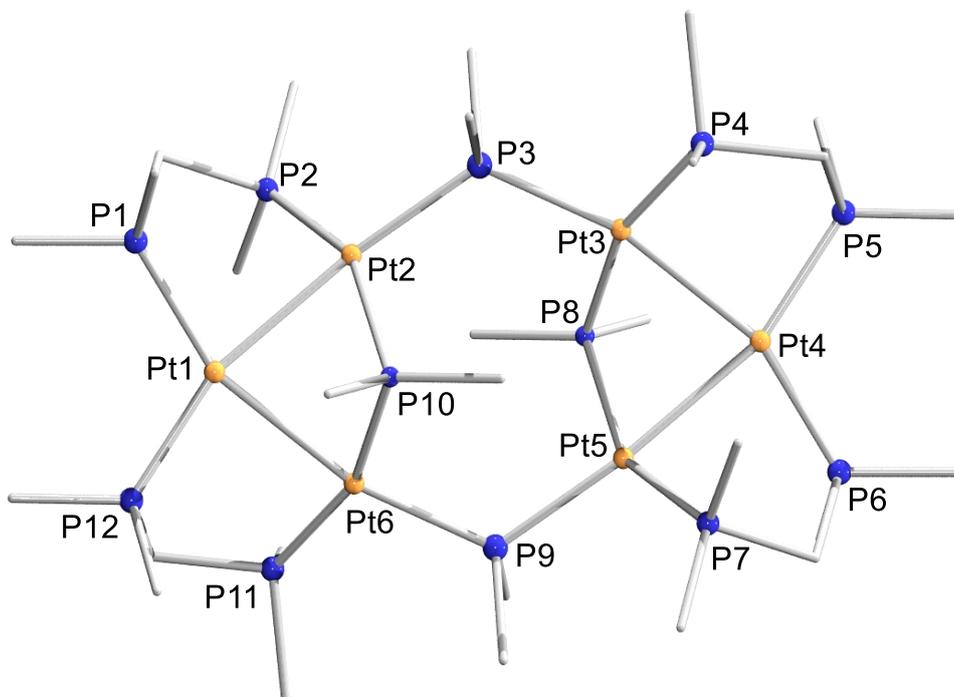


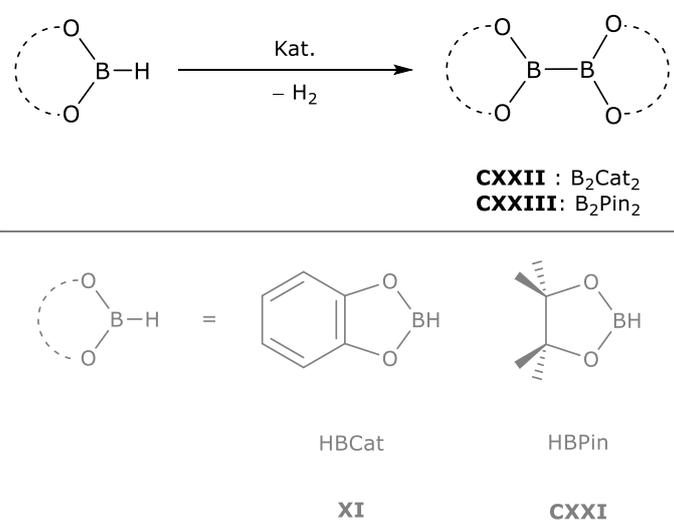
Abbildung 48: Molekülstruktur von **36** im Festkörper. Eine Auswertung der Bindungslängen und –winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Das Grundmotiv der Molekülstruktur von **36** besteht aus drei Pt-Zentren welche von zwei verbrückten dmpm-Liganden umgeben sind (Abbildung 48). Die Pt-Zentren Pt3/Pt5 und Pt2/Pt6 sind jeweils durch einen PMe_2 -Liganden überbrückt, jedoch bleibt der Verbleib der $\{\text{CH}_2\}$ -Einheiten bislang unklar. Diese $\{\text{Pt}_3\}$ -Einheit ist zusätzlich über zwei weitere PMe_2 -Liganden mit einer weiteren $\{\text{Pt}_3\}$ -Einheit verbrückt.

Die Umsetzung mit Gallium- (GaX_3 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Indium- (InX_3 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und schlussendlich Bismuthtrihalogeniden (BiX_3 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zeigten ebenfalls unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keinerlei Reaktivität gegenüber dem Pt^0 -Komplex $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**). Dies liegt vermutlich an der stärkeren Polarisierung der E–X-Bindung im Vergleich zu der B–X-Bindung.

3.2 Reaktivität von $\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$ gegenüber Hydroboranen

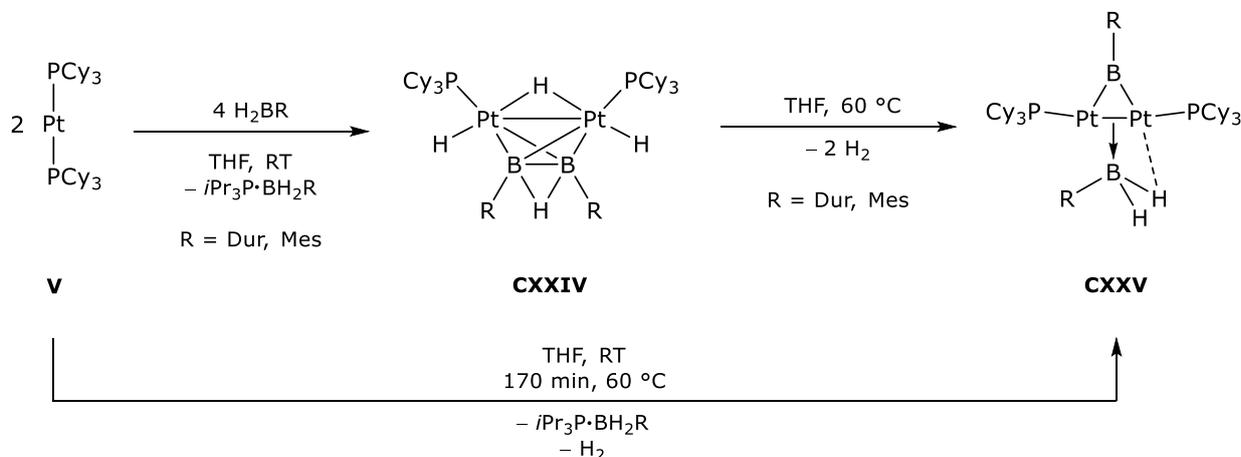
Eine attraktive Alternative zu konventionellen Kupplungsreaktionen, wie der Wurtz-Kupplung, stellt die Übergangsmetall-katalysierte Dehydrokupplung dar.^[278-280] Diese vielseitige und effiziente Route ermöglicht, durch Verknüpfung von Element-Wasserstoffverbindungen, die Bildung von Element-Element-Bindungen, wobei als Nebenprodukt nur Diwasserstoff (H_2) anfällt. Dabei können sowohl heteronukleare Dehydrokupplungsreaktionen, beispielsweise B–N-Bindungsknüpfungen ausgehend von Ammoniak und Boranen erfolgen, als auch homonukleare Dehydrokupplungsreaktionen von Silanen oder P–P-Bindungsknüpfung.^[281-287] Die erste homonukleare Dehydrokupplungsreaktion von Boranen mit Carboranen unter Beteiligung von $[\text{PtBBr}_2]$ wurde bereits im Jahr 1984 von *Sneddon* und *Himmel* intensiv untersucht, wobei es letztendlich der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* gelang, sowohl die heterogene, als auch homogene B–B-Bindungsknüpfung auf die Synthese von großtechnisch relevanten Diboranen(4) wie B_2Cat_2 (**CXXII**) oder B_2Pin_2 (**CXXIII**) zu erweitern (Schema 35).^[280, 288-293] Es konnte somit durch die Dehydrokupplung auf vielfältige Weise elektronenpräzise B–B-Bindungen generiert werden.^[294]



Schema 35: Katalytische Dehydrokupplung von Boranen.

Die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* konnte 2016 zeigen, dass die Umsetzung von Aryl(dihydro)boranen des Typs H_2BDur mit dem Pt^0 -Komplex $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**V**) zu verschiedenen Aktivierungsprodukten führte.^[295] Darunter ein Komplex mit einem Diboran(3)-Liganden des Typs $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2(\mu\text{-H})\}$ (**CXXIV**), bei dem sich die Bindung des $\{\text{H}_2\text{BR}\}$ -Liganden vorwiegend auf $\text{Pt}_2 \rightarrow \text{B}$ -Wechselwirkungen stützt.

Weiterhin konnten die Komplexe des Typs $[\{(Cy_3P)Pt\}_2(\mu-BDur)(\eta^2:(\mu-B)-HB(H)Dur)]$ (**CXXV**) beobachtet werden, welche sowohl Borylen-($B=M$), als auch Boranliganden ($M \rightarrow B$) aufweisen (Schema 36).



Schema 36: Umsetzung von $[(iPr_3P)_2Pt]$ mit H_2BR ($R = \text{Dur, Mes}$).

Von einem verwandten System haben auch *Greenwood* und Mitarbeiter berichtet, welche den $\{B_2H_5\}$ -verbrückten Platinkomplex $[\{(Me_2PhP)Pt\}_2(\eta^3-B_2H_5)(\eta^3-B_6H_9)]$ realisieren konnten.^[296, 297] Diese Reaktionen zeigten, dass, obwohl die Dehydrokupplung von Dihydroboranen in diesem Fall kein geradliniger Prozess ist, es gelingt, Boratome auf ungewöhnliche Weise zu verbinden, was zu neuartigen Struktur- und Bindungsmotiven führte.

Obwohl Dihydroborane in den meisten Fällen als dimere Verbindungen vorliegen $[(H_2BR)_2]$ wird im weiteren Verlauf der Arbeit die vereinfachte monomere Schreibweise (H_2BR) genutzt.^[298-302]

Zunächst wurde die Reaktivität von Komplex **CX** gegenüber Hydroboranen des Typs HBR_2 ($R = \text{Br, Mes}$) untersucht. Die Umsetzung mit $Me_2S \cdot HBBR_2$ führte durch doppelte oxidative Addition lediglich zu dem bereits bekannten Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplex $[\{\mu-(BBR)\}\{(\mu-dmpm)PtBr\}_2]$ (**2**). Die Umsetzung mit $HBMe_2$ zeigte weder bei Raumtemperatur, noch unter photolytischen Bedingungen Reaktivität gegenüber Komplex **CX**. Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches konnte lediglich das thermische Zersetzungsprodukt **36** erhalten werden, welches mittels $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektrum nachgewiesen werden konnte. Die Zugabe der Dihydroborane des Typs H_2BR ($R = \text{Ph, Dur, Tip, Pyr (= Pyrrolidinyl), mFXyl (= 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)}$) führten im Falle des Borans H_2BPyr , vermutlich aufgrund der fehlenden π -Donation des Substituenten, und im Falle des Borans $H_2BmFXyl$, vermutlich

trigonalen Raumgruppe $P3_12_1$. Der Komplex besteht aus zwei doppelt dmpm-verbrückten Platin(I)-Kernen, von denen einer eine η^2 -side-on-Koordination zu einer Diboran(5)yl-Einheit aufweist, und der Andere an ein Hydrid gebunden ist. Komplex **38** entsteht durch die oxidative 1,2-Addition einer B–H-Bindung von $[\text{BH}_2\text{Dur}]_2$ am Diplatin(0)-Komplex, und kann als ein Diboran(6)-Analogon betrachtet werden, bei dem die Diplatin-Einheit die Stelle eines der verbrückenden H-Atome einnimmt.

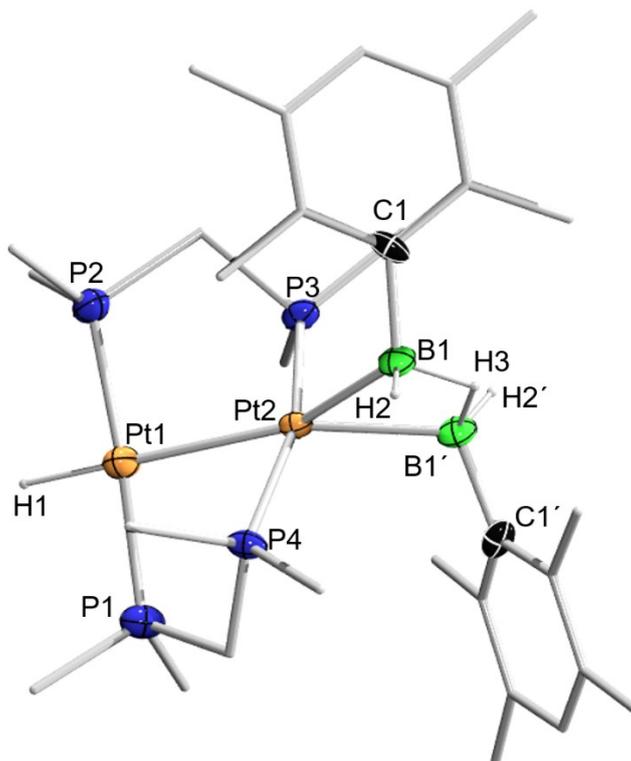


Abbildung 49: Molekülstruktur des Komplexes **38** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] in **38**: Pt1–Pt2 2.7296(7), Pt1–H1 1.53(15), Pt2–B1 2.252(10), B1–B1' 1.825(18), Pt2⋯Ct^{BB} 2.659, B1–H3 1.177(3), B1–H2 1.000(3); C1–B1–B1' 128.55(8), Pt2–Ct^{BB}–B1 90.00, B1–Pt2–B1' 47.8(5).

Die $\{(\mu\text{-dmpm})_2\text{PtH}\}$ -Einheit von **38** im Festkörper weist einen terminalen Pt1–H1-Bindungsabstand von 1.530(15) Å auf und unterscheidet sich somit kaum im Vergleich zu Komplex **CXXIV** (1.49(4), 1.52(5) Å).^[295] Des Weiteren liegt in Komplex **38** eine deutliche Verkürzung des Pt1–Pt2-Bindungsabstandes (2.7296(7) Å) vor, weshalb eine Pt–Pt-Bindung wahrscheinlich ist.^[191] Der kurze Bindungsabstand der Platinzentren ist somit vergleichbar mit dem kationischen dppm-verbrückten dinuklearen Platinkomplex

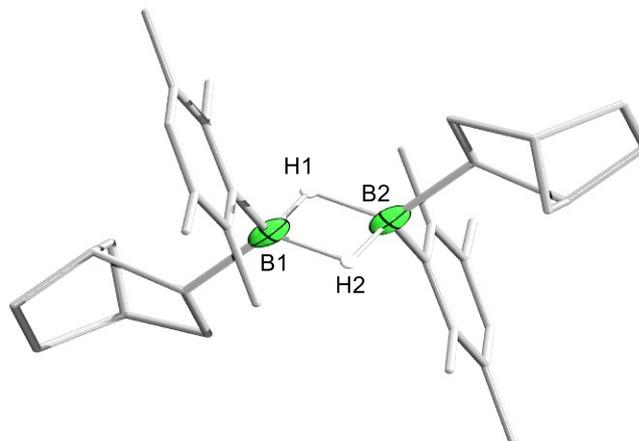
$[(\mu\text{-dppm})_2\text{HPt}_2\{(\text{dppm})\}][\text{PF}_6]$ (2.770(2) Å).^[303, 304] Im Gegensatz zu den kurzen Pt–Pt-Abständen ist der Pt2–B1-Bindungsabstand (2.252(10) Å) von Komplex **38** in der $\{(\mu\text{-dmpm})_2\text{Pt}\}$ -Einheit im Vergleich zu dem side-on koordinierten Diboran(3)ylkomplex **CXXIV** (2.161(5)–2.182(5) Å) etwas aufgeweitet.^[295] Dies ist jedoch auf die größere Anzahl der Substituenten am Boratom bei Komplex **38** zurückzuführen. Die orthogonale Anordnung der Diboran(5)yl-Einheit zur $\{(\mu\text{-dmpm})_2\text{Pt}\}$ -Einheit verdeutlicht der Pt2–Ct^{BB}-B1-Winkel von 90.00°.^[295] Hierbei steht Ct^{BB} für den Mittelpunkt entlang der B–B-Bindungsachse. Der große B1–B1'-Bindungsabstand liegt mit 1.825(18) Å, unter Berücksichtigung der statistischen Abweichung, im Bereich von Übergangsmetall-verbrückten Diboranen(6) (1.747(14)–1.880(3) Å) und ist somit deutlich aufgeweitet im Vergleich zu dem B–B-Bindungsabstand einer Bor-Bor-Einfachbindung, welche in einem Bereich von 1.648(7)–1.695(7) Å liegt.^[305, 306] Auffallend ist, dass der B–B-Abstand von Komplex **38**, im Gegensatz zu der dimeren Ausgangsverbindung B₂H₂Dur₂ (1.790(2) Å), etwas aufgeweitet ist.^[310] Im Vergleich zu dem side-on koordinierten Diboran(3)ylkomplex $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2(\mu\text{-H})\}]$ (**CXXIV**: B–B 1.648(7) Å), bei dem aufgrund des kurzen B–B-Bindungsabstands eindeutig eine Bor-Einfachbindung vorliegt, ist der Bor-Bor-Bindungsabstand sogar um ca. 18 pm aufgeweitet.^[295] Der C1–B1–B1'-Winkel ist im Vergleich zu Komplex **CXXIV** (156.0(4)°) kleiner (**38**: 128.55(8)°). Erwartungsgemäß ist die B1–H2-Bindung (1.000(3) Å) des terminalen Wasserstoffatoms kürzer, als die B1–H3-Bindung (1.177(3) Å) des verbrückenden Wasserstoffatoms.

Geeigneten Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente konnten für die Komplexe **37** und **39** nicht erhalten werden. Aufgrund der vergleichbaren NMR-spektroskopischen Daten handelt es sich vermutlich um ein identisches Strukturmotiv.

Neben den Komplexen **37–39** ist in den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren jeweils ein weiterer Signalsatz zu beobachten. Diese können den Diboranen(6) des Typs $[\text{HB}(\text{R})(\text{C}_7\text{H}_{11})]_2$ (**40** (R = Ph): $\delta(^{11}\text{B}) = 27$ ppm; **41** (R = Dur): $\delta(^{11}\text{B}) = 30$ ppm; **42** (R = Tip): $\delta(^{11}\text{B}) = 30$ ppm) zugeordnet werden, welche in einem identischen Bereich für strukturell verwandte Diborane(6) liegen.^[311] Weiterhin ist ein klares Indiz für die Darstellung der Diborane(6) eine breite Resonanz im ¹H-NMR-Spektrum (**41**: $\delta(^1\text{H}) = 3.27$ ppm (¹J_{H–B} = 109.0 Hz)), welche charakteristisch für das Bor-Bor-verbrückende Wasserstoffatom ist. Jedoch handelt es sich bei der Umsetzung zu den

Diboranen(6) **40–42** um eine Nebenreaktion, da es sich um eine unkatalysierte Hydroborierung der freiwerdenden nbe-Liganden mit den entsprechenden Hydroboranen handelt.

41



42

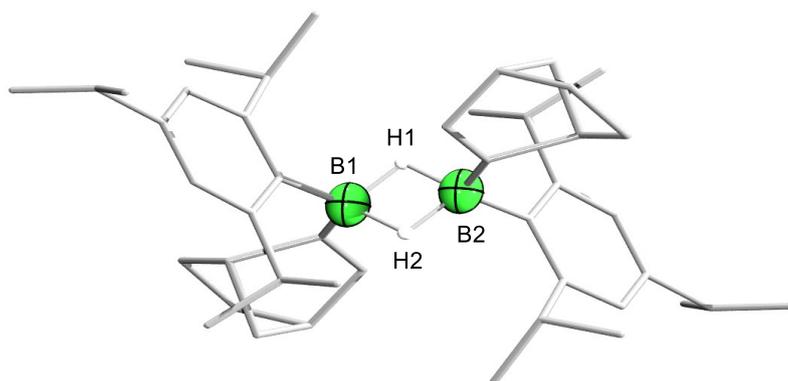


Abbildung 50: Molekülstrukturen der Komplexe **41** und **42** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse von **42** nicht möglich. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] in **41**: B1–B1' 1.841(5), B1–H1 1.281(3) Å, B1'–H1 1.326(3); H1–B1–H1' 89.86(1), C1–B1–C2 125.08(5).

Durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 50). Die Verbindungen **41** und **42** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Da aufgrund von Fehlordnungen der Norbornanylliganden für **42** die Qualität des kristallographischen Datensatzes unzureichend ist, können die strukturellen Parameter nicht diskutiert werden und die Analyse kann nur als

Strukturbeweis dienen. Grundsätzlich zeigen die Festkörperstrukturen der Komplexe **41** und **42** die typische Konstitution eines zweifach verbrückten Diboran(6), bei dem ein Wasserstoffatom, im Vergleich zum Edukt, durch einen Norbornanylliganden ersetzt wurde, welcher aus einer Hydrierung der freiwerdenden Norbornenliganden aus Komplex **CX** resultiert.^[312] Im Vergleich zu einer B–B-Einfachbindung ist der B1–B1'-Bindungsabstand, wie auch schon bei Komplex **38**, aufgeweitet (**41**: 1.841(5) Å; **38**: 1.825(18) Å) und unterscheidet sich zu der Einfachbindung um mindestens 0.15 Å. Vergleichsweise ist der B–B-Bindungsabstand des Diboran(6) **41** zu literaturbekannten Diboranen(6), wie auch schon Komplex **38**, etwas aufgeweitet, die typischerweise in einem Bereich von 1.747(14)–1.824(3) Å liegen.^[306-309] Da es sich bei den Verbindungen des Typs [HB(R)(C₇H₁₁)]₂ (**40**: R = Ph; **41**: R = Dur; **42**: R = Tip) um gängige H₂BR-Dimere handelt, wird auf eine weitere Strukturdiskussion verzichtet.

3.3 Reaktivität von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ gegenüber Gasen

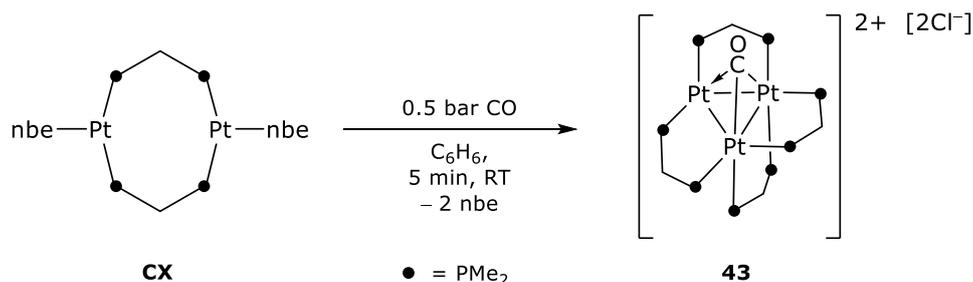
Alkyl(hydrido)metallkomplexe, welche häufig sehr instabil sind, sind wichtige Vermittler in mehreren Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen. Hierzu zählt z.B. *cis*- $[\text{PtMe}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$, welches sich sehr schnell unter reduktiver Eliminierung des Alkans zersetzt.^[313] Im Bereich der A-Frame Komplexe sind Komplexe mit einer verbrückende Hydrideinheit als Apexligand bekannt. Hierzu zählt z.B. der kationische Komplex $[\{(\mu\text{-H})\}\{(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}\}_2]^+$, welcher durch Umsetzung des Pt^{I} -Komplexe $[\{(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}\}_2]$ (**CXIX**) mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ in Methanol dargestellt werden kann.^[314, 315]

Aus diesem Grund wurde Komplex **CX** in Benzol bei Raumtemperatur für 20 Minuten unter einer H_2 -Atmosphäre gesetzt, was zu einer Farbänderung von beige zu rot führte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine vollständige Umsetzung des Komplexes **CX**, wobei lediglich die Resonanz für den bereits erwähnten Komplex $[\{\mu\text{-}(\text{PMe}_2)\}_2\{(\mu\text{-dmpm})(\mu\text{-}(\text{PMe}_2))\text{Pt}_3\}_2]$ (**36**) ($\delta(^{31}\text{P}) = -21.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2658$ Hz) beobachtet werden konnte (Tabelle 16, Eintrag 1). Des Weiteren führte die Umsetzung mit den Gasen N_2O und CO_2 weder bei Raumtemperatur noch unter photolytischen Bedingungen zur Reaktivität von Komplex **CX**. Das Erhitzen der Reaktionslösungen auf 80 °C führte lediglich zu dem thermischen Zersetzungsprodukt **36** (Tabelle 16, Einträge 2 & 3).

Tabelle 16: Reaktivität von Komplex **CX** gegenüber Gase bei RT.

Eintrag	Substrat	Ergebnis
1	H_2	Komplex 36
2	N_2O	Keine Reaktion
3	CO_2	Keine Reaktion
4	CO	Komplex 43

Die Umsetzung von **CX** in Benzol bei Raumtemperatur für 1 Stunde unter einer CO -Atmosphäre führte zu einer Farbänderung von beige zu grün (Schema 38; Tabelle 16, Eintrag 4).



Schema 38: Reaktion von **CX** mit CO.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine vollständige Umsetzung von **CX** zu dem literaturbekannten kationischen Komplex $[(\mu\text{-dmpm})_4\text{Pt}_3\{\mu_3\text{-CO}\}]^{2+}$ (**43**) mit einer Verschiebung der Resonanz zu höherem Feld ($\delta(^{31}\text{P}) = -41.8$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3792$ Hz)). Weiterhin konnte mittels ^1H -NMR Spektrum die entsprechenden Singulets für die PCH_3 -Gruppen und P_2CH_2 -Gruppen als zwei breite Singulets detektiert werden ($\delta(^1\text{H}) = 1.44$ (PCH_3), 1.83 (P_2CH_2) ppm). Der Komplex **43** konnte erstmals von *Puddephatt* und Mitarbeitern, durch Umsetzung des Komplexes $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)]$ mit Kohlenstoffmonoxid in einer wässrigen Methanollösung bei 100°C dargestellt und charakterisiert werden.^[316]

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung konnten für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle erhalten werden, welche die Entstehung des literaturbekannten trinuklearen 46-Elektronen *nido*-Clusters **43** bestätigen (Abbildung 51). Dieser unterscheidet sich im Vergleich zur Literatur lediglich durch das Gegenion, bei dem es sich in der Literatur um $[\text{BPh}_4]$ handelt.^[316] Das Skelett des Kations basiert auf einem Dreiring aus Platinatomen, wobei die Metallzentren durch vier dmpm-Liganden verbrückt sind. Als Gegenionen liegen hier Chloridanionen vor, welche vermutlich aus HCl-Verunreinigungen stammen, welche aus der Reinigung der Glasgeräte stammen.

Da es sich bei Komplex **43** um einen literaturbekannten Komplex handelt, wird auf eine weitere Strukturdiskussion verzichtet.

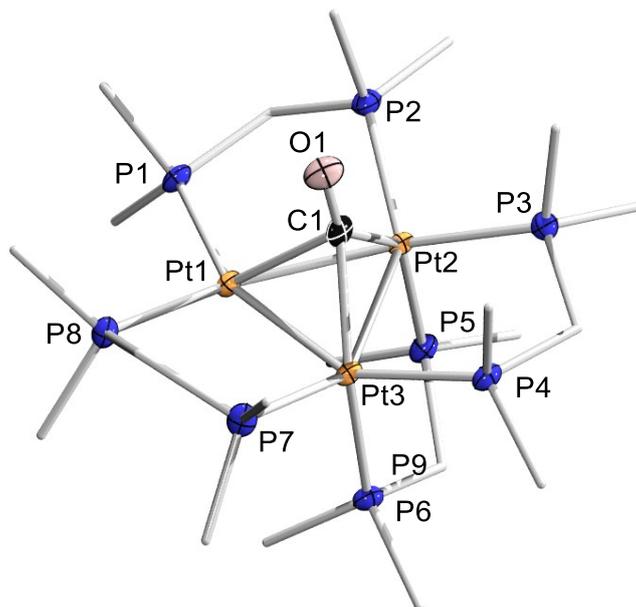
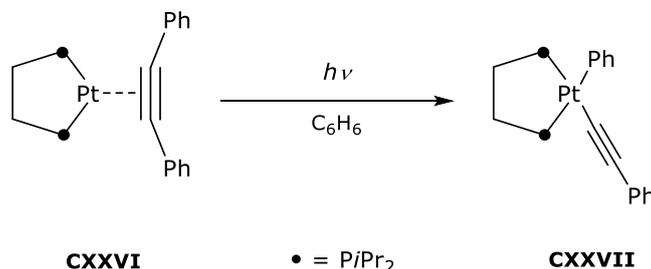


Abbildung 51: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur des Komplexes **43**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Kohlenstoffatome der Peripherie und Cl-Gegenionen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Pt2 2.6489(4), Pt1–Pt3 2.6574(3), Pt2–Pt3 2.6156(4), C1–O1 1.174(8), Pt1–C1 2.468(6), Pt2–C1 2.106(7), Pt3–C1 2.061(7); Pt1–C1–Pt2 69.27(2), Pt2–C1–Pt3 78.94(4), P4–Pt3–Pt2 94.53(4).

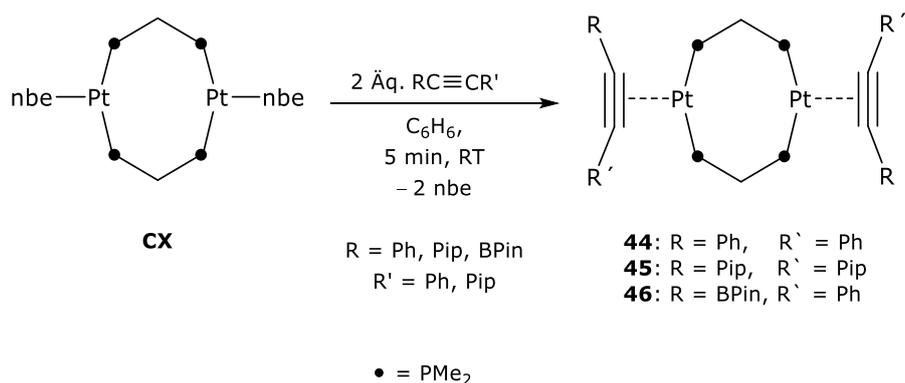
3.4 Reaktivität von $\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$ gegenüber Alkinen

Eines der herausforderndsten Gebiete der metallorganischen Chemie ist die Aktivierung von C–C-Bindungen mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen.^[317-319] Während die C–H-Bindungsaktivierung viele erfolgreiche Anwendungen in der organischen Synthese und in der chemischen Industrie gefunden hat, ist die milde C–C-Bindungsaktivierung derzeit noch weit von einer allgemeinen Anwendung entfernt.^[320] Um die oxidative Addition von C–C-Bindungen an ein Metallzentrum zu erreichen, gibt es vier gängige Strategien: die Entlastung des Rings durch Abbau von Ringspannung, die Erreichung von Aromatizität, das Erzwingen der räumlichen Nähe der C–C-Bindung zum Übergangsmetallzentrum oder durch die Bildung von starken Übergangsmetall-Aryl-Bindungen.^[321-331] Eine Variante zur Bindungsspaltung bezieht die Photochemie des Platins mit ein.^[332-334] Diese C–C-Bindungsaktivierungen betreffen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen vom Typ sp-sp^2 in Arylalkinen, die mit chelatisierenden Bisphosphan- oder P–N-Liganden an das Platin(0) gebunden sind, wobei anschließend die η^2 -Alkin-Komplexe in die oxidative Additionsprodukte umgewandelt wurden (Schema 39).^[335, 336]



Schema 39: C–C-Bindungsaktivierung an dem Pt^0 -Diphenylacetylenkomplex CXXXVI.

Aufgrund dieser Vorarbeiten erfolgte die Umsetzung von Komplex $\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$ (**CX**) mit Acetylderivaten des Typs $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{Pip} = \text{Piperidyl}$, BPin ; $\text{R}' = \text{Ph}$, Pip) in Benzol bei Raumtemperatur, im Verhältnis 1:2. Dies führte zur sofortigen Bildung eines orangefarbenen Niederschlags. Die Rekristallisation aus einem Dichlormethan/Pentangemisch bei Raumtemperatur lieferte die orangefarbenen dmpm-verbrückten Diplatin η^2 -Acetylen-Komplexe $[\{\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh}\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$ (**44**), $[\{\{\eta^2\text{-PipC}\equiv\text{CPip}\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$ (**45**) und $[\{\{\eta^2\text{-BPinC}\equiv\text{CPh}\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$ (**46**) in guten Ausbeuten von 88% (**44**), 66% (**45**) und 66% (**46**) (Schema 40).



Schema 40: Synthese der Diplatinkomplexe **44–46**.

Die Synthese verläuft unter Abspaltung der schwach koordinierenden nbe-Liganden und η^2 -Koordination der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung an je ein Platinatom, wobei Komplex **CX** gegenüber dem Acetylderivat $\{(\text{Mes}_2\text{B})(\text{Pip})\text{C}=\text{C}(\text{Pip})\}\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})$, vermutlich aus Gründen der Sterik, keine Reaktivität zeigte.

Tabelle 17: ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Shifts und Kopplungskonstanten aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren höherer Ordnung der Komplexe **44–46**.

Komplex	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^1J_{\text{P-Pt}}$ (Hz)	$^3J_{\text{P-Pt}}$ (Hz)	Q (Hz)
44	–	–22.7	3265	91	51
45	–	–27.1	3020	113	52
46	31	–19.2; –21.1	3251; 3604	–	–

Alle drei Diplatinkomplexe konnten mittels Multikern-NMR-Spektroskopie analysiert werden. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **46** zeigt eine breite Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 31$ ppm und ist somit im Vergleich zum Edukt $\text{PinBC}\equiv\text{CPh}$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 25$ ppm) um 6 ppm zu tieferem Feld verschoben (Tabelle 17).^[337]

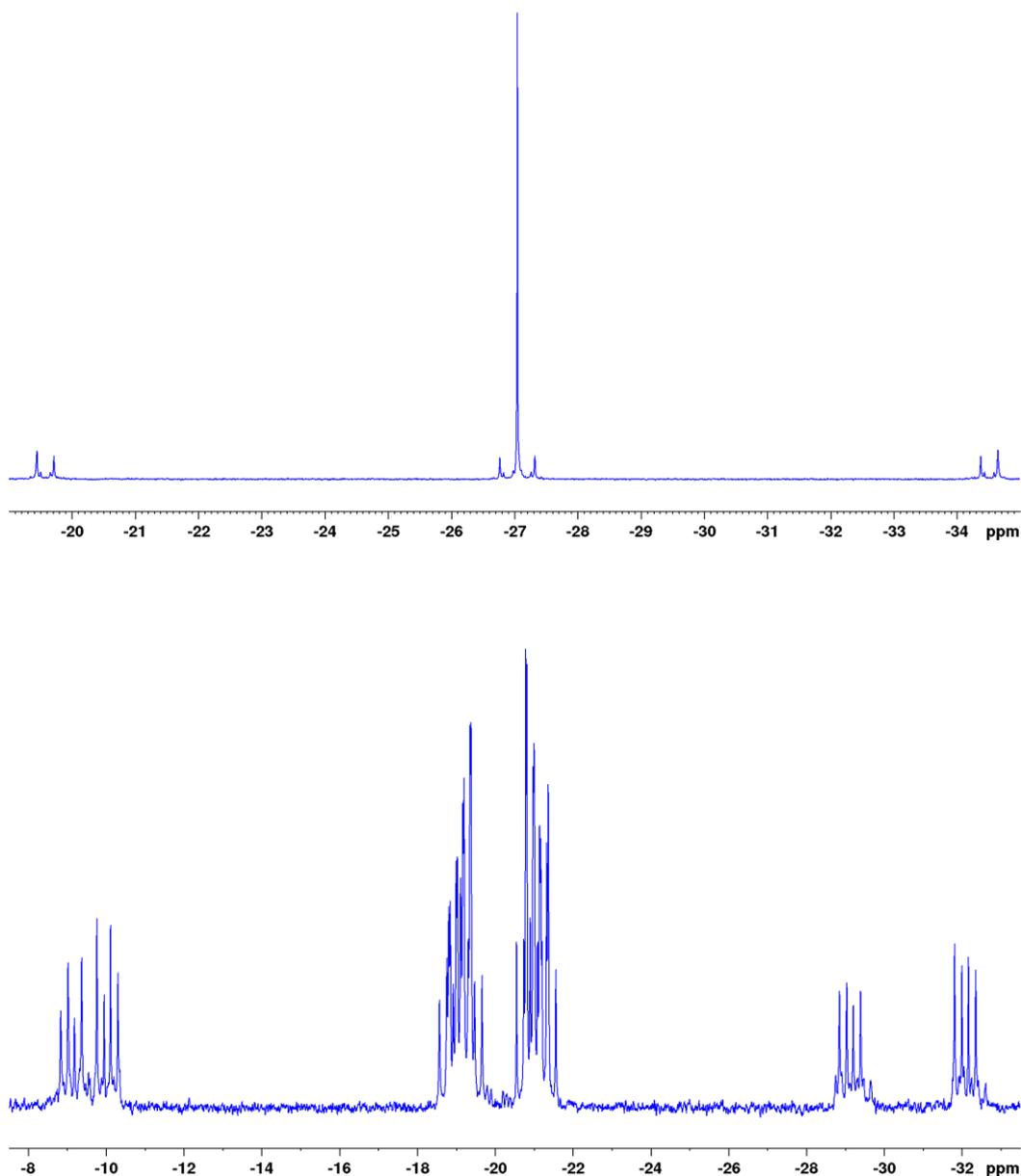


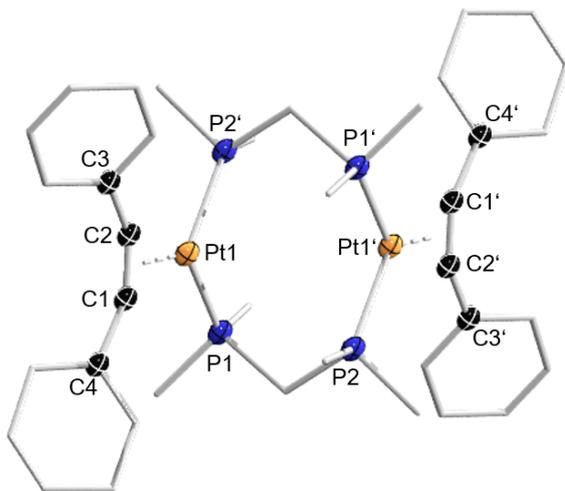
Abbildung 52: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des symmetrisch koordinierten Komplex **45** (oben) und unsymmetrisch koordinierten Komplex **46** (unten).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen für die Komplexe **44** und **45** mit symmetrischen Alkinliganden jeweils ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -22.7$ ppm (**44**: $^1J_{\text{Pt-P}} = 3265$ Hz) bzw. $\delta(^{31}\text{P}) = -27.1$ ppm (**45**: $^1J_{\text{Pt-P}} = 3020$ Hz) mit einem komplexen Aufspaltungsmuster von Satelliten höherer Ordnung, welches typisch für einen $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$ -Rahmen ist (Abbildung 52, oben).^[314] Im Gegensatz dazu weist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46**, mit einem unsymmetrischen Alkinliganden, zwei Multipletts

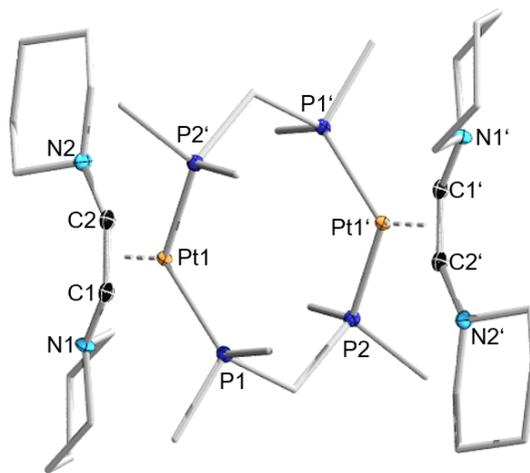
höherer Ordnung mit Satelliten im Verhältnis 1:1 bei $\delta(^{31}\text{P}) = -19.2$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3251$ Hz) und $\delta(^{31}\text{P}) = -21.1$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3604$ Hz) auf (Abbildung 52 unten; Tabelle 17).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Komplex **44** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$, Komplex **45** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und Komplex **46** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 53). Die Pt-Zentren nehmen eine leicht verzerrte trigonal-planare Geometrie an. Die Abweichung von der idealen trigonal-planaren Ligandensphäre spiegelt sich in den $\text{Ct}^{\text{CC}}\text{-Pt1-P1}$ -Winkeln (**44**: 128.01° ; **45**: 128.98° ; **46**: 123.84°) wider, welche nur geringfügig von 120° abweichen (Tabelle 18). Hierbei steht Ct^{CC} für den Mittelpunkt entlang der C–C-Bindungsachse. Die großen $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Abstände ($4.2900(9)$ – $4.2620(1)$ Å) weisen eindeutig auf das Fehlen einer Pt–Pt-Bindung hin (Summe der Kovalenzradien: 2.72 Å).^[208] Wobei der Abstand von Komplex **44** zu Komplex **46** hin abnimmt. Der $\text{Pt1-Pt1}'$ -Abstand in den Komplexen **44–46** sind im Vergleich zu Komplex **CX** sogar um bis zu 0.194 Å aufgeweitet.^[192] Die annähernd T-förmige Struktur der jeweiligen Platineinheiten weisen $\text{Pt1-Ct}^{\text{CC}}\text{-C1}$ -Winkel von annähernd 90° auf. Die $\text{P1-Pt1-P2}'$ -Winkel liegen in einem Bereich von $102.71(2)^\circ$ bis $106.74(3)^\circ$ und sind somit etwas kleiner als die P-Pt-P -Winkel des Komplexes **CX** (**CX**: $107.91(3)^\circ$; Tabelle 18).^[191] Verglichen mit **CX** sind die Pt–P-Abstände, welche sich zwischen $2.2689(7)$ – $2.2740(1)$ Å befinden, nahezu identisch (**CX**: $2.2666(7)$ Å, $2.2683(12)$ Å; Tabelle 18).^[191] Beim Vergleich der Pt1-C1 -Abstände zeigt sich, dass sich diese nur geringfügig (um maximal 1%) unterscheiden. Zudem sind diese nur geringfügig länger als die strukturell verwandten mononuklearen und dinuklearen Platin(0)-Komplexe [$\{(\mu\text{-d}^t\text{bpe})\text{Pt}\}\{(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})_2\}$] ($\text{d}^t\text{bpe} = {}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{P}'\text{Bu}_2$, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan) und [$\{(\mu\text{-d}^t\text{bpe})\text{Pt}\}_2\{(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CMe})\}$] ($2.00(2)$ – $2.0626(19)$ Å).^[338]

44



45



46

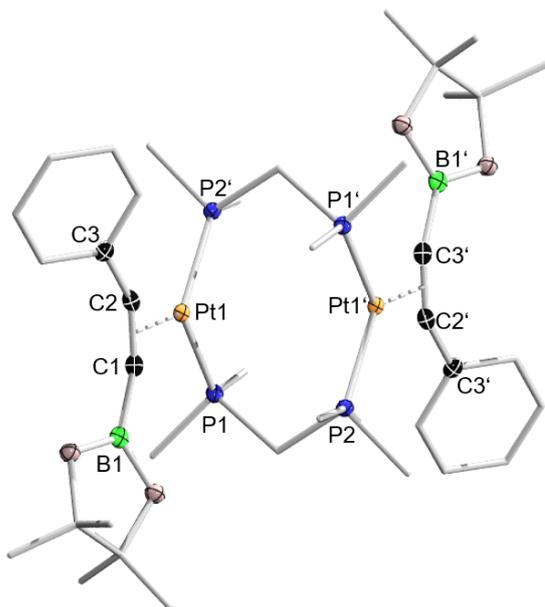


Abbildung 53: Molekülstrukturen der Komplexe 44–46 im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 18 angegeben.

Die C1–C2-Abstände liegen mit 1.278(1) Å bis 1.301(4) Å im Bereich für eine C≡C-Bindung, wobei der C1–C2-Bindungsabstand von Komplex **46** mit 1.301(4) Å im Vergleich zu BPinC≡CPh aufgeweitet ist (1.205(5) Å; Tabelle 18).^[339] Die Betrachtung der C1–C2-Bindungsabstände zu den strukturell verwandten mononuklearen und dinuklearen Platin(0)-Komplexe $[\{(\mu\text{-d}^t\text{bpe})\text{Pt}\}\{(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})_2\}]$ (1.24(3) Å) und $[\{(\mu\text{-d}^t\text{bpe})\text{Pt}\}_2\{(\eta^2\text{-F}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CF}_3)\}]$ (1.305(3) Å) zeigt, dass diese sich in einem identischen Bereich, wie die der **44–46** befinden.^[338]

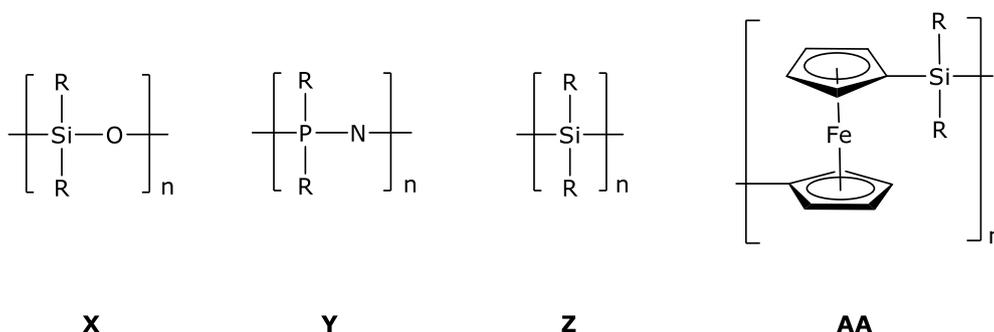
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen von **44–46** Torsionswinkel werden als absolute Werte angegeben.

E = C, N, B	44	45	46
Pt1···Pt1'	4.2900(9)	4.2620(1)	4.1251(8)
Pt1–C1	2.095(1)	2.045(2)	2.069(3)
C1–C2	1.278(1)	1.312(3)	1.301(4)
Pt1–P1	2.272(2)	2.274(1)	2.2698(7)
P1–Pt1–P2'	105.13(8)	102.71(2)	106.74(3) ^l
Ct ^{CC} –Pt1–P1	128.01	128.98	123.84
C1–Pt1–P1	109.98(3)	110.71(7)	105.54(9)
E1–C1–C2	145.47(1)	137.83(2)	146.70(3) B, 142.30(3) C
Pt1–Ct ^{CC} –C1	90.25	90.90	90.92

Zur C–C-Bindungsaktivierung wurden die Komplexe **44–46** für 2 Tage bei 80 °C erhitzt. Mittels ³¹P{¹H}-NMR Spektrum konnte jedoch keine Umsetzung beobachtet werden. Auch eine Woche unter photochemischen Bedingungen zeigte keinerlei Reaktivität. Es war somit ausgehend von den Komplexen **44–46** keine C–C-Bindungsaktivierung möglich, was vermutlich an der Konstitution der Platinkomplexe liegt, da bei den Komplexen **44–46**, im Gegensatz zu den literaturbekannten Komplexen wie beispielsweise $[\{(\mu\text{-d}^t\text{bpe})\text{Pt}\}\{(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})\}]$, die Phosphanliganden verbrückend koordinieren und nicht als Chelatliganden fungieren.^[332-336, 338]

4 Darstellung von Polyboranen mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion

Der Grundbaustein des Lebens auf der Erde wird erst durch die Fähigkeit, einzelne Atome zu langkettigen Makromolekülen zu verknüpfen, ermöglicht. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, dass die Allgegenwart von polymeren Materialien eine sehr große Auswirkung auf das tägliche Leben unserer heutigen Gesellschaft hat und diese auch nicht mehr wegzudenken sind.^[340] Die große Vielfalt und Stabilität der organischen Polymere, basiert auf starken, kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, in welchen eine hohe Tendenz zur Kettenbildung vorliegt. Angesichts der Tatsache, dass bereits die ausschließliche Kombination von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff eine riesige Bandbreite polymerer Werkstoffe ermöglicht, ist das Potenzial von Polymeren anderer p-Block-Elemente kaum zu ermessen. Die Einbindung anorganischer Elemente in lineare Makromoleküle könnte dementsprechend die Tür zu Materialien mit einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften eröffnen, welche nicht mit rein organischen Systemen erreichbar sind. Jedoch befindet sich das Feld der anorganischen Polymerchemie bis heute noch größtenteils im Entwicklungsstadium.^[340] Bis Ende des letzten Jahrhunderts dominierten das Feld der anorganischen Polymere vier Makromolekülklassen. Hierbei handelt es sich um die Poly(siloxane) (**X**), Poly(phosphazene) (**Y**), Poly(silane) (**Z**) und Poly(ferrocenylsilane) (**AA**), wobei es sich bei den Poly(siloxanen) (**X**), trivial auch Silikone genannt, um die am besten untersuchteste und wichtigste Klasse der anorganischen Polymeren handelt, da sie aufgrund der starken Silicium-Sauerstoff-Bindung äußerst stabil sind (Abbildung 54).^[340]



R = Alkyl, Aryl

Abbildung 54: Die vier Hauptklassen anorganischer Makromoleküle.

Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften, wie der ausgezeichneten thermooxidativen Stabilität und der hohen Flexibilität bei niedrigen Temperaturen, ist die Erforschung dieser kommerziell relevanten Polymere nach wie vor sehr aktiv.^[340] Die größte Herausforderung der Synthese anorganischer Polymere besteht im Allgemeinen in der Verknüpfung der p-Block Elemente untereinander zu langen Ketten. Aus diesem Grund wächst die Zahl der Polymere mit rein anorganischem Rückgrat nur langsam. Im Gegensatz dazu steht das Gebiet der anorganisch-organischen Hybridpolymere, welche aus einer auf Kohlenstoff basierenden Kette besteht, die mit Substituenten besetzt ist, welche anorganische Reste enthalten.^[340] Hierbei handelt es sich um die gleichen grundlegenden Darstellungsmethoden wie bei der Synthese organischer Polymere.^[340] Die Darstellung der Polymere erfolgt aus den einzelnen Monomeren durch Stufen- bzw. Kettenwachstumsreaktionen, den sogenannten Polyreaktionen.^[341, 342] Eine erhebliche synthetische Herausforderung stellt jedoch die Einbindung der Elemente der Gruppe 13, unter anderem aufgrund des metallischen Charakters, in langen Ketten dar. Ein Sonderfall stellt das Element Bor dar, welches zwar starke Bindungen mit sich selbst eingehen kann, für welches längere eindimensionale Ketten jedoch bisher unbekannt sind. Das große Interesse an borhaltigen Polymeren resultiert aus dem bekannten Elektronenmangel des Bors und der Fähigkeit, als Lewis-Säure zu wirken, da hieraus faszinierende Eigenschaften gerade im Bereich der Optoelektronik und Sensorik resultieren können.^[343-346] Dementsprechend hat sich die Erforschung der Borchemie in den letzten Jahren rasant entwickelt und es konnten eine Vielzahl neuer Borverbindungen im Bereich der Polymerchemie dargestellt und untersucht werden. Hierzu zählen unter anderem Molekülklassen wie die der Poly(alkenylborane) (**BB**), Poly(borazylene) (**CC**), Poly(phosphanborane) (**DD**) und auch der Poly(aminoborane) (**EE**) (Abbildung 55).^[340]

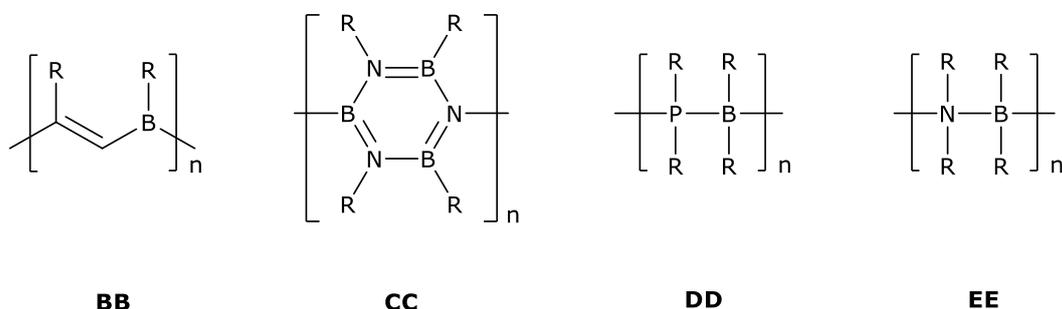
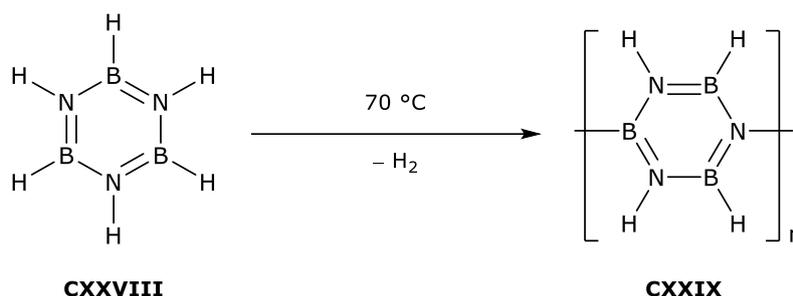


Abbildung 55: Ausgewählte Bor-haltige Polymere.

Im Gegensatz zu den Poly(alkenylboranen) (**BB**) welche durch eine Hydroborierungsreaktion dargestellt werden können, erfolgt die Darstellung der Poly(borazylene) (**CC**),

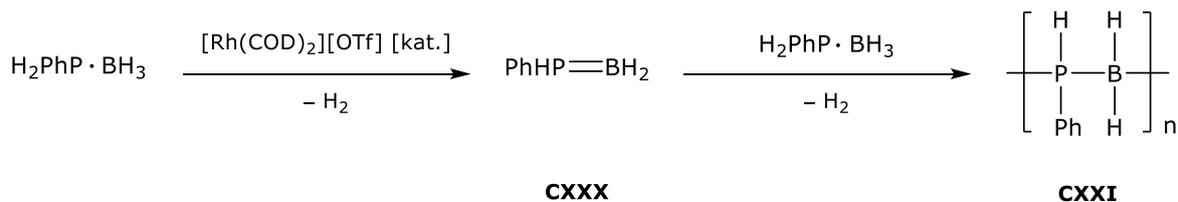
Poly(phosphanborane) (**DD**) und auch die der Poly(aminoborane) (**EE**) über Dehydrokupplungsreaktionen.^[340]

Die Klasse der Poly(borazylene) (**BB**) steht seit langem im Fokus der Forschung, da diese als Vorstufen in Bornitridkeramiken verwendet werden. In vielen Fällen bestehen diese Materialien entweder aus kurzkettigen Oligomeren oder hochvernetzten Netzwerken.^[340, 347] Im Jahr 1995 gelang es *Sneddon et al.* mittels thermischer Dehydrokupplung, ausgehend vom Borazin $B_3N_3H_6$ (**CXXVIII**), das Poly(borazylen) $[B_3N_3H_4]_n$ (**CXXIX**) darzustellen (Schema 41).^[348]



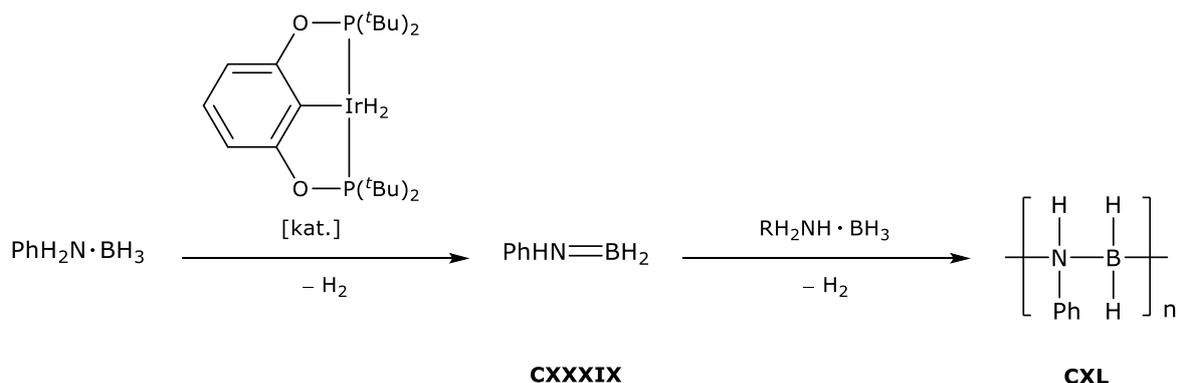
Schema 41: Dehydrokupplung des $B_3N_3H_6$ (**CXXVIII**) zu dem Poly(borazylen) $[B_3N_3H_4]_n$ (**CXXIX**).

Der Versuch der Synthese von Poly(phosphanboranen) (**CC**) geht bereits zurück auf die Mitte der 1950er Jahre, welche mittels thermischer Dehydrokupplung von Phosphan-Boran-Addukten bei 2001 °C durchgeführt wurden.^[340] Durch Umsetzung von $H_2PhP \cdot BH_3$ mit einem Rh^I -Katalysator bei 110 °C, gelang der Arbeitsgruppe um *Manners* die Darstellung von Poly(phenylphosphanboranen) $[HPhP-BH_2]_n$ (**CXXXI**) unter wesentlich milderen Bedingungen, wobei hier die Bildung der Lewis-Säure-Base-Addukte aus den entsprechenden Monomeren die treibende Kraft der Reaktion ist (Schema 42).^[349] Eine entscheidende Rolle spielt hier zudem die Wahl des Monomers, da nur primäre Borane mit Resten geringer Sterik in der Lage sind, hochmolekulare Materialien zu bilden. Die Umsetzung des primären Borans $H_2iBuP \cdot BH_3$ (*iBu* = *iso*-Butyl) führte, vermutlich aus Gründen der Sterik, zum einem wesentlich langsamer zu dem entsprechenden Poly(phenylphosphanboran) $[HiBuP-BH_2]_n$ (**CXXXII**) und zum anderen weist dies ein wesentlich geringeres durchschnittliches Molekulargewicht (**CXXXII**: $M_w \approx 20000$ g/mol; **CXXXI**: $M_w \approx 33000$ g/mol) auf. Sekundäre Borane, wie $HPh_2P \cdot BH_3$ lieferten lediglich bei 90 °C die lineare Verbindung $HPh_2P-BH_2-PPh_2H-BH_3$ (**CXXXIII**) und bei 120 °C einem Mix der trimeren und tetrameren Phosphan-Boran-Heterocyclen $[Ph_2P-BH_2]_n$ (**CXXXIV**: $n = 3$; **CXXXV**: $n = 4$).^[349]



Schema 42: Dehydrokupplung des Phenylphosphan-Boran-Addukts zu dem Poly(phosphanboran) $[\text{HPhP}-\text{BH}_2]_n$ (**CXXXI**) unter Verwendung eines Rhodium(I)-Katalysators.

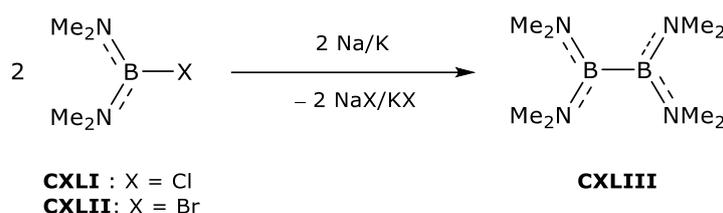
Aufgrund des großen Potenzials zur Wasserstoffspeicherung, haben Bor-Stickstoff-Verbindungen in jüngster Zeit große Beachtung gefunden.^[350, 351] Wie auch die Polyphosphanborane erfolgt die Darstellung der sogenannten Poly(aminoborane) (**EE**) aus der katalytischen Dehydrokupplung von Amin-Boranen $\text{H}_2\text{RN} \cdot \text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$). Die Wahl des Katalysators spielt hier eine sehr wichtige Rolle, da unter Verwendung eines Rh^{I} - bzw. eines Rh^{III} -Präkatalysators die Polymerisierungsreaktion zu dem entsprechenden Poly(aminoborane) durch die Bildung der dimeren Stickstoff-Boran-Heterocyclen $\text{B}_2\text{N}_2\text{R}_4\text{H}_4$ (**CXXXVI**: $\text{R} = \text{Me}$; **CXXXVII**: $\text{R} = \text{cyclo-C}_4\text{H}_8$) und Borazinen $\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_3\text{H}_3$ (**CXXVIII**: $\text{R} = \text{H}$; **CXXXVIII**: $\text{R} = \text{Me}$) verhindert wurden.^[352, 353] Im Gegensatz hierzu zeigte die katalytische Dehydrokupplung mit einem Ir^{III} -Katalysator die erfolgreiche Umsetzung zu den Poly(aminoborane) $[\text{HPhN}-\text{BH}_2]_n$ (**CXL**) (Schema 43). Jedoch bleibt die Auswahl der Monomere beschränkt, da sich hierfür nur *N*-alkylsubstituierte Verbindungen eignen.^[354]



Schema 43: Dehydrokupplung eines Amin-Boran-Addukts zu dem Poly(aminoboran) $[\text{HPhN}-\text{BH}_2]_n$ (**CXL**) unter Verwendung eines Iridium(III)-Katalysators.

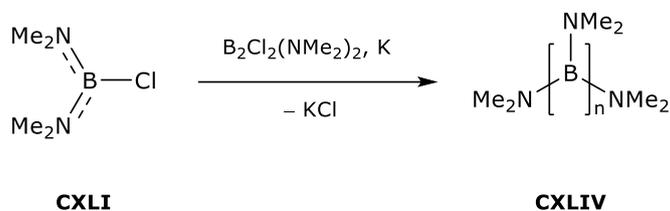
Wie auch bei anderen anorganischen Monomeren ist die Anzahl der Methoden zur Bor-Bor-Bindungsknüpfung stark begrenzt.^[340] Bis heute gilt die gezielte Bindungsknüpfung von elektronenpräzisen zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen (2e2c-Bindungen) zwischen Boratomen trotz der hohen Einfachbindungsenthalpie der B–B-Bindung ($\Delta\text{H} = 293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),

welche somit vergleichbar mit der des Kohlenstoffs ($\Delta H = 345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist, als eine synthetische Herausforderung.^[294, 355] Die Wurtz-Kupplung, welche die derzeit wichtigste industrielle Methode zur Bildung von B–B-Bindungen ist, nutzt die π -Stabilisierung von Dimethylamino-substituierten Boranen, durch heteroreduktive Kupplung eines Chlorborans. Dies gelang der Arbeitsgruppe um *Steinberg* erstmals im Jahr 1960 durch Umsetzung der Chlorborane $\text{BX}(\text{NMe}_2)_2$ (**CXLI**: $\text{X} = \text{Cl}$; **CXLII**: $\text{X} = \text{Br}$) zum Diboran(4) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (**CXLIII**; Schema 44).^[356]



Schema 44: Darstellung des Diboran(4) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (**CXLIII**) durch eine Hetero-Wurtz-Kupplung.

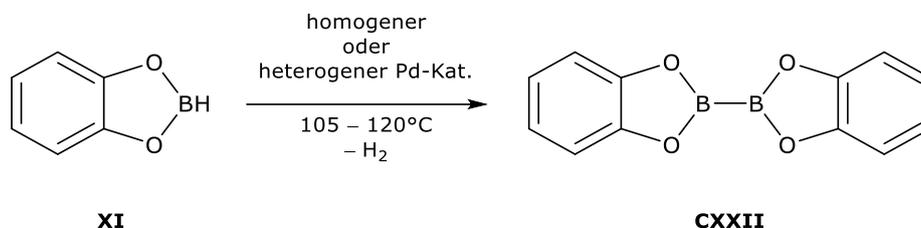
10 Jahre später gelang *Nöth et al.* mit der gleichen Methode, die Darstellung von Oligoboranen des Typs $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$ (**CXLIV**; $n = 1-8$), durch reduktive Kupplung des Chlorborans **CXLI** mit $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$. Die Synthese dieser Oligoborane geht jedoch mit einer Chlor-Dimethylamino-Austauschreaktion einher, was die gezielte Synthese längerer Borketten zunehmend erschwert (Schema 45).^[357]



Schema 45: Darstellung von Oligoboranen des Typs $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$ (**CXLIV**; $n = 1-8$).

Neben der reduktiven Kupplung besteht jedoch auch die Möglichkeit der Bor-Bor-Bindungsknüpfung durch eine katalytische Dehydrokupplung, welche im Vergleich zu der reduktiven Kupplung nicht über einen mehrstufigen Prozess abläuft und keine drastischen Reaktionsbedingungen benötigt.^[291] Im Jahr 1983 gelang unter Beteiligung einer B–H-Bindung *Sneddon et al.* und *Corcoran et al.* die erste katalysierte Dehydrokupplung durch Dimerisierung von Pentaboran und Carboranen.^[290, 358] *Marder et al.* beobachten während der katalysierten Borierung von C–H-Bindungen mit HBPin (**CXLV**; Pin = Pinakol) die Bildung kleiner Mengen an B_2Pin_2 (**CXXIII**) als Nebenprodukt, da unter diesen Reaktionsbedingungen

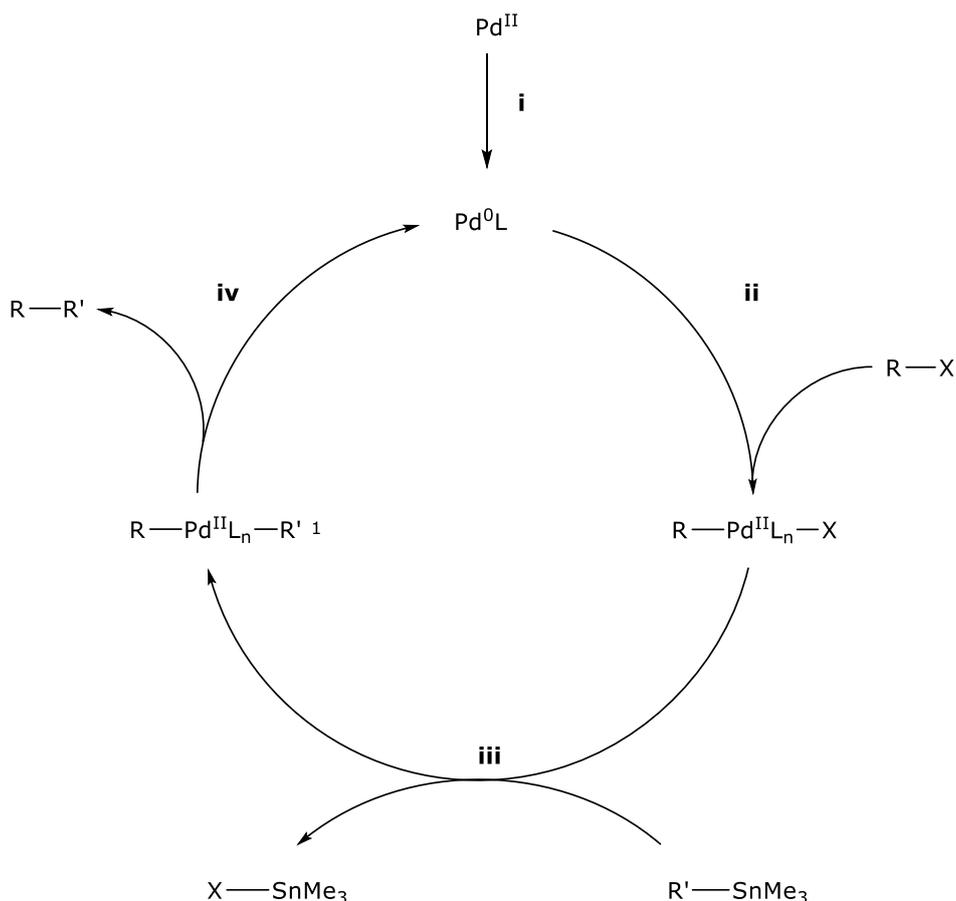
ein Gleichgewicht zwischen **CXLV** und **CXXIII** + H₂ angenommen wird.^[359] Braunschweig *et al.* konnte, trotz der geringen thermodynamischen Triebkraft dieser Dehydrokupplung, unter Verwendung homogener und heterogener Pd-Katalysatoren, das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der B–B-Bindungsknüpfung verschieben und somit erfolgreich die Diborane(4) **CXXII** und **CXXIII** darstellen (Schema 46).^[360-362]



Schema 46: Palladium-katalysierte Synthese des Diborans B₂Cat₂ (**CXXXIV**).

Da sich die üblichen Reaktionsmethoden, aufgrund verschiedener Aspekte, wie beispielsweise drastische Reaktionsbedingungen, zur Bildung von Bor-Bor-Bindungen noch nicht als anwendbar für die Polymersynthese erwiesen haben, sollte die Bor-Bor-Bindungsknüpfung mittels Stufenwachstumsreaktion (Polykondensation) durch eine Stille-ähnliche, Palladium-vermittelte reduktive Kupplung von Dibromoboranen, unter Verwendung von Distannanen als Reduktionsmittel, durchgeführt werden.^[363]

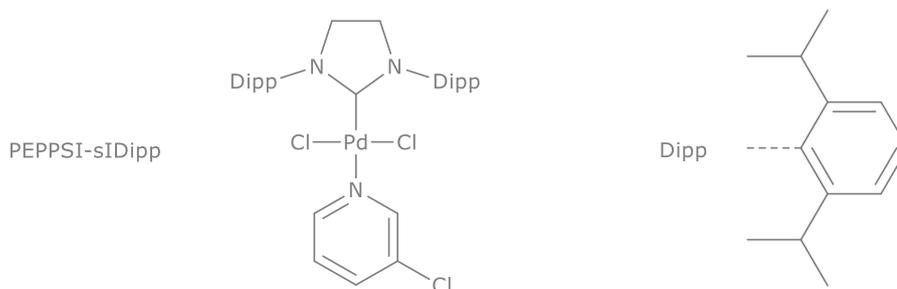
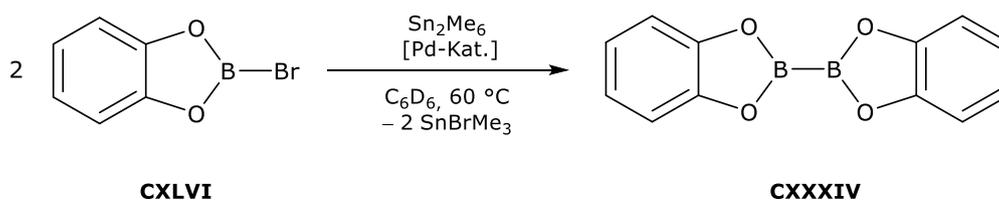
Die Stille-Reaktion ist eine Palladium-katalysierte Kupplung, durch die unter milden Bedingungen eine Kreuzkupplung vieler Acryl- und Acylhalogeniden mit Organozinnverbindungen ermöglicht wird, wobei die Triebkraft dieser Reaktion in der Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Katalysator und dem angebotenen Metallorganyl liegt. Bereits seit dem Jahr 1978 ist der Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion von *John Kenneth Stille* weitgehend aufgeklärt (Schema 47).^[364] Der Katalysezyklus umfasst vier grundlegende Hauptreaktionsschritte. Im ersten Schritt erfolgt die Ligandendissoziation oder Reduktion des Pd^{II}-Präkatalysators zur aktiven Pd⁰-Spezies (**i**), bei der es sich um einen 14-Elektronen Komplex handelt.^[365] Daraufhin erfolgt die oxidative Addition (**ii**) eines Organohalogenids an den Palladiumkatalysator. An dem gebildeten Palladiumkomplex findet anschließend die Transmetallierungsreaktion (**iii**) mit einer Organozinnverbindung statt. Im letzten Schritt erfolgt die reduktive Eliminierung (**iv**) der Substituenten, um das Kreuzkupplungsprodukt zu erhalten, wodurch wieder die aktive Spezies des Katalysators generiert wird.^[364]



Schema 47: Allgemeiner Mechanismus der Stille-Kupplung. **i)** Reduktion des Präkatalysators, **ii)** oxidative Addition, **iii)** Transmetallierung, **iv)** reduktive Eliminierung.^[364]

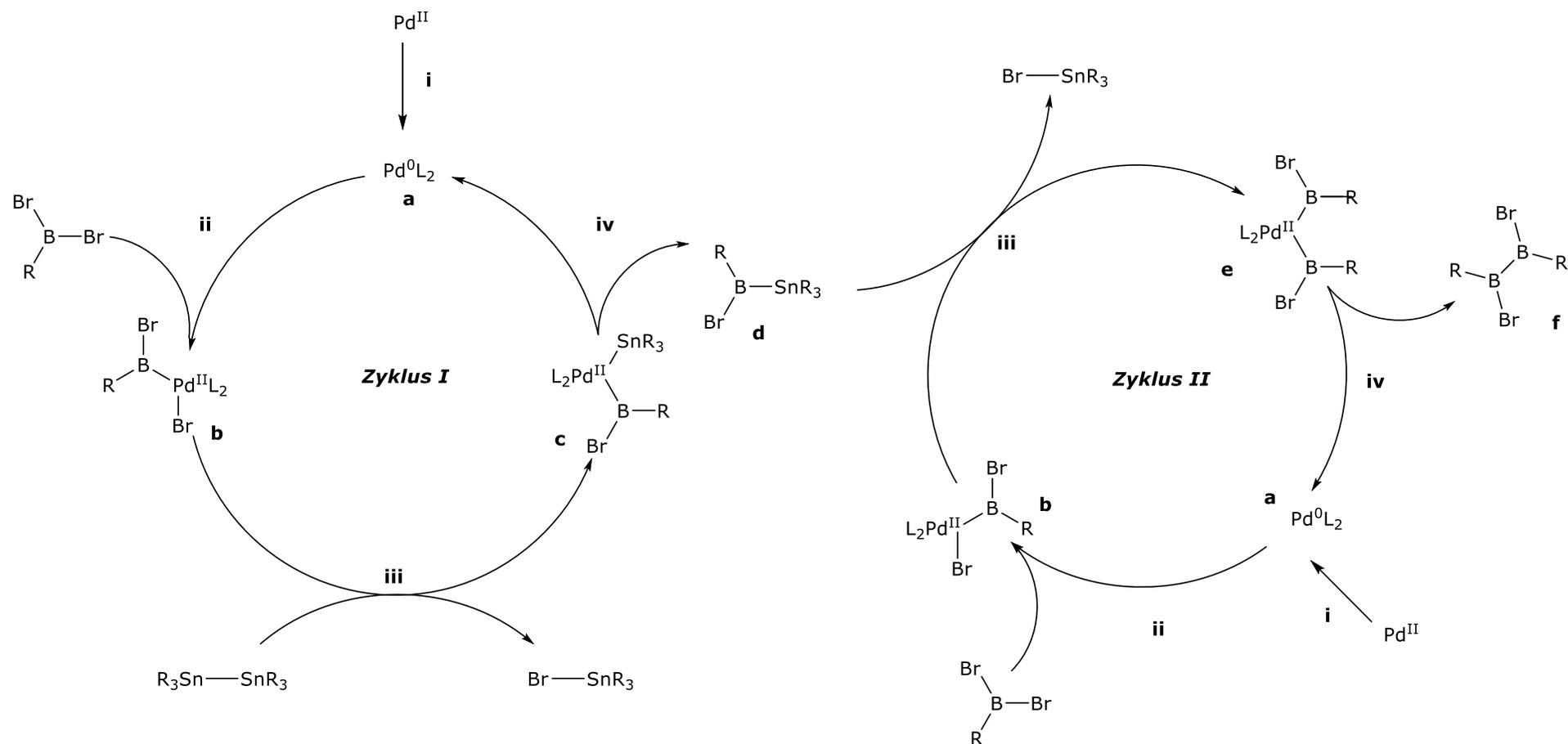
4.1 Reduktion durch Sn₂Me₆

Umsetzungen des Catecholborans BrBCat (**CXLVI**) mit dem Distannan Sn₂Me₆ zeigten, dass die Kupplungsreaktion unter Verwendung der Palladium-Katalysatoren [Pd(PPh₃)₄] (**47**) und PEPPSI-sIDipp (**48**) (PEPPSI = Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation, sIDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) für eine noch nie dagewesene Kupplungsreaktion zur B-B-Bindungsknüpfung geeignet waren, wobei der Vergleich der beiden Reaktionen zeigte, dass **47** die Kupplungsreaktion deutlich schneller katalysierte, als **48** (Schema 48).^[363, 366]



Schema 48: Stille-ähnliche Kreuzkupplung von BrBCat (**CXLVI**).

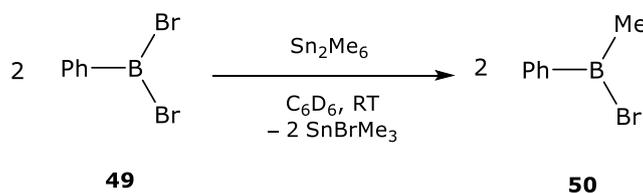
Die Bildung des Biscatecholborans **CXXII** kann mittels Multikern-NMR-Spektroskopie nachverfolgt werden. Ein Indiz, welches für eine stattgefundene Homokupplung spricht, ist das ^1H -NMR-Spektrum, welches die Bildung der Stannylverbindung SnBrMe_3 ($\delta(^1\text{H}) = 0.35 \text{ ppm}$; Lit.: $\delta(^1\text{H}) = 0.36 \text{ ppm}$),^[367] welche durch die Transmetallierungsreaktion des Distannans Sn_2Me_6 entsteht, zeigt. Neben der ^1H -NMR-Spektroskopie konnte der Reaktionsverlauf auch mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektroskopie verfolgt werden, wobei drei Reaktionsprodukte beobachtet werden konnten. Die Bildung von **CXXII**, welches bei $\delta(^{11}\text{B}) = 31.2 \text{ ppm}$ beobachtet werden konnte (Lit.: $\delta(^{11}\text{B}) = 31.6 \text{ ppm}$),^[368] lieferte erste Hinweise auf eine Stille-ähnliche Polykondensationsreaktion. Desweiteren konnte das Methylierungsprodukt MeBCat ($\delta(^{11}\text{B}) = 35.4 \text{ ppm}$; Lit: $\delta(^{11}\text{B}) = 35.5 \text{ ppm}$),^[369] welches die Reaktion eines Methyl-Halogen-Austausches zwischen dem Boran und dem Stannan belegt, detektiert werden. Im Falle des Katalysators **48**, ist eine Resonanz für das Chlor-substituierte Catecholboran ClBCat ($\delta(^{11}\text{B}) = 28.7 \text{ ppm}$; Lit: $\delta(^{11}\text{B}) = 29.0 \text{ ppm}$),^[369] welches vermutlich durch einen Methyl-Chlor-Austausch mit dem Katalysator, der hier als Chlorquelle dient, zu beobachten. Es zeigte sich jedoch, dass das Chlor-substituierte Catecholboran ClBCat, im Verlauf der Reaktion ebenfalls vollständig umgesetzt wird. Der Vergleich der Palladium-katalysierten Reaktionen zeigt, dass Katalysator **47** die B–B-Bindungsknüpfung deutlich selektiver und schneller katalysiert, als der NHC-substituierte Katalysator **48**.



Schema 49: Postulierter Mechanismus der Stille-ähnlichen, Palladium-vermittelten reduktiven Kupplung von Dibromoboranen, unter Verwendung von Distannanen als Reduktionsmittel. i) Reduktion des Präkatalysators, ii) oxidative Addition, iii) Transmetallierung und iv) reduktive Eliminierung.^[363]

Da eine Stille-ähnliche B-B-Kupplung demnach möglich ist, könnte diese Reaktivität auch auf eine Polykondensation übertragbar sein, wobei der Reaktionsmechanismus einer solchen Stille-ähnlichen Polykondensationsreaktion vermutlich über eine Tandemstannylierung und Borhalogenidkupplung erfolgt (Schema 49). Ausgehend von **Zyklus I** addiert die aktive Spezies des Palladiumkatalysator (**a**) oxidativ an die B–Br-Bindung zur Bildung des Intermediats **b** (**ii**), gefolgt von der Transmetallierung (**iii**) des Distannans Sn_2R_6 unter Ausbildung des Intermediats **c**. Die anschließende reduktive Eliminierung (**iv**) führt dann zur Bildung des Borylstannans **d**. Der regenerierte Palladiumkatalysator **a** kann nun erneut eine oxidative Addition (**ii**) mit einem, zweitem Äquivalent Dibromboran eingehen, um erneut Komplex **b** zu bilden (**Zyklus II**). Bei der anschließenden Transmetallierung (**iii**) von Komplex **b** mit dem Borylstannan **d** sollten beide Borane an das Palladiumzentrum binden und das Intermediat **e** bilden. In der sich anschließenden reduktiven Eliminierung findet eine Bor-Bor-Bindungsknüpfung der beiden Borylfragmente statt, wodurch das entsprechende Diboran **f** realisiert werden kann. Durch wiederholte Addition von Borhalogenideinheiten kann somit die Bor-Kette stufenweise wachsen.^[363]

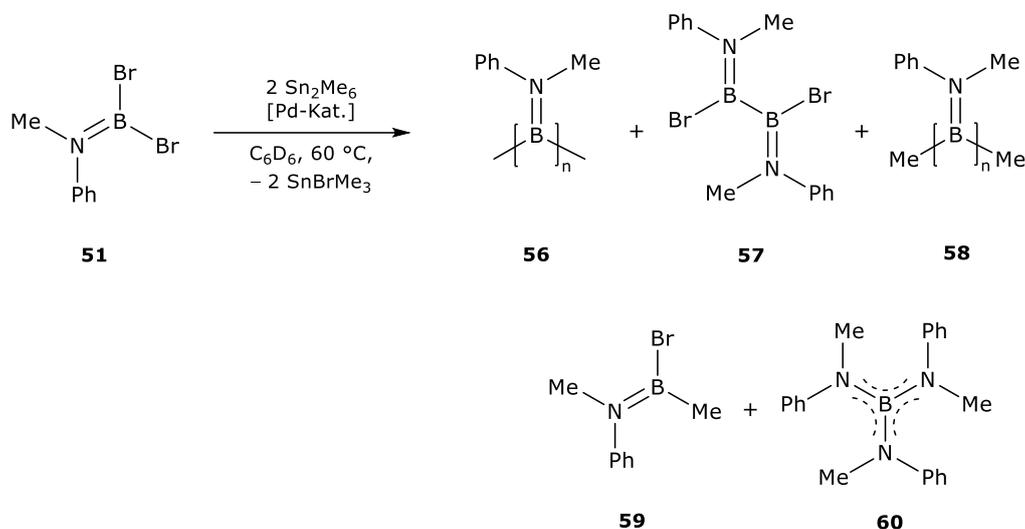
Analoge Reaktivitätsstudien mit den Palladiumkatalysatoren $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**) und PEPPSI-sIDipp (**48**) zeigten jedoch, dass keine Umsetzung mit dem Diboran(4) $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ erfolgte, welches im Vergleich zu BrBCat (**CXLVI**) weniger elektrophil ist. Die Umsetzung des elektrophileren Dibromborans BBr_2Ph (**49**) zeigte lediglich einen unkatalysierten Brom-Methyl-Austausch, welcher NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte (Schema 50).^[363] Diese unerwünschte Nebenreaktion ist vermutlich auf die hohe Elektrophilie von **49**, im Vergleich zu **CXLVI**, zurückzuführen.



Schema 50: Brom-Methyl-Austauschreaktion zwischen BBr_2Ph (**49**) und Sn_2Me_6 .

Dies verdeutlicht, dass die Wahl eines geeigneten monomeren Bausteins für die Darstellung Bor-haltiger Polymere ein limitierender Faktor ist. Zu dem scheint die Lewis-Acidität des Borzentrums eine entscheidende Rolle in der Katalysereaktion zuzuspielen. Mittels DFT-Rechnungen konnten demnach das Dibromboran

1,1-Dibromo-*N*-methyl-*N*-phenylaminboran $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) als ein vermutlich geeigneter Kandidat mit mittlerer Lewis-Acidität ermittelt werden.^[340, 363]



Schema 51: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) mit Sn_2Me_6 .

Um den Einfluss der Lewis-Acidität des Borzentrums auf die Stille-ähnlichen Polykondensationsreaktion zu untersuchen, wurde das Dibromboran **51** im Hinblick auf das Kreuzkupplungspotenzial mit verschiedenen Palladium-Katalysatoren und Hexamethyldistannan umgesetzt (Schema 51). Als Katalysatoren wurden erneut die bereits erwähnten Komplexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**) und PEPPSI-sIDipp (**48**) verwendet (Abbildung 56). Um den Einfluss der Nucleophilie des Katalysatorsystems zu untersuchen, wurden zudem die elektronenreichen, Ylid-substituierten Phosphane (YPhos) als Liganden am Pd-Zentrum gewählt. Als Katalysatoren werden die literaturbelannten Palladiumkomplexe $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{joYPhos})]$ (**52**: Ind = Indenyl; joYPhos = Tricyclohexyl((dicyclohexylphosphanyl)(phenyl)methylen), $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{pinkYPhos})]$ (**53**: pinkYPhos = Tricyclohexyl((dicyclohexylphosphanyl)(*o*-tolyl)methylen), $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{joYPhos})]$ (**54**: Cin = Cinnamyl) und $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{trYPhos})]$ (**55**: trYPhos = Tricyclohexyl(1-di-*tert*-butylphosphanylethyliden) verwendet, welche von der Arbeitsgruppe um *Gessner* zu Verfügung gestellt wurden (Abbildung 56).^[370, 371] Ein Vorteil der Ylid-substituierten Phosphane besteht darin, dass diese sehr elektronenreich sind und die elektronischen und sterischen Eigenschaften leicht durch Modifikation des Ylidrückgrat variiert werden können.^[370, 371]

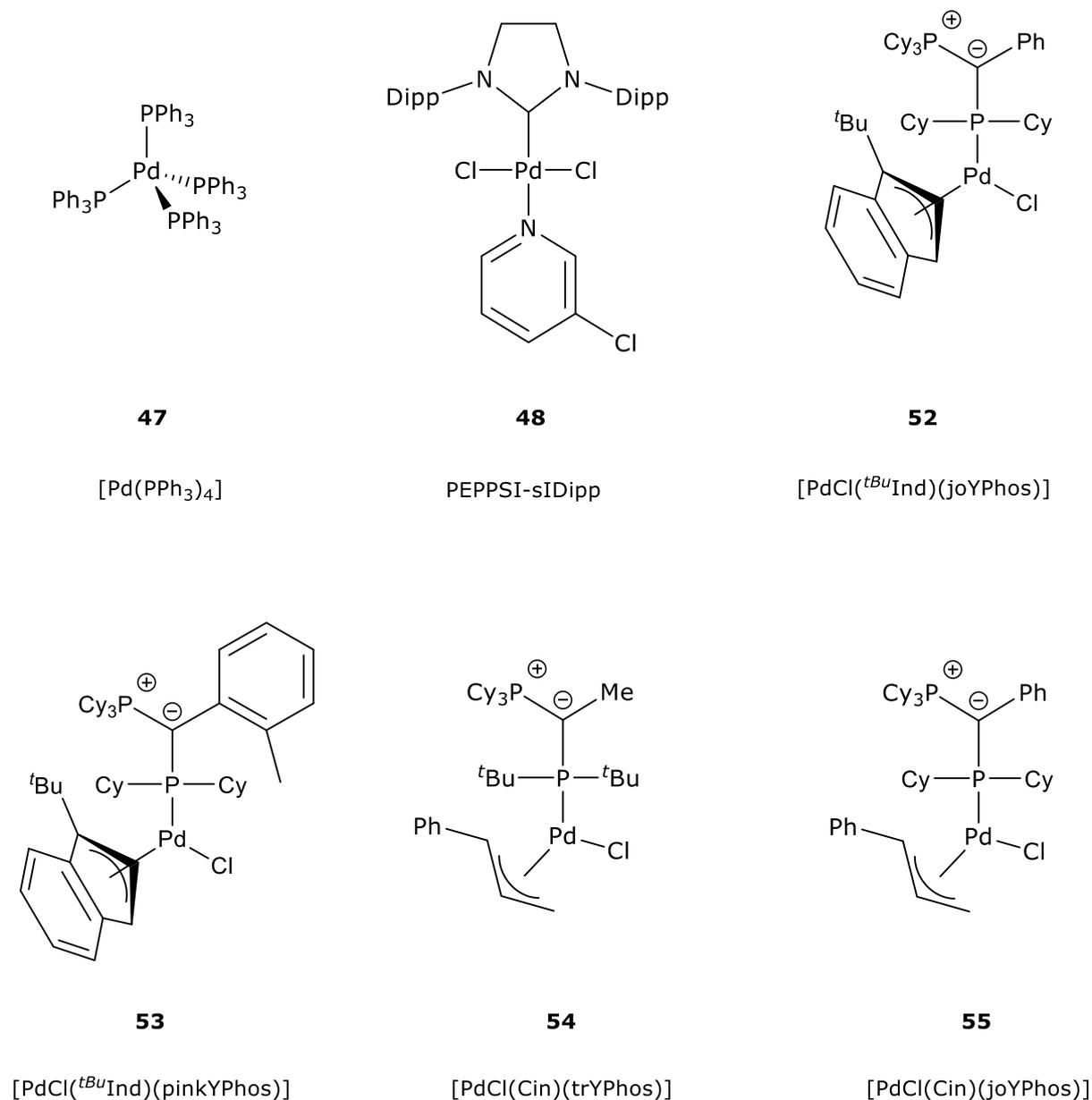


Abbildung 56: Übersicht der eingesetzten Katalysatoren **47**, **48** und **52–55**.

Weiterhin konnte in früheren Testreaktionen der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* beobachtet werden, dass unter Verwendung des PEPPSI-sIDipp Katalysators **48** in einer Kupplungsreaktion des Diborans B₂Br₂(NMe₂)₂, die kationische Verbindung [B₂Br(NMe₂)₂(sIDipp)]⁺ entsteht, welche vermutlich durch reduktive Eliminierung aus einem [(sIDipp)PdBr(B₂NMe₂)₂Br]-Intermediat entsteht. Zur Vermeidung dieses unerwünschten Katalysatorzersetzungsmechanismus, bieten die Ylid-substituierten Phosphan-Katalysatoren den Vorteil, keinen Carben-Liganden zu tragen.^[363] Die Umsetzungen erfolgten in C₆D₆ unter Verwendung von einem Äquivalent des Borans BBr₂(N(Me)Ph) (**51**) mit zwei Äquivalenten

Sn_2Me_6 in Anwesenheit der oben genannten Palladium-Katalysatoren **47–55** (Schema 51). Hierbei wurden die Pd-Komplexe, sowohl in katalytischen, als auch stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Da bei Raumtemperatur keine Umsetzung erfolgte, wurden die Reaktionsgemische für einen Tag bei 60 °C erhitzt, wodurch NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz des Borans beobachtet werden konnte, wobei ein Farbumschlag von gelb zu braun stattgefunden hat und sich ein gelbes Öl und ein farbloser Feststoff bildete. Dies ist bereits ein erstes Indiz für die Bildung einer polymeren Einheit. Der farblose Feststoff konnte jedoch nicht isoliert werden, da sich über die Reaktionsdauer der Katalysator zersetzte und als schwarzer Feststoff ausfiel.

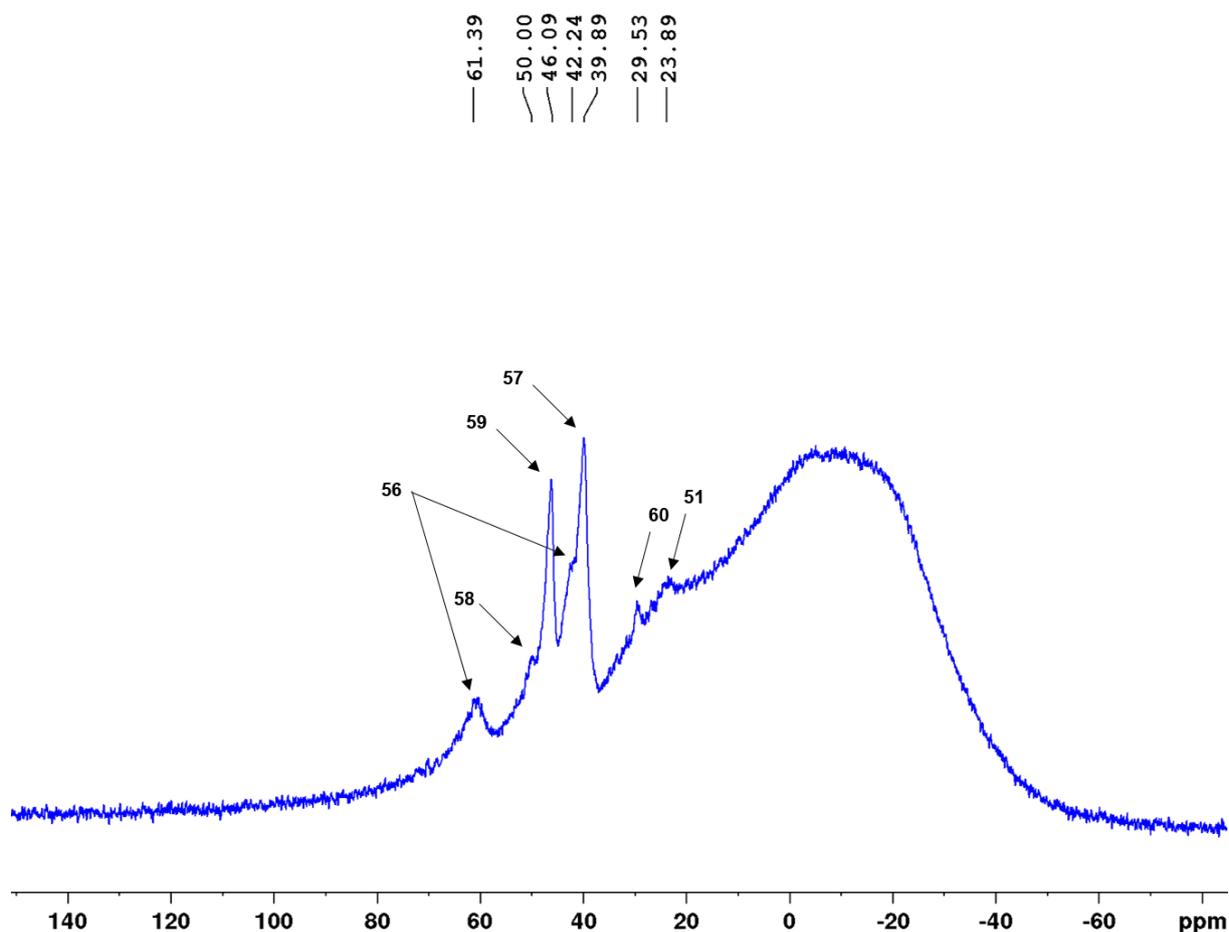


Abbildung 57: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) mit Sn_2Me_6 in C_6D_6 .

Mittels NMR-Spektroskopie konnte der Reaktionsverlauf verfolgt werden, wobei die katalytische Umsetzung mit dem Katalysator **47** mit drei Tagen die längste Reaktionsdauer aufweist. Auch hier ist ein Indiz auf eine Homokupplung die Bildung der Stannyilverbindung SnBrMe_3 ($\delta = 0.35$ ppm; Lit.: $\delta = 0.36$ ppm),^[367] welche in den ^1H -NMR-Spektren detektiert werden konnten. Die Umsetzung erfolgte unter Ausbildung eines Reaktionsgemisches, welches in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, in Abhängigkeit von der Wahl und Stöchiometrie des Katalysators,

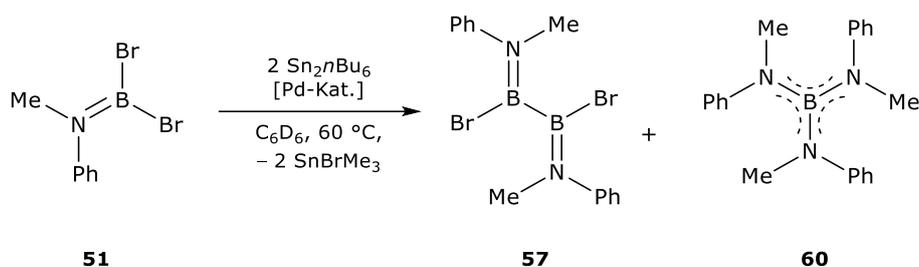
in einem unterschiedlichen Verhältnis beobachtet werden konnten (Abbildung 57). Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren zeigen zwei breite Resonanzen, welche vermutlich dem oligomeren *N*-Methylanilinboran $[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n$ (**56**; $\delta(^{11}\text{B}) = 61.4, 42.2$ ppm) zuzuordnen sind, da diese im gleichen Bereich wie oligomere Dimethylaminopolyborane $[\text{B}(\text{NMe}_2)]_n$ ($n = 3$: $\delta(^{11}\text{B}) = 59, 37$ ppm; $n = 4$: $\delta(^{11}\text{B}) = 60, 37$ ppm; $n = 3$: $\delta(^{11}\text{B}) = 59, 36$ ppm) liegen. Um die zentrale Boreinheit handelt es sich bei $\delta(^{11}\text{B}) = 61.4$ ppm und um die enständigen Borfragmente bei $\delta(^{11}\text{B}) = 42.2$ ppm.^[372] Weiterhin konnte eine Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 39.9$ ppm beobachtet werden, wobei es sich vermutlich um das Kupplungsprodukt zweier monomerer Borfragmente handelt, dem Diboran(4) $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_2$ (**57**). Auch hier liegt die ^{11}B -Resonanz der Verbindung **57** im typischen Bereich für Dibromamino-substituierte Diborane(4) ($\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe})_2$: $\delta(^{11}\text{B}) = 38.0$ ppm).^[373] Zudem handelt es sich bei der Verbindung **57** um eines der Hauptprodukte des Reaktionsgemisches (Abbildung 57). Neben den Bor-Bor-Kupplungsreaktionen konnte auch für die Umsetzungen des $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) ein Brom-Methyl-Austausch beobachtet werden. Der Brom-Methyl-Austausch resultierte vermutlich unter Ausbildung zweier Methylierungsprodukte, einem oligomeren Methylierungsprodukt $[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n\text{Me}_2$ (**58**: $\delta(^{11}\text{B}) = 50.0$ (s) ppm) und dem einfachen Methylierungsprodukt $\text{BBrMe}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**59**: $\delta(^{11}\text{B}) = 46.1$ (s) ppm). Desweiteren ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 29.5$ ppm zu beobachten, welche in dem typischen Bereich für Triaminoborane liegt, hierbei handelt es sich vermutlich um das Boran $\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_3$ (**60**; Lit.: $(\text{B}(\text{NMe}_2)_3$: $\delta(^{11}\text{B}) = 27.3$ ppm).^[374]

Der Vergleich der Palladium-katalysierten Reaktionen zeigte, dass Umsetzungen mit den Katalysatoren $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**) und PEPPSI-sIDipp (**48**), sowohl unter katalytischen als auch unter stöchiometrischen Einsatz der Katalysatoren, nicht zu den oligomeren Borverbindungen **56** und **58** führten. Hier konnten in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren lediglich die Verbindungen **57**, **59** und **60** beobachtet werden, wobei der Katalysator **47** die B–B-Bindungsknüpfung zu dem Diboran(4) **57** deutlich selektiver und schneller katalysierte, als der NHC-substituierte Katalysator **48**. Als deutlich effizienter erwiesen sich die Ylid-substituierten Phosphankatalysatoren $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{joYPhos})]$ (**52**), $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{pinkYPhos})]$ (**53**), $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{joYPhos})]$ (**54**) und $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{trYPhos})]$ (**55**), wodurch neben den Verbindungen **57**, **59** und **60** auch die vermutlichen oligomeren Verbindungen **56** und **58** dargestellt werden konnten, was mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnte. Durch Variation der Stöchiometrie des Katalysators, kann auch das Verhältnis des Reaktionsgemisches stark

beeinflusst werden, da unter stöchiometrischen Verwendung der Katalysatoren **52–55** die Bildung der oligomeren Verbindungen nicht beobachtet werden konnte. Unter Verwendung der Katalysatoren **52–55** in katalytischen Mengen erfolgte die Darstellung der oligomeren Verbindungen **56** und **58** und der Verbindungen **57**, **59** und **60**, wobei es sich bei dem Diboran(4) **57** immer um das Hauptprodukt handelte. Erwähnenswert ist zudem, dass Umsetzungen mit den Katalysatoren **52** und **53** in katalytischen Mengen zur Vermeidung des Triaminoborans $\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_3$ (**60**) führten und somit am selektivsten zu dem Diboran(4) **57**. Der größte Anteil an der oligomeren Verbindung **56** konnte ebenfalls mit diesen Katalysatoren erzielt werden, was vermutlich auf die elektronenreiche Natur der Liganden zurückzuführen ist.

4.2 Reduktion durch Sn_2nBu_6

Um den ungewollten Brom-Methyl-Austausch zu verhindern, sollte im Folgenden die Reaktivität des Dihalogenborans $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) gegenüber der sterisch anspruchsvolleren Stannylverbindung Sn_2nBu_6 untersucht werden, welche zudem den Vorteil der geringeren Toxizität mit sich bringt (Schema 52).



Schema 52: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von dem Dibromboran $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) mit Sn_2nBu_6 .

Die stöchiometrische Umsetzung erfolgte in Benzol unter Verwendung des Borans **51** mit Sn_2nBu_6 in Anwesenheit von katalytischen Mengen der Palladiumkatalysatoren $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**), PEPPSI-SIDipp (**48**), $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{pinkYPhos})]$ (**53**) und $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{joYPhos})]$ (**54**; Schema 52). Da bei Raumtemperatur keine Umsetzung erfolgte, wurden die Reaktionsgemische für 1–14 Tage bei 60 °C erhitzt, bis NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz des Borans beobachtet werden konnte. Auch hier konnte ein Farbumschlag von gelb zu braun beobachtet werden, es war jedoch nicht die Bildung eines gelben Öls und farblosen Feststoffs zu beobachten. Dies ist bereits ein erstes Indiz dafür, dass unter Verwendung von Sn_2nBu_6 als Reduktionsmittel keine polymeren Einheiten gebildet wurden. Jedoch konnte auch hier der schwarze Feststoff des zersetzten Katalysators beobachtet werden.

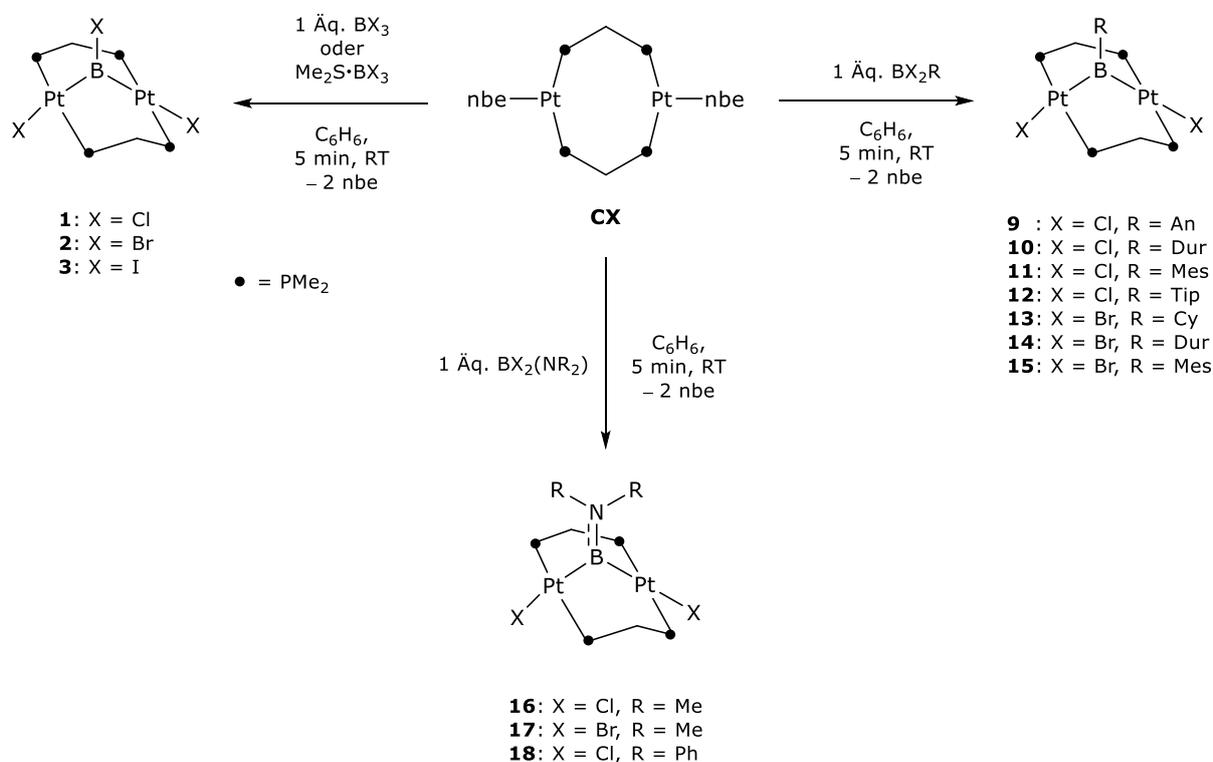
Mittels Multikern-NMR-Spektroskopie konnte weiterhin der Reaktionsverlauf verfolgt werden, wobei die katalytische Umsetzung mit dem NHC-substituierten Katalysator **48** mit 14 Tagen die längste Reaktionszeit benötigte. Ein vollständiger Umsatz mit dem Katalysator **47** konnte nicht erreicht werden, da sich dieser zersetzte bevor ein vollständiger Umsatz des Borans erzielt werden konnte. Wie bereits bei der Reduktion mit Hexamethylstannan, konnte auch hier bei den Umsetzungen mit dem Stannan Sn_2nBu_6 , die Bildung der Stannylverbindung $\text{SnBr}n\text{Bu}_3$ ($\delta(^1\text{H}) = 0.86$ (t), 1.27 (m), 1.42 (m), 1.58 (m) ppm; Lit.: $\delta = 0.90$ (t), 1.28 (m), 1.33 (m), 1.62 (m) ppm) in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet werden.^[375] Die Umsetzung erfolgte unter

Ausbildung zweier borhaltiger Reaktionsprodukte, welche in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, in Abhängigkeit von der Wahl des Katalysators, in einem unterschiedlichen Verhältnis beobachtet werden konnte. Hierbei konnte erneut die Bildung des vermutlichen Diborans(4) $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_2$ (**57**; $\delta(^{11}\text{B}) = 39.9$ ppm) als Hauptprodukt beobachtet werden. Weiterhin konnte analog zu der Reaktion mit Sn_2Me_6 , das Signal der Verbindung $\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_3$ (**60**; $\delta(^{11}\text{B}) = 29.5$ ppm) detektiert werden (Lit.: $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$: $\delta(^{11}\text{B}) = 27.3$ ppm).^[374] Bei allen Reaktionen ist jedoch kein Butyl-Brom-Austausch im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten, was vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs der *n*-Butylreste verhindert wird. Weiterhin konnten auch nicht die Signale der oligomeren Bor-haltigen Verbindungen **56** und **58** im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Somit kann durch Verwendung des Hexa-*n*-butylstannans Sn_2nBu_6 , im Vergleich zu den vorherigen Umsetzungen mit Sn_2Me_6 , ein selektiverer Zugang zu dem Diboran(4) **57** erzielt werden. Jedoch verlängern sich die Reaktionszeiten im Vergleich zu den Umsetzungen mit Hexamethylstannan, welche zwischen vier Tagen und zwei Wochen liegen. Somit zeigt der Vergleich der Palladium-katalysierten Reaktionen, dass der Katalysator **53**, mit einer Reaktionszeit von vier Tagen, die Kupplungsreaktion deutlich schneller katalysierte als **48** und **54**, welche eine Reaktionszeit von zwei Wochen benötigten. Als ungeeignet erweist sich die Stannylverbindung Sn_2nBu_6 jedoch im Hinblick auf die Darstellung von oligomeren beziehungsweise polymeren Boreinheiten, da die Umsetzungen keinerlei Hinweise auf die Bildung derartiger Verbindungen lieferten.

Um die Beweislage jedoch zu verbessern und genauere Aussagen über die vermuteten Produkte und Produktverhältnisse treffen zu können sind jedoch noch weitere Experimente, wie z.B. die Variation des Lösungsmittels und GC-MS-Untersuchungen notwendig.

IV ZUSAMMENFASSUNG

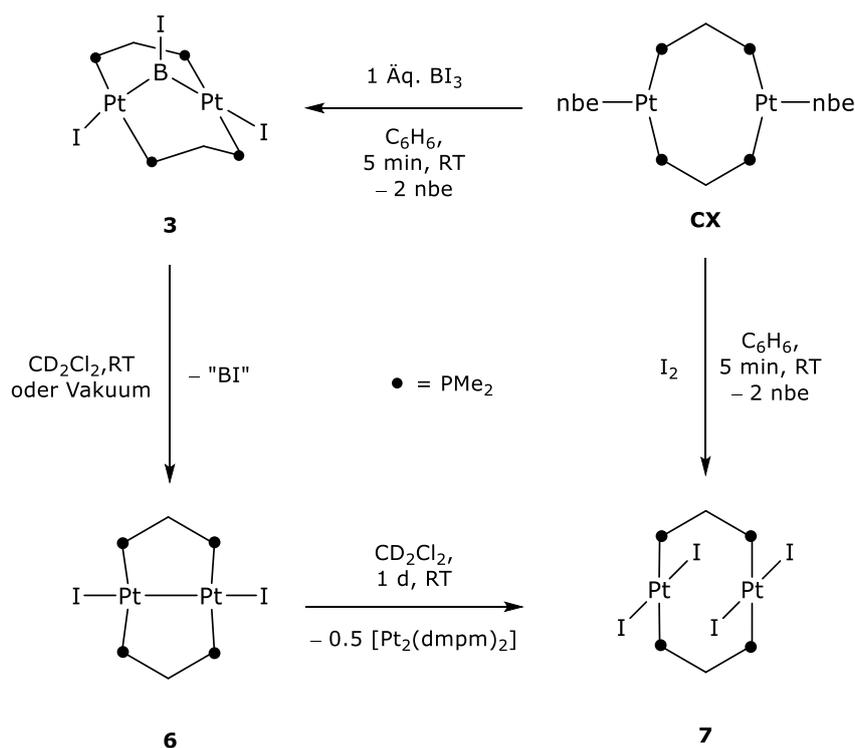
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es möglich, die vielfältige Reaktivität des dinuklearen Bis(phosphan)-Platin(0)-Komplexes $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) zu untersuchen. So wurde zum Einem die oxidative Addition von verschiedenen Halogenboranen gegenüber dem Komplex **CX** eingehend untersucht. Die Umsetzung des Pt^0 -Komplexes **CX** mit den Trihalogenboranen BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), deren analogen Dimethylsulfid-Trihalogenboranen und den Dihalogenboranen des Typs BX_2Y ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{An}, \text{Cy}, \text{Dur}, \text{Me}, \text{Mes}, \text{Ph}, \text{NMe}_2, \text{NPh}_2$) führten zu einer selektiven doppelten oxidativen Additon der B–X-Bindungen und demnach eine Reihe neuer Borandiyl-verbrückter Platin A-Frame Komplexe (**1–3** und **9–18**; Schema 53).



Schema 53: Darstellung verschiedener Borandiyl-verbrückter Platin A-Frame Komplexe.

Aufgrund der Flexibilität der dmpm-Brückenliganden sind eine Vielzahl verschiedener Substituenten am Boratom möglich, vom kleinen Chloratom bis hin zum sterisch sehr anspruchsvollen 2,4,6-Triisopropylphenylliganden. Die sterischen Anforderungen des Restes Y am Bor haben einen starken Einfluss auf die A-Frame Komplexe, wobei der Grad der Verzerrung der Rahmenstrukturen mit zunehmenden sterischen Anspruch des Liganden Y

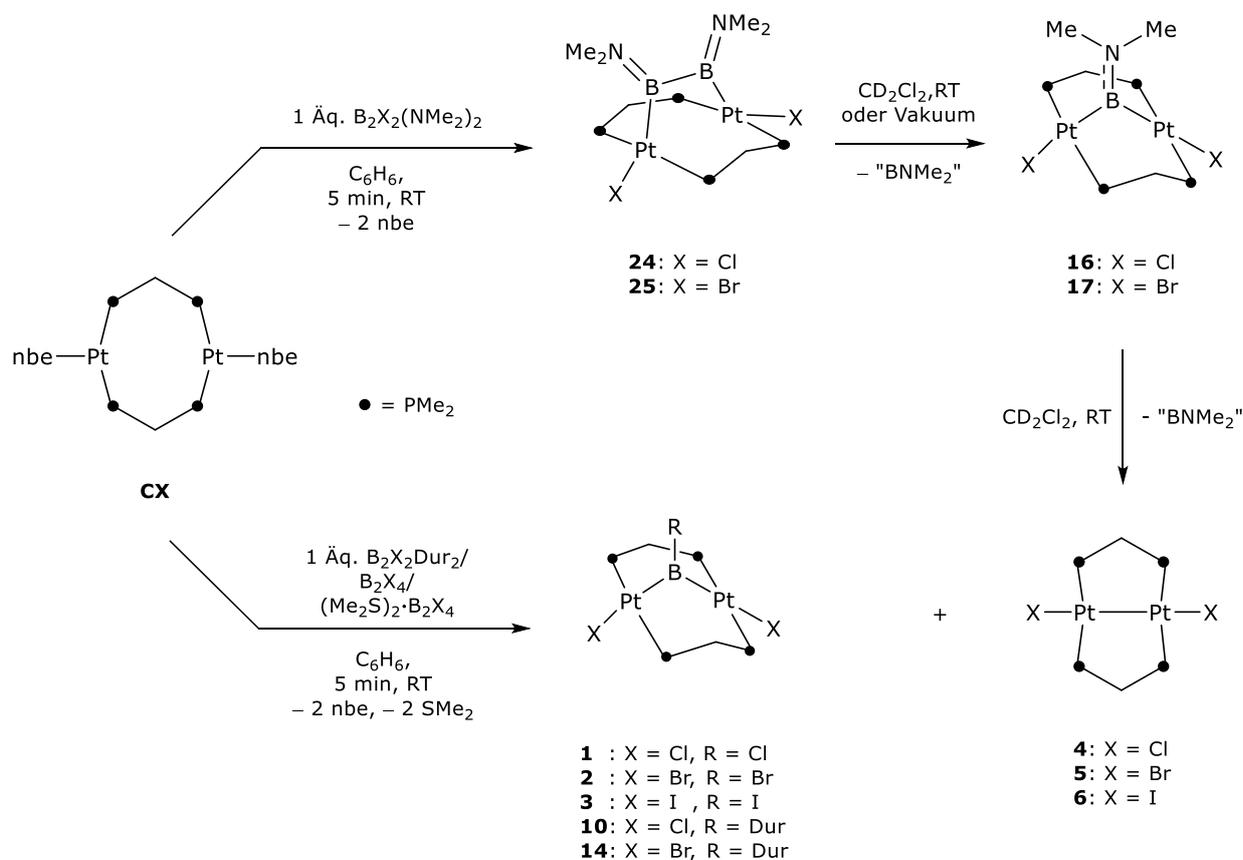
zunimmt. Dies ist vermutlich auf die sterische Abstoßung der dmpm-Liganden zurückzuführen. Weiterhin zeigten quantenchemische Rechnungen, dass es sich trotz der strukturellen Ähnlichkeit der Komplexe zu verbrückten Borylenkomplexe um seltene Dimetallborane handelt, welche zwei elektronenteilende Pt–B σ -Bindungen aufweisen. Dies spiegelt sich experimentell in der geringen kinetischen Stabilität der Komplexe **1–3** und **9–18** wider, welche anfällig für den Verlust der Bor-Brückenkopf-Einheit sind und dadurch die Zerfallsprodukte des Typs $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtX}\}_2]$ (X = Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)) gebildet werden. Darüber hinaus erwies sich Komplex **6** selbst in Lösung als instabil. Die Platin(I)-Spezies disproportioniert in Lösung spontan zu dem literaturbekannten Diplatin(II)-Komplex *trans*- $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{I}_2\text{Pt}\}_2]$ (**7**) und $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$. Dies konnte durch eine unabhängige Synthese, alternativ zur Literatur, von Komplex **7** bestätigt werden (Schema 54). Analog hierzu erfolgte die oxidative Addition von zwei Äquivalenten Br₂, welche den analogen Diplatin(II)-Komplex *trans*- $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Br}_2\text{Pt}\}_2]$ (**8**) lieferte.



Schema 54: Zerfall des Komplexes $[\{\mu\text{-}(\text{BI})\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtI}\}_2]$ (**3**) in den Pt^I-Komplex $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtI}_2\}_2]$ (**7**) und dessen unabhängige Synthese ausgehend von dem Pt⁰-Komplex $[\{\mu\text{-dmpm}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**).

Neben Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexen war es zudem möglich, durch Umsetzung des Pt⁰-Komplexes **CX** mit Diboranen(4) des Typs B₂X₂(NMe₂)₂ (X = Cl, Br) durch doppelte oxidative Addition, die Diboran(4)-1,2-diyl-verbrückten A-Frame Komplexe des Typs

$[\{\mu\text{-(BNMe}_2\text{)}\}_2\{\mu\text{-dmpmPtX}\}_2]$ (**24**: X = Cl; **25**: X = Br) darzustellen, bei denen die Boratome durch π -Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares am Stickstoff stabilisiert werden. Auch die Diboran(4)-1,2-diyil-verbrückten A-Frame Komplexe erwiesen sich als kinetisch instabil und ihr Zerfall konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Komplexe **24** und **25** zerfallen zunächst in die Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexe $[\{\mu\text{-(BNMe}_2\text{)}\}\{\mu\text{-dmpmPtX}\}_2]$ (**16**: X = Cl; **17**: X = Br), welche sich anschließend zu den bereits bekannten Zerfallsprodukten $[\{\mu\text{-dmpmPtX}\}_2]$ (**4**: X = Cl; **5**: X = Br) zersetzen (Schema 55).

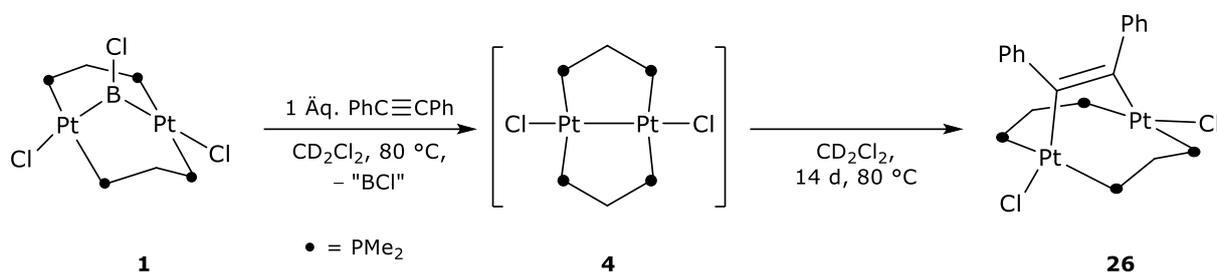


Schema 55: Reaktivität von Komplex **CX** gegenüber Diboranen(4) und deren Zersetzungsprodukte.

Die Bildung der Diboran(4)-1,2-diyil-verbrückten A-Frame Komplexe, scheint jedoch stark von den sterischen bzw. elektronischen Einfluss des Diboran(4)-Liganden abhängig zu sein, da die Umsetzung zu den entsprechenden A-Frame Komplexen nur mit Amino-substituierten Diboranen(4) möglich war. Dies spiegelt sich deutlich in der Umsetzung des Komplexes **CX** mit Tetrahalogendiboranen(4) B_2X_4 , deren Bis(dimethylsulfid)tetrahalogendiboran(4)-Addukten $(\text{Me}_2\text{S})_2\cdot\text{B}_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, I) und den 1,2-Dihalogenboranen(4) des Typs $\text{B}_2\text{X}_2\text{Dur}_2$ (X = Cl, Br) wider. Die Umsetzung erfolgte

lediglich unter Ausbildung der entsprechenden Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexe **1–3**, **10** und **14** und der entsprechenden Zersetzungsprodukte **4–6** (Schema 55).

Die Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplexe zeigten jedoch kein analoges Reaktivitätsverhalten, wie dies bei den literaturbekannten mononuklearen Platinborylkomplexe und der Borylen-verbrückten Komplexe der Fall ist. Es war weder eine Halogenidabstraktion mit schwach koordinierenden Boratanionen, noch die Insertion eines Alkins in die Pt–B-Bindung möglich. Stattdessen erfolgte die Ausbildung des Olefin-verbrückten A-Frame Komplexes **26** (Schema 56).

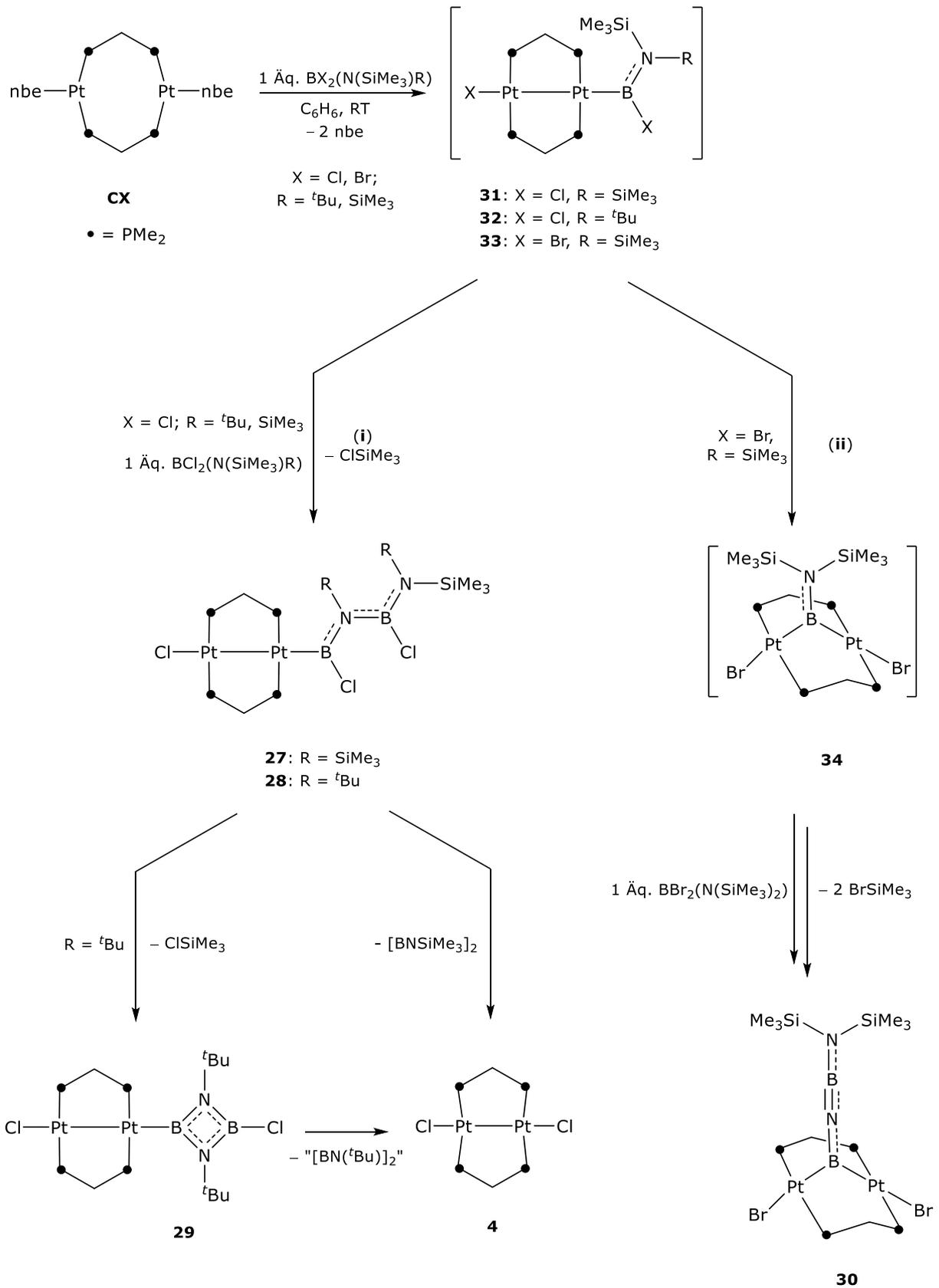


Schema 56: Darstellung des Olefin-verbrückten A-Frame Komplex $[\{\mu\text{-PhC=CPh}\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtCl}\}_2]$ (**26**).

NMR-spektroskopisch konnte belegt werden, dass die Darstellung des Olefin-verbrückten A-Frame Komplexes (**26**) nicht ausgehend von dem Borandiyl-verbrückten A-Frame Komplex **1** erfolgte, sondern dieser unter Verlust der {BCl}-Einheit zuerst zu dem Pt^I-Komplex **4** zerfällt, welcher anschließend mit dem Alkin zu Komplex **26** umgesetzt wird.

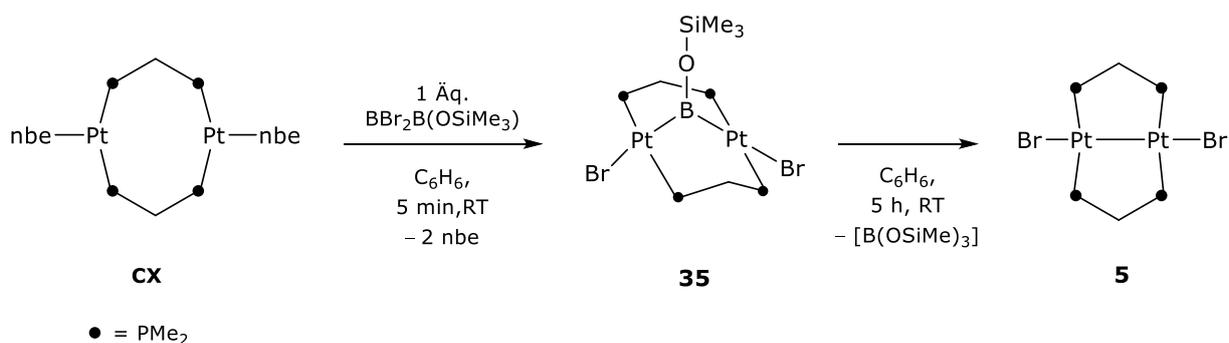
Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Borandiyl-verbrückten und Diboran(4)-1,2-diyl-vebrücktenPlatin A-Frame Komplexe in Lösung wurde auf weitere Reaktivitätsversuche verzichtet.

Im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen, erfolgten die Umsetzungen mit zwei Äquivalenten der Trimethylsilyl-substituierten Aminoborane $\text{BCl}_2(\text{NR}(\text{SiMe}_3))$ ($\text{R} = \text{'Bu}, \text{SiMe}_3$), welche durch eine B–N-Kopplung über eine ClSiMe_3 -Eliminierung zu den unsymmetrischen (*N*-Aminoboryl)aminoboryl Pt^{I}_2 -Komplexen $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BClN}(\text{R})\text{BClN}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**27**: $\text{R} = \text{'Bu}$; **28**: $\text{R} = \text{SiMe}_3$) führte. Eine anschließende intramolekulare ClSiMe_3 -Eliminierung des Komplexes **28** führte zu einer Zyklisierung der {BNBN}-Einheit zu Komplex **29** unter Ausbildung eines 1,3,2,4-Diazadiboretidin-2-yl-Liganden (Schema 57).



Schema 57: Postulierter Reaktionsmechanismus der Umsetzung des Pt^0 -Komplex **CX** mit den Boranen $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R})$ ($\text{R} = \text{tBu, SiMe}_3$) und $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$.

Wider Erwartung verläuft die 1:2 Reaktion von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) mit $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$, welche unter einer zweifachen BrSiMe_3 -Eliminierung zur Ausbildung des Pt^{II} -A-Frame Komplexes $[\{\mu\text{-}(\text{BNBN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2]$ (**30**) führte, welcher von einem linearen $\{\text{BNBN}\}$ -Isooster des Butatriens verbrückt wird. Strukturelle und rechnerische Daten bestätigen eine vollständige π -Elektronen-Delokalisation über die gesamte $\{\text{BNBN}\}$ -Einheit. Der postulierte Reaktionsmechanismus verläuft vermutlich, sowohl bei den Komplexen **27** und **28**, als auch bei Komplex **30** zunächst über die Bildung der gleichen intermediären η^1 -(Silylamino)haloboryl-Komplexe des Typs $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{XPt}_2\{\text{BXNR}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**31**: $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$; **32**: $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{'Bu}$; **33**: $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$), welche durch die oxidative Addition der Borane $\text{BX}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R})$ an **CX** gebildet wird (Schema 57). An diesen Intermediaten **31** und **32**, kann entweder eine B–N-Kupplung mit einem zweiten Äquivalent $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R})$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{'Bu}$) über eine ClSiMe_3 -Eliminierung (i) zu einem η^1 -(N-Aminoboryl)aminoborylkomplex analog der Komplexe **27** und **28** erfolgen oder aber eine oxidative Addition der zweiten B–Br-Bindung des (Silylamino)bromborylliganden an das zweite Platinzentrum, welches dann zu dem Intermediat $[\{\mu\text{-}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2]$ (**34**), einem (Silylamino)borandiyl-verbrückten A-Frame Komplex, umlagert (ii). Komplex **34** wird dann durch zweifache BrSiMe_3 -Eliminierung und einem zweiten Äquivalent $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ zu Komplex **30** umgesetzt (Schema 57).

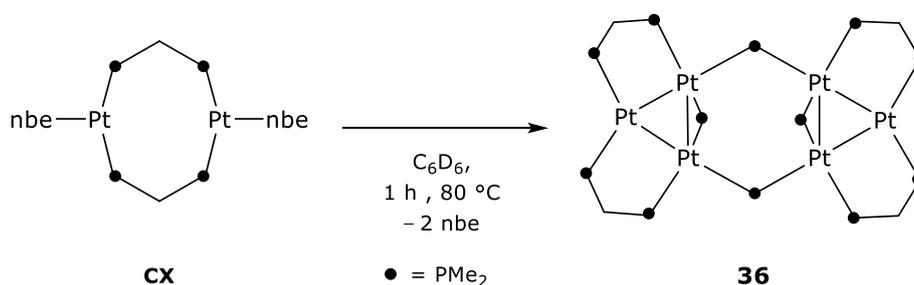


Schema 58: Synthese des Oxoborandiyl-verbrückten Platin A-Frame Komplex **35**.

Durch den Erfolg der $\{\text{BNBN}\}$ -Kettenbildung mit Silylaminoboranen angespornt, sollte auch die Reaktivität des Dibromborans $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$ gegenüber dem niedervalenten Pt^0 -Komplex **CX** untersucht werden. Die Umsetzung zeigte jedoch im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Reaktionen keine analoge $\{\text{BOBO}\}$ -Kettenbildung, sondern lediglich die Ausbildung des Oxoborandiyl-verbrückten A-Frame Komplexes $[\{\mu\text{-}(\text{BOSiMe}_3)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2]$ (**35**),

welcher sich jedoch sehr schnell, unter Verlust der Boreinheit, zu dem Pt^I-Komplex $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2]$ **5** zersetzte (Schema 58).

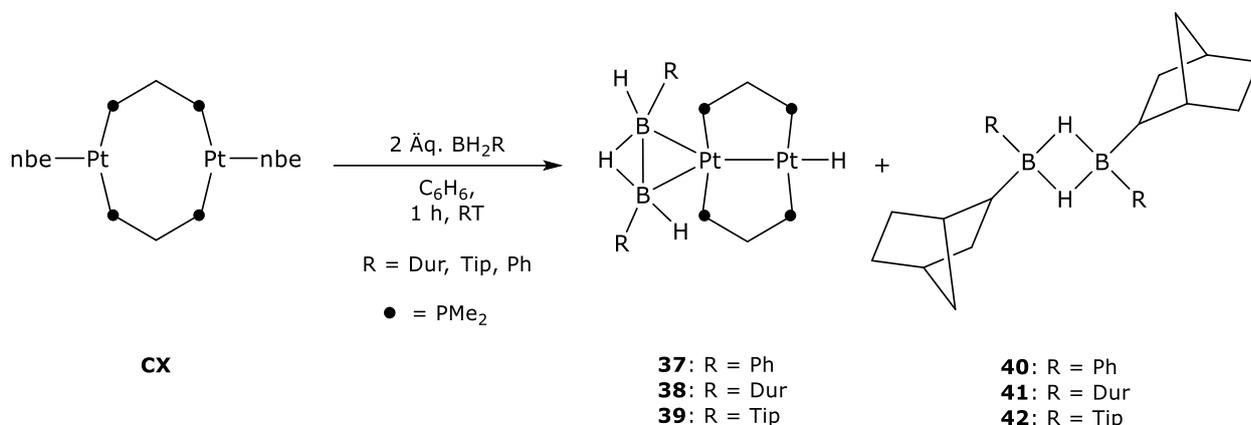
Aufgrund der reichhaltigen Chemie der Pt-Verbindungen gegenüber Halogenboranen sollte das Verständnis der Lewis-Addukt-Bildung bzw. der oxidativen Addition mit höheren Homologen der Gruppe 13 Halogenide weiter vertieft werden. Da bisher ausgehend von Komplex **CX** Borandiyl-verbrückte A-Frame Komplexe mittels oxidativer Addition dargestellt werden konnten, sollte die Reaktivität von Komplex **CX** gegenüber Verbindungen des Typs EX_3 (E = Al, Ga, In Bi; X = Cl, Br, I) und AlX_2R (X = Cl, Br; R = ^tBu, Cp) untersucht werden, jedoch konnte keine Umsetzung, auch unter photolytischen Bedingungen, zu den entsprechenden A-Frame Komplexen beobachtet werden. Es konnte lediglich unter thermischen Bedingungen das thermische Zersetzungsprodukt des Komplexes **CX** beobachtet werden. Komplex **36** entsteht durch die Abspaltung der nbe-Liganden und die Zersetzung eines dmpm-Liganden, welcher in einer unabhängigen Synthese durch Erhitzen des niedervalenten Platin(0)-Komplexes **CX** für eine Stunde bei 80 °C in Benzol erhalten werden konnte (Schema 59).



Schema 59: Darstellung des Komplexes **36**.

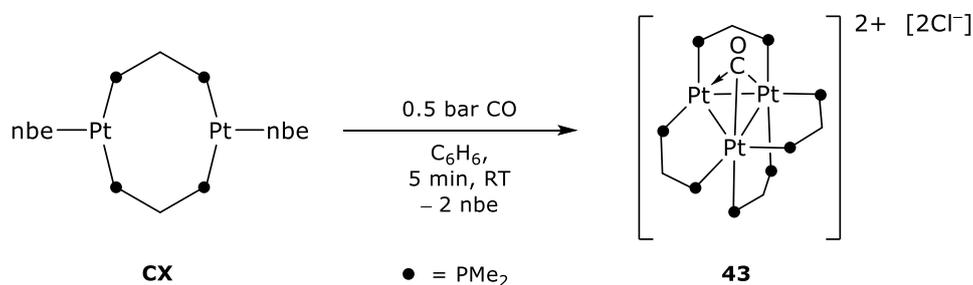
Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Reaktivität des Komplexes **CX** gegenüber Dihydroboranen. Zur Dehydrokupplung wurde der Platin(0)-Komplex $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) mit Dihydroboranen des Typs BH_2R (R = Ph, Dur, Tip, Pyr, *m*FXyl) umgesetzt. Die Umsetzungen von **CX** führten im Fall des Borans H_2BPyr , vermutlich aufgrund der π -Donation des Substituenten, und im Falle des Borans H_2BmFXyl , vermutlich aufgrund der allgemeinen Instabilität des Borans, zu keiner Reaktion. Die Umsetzungen des Komplexes **CX** mit zwei Äquivalenten der Aryl(dihydro)borane lieferten die Übergangsmetall-verbrückten Diborane(6) $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{HPt}_2\{(\mu\text{-H})(\eta^1\text{-BHR})_2\}]$ (**37**: R = Ph; **38**: R = Dur; **39**: R = Tip) und die Diborane(6) des Typs $[\text{HB}(\text{R})(\text{C}_7\text{H}_{11})_2]_2$ (**40**: R = Ph; **41**: R = Dur; **42**: R = Tip; Schema 60).

Die Darstellung der Diborane(6) **40–42** erfolgt durch eine unkatalysierte Hydroborierung der freiwerdenden nbe-Liganden mit den entsprechenden Hydroboranen.



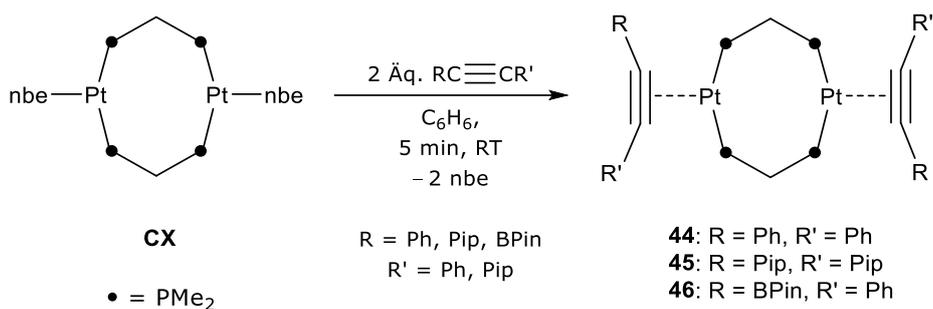
Schema 60: Reaktion von **CX** mit zwei Äquivalenten von BH_2Ar .

Die Umsetzung des niedervalenten Pt^0 -Komplexes **CX** mit CO erfolgte nicht unter Ausbildung eines CO-verbrückten A-Frame Komplexes sondern unter Ausbildung des literaturbekannten kationischen Komplexes $[\{(\mu\text{-dmpm})_4\}\text{Pt}_3\{(\mu_3\text{-CO})\}]^{2+}$ (**43**), wobei es sich um einen unsymmetrisch η^3 -CO-verbrückten *nido*-Cluster handelt (Schema 61).



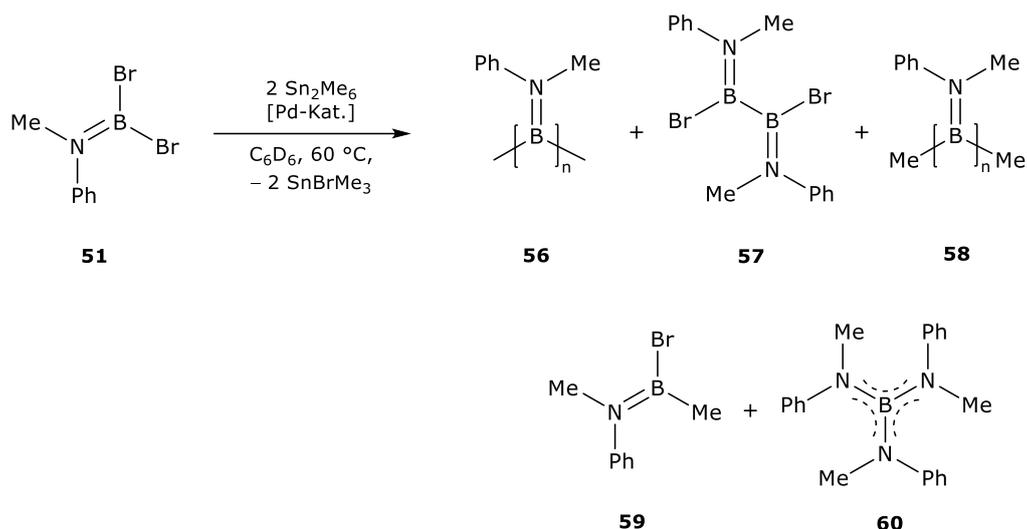
Schema 61: Reaktion von **CX** mit CO.

Auch wurde die Reaktivität von **CX** gegenüber Alkinen untersucht. Die Umsetzungen zeigten, dass mit zwei Äquivalenten der entsprechenden Alkine, die T-förmigen dmpm-verbrückten Diplatin η^2 -Acetylen-Komplexe $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}\{\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}'\}_2]$ (**44:** R = R' = Ph; **45:** R = R' = Pip; **46:** R = BPin, R' = Ph) dargestellt werden konnten, an denen an jedem Pt-Zentrum ein Alkin-Molekül koordiniert (Schema 62). Die Umsetzung mit dem unsymmetrischen und sterisch anspruchsvollen Alkin $\{(\text{Mes}_2\text{B})(\text{Pip})\text{C}=\text{C}(\text{Pip})\}\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})$ zeigte gegenüber dem Platin(0)-Komplex **CX**, vermutlich aus Gründen der Sterik, keine Reaktivität.



Schema 62: Darstellung der dmpm-verbrückten Diplatin η^2 -Acetylen-Komplexe $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}\{\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}'\}_2]$ (**44:** $R = R' = \text{Ph}$; **45:** $R = R' = \text{Pip}$; **46:** $R = \text{BPin, } R' = \text{Ph}$).

Ebenfalls wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche unternommen, Polyborane durch Anwendung einer Stille-ähnlichen Palladium-katalysierten Kreuzkupplung darzustellen. Umsetzungen des Catecholborans BrBCat (**CXLVI**) mit dem Distannan Sn_2Me_6 zeigten, dass die Kupplungsreaktion unter Verwendung der Palladiumkatalysatoren $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**) und PEPPSI-sIDipp (**48**) für eine noch nie dagewesene Kupplungsreaktion zur B–B-Bindungsknüpfung geeignet waren. Es konnte sowohl die Bildung des Biscatecholdiborans B_2Cat_2 (**CXXII**), als auch die von SnBrMe_3 beobachtet werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass vermutlich eine Tandemstannylierung und Borhalogenidkupplung nach dem postulierten Reaktionsmechanismus stattfindet. Darüber hinaus konnte eine Methyl-Brom-Austauschreaktion, als die prominenteste Nebenreaktion identifiziert werden. Weiterhin wurde die Eignung des 1,1-Dibromo-*N*-methyl-*N*-phenylaminborans $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) in der Kupplungsreaktion untersucht. Hierzu wurden zwei Distannanverbindungen des Typs Sn_2R_6 ($R = \text{Me, } n\text{Bu}$) mit dem Dibromboran **51**, in Anwesenheit der Palladiumkatalysatoren $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**), PEPPSI-sIDipp (**48**), $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{joYPhos})]$ (**52**), $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{pinkYPhos})]$ (**53**), $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{joYPhos})]$ (**54**) und $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{trYPhos})]$ (**55**) umgesetzt und die Reaktionsbedingungen, je nach eingesetztem Katalysator, variiert (Schema 63). Die Produkte **56–60** konnten bislang noch nicht isoliert und charakterisiert werden. Jedoch deuten die gewonnenen Daten, wie die Bildung des entsprechenden Transmetallierungsprodukt SnBrR_3 ($R = \text{Me, } n\text{Bu}$) darauf hin, dass eine B–B-Kupplungsreaktion zu dem Diboran(4) $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_2$ (**57**) stattgefunden hat. Im Falle des Hexamethylstannans deuten die Daten zudem auch auf Bildung des oligomeren *N*-Methylanilinborans $[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n$ (**56**) hin. Ein Methyl-Brom-Austausch konnte durch Verwendung des Reduktionsmittels Sn_2Me_6 beobachtet werden, wodurch die Methylierungsprodukte $[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n\text{Me}_2$ (**58**) und $\text{BBrMe}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**59**) erhalten wurden.

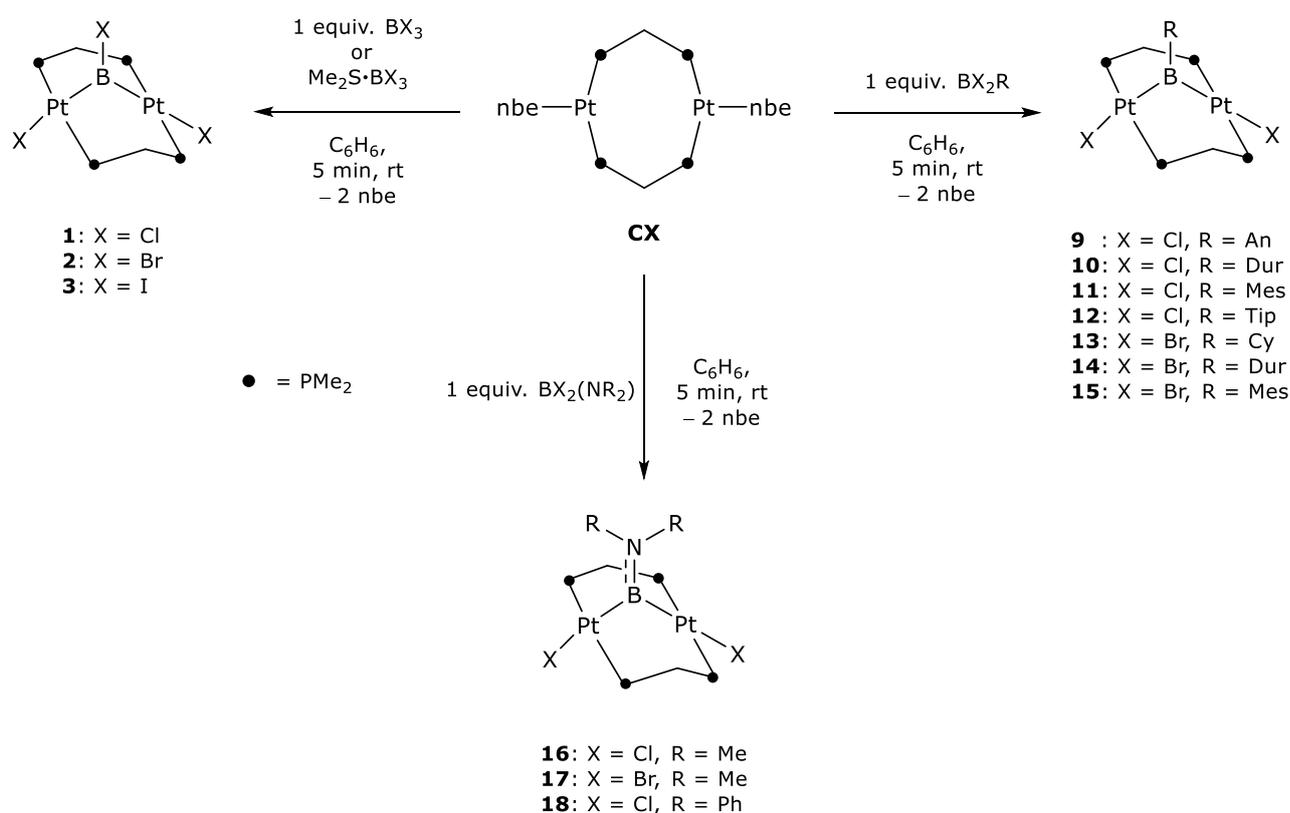


Schema 63: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**).

Die Bildung von **58** und **59** konnten jedoch durch das sterisch anspruchsvollere Stannan Sn_2nBu_6 verhindert werden. Eine entscheidene Rolle für die Bor-Bor-Kupplungsreaktionen spielt zudem die Wahl und Stöchiometrie des Katalysators. Während für die Katalysatoren **47** und **48** nicht die Bildung der oligomeren Verbindungen **56** und **58** beobachtet werden konnte, konnte durch Einsatz der Ylid-substituierten Phosphan-Katalysatoren **52–55** in katalytischen Mengen und des Hexamethylstannans die oligomeren Verbindungen **56** und **58** beobachtet werden.

V SUMMARY

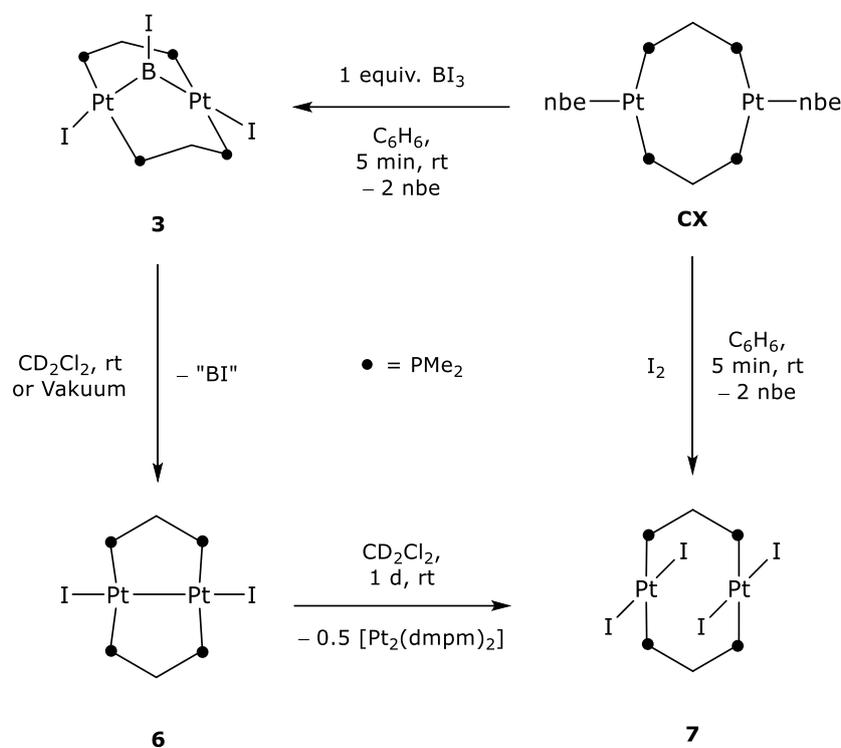
Within the framework of the present work, it was possible to investigate the diverse reactivity of the dinuclear bis(phosphine) platinum(0) complex $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (**CX**). First, the oxidative addition of various haloboranes towards complex **CX** was studied in detail. A series of boranediyl-bridged diplatinum A-frame complexes $[\{\mu\text{-}(\text{BY})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{aryl, alkyl, amino, halo}$) was synthesised by the twofold oxidative addition of BX_2R to **CX** (Scheme 64).



Scheme 64: Synthetic pathways towards μ -boranediyl-bridged diplatinum complexes.

Due to the flexibility of the dmpm bridging ligands a variety of different substituents on the boron atom can be accommodated, from the small chloride to the highly sterically demanding 2,4,6-triisopropylphenyl group. The steric demands of the substituent Y on the boron center strongly influence the degree of distortion of the A-frame, presumably due to the steric repulsion of the dmpm ligands, because the greater the steric demand of Y, the greater the degree of distortion of the A-frame complexes.

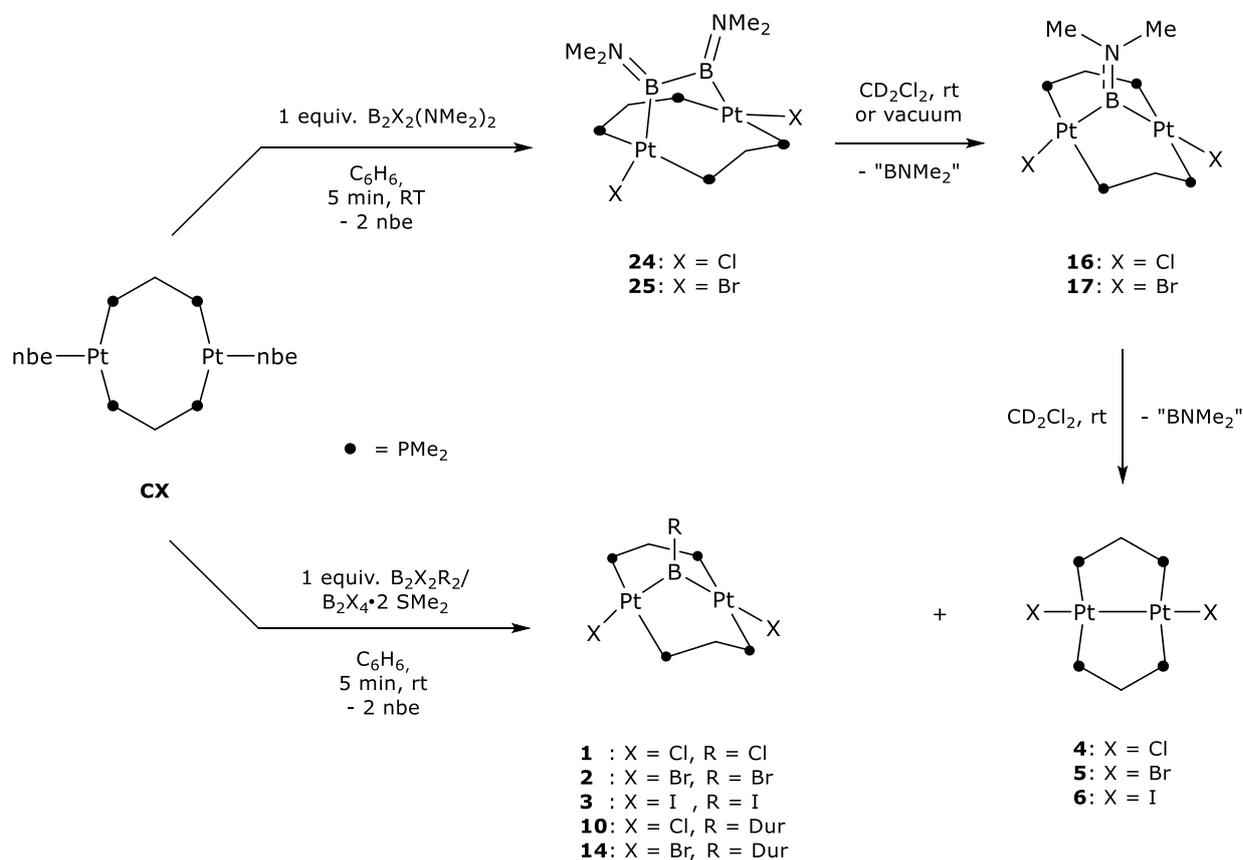
Computational calculations showed that despite the structural similarity of complexes with bridging borylene ligands, these are rare dimetallaboranes exhibiting two electron-sharing Pt–B σ bonds. This is reflected experimentally in the low kinetic stability of complexes **1–3** and **9–18**, which tend to lose the boron-moiety and form decomposition products of the type $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtX}\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**4**), Br (**5**), I (**6**)). Moreover, complex **6** also proved to be unstable in solution. The platinum(I) species spontaneously disproportionates in solution to the literature-known diplatinum(II) complex *trans*- $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{I}_2\text{Pt}\}_2]$ (**7**) and $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}_2]$. This was confirmed by an independent synthesis of complex **7** t different from that found in the literature (Scheme 65). Similarly, the oxidative addition of two equivalents of Br_2 yielded the analogous diplatin(II) complex *trans*- $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Br}_2\text{Pt}\}_2]$ (**8**).



Scheme 65: Decomposition of $[\{\mu\text{-}(\text{BI})\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtI}\}_2]$ (**3**) into the Pt^{II} -complex $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtI}_2\}_2]$ (**7**) and independent synthesis of the latter starting from the Pt^0 -complex $[\{\mu\text{-dmpm}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**).

Moreover, in addition to boranediyl-bridged A-frame complexes, it was possible to prepare diborane(4)-1,2-diyl-bridged A-frame complexes of the type $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}_2\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtX}\}_2]$ (**24**: $\text{X} = \text{Cl}$; **25**: $\text{X} = \text{Br}$) by twofold oxidative addition, by reacting the Pt^0 -complex **CX** with diboranes (**4**) of the type $\text{B}_2\text{X}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, in which the boron atoms are stabilized by π donation from the free electron pair on nitrogen). The diborane(4)-1,2-diyl-bridged A-frame complexes also proved unstable, and their decomposition could be monitored by NMR

spectroscopy. Complexes **24** and **25** first decomposed to the boranediyl-bridged A-frame complexes $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{\mu\text{-}(\text{dmpm})\text{PtX}\}_2]$ (**16**: X = Cl; **17**: X = Br), which subsequently decomposed to the already known decomposition products $[\{\mu\text{-}(\text{dmpm})\text{PtX}\}_2]$ (**4**: X = Cl; **5**: X = Br) (Scheme 66).

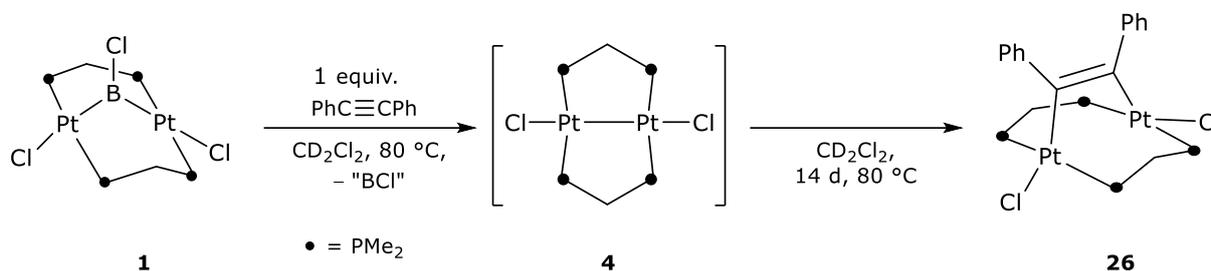


Scheme 66: Reactivity of complex **CX** towards diboranes(4) and their decomposition products.

However, the formation of the diborane(4)-1,2-diyl-bridged A-frame complexes seems to be strongly dependent on the sterics and electronics of the diborane(4) substituents, since the formation of the desired A-frame complexes was only possible with amino-substituted diboranes(4). This is clearly reflected in the reaction of complex **CX** with tetrahalodiboranes(4) B_2X_4 , their bis(dimethylsulfide) adducts $\text{B}_2\text{X}_4 \cdot (\text{SMe}_2)_2$ (X = Cl, Br, I) and the 1,2-dihalodiboranes(4) of the type $\text{B}_2\text{X}_2\text{Dur}_2$ (X = Cl, Br). These reactions leads only to the formation of the boranediyl-bridged A-frame complexes **1–3**, **10**, **14** and the corresponding decomposition products **4–6** (Scheme 66).

The reactivity of the boranediyl-bridged A-frame complexes did not mirror that of mononuclear platinum boryl or borylene-bridged complexes. Neither a halide abstraction with weakly

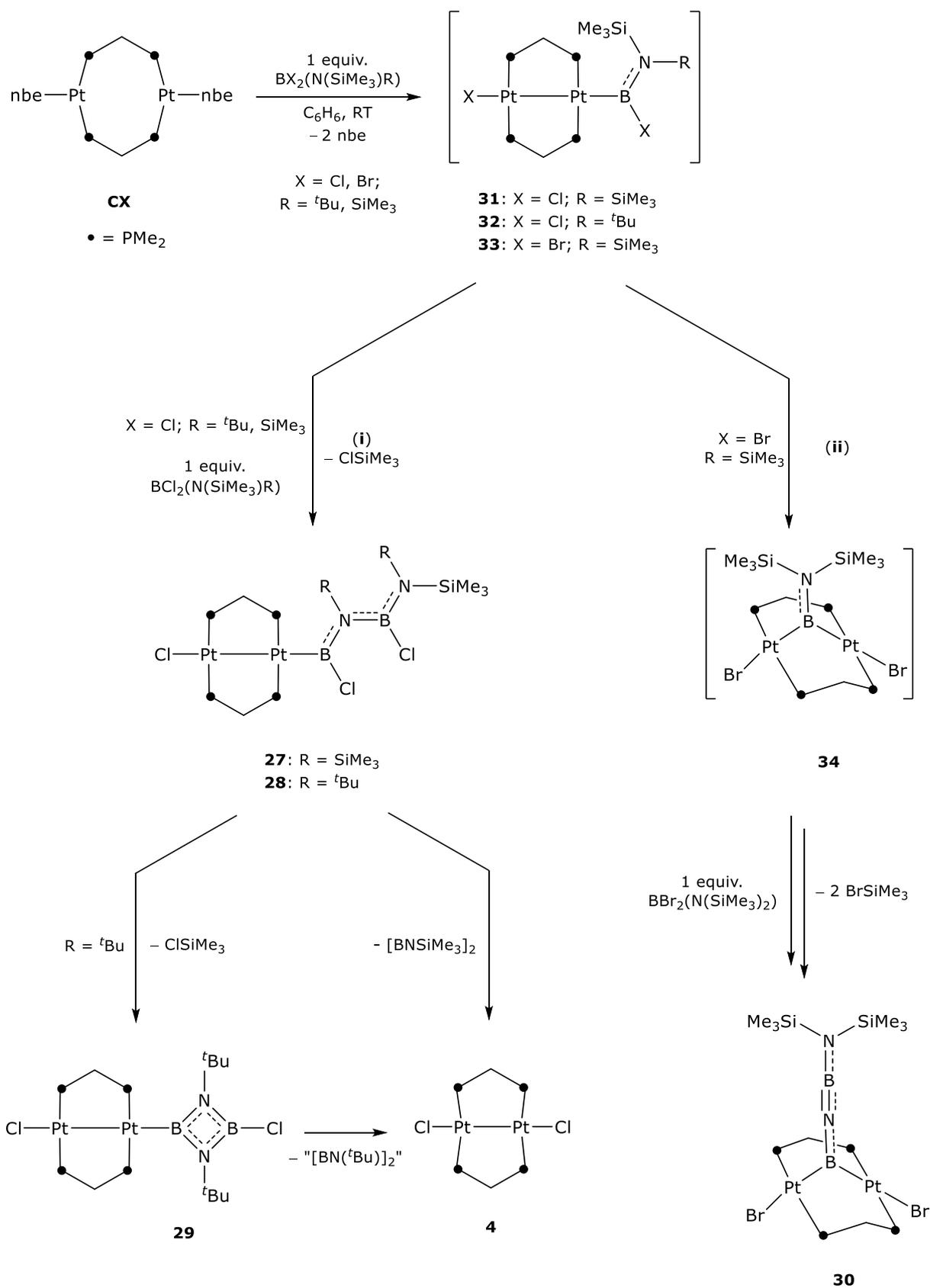
coordinating borate anions was possible, nor the insertion of an alkyne into the Pt–B bond (Scheme 67).



Scheme 67: Synthesis of the olefin-bridged A-frame complex $[\{\mu\text{-(PhC=CPh)}\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtCl}\}_2]$ (**26**).

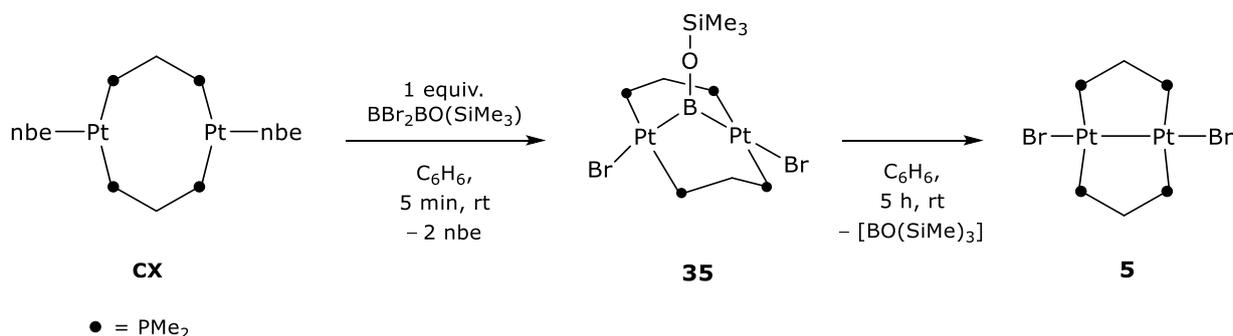
NMR spectroscopy showed that the olefin-bridged A-frame complex (**26**) is not formed from the boranediyl-bridged A-frame complex **1**, but that latter first decomposes with loss of the {BCl} unit to the Pt^I-complex **4**, which subsequently reacts with the alkyne to form complex **26**. Due to the low thermal stability of the boranediyl-bridged and diborane(4)-1,2-diyl-bridged platinum A-frame complexes in solution, further reactivity experiments were not carried out.

In contrast, the reactions of **CX** with two equivalents of the trimethylsilyl-substituted aminoboranes $\text{BCl}_2(\text{NR}(\text{SiMe}_3))$ ($\text{R} = \text{'Bu}, \text{SiMe}_3$) led to the asymmetric (*N*-aminoboryl)aminoboryl Pt^I₂-complexes $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BCIN}(\text{R})\text{BCIN}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**27**: $\text{R} = \text{'Bu}$; **28**: $\text{R} = \text{SiMe}_3$) by B–N-coupling *via* ClSiMe_3 elimination. Subsequent intramolecular ClSiMe_3 -elimination of complex **28** led to cyclization of the {BNBN}-moiety to complex **29**, with formation of a 1,3,2,4-diazadiboretidine-2-yl-ligand (Scheme 68). Contrary to expectations, the 1:2 reaction of $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) with $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ led under a twofold BrSiMe_3 elimination to Pt^{II}-A-frame complex $[\{\mu\text{-(BNBN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}\}_2]$ (**30**), which is bridged by a linear {BNBN}-isostere of butatriene. Structural and computational data confirmed complete π electron delocalization throughout the {BNBN} unit. The postulated reaction mechanism proceeds first in both reaction pathways via the formation of the same intermediate η^1 -(silylamino)haloboryl complexes of the type $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{XPt}_2\{\text{BXNR}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**31**: $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$; **32**: $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{'Bu}$; **33**: $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$), which are formed by the oxidative addition of the boranes $\text{BX}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R})$ to **CX** (Scheme 68).



Scheme 68: Postulated reaction mechanism of the reaction of the Pt^0 -complex **CX** with the boranes $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R})$ ($\text{R} = \text{tBu, SiMe}_3$) und $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$.

At these intermediates **31** and **32**, either a B–N coupling with a second equivalent $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R})$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{tBu}$) *via* ClSiMe_3 elimination to a η^1 -(*N*-aminoboryl)aminoboryl-complex analogous to complexes **27** and **28** can occur (reaction constant k_a), or an oxidative addition of the second B–Br bond of the (silylamino)bromoboryl ligand to the second platinum center, which then rearranges to the intermediate $[\{\mu\text{-(BN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{\mu\text{-dmpmPtBr}_2\}]$ (**34**), a (silylamino)boranediyl-bridged A-frame complex (reaction constant k_b). Complex **34** is then converted to complex **30** by twofold BrSiMe_3 elimination with a second equivalent of $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (Scheme 68).

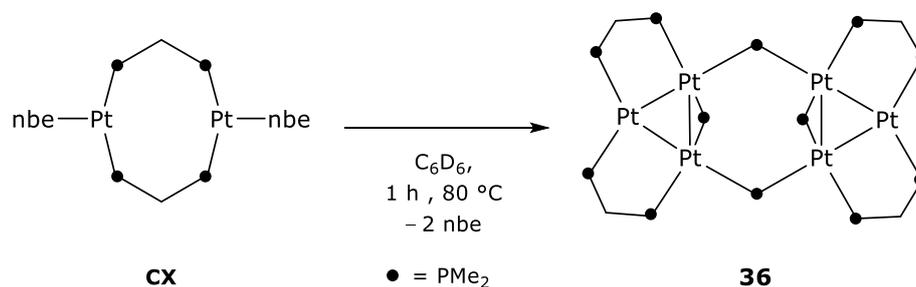


Scheme 69: Synthesis of the boranediyl-bridged platinum A-frame complex **35**.

Given the success of the {BNBN}-chain-forming reactivity with silylamino-substituted boranes, the reactivity of the dibromoborane $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$ towards the low-valent Pt^0 -complex was also investigated. However, unlike the previously mentioned reactions, this one did not show analogous {BOBO}-chain formation, but only the formation of the oxoboranediyl-bridged A-frame complex $[\{\mu\text{-(BOSiMe}_3)\}\{\mu\text{-dmpmPtBr}_2\}]$ (**35**), which unfortunately decomposed very rapidly with loss of the boron moiety to the Pt^{I} -complex $[\{\mu\text{-dmpmPtBr}_2\}]$ (**5**; Scheme 69).

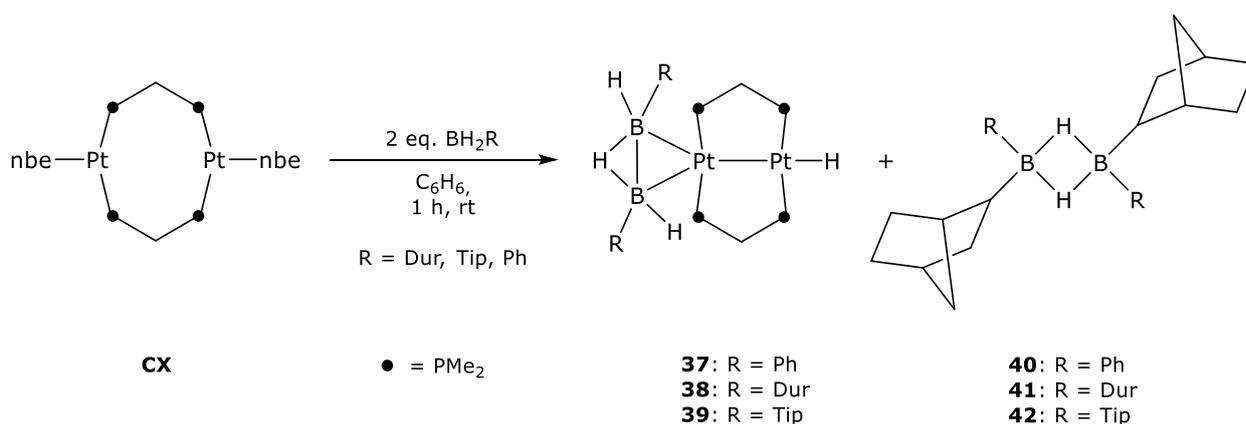
Due to the rich chemistry of Pt compounds with haloboranes, the understanding of Lewis adduct formation or oxidative addition with higher homologues of group 13 halides should be further explored. Since boranediyl-bridged A-frame complexes could be prepared by oxidative addition starting from complex **CX**, the reactivity of **CX** towards EX_3 -type ($\text{E} = \text{Al, Ga, In, Bi}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) compounds and AlX_2R ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} = \text{tBu, Cp}$) was also investigated, but no conversion to the corresponding A-frame complexes was observed, even under photolytic conditions. Only under thermal conditions a decomposition product of complex **CX** could be observed. Complex **36** is formed by the cleavage of the nbe ligands and decomposition of a

dmpm ligand, which was obtained in an independent synthesis by heating the low-valent platinum(0) complex **CX** for one hour at 80 °C in benzene (Scheme 70).



Scheme 70: Synthesis of the complex **36**.

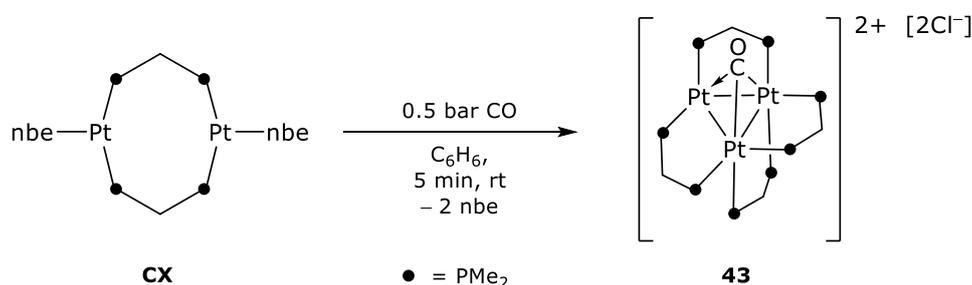
Another focus of this work was on the reactivity of the complex **CX** towards dihydroboranes. For dehydrocoupling, the platinum(0) complex $[(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})_2]_2$ (**CX**) was reacted with H_2BR -type dihydroboranes ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Dur}, \text{Tip}, \text{Pyr}, m\text{FXyl}$). The reactions of **CX** did not lead to any reaction in the case of the borane H_2BPyr , probably due to the π donating character of the substituent, and in the case of the borane $\text{H}_2\text{B}m\text{FXyl}$, probably due to the general instability of the borane. The reactions of complex **CX** with two equivalents of aryldihydroboranes afforded the complexes $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{HPt}_2\{(\mu\text{-H})(\eta^1\text{-BHR})_2\}]$ (**37**: $\text{R} = \text{Ph}$; **38**: $\text{R} = \text{Dur}$; **39**: $\text{R} = \text{Tip}$) and the diboranes(6) of the type $[\text{HB}(\text{R})(\text{C}_7\text{H}_{11})]_2$ (**40**: $\text{R} = \text{Ph}$; **41**: $\text{R} = \text{Dur}$; **42**: $\text{R} = \text{Tip}$; Scheme 71). The diboranes(6) **40–42** are formed by an uncatalyzed hydroboration of the liberated nbe ligands with the corresponding hydroboranes.



Scheme 71: Reaction of complex **CX** with two equivalents of BH_2Ar .

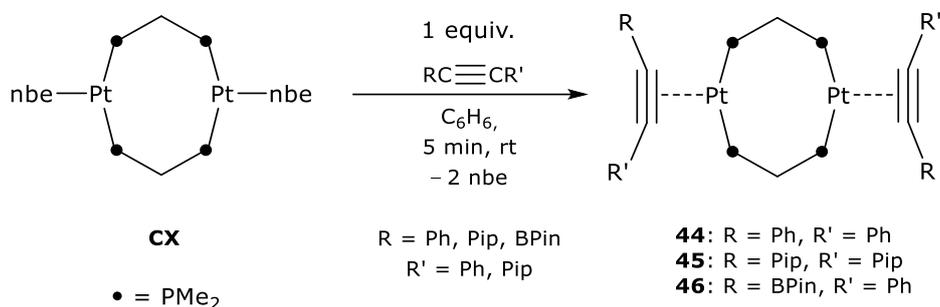
The reaction of the low-valent Pt^0 complex **CX** with CO does not occur with the formation of a CO-bridged A-frame complex but with the formation of the literature-known cationic complex

$[\{(\mu\text{-dmpm})_4\text{Pt}_3\{\mu^3\text{-CO}\}\}]^{2+}$ (**43**), which is an asymmetric $\eta^3\text{-CO}$ -bridged *nido*-cluster (Scheme 72).



Scheme 72: Reaction of **CX** with CO.

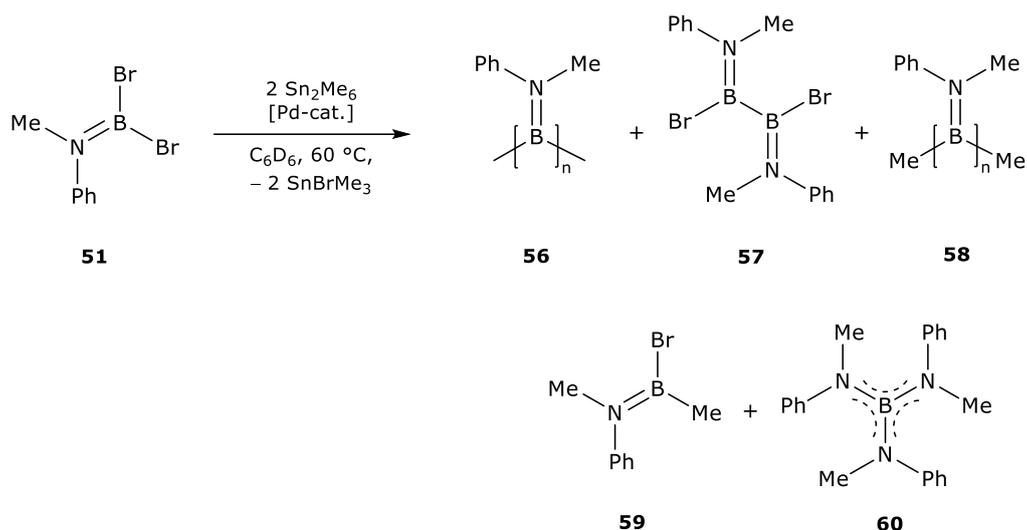
The reactivity of **CX** towards alkynes was also investigated. The reactions with two equivalents of an alkyne yielded the T-shaped dmpm-bridged diplatin η^2 -acetylene-complexes $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}\{\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}'\}_2]$ (**44**: R = R' = Ph; **45**: R = R' = Pip; **46**: R = BPin, R' = Ph) with one alkyne molecule coordinating at each Pt center (Scheme 73). The asymmetric, sterically demanding alkyne $\{(\text{Mes}_2\text{B})(\text{Pip})\text{C}=\text{C}(\text{Pip})\}\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})$ showed no reactivity toward the platinum(0)-complex **CX**, presumably for steric reasons.



Scheme 73: Synthesis of dmpm-bridged diplatinum(0) η^2 -acetylene-complexes $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}\{\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}'\}_2]$ (**44**: R = R' = Ph; **45**: R = R' = Pip; **46**: R = BPin, R' = Ph).

Furthermore, attempts were made in this work to prepare polyboranes by applying a Stille-like palladium catalyzed cross coupling reactions. Reactions of the catecholborane BrBCat (**CXLVI**) with the distannane Sn_2Me_6 showed that the complexes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**) and PEPPSI-siDipp (**48**) were suitable precatalysts for an unprecedented homocoupling reaction with for B–B bond formation. Both the formation of the bis(catechol)diborane B_2Cat_2 (**CXXII**) and that of SnBrMe_3 were observed. This is an indication that tandem stannylation and boron halide coupling probably occurs according to the postulated reaction mechanism. In addition, the methyl-bromine-exchange reaction was identified as the most prominent side reaction.

Furthermore, the suitability of the 1,1-dibromo-*N*-methyl-*N*-phenylaminoborane $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**) in the coupling reaction was investigated. For this purpose, two distannanes of the type Sn_2R_6 ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}$) were reacted with the dibromoborane **51** in the presence of the palladium catalysts $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**47**), PEPPSI-sIDipp (**48**), $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{joYPhos})]$ (**52**), $[\text{PdCl}(\text{}^t\text{BuInd})(\text{pinkYPhos})]$ (**53**), $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{joYPhos})]$ (**54**) and $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{trYPhos})]$ (**55**) and the reaction conditions were varied according to the catalyst used (Scheme 74).



Scheme 74: Palladium catalyzed cross-coupling of $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**51**).

The presumed borane product could not yet be isolated and characterized. However, the data obtained thus, such as the formation of the corresponding transmetalation product SnBrR_3 ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}$) strongly suggest a B–B-coupling reaction to the diborane(4) $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})_2$ (**57**) and in the case of the hexamethylstannane also the formation of the oligomeric *N*-Methylanilinoborane $[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n$ (**56**) which could not be obtained by reduction with the hexa-*n*-butylstannane as reducing agent. A methyl-bromine exchange could be observed by using the reducing agent Sn_2Me_6 , giving the methylation products $[\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})]_n\text{Me}_2$ (**58**) and $\text{BBrMe}(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$ (**59**). However, the formation of **58** and **59** could be prevented by the sterically more demanding stannane Sn_2nBu_6 . Moreover, a crucial role for the boron-boron-coupling reactions is played by the choice and stoichiometry of the catalyst in the coupling reactions. While the formation of the oligomeric compounds **56** and **58** could not be observed for the catalysts **47** and **48**, the oligomeric compounds **56** and **58** could be observed by using the ylide substituted phosphane catalysts **52–55** in catalytic amounts and the hexamethylstannane.

VI EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen, unter inerten Bedingungen (Argon 5.0) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde die Standard Schlenk-Technik, beziehungsweise Glovebox-Technik angewandt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln (Natrium, Kalium, Na/K Legierung, P_2O_5) unter Stickstoffatmosphäre absolutiert und unter Argon über Molekularsieb (4 Å, 3 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , CD_2Cl_2) wurden durch „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb getrocknet und gelagert.

Die Messung der **NMR-Spektren** wurde auf folgenden Geräten durchgeführt: Bruker Avance 400 Spektrometer (1H : 400.1 MHz, $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$: 128.4 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 100.6 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162.0 MHz, $^{195}Pt\{^1H\}$: 86.1 MHz) oder Bruker Avance I 500 Spektrometer (1H : 500.1 MHz, $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$: 160.5 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz, ^{15}N : 50.7 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 202.5 MHz, $^{195}Pt\{^1H\}$: 107.5 MHz) durchgeführt. Die chemische Verschiebung δ der 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan und wurden via Restprotonen im Solvens (1H) oder dem Solvens selbst ($^{13}C\{^1H\}$) kalibriert. Die $^{11}B\{^1H\}$ - , $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR Spektren wurden durch externes $[BF_3 \cdot OEt_2]$, Cl_3CF , 85% H_3PO_4 , $Na_2[PtCl_6]$ in D_2O oder CH_3NO_2 kalibriert. Die ^{15}N Verschiebungen wurden aus den ^{15}N - 1H HMBC Spektren bestimmt.

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

2 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: $[\text{PtCl}_2(\text{COD})_2]$,^[376] $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$,^[377] $\text{Li}_2(\text{COT})_2$,^[376] $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$,^[378] $\text{BBr}_2(\text{OSiMe}_3)$ ^[273].

Die folgenden Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises Braunschweig verwendet: BCl_2An , BBr_2Dur , BCl_2Dur , BBr_2Mes , BCl_2Mes , BCl_2Tip , BI_3 , $\text{BCl}_2(\text{NPh}_2)$, $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$, $\text{BCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu})$, $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$, $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$, $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$, $\text{PipC}\equiv\text{CPip}$, $\text{PinBC}\equiv\text{CPh}$, H_2BDur , H_2BTip , H_2BPh , PEPPSI-sIDipp .

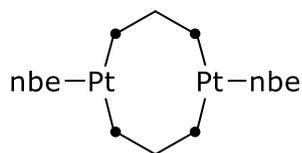
Die folgenden Verbindungen wurden durch Mitarbeiter des Arbeitskreises Däschlein-Gessner zur Verfügung gestellt:

$[\text{PdCl}(^t\text{BuInd})(\text{joYPhos})]$, $[\text{PdCl}(^t\text{BuInd})(\text{pinkYPhos})]$, $[\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{joYPhos})]$
 $([\text{PdCl}(\text{Cin})(\text{trYPhos})])$.

Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben und in der erhaltenen Qualität eingesetzt.

3 Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

Synthese von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**)



$[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ (**CIX**) (2.00 g, 4.19 mmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und dmpm (Bis(dimethylphosphino)methan, (570 mg, 4.19 mmol) bei 0 °C zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C und anschließend für 1 h bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag von **CX** wurde abfiltriert und mit Benzol (3 x 1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (1.53 g, 1.80 mmol, 86% basierend auf Pt) wurde als beiger Feststoff isoliert.

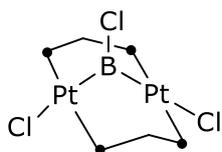
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.90 + 2.85$ (zwei br m, jeweils 2H, P_2CH_2), $2.36 + 2.33$ (zwei s + Satelliten, jeweils 2H, $^2J_{\text{H-Pt}} = 60.7$ Hz, $^2J_{\text{H-Pt}} = 58.0$ Hz, nbe-HC=CH), $1.98\text{--}1.77$ (m, 6H, $\text{nbe-CH} + \text{nbe-CH}_2$), $1.59\text{--}1.49$ (m, 12H, $\text{nbe-CH}_2 + \text{PCH}_3$), $1.41\text{--}1.30$ (m, 14H, $\text{P}_2\text{CH}_2 + \text{PCH}_3$), 1.19 (m + Satelliten, 6H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 27.8$ Hz, PCH_3), 0.5 (tm, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz, P_2CH_2) ppm.

Anmerkung: ^{13}C NMR Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit von **CX** nicht erfasst werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.2$ (Spektrum höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3350$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 35$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 96$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_w = 850.7$): berechnet C 33.89, H 5.69; gefunden C 34.11, H 5.77.

Synthese von $[\{\mu\text{-(BCl)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2\}_2$ (1**)**



Syntheseroute a) In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$ (**CX**) (100 mg, 118 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und eine 1 M BCl_3 Lösung in Hexan (13.8 mg, 118 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-(BCl)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2\}_2$ (**1**) (11.2 mg, 11.6 μmol , 66%) als gelbe Kristalle isoliert.

Syntheseroute b) In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$ (**CX**) (20.0 mg, 23.5 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BCl}_3$ (4.22 mg, 23.5 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-(BCl)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2\}_2$ (**1**) (18.0 mg, 23.0 μmol , 98%) als gelbe Kristalle isoliert.

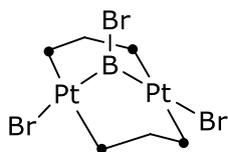
^1H -NMR (400.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 1.51\text{--}1.37$ (m, 12H PCH_3), $1.34\text{--}1.21$ (m, 12H, PCH_3), $1.14\text{--}0.91$ (m, 4H, P_2CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 27.6\text{--}27.2$ (m, P_2CH_2), $15.0\text{--}14.6$ (m, PCH_3), $13.6\text{--}13.2$ (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.2 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = -7.0$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3328$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 230$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 44$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 85$ (br s, $\text{fwhm} \approx 2170$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BCl}_3\text{P}_4\text{Pt}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)_{0.5}]$ ($M_w = 779.6$): berechnet C 18.21, H 3.76; gefunden C 18.20, H 3.64.

Synthese von $[\{\mu\text{-(BBr)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}_2]_2$ (2)


Syntheseroute a) In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (CX) (15.0 mg, 17.6 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und eine 0.09 M BBr_3 Lösung in Toluol (4.42 mg, 17.6 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-(BBr)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}_2]_2$ (2) (5.40 mg, 5.92 μmol , 34%) als gelbe Kristalle isoliert.

Syntheseroute b) In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (CX) (20.0 mg, 23.5 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BBr}_3$ (7.70 mg, 23.5 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-(BBr)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}_2]_2$ (2) (20.8 mg, 22.8 μmol , 97%) als gelbe Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.96\text{--}1.91$ (m, 2H, P_2CH_2), 1.88 (dm, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.1$ Hz, P_2CH_2), 1.77 (m + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 30.0$ Hz, PCH_3), 1.67 (br m + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 34.6$ Hz, PCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 26.0$ (t + Satelliten, $^1J_{\text{C-P}} = 16$ Hz, $^3J_{\text{C-Pt}} = 44$ Hz, P_2CH_2), 15.3–14.7 (m + Satelliten, PCH_3) ppm.

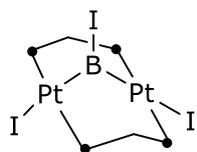
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -9.3$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3272$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 219$ Hz, $J_{\text{Pt-Pt}} = 510$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 42$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 85$ (br s, fwmh ≈ 2000 Hz) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3863$ (br m, $^1J_{\text{Pt-P}} \approx 3300$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BBr}_3\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 909.8$): berechnet C 13.16, H 3.09; gefunden C 13.39, H 3.21.

Synthese von $[\{\mu\text{-BI}\}\{\mu\text{-dmpm}\text{PtI}\}_2]$ (3**)**



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde unter Lichtausschluss $[\{\mu\text{-dmpm}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (20.0 mg, 23.5 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BI_3 (9.20 mg, 23.5 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein roter Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-BI}\}\{\mu\text{-dmpm}\text{PtI}\}_2]$ (**3**) (13.8 mg, 13.1 μmol , 56%) als rote Kristalle isoliert.

^1H -NMR (400.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.26\text{--}2.07$ (m, 4H, P_2CH_2), 1.87 (br s+ Satelliten, 12H, PCH_3), 1.76 (br s + Satelliten, 12H, PCH_3) ppm.

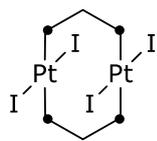
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.6\text{--}21.2$ (m, P_2CH_2), 17.3–17.0 (m, PCH_3), 16.1–15.6 (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.5$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3205$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 180$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 39$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 81$ (br s, fwmh ≈ 1920 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BI}_3\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 1053.9$): berechnet C 11.40, H 2.68; gefunden C 11.92, H 2.83.

Synthese von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtI}_2\}_2]$ (7)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (60.3 mg, 70.9 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente I_2 (36.0 mg, 142 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein dunkelroter Feststoff ausfällt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird in DCM gelöst und für 1 h bei 50 °C erhitzt. Nach anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtI}_2\}_2]$ (**7**) (59.8 mg, 51.06 μmol , 73%) als dunkelrote Kristalle isoliert.

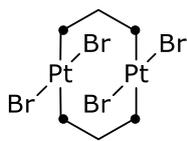
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.31$ (s, 4H, P_2CH_2), 2.24 (s, 24H, PCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 39.5$ (P_2CH_2), 19.6 (PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -34.4$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2258$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 49$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{I}_4\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 1170.0$): berechnet C 10.27, H 2.41; gefunden C 10.34, H 2.42.

Synthese von [$\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}_2\}_2$] (**8**)



[$\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2$] (**CX**) (414 mg, 487 μmol) wurde in Benzol (10 mL) suspendiert und 2 Äquivalente Br_2 (156 mg, 973 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel im

Vakuum entfernt, wobei sofort ein dunkelroter Feststoff ausfällt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird in DCM gelöst und für 1 h bei 50 °C erhitzt. Nach anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde [$\{(\mu\text{-dmpm})\text{PtBr}_2\}_2$] (**8**) (296 mg, 302 μmol , 62%) als rote Kristalle isoliert.

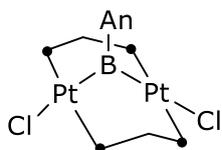
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.96\text{--}2.87$ (s, 4H, P_2CH_2), 1.87 (br s + Satelliten, 24H, $^2J_{\text{C-Pt}} = 20.9$ Hz, $^2J_{\text{C-Pt}} = 7$ Hz, PCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 34.2$ (m, P_2CH_2), 14.1–13.8 (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -20.3$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2381$ Hz, $Q = 27$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 44$ Hz) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -4360$ (br + Satelliten, $^1J_{\text{Pt-P}} \approx 45$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 982.0$): berechnet C 12.23, H 2.87; gefunden C 12.42, H 2.83.

Synthese von $[\{\mu\text{-(BAn)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2\}_2$ (9)


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (CX) (50.0 mg, 58.8 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BCl_2An (15.2 mg, 58.8 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde $[\{\mu\text{-(BAn)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2\}_2$ (9) (52.5 mg, 57.0 μmol , 97%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

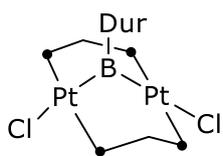
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.12$ (d, $^1J_{\text{H-H}} = 9.4$ Hz, 2H, 1-An-CH + 8-An-CH), 8.88 (s, 1H, 10-An-CH), 8.08 (d, $^1J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 2H, 2-An-CH + 7-An-CH), 7.73 (t, $^1J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz, 2H, 4-An-CH + 5-An-CH), 7.49 (t, $^1J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz, 2H, 3-An-CH + 6-An-CH), 2.09–1.93 (m, 2H, P_2CH_2), 1.83 (br s + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 31.8$ Hz, PCH_3), 1.74–1.68 (m, 2H, P_2CH_2), 1.26 (br s + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 38.7$ Hz, PCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 134.1$ (An-CH), 133.3 (An-CH), 132.8 (An- C_q), 132.3 (An- BC_q), 129.3 (An-CH), 128.7 (An- C_q), 125.7 (d, $^2J_{\text{C-H}} = 17$ Hz, An-CH), 30.6–29.8 (m, P_2CH_2), 15.1–14.9 (m, PCH_3), 14.2–13.7 (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -10.6$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3480$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 224$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 50$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 100$ (br s, $\text{fwmh} \approx 1931$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{BCl}_2\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_w = 993.5$): berechnet C 35.06, H 4.97; gefunden C 35.29, H 4.18.

Synthese von $[\{\mu\text{-BDur}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]_2$ (10**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (**CX**) (40.0 mg, 47.1 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BCl_2Dur (10.1 mg, 47.1 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde $[\{\mu\text{-BDur}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]_2$ (**10**) (12.7 mg, 14.1 μmol , 82%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.24$ (s, 1H, Dur-CH), 3.20 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.29 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.03–1.89 (m, 2H, P₂CH₂), 1.84–1.78 (m, 12H, PCH₃), 1.74–1.66 (m, 2H, P₂CH₂), 1.41–1.33 (br s + Satelliten, 12H, PCH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.8$ (br s, BC_{Dur}) 136.6 (*m*-Dur-C), 134.9 (*p*-Dur), 30.8–29.9 (m, P₂CH₂), 25.4 (Dur-CH₃), 21.3 (Dur-CH₃), 14.5–14.1 (m, PCH₃) ppm.

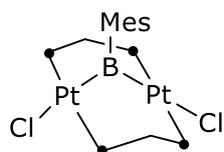
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -11.6$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3544$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 244$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 57$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 97$ (br s, fwmh ≈ 2310 Hz) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3687$ (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3500$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{BCl}_2\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 877.3$): berechnet C 27.38, H 4.71; gefunden C 27.99, H 4.75.

Synthese von [μ -(BMes)] $\{(\mu$ -dmpm)PtCl $\}_2$] (11)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde [$\{(\mu$ -dmpm)Pt(nbe) $\}_2$] (CX) (20.0 mg, 23.5 μ mol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BCl $_2$ Mes (4.72 mg, 23.5 μ mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde [$\{(\mu$ -(BMes)) $\{(\mu$ -dmpm)PtCl $\}_2$] (11) (18.1 mg, 20.9 μ mol, 89%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

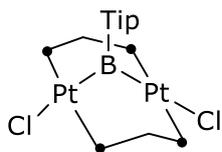
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CD $_2$ Cl $_2$): 6.95 (s, 1H, Mes-CH), 3.16 (s, 6H, Mes-CH $_3$), 2.18 (s, 3H, Mes-CH $_3$), 2.06–1.86 (m, 4H, P $_2$ CH $_2$), 1.84–1.76 (m, 12H, PCH $_3$), 1.41–1.33 (br s + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 40.0$ Hz, PCH $_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, CD $_2$ Cl $_2$): $\delta = 141.7$ (BC $_{\text{Mes}}$), 140.9 (Mes-C), 130.3 (*m*-Mes-CH), 29.8 (*o*-Mes-CH $_3$), 21.6(*p*-Mes-CH $_3$), 14.6–13.9 (m, PCH $_3$), 29.6 (*o*-Mes-CH $_3$), 21.6 (*p*-Dur-CH $_3$), 16.0–15.7 (m, PCH $_3$), 14.9–14.6 (m, PCH $_3$) ppm. Die P $_2$ CH $_2$ Resonanz der dmpm Liganden war zu breit um sie via $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, HSQC oder HMBC zu detektieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD $_2$ Cl $_2$): $\delta = -10.8$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3515$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 235$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 48$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD $_2$ Cl $_2$): $\delta = 99$ (br s, fwmh ≈ 2950 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für [C $_{19}$ H $_{39}$ BCl $_2$ P $_4$ Pt $_2$] ($M_{\text{W}} = 863.3$): berechnet C 26.43, H 4.55; gefunden C 26.60, H 4.40.

Synthese von $[\{\mu\text{-}(\text{BTip})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]_2$ (12**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (**CX**) (15.0 mg, 17.6 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BCl_2Tip (5.03 mg, 17.6 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde $[\{\mu\text{-}(\text{BTip})\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]_2$ (**12**) (11.9 mg, 12.5 μmol , 71%) als gelbe Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.06$ (s, 2H, *m*-Tip- CH_2), 5.22–5.09 (m, 2H, *o*-Tip- CH), 2.89–2.81 (m, 1H, *p*-Tip- CH), 2.27–1.93 (m, 2H, P_2CH_2), 1.88–1.82 (m, 12H, PCH_3), 1.61–1.55 (m, 2H, P_2CH_2), 1.41–1.32 (m, 12H, PCH_3), 1.29–1.28 (d, $^1J_{\text{H-H}} = 6.88$ Hz, 12H, *o*-Tip- CH_3), 1.25–1.24 (d, $^1J_{\text{H-H}} = 6.98$ Hz, 6H, *p*-Tip- CH_3) ppm.

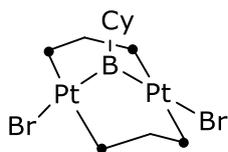
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152.4$ (BC_{Tip}), 150.6 (*o*-Tip-C + *p*-Tip-C), 122.4 (*m*-Tip- CH), 36.4–36.0 (m, *o*-Tip- CH), 36.0 (*p*-Tip- CH), 30.9–30.0 (m, P_2CH_2), 25.8 (*o*-Tip- CH_3), 23.7 (*p*-Tip- CH_3), 14.8–14.4 (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -11.3$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3551$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 242$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 49$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 96$ (br s, fwmh ≈ 2350 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{BCl}_2\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 947.5$): berechnet C 31.69, H 4.43; gefunden C 31.12, H 5.30.

Synthese von [μ -(BCy)] $\{(\mu$ -dmpm)PtBr $\}_2$] (13**)**



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde [$\{(\mu$ -dmpm)Pt(nbe) $\}_2$] (**CX**) (50.0 mg, 58.8 μ mol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BBr₂Cy (14.9 mg, 58.8 μ mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde [$\{(\mu$ -(BCy)) $\{(\mu$ -dmpm)PtBr $\}_2$] (**13**) (33.9 mg, 41.0 μ mol, 70%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

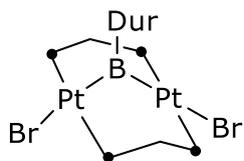
¹H{³¹P}-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.68–2.63 (m, 2H, *p*-Cy-CH₂), 2.23–1.90 (m, 2H P₂CH₂), 1.89–1.65 (m, 28H, *o*-Cy-CH₂ + PCH₃), 1.47–1.39 (d, 2H, ³J_{H-Pt} = 14.0 Hz, P₂CH₂), 1.37–1.16 (m, 5H, *m*-Cy-CH₂ + Cy-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.5–35.2 (m, P₂CH₂ + Cy-CH₂), 28.7 (Cy-CH₂), 28.2–27.4 (m, Cy-CH₂), 26.9 (Cy-CH₂), 15.9–15.5 (m, PCH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = –7.4 (s + Satelliten höherer Ordnung, ¹J_{P-Pt} = 3440 Hz, ³J_{P-Pt} = 201 Hz, *Q* = ²J_{P-P} + ²J_{P-P} = 55 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 105 (br s, fwmh \approx 2400 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für [C₁₆H₃₉BBBr₂P₄Pt₂] (M_w = 916.2): berechnet C 20.98, H 4.29; gefunden C 21.12, H 4.28.

Synthese von $[\{\mu\text{-(BDur)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}_2]$ (14)


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt(nbe)}_2]$ (CX) (15.0 mg, 17.6 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BBr_2Dur (5.36 mg, 17.6 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-(BDur)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}_2]$ (14) (11.2 mg, 11.6 μmol , 66%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.25$ (s, 1H, Dur-CH), 3.20 (s, 6H, Dur-CH₃), 2.28 (s, 6H, Dur-CH₃), 1.86–1.81 (m, 2H, P₂CH₂), 1.93 (br s + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 30.6$ Hz, PCH₃), 1.44–1.35 (br s + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 38.0$ Hz, PCH₃), 1.80–1.30 (m, 2H, P₂CH₂) ppm.

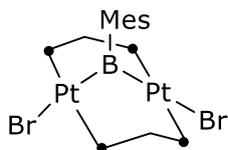
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.9$ (br s, BC_{Dur}), 136.9 (*m*-Dur-C), 135.2 (*o*-Dur-CH), 135.0 (*p*-Dur), 30.2–29.8 (m, P₂CH₂), 25.1 (Dur-CH₃), 21.3 (Dur-CH₃), 15.9–15.6 (m + Satelliten, PCH₃), 14.9–14.7 (m + Satelliten, PCH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -13.6$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3517$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 241$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 56$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 98$ (br s, fwmh ≈ 2150 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{BBr}_2\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_w = 966.2$): berechnet C 24.86, H 4.28; gefunden C 25.28, H 4.48.

Synthese von [μ -(BMes)] $\{(\mu$ -dmpm)PtBr $\}_2$] (**15**)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde [$\{(\mu$ -dmpm)Pt(nbe) $\}_2$] (**CX**) (15.0 mg, 17.6 μ mol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BBr₂Mes (5.12 mg, 17.6 μ mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde [μ -(BMes)] $\{(\mu$ -dmpm)PtBr $\}_2$] (**15**) (15.3 mg, 16.1 μ mol, 91%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): 6.96 (s, 1H, Mes-CH), 3.15 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.19 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.06–1.96 (m, 2H, P₂CH₂), 1.88 (br s + Satelliten, 12H, ³J_{H-Pt} = 29.5 Hz, PCH₃), 1.42 (br s + Satelliten, 12H, ³J_{H-Pt} = 36.7 Hz, PCH₃), 1.27–1.22 (m, 2H, P₂CH₂) ppm.

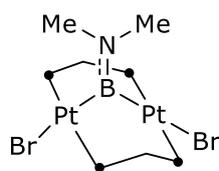
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 142.0 (BC_{Mes}), 141.2 (Mes-C), 130.5 (*m*-Mes-CH), 29.9 (br s + Satelliten, ²J_{C-Pt} = 31 Hz, P₂CH₂), 29.6 (*m*-Dur-CH₃), 21.6 (*p*-Dur-CH₃), 16.0–15.7 (m, PCH₃), 14.9–14.6 (m, PCH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -13.3 (s + Satelliten höherer Ordnung, ¹J_{P-Pt} = 3506 Hz, ³J_{P-Pt} = 233 Hz, $Q = ^2J_{P-P} + ^2J_{P-P} = 54$ Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 97 (br s, fwmh \approx 2250 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für [C₁₉H₃₉BBBr₂P₄Pt₂] (M_w = 952.2): berechnet C 23.97, H 4.13; gefunden C 24.26, H 4.15.

Synthese von $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2$ (17**)**



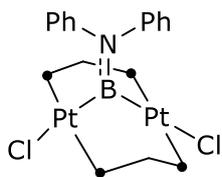
In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (20.0 mg, 23.5 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent $\text{BBr}_2(\text{NMe}_2)$ (5.05 mg, 23.5 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-}(\text{BNMe}_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2$ (**17**) (5.98 mg, 6.82 μmol , 29%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CD_2Cl_2): 3.01 (s, 6H, $\text{NMe}_2\text{-CH}_3$), 2.25–1.99 (m, 2H, P_2CH_2), 1.88–1.74 (m, 14H, $\text{P}_2\text{CH}_2 + \text{PCH}_3$), 1.72–1.55 (m, 12H, PCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 47.6$ ($\text{NMe}_2\text{-CH}_3$), 30.3 (P_2CH_2), 17.8–16.6 (m, PCH_3), 16.2–15.7 (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.6$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3367$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 218$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-Pt}} = 39$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52$ (br s, $\text{fwmh} \approx 1200$ Hz) ppm.

Synthese von $[\{\mu\text{-}(\text{BNPh}_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]_2$ (18**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (**CX**) (100 mg, 118 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent $\text{BCl}_2(\text{NPh}_2)$ (29.4 mg, 118 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-}(\text{BNPh}_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]_2$ (**18**) (22.4 mg, 24.4 μmol , 21%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 7.62$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.48$ Hz, 4H, *o*-Ph-CH), 7.26 (br s + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 27.9$ Hz 4H, *m*-Ph-CH), 7.36 (br s + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 36.4$ Hz 2H, *p*-Ph-CH), 2.20–1.94 (dm, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz P_2CH_2), 1.86–1.80 (m, 2H, P_2CH_2), 1.69 (br s + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 27.0$ Hz, 12H, PCH_3), 1.31 (br s + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 38.0$ Hz, 12H, PCH_3) ppm.

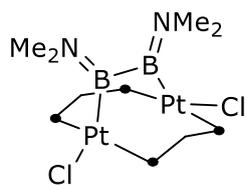
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 153.2$ (Ph- C_N), 128.8 (*m*-Ph-CH), 127.0 (*o*-Ph-CH), 124.2 (*p*-Ph-CH), 29.6–28.7 (m, P_2CH_2), 15.7–15.3 (m, PCH_3), 14.8–14.4 (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.7$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3415$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 232$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 46$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 58$ (br s, $\text{fwmh} \approx 2200$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{BCl}_2\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 912.3$): berechnet C 28.96, H 4.20, N 1.54; gefunden C 27.89, H 4.18 N 1.37.

Synthese von $[\{\mu\text{-(BNMe}_2)_2\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2\}$ (24)

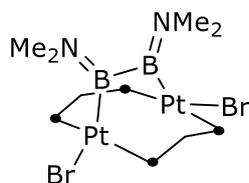


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (CX) (15.0 mg, 17.6 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)$ (5.12 mg, 17.6 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt.

Anmerkung: Aufgrund sehr schneller Zersetzung in Lösung, konnte 24 nicht vollständig charakterisiert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -10.7$ (br s + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3399$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 57$ (br s, fwmh ≈ 1110 Hz) ppm.

Synthese von $[\{\mu\text{-(BNMe}_2)_2\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}_2\}_2]$ (25**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (20.0 mg, 23.5 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)$ (6.34 mg, 23.5 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt. Nach

Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung, wurde $[\{\mu\text{-(BNMe}_2)_2\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}_2\}_2]$ (**25**) (15.3 mg, 16.1 μmol , 91%) als orangefarbene Kristalle isoliert.

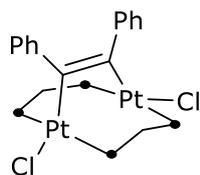
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.20$ (s, 6H, NCH_3), 2.85 (s, 6H, NCH_3), 2.09–2.03 (m, 4H, P_2CH_2), 1.95 (br s + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 26.7$ Hz, PCH_3), 1.52 (br s + Satelliten, 12H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 45.4$ Hz, PCH_3), ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 47.6$ (s + Satelliten, $^3J_{\text{C-Pt}} = 98$ Hz, NCH_3), 45.9 (s + Satelliten, $^3J_{\text{C-Pt}} = 64$ Hz, NCH_3), 32.7 (t + Satelliten, $^1J_{\text{C-P}} = 15$ Hz, $^2J_{\text{C-Pt}} = 39$ Hz, P_2CH_2), 16.9–17.5 (m, PCH_3), 16.5 (br s + Satelliten, $^2J_{\text{C-Pt}} = 38$ Hz, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -13.1$ (br s + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3383$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 58$ (br s, fwmh ≈ 2000 Hz) ppm.

Der vielfache Versuch der Elementaranalyse ergab immer ein Gemisch aus Komplex 17 und 25 in unterschiedlichen Verhältnissen. Beispiel: Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 932.0$): berechnet C 18.04, H 4.33, N 2.05; gefunden C 17.52, H 4.19, N 2.05. Die Analyse zeigte hier, dass 17 und 25 ca. im Verhältnis von 1:1 vorliegen (berechnet C 17.26, H 4.12, N 2.32).

Synthese von $[\{\mu\text{-(PhC=CPh)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]$ (26**)**


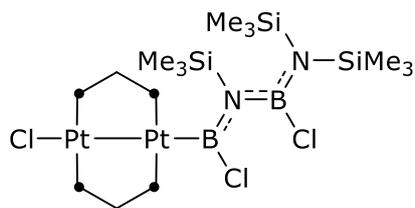
In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-(BCl)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]$ (**1**) (15.0 mg, 19.2 μmol) in Dichlormethan (0.7 mL) gelöst und 1 Äquivalent $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (3.47 mg, 19.2 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt und für 14 d bei 60 °C erhitzt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde $[\{\mu\text{-(PhC=CPh)}\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtCl}_2]$ (**26**) (17.0 mg, 18.7 μmol , 97%) als gelbe Kristalle isoliert.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.40$ (dd, 4H, $^4J_{\text{C-P}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{C-P}} = 1.5$ Hz, *o*-CH), 7.07–7.03 (m, 4H, *m*-CH), 6.94 (tt, 2H, $^6J_{\text{C-P}} = 7.2$ Hz, $^6J_{\text{C-P}} = 7.1$ Hz, *p*-PCH₃), 2.51 (d, 2H, $^1J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz, P₂CH₂), 2.03–1.79 (m, 2H, P₂CH₂), 1.72 (br s + Satelliten, 12H, $^2J_{\text{C-Pt}} = 24.3$ Hz, $^2J_{\text{C-Pt}} = 13.6$ Hz, PCH₃), 1.31 (br s + Satelliten, 12H, $^2J_{\text{C-Pt}} = 34.7$ Hz, PCH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 130.9$ (*p*-CH), 128.0 (*m*-CH), 124.7 (*o*-CH), 27.4–27.0 (m, P₂CH₂), 19.9 (P₂CH₂), 15.6–15.5 (m, PCH₃), 13.4–13.2 (m, PCH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.2$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3175$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 115$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 21$ Hz) ppm.

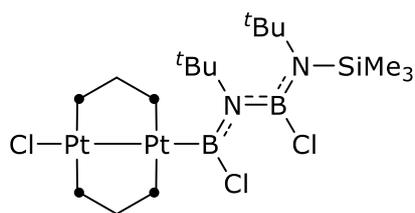
Synthese von $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BClN}(\text{SiMe}_3)\text{BClN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**27**)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (**CX**) (30.0 mg, 35.3 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente $\text{BCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (17.1 mg, 70.5 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Niederschlag von **27** ausfällt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.2 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -14.3$ (m + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3150$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 71$ Hz, $P_2\text{PtCl}$), -29.6 (m + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2708$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 71$ Hz, $P_2\text{PtB}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 57$ (br s, fwmh ≈ 1987 Hz), 30 (br s, fwmh ≈ 753 Hz) ppm.

Synthese von $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BCIN}(t\text{Bu})\text{BCIN}(t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)\}]$ (28**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})]_2$ (**CX**) (40.0 mg, 47.0 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente $\text{BCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$ (21.3 mg, 94.0 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung, wurde $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BCIN}(t\text{Bu})\text{BCIN}(t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)\}\{\text{Cl}_2\text{Pt}\}]$ (**28**) (43.0 mg, 42.8 μmol , 91%) als gelbe Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.30$ (m + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 16.5$ Hz, 2H, P_2CH_2), 2.13 (zwei überlappende m + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 23.0$ $^3J_{\text{H-Pt}} = 14.5$ Hz, 2H, P_2CH_2), 1.70 (dd + Satelliten, $^2J_{\text{H-P}} = 4.2$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.5$ Hz, $^3J_{\text{H-Pt}} = 35.0$ Hz, 3H, PCH_3), 1.65–1.58 (m + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 34.0$ Hz, 3H, PCH_3), 1.61 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.56–1.53 (m + Satelliten, 3H, PCH_3), 1.52 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.52–1.49 (m + Satelliten, 6H, PCH_3), 1.49–1.46 (m + Satelliten, 3H, PCH_3), 1.45 + 1.43 (zwei überlappende t + Satelliten, $^2J_{\text{H-P}} = 3.0$, $^4J_{\text{H-P}} = 3.0$ Hz, jeweils 3H, PCH_3), 0.68 (s + Satelliten, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.0$ Hz, $^5J_{\text{H-Pt}} = 119.0$ Hz, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

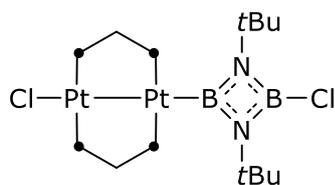
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 56.7$ (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 55.0 (s + Satelliten, $^3J_{\text{C-Pt}} = 15$ Hz, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 44.3–34.2 (m, P_2CH_2), 34.4 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 32.2 (s + Satelliten, $^4J_{\text{C-Pt}} = 12$ Hz, $\text{PtBNC}(\text{CH}_3)_3$), 20.2–17.8 (m + Satelliten, P_2CH_2), 19.3–18.8 (m + Satelliten, PCH_3), 16.7–16.1 (m + Satelliten, PCH_3), 8.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -14.3$ (m + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3195$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 69$ Hz, P_2PtCl), -29.9 (m + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2733$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 71$ Hz, P_2PtB) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 53$ (br s, $\text{fwmh} \approx 1277$ Hz, Pt-B), 32 (br s, $\text{fwmh} \approx 876$ Hz, N_2BCl) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -224.7$ (s, 1N, $\text{B}_2\text{N}t\text{Bu}$), -252.3 (s, 1N, $\text{N}(t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)$) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[(\text{C}_{21}\text{H}_{55}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Si}) \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.6}]$ ($M_w = 1149.1$): berechnet C 27.48, H 5.98, N 2.67; gefunden C 27.48, H 5.88, N 2.44.

Synthese von $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\eta^1\text{-BN}(t\text{Bu})\text{BCIN}(t\text{Bu})\}]$ (29**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\text{BCIN}(t\text{Bu})\text{BCIN}(t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)\{\text{Cl}_2\text{Pt}\}}]$ (**28**) (40.0 mg, 39.8 μmol) in einem 1:1 Gemisch von Benzol und 1,2-Difluorbenzol (0.7 mL) gelöst und für 20 h bei 80 °C erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Niederschlag von **29** ausfällt. Nach Umkristallisation des gelben Reaktionsgemisches durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Benzol-/1,2-Difluorbenzollösung, wurde $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{ClPt}_2\{\eta^1\text{-BN}(t\text{Bu})\text{BCIN}(t\text{Bu})\}]$ (**29**) (30.0 mg, 33.4 μmol , 84%) als gelbe Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.17 + 2.15$ (zwei überlappende t + Satelliten, $^2J_{\text{H-P}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{H-Pt}} = 41.0$ Hz, 4H, P_2CH_2), 1.51 (t + Satelliten, $^1J_{\text{H-P}} = ^3J_{\text{H-P}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{H-Pt}} = 36.5$ Hz, 12H, PCH_3), 1.45 (t + Satelliten, $^1J_{\text{H-P}} = ^3J_{\text{H-P}} = 3.0$ Hz, $^3J_{\text{H-Pt}} = 22.0$ Hz, 12H, PCH_3), 1.37 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

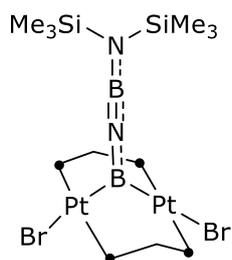
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 49.2$ (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 43.0–42.4 (m + Satelliten, P_2CH_2), 33.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.6–17.8 (m + Satelliten, PCH_3), 17.0–16.4 (m + Satelliten, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -12.8$ (m + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3198$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 79$ Hz, P_2PtCl), -27.6 (m + Satelliten, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2632$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 79$ Hz, P_2PtB) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.4 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 54$ (br s, $\text{fwmh} \approx 1484$ Hz, Pt-B), 32 (br s, $\text{fwmh} \approx 465$ Hz, N_2BCl) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -247.2$ (s, 2N, $\text{N}t\text{Bu}$) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[(\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2) \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})]$ ($M_{\text{W}} = 969.3$): berechnet C 28.50, H 6.03, N 2.89; gefunden C 28.38, H 5.45, N 2.76.

Synthese von $[\{\mu\text{-}(\text{BNBN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2]$ (30**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (30.0 mg, 35.3 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente einer 0.2 M Lösung $\text{BBr}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ in Benzol (23.4 mg, 70.5 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde $[\{\mu\text{-}(\text{BNBN}(\text{SiMe}_3)_2)\}\{\mu\text{-dmpm}\}\text{PtBr}\}_2]$ (**30**) (15.3 mg, 16.5 μmol , 46%) als gelbe Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 2.13\text{--}1.85$ (m, 4H, P_2CH_2), 1.78 (br s + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 26.0$ Hz, 12H, PCH_3), 1.63 (br s + Satelliten, $^3J_{\text{H-Pt}} = 42.0$ Hz, 12H, PCH_3), 0.31 (s + Satelliten, $^2J_{\text{H-Si}} = 7.0$ Hz, $^5J_{\text{H-Pt}} = 118.0$ Hz, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

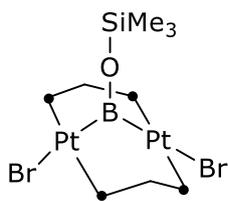
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 30.4$ (t + Satelliten, $^1J_{\text{C-P}} = 30$ Hz, P_2CH_2), 16.0 (dt + Satelliten, $^1J_{\text{C-P}} = 21$ Hz, $^3J_{\text{C-P}} = 11$ Hz, PCH_3), 15.6 (dt + Satelliten, $^1J_{\text{C-P}} = 19$ Hz, $^3J_{\text{C-P}} = 9$ Hz, PCH_3), 2.42 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.1$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3568$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 272$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 49$ Hz, $^1J_{\text{Pt-Pt}} = 1826$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 56.7$ (br s, $\text{fwmh} \approx 1510$ Hz, Pt-B), 26.3 (br s, $\text{fwmh} \approx 694$ Hz, NBN) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -337.8$ (s, $\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$) ppm. *Anmerkung: Die Resonanz für das BNB Stickstoffatom kann aufgrund Quadrupolkopplung nicht detektiert werden.*

Elementaranalyse (%) für $[(\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Si}_2) \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.2}]$ ($M_w = 1132.6$): berechnet C 19.77, H 4.72, N 2.71; gefunden C 19.47, H 4.65, N 2.35.

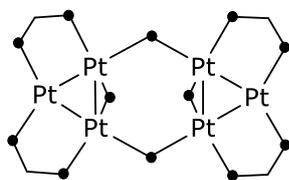
Synthese von [μ -(BOSiMe₃)] $\{(\mu$ -dmpm)PtBr $\}_2$] (35)


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde [$\{(\mu$ -dmpm)Pt(nbe) $\}_2$] (CX) (20.0 mg, 23.5 μ mol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 1 Äquivalent BBr₂(OSiMe₃) (6.11 mg, 23.5 μ mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein oranger Feststoff ausfällt.

Anmerkung: Aufgrund sehr schneller Zersetzung in Lösung, konnte 35 nicht vollständig charakterisiert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (262.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -5.5$ (s + Satelliten höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3544$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 298$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 58$ Hz) ppm.

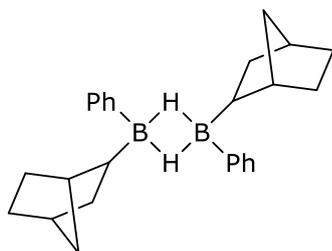
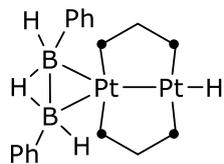
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 59$ (br s, fwmh ≈ 1800 Hz) ppm.

Synthese von [μ -(PMe₂) $\}_2\{(\mu$ -dmpm)(μ -(PMe₂))Pt $\}_3$] (36)


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde [$\{(\mu$ -dmpm)Pt(nbe) $\}_2$] (CX) (15.0 mg, 17.6 μ mol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und die Suspension für 1 h bei 80 °C erhitzt, wobei sich die Lösung rot färbte. Nach anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Benzollösung, wurde [μ -(PMe₂) $\}_2\{(\mu$ -dmpm)(μ -(PMe₂))Pt $\}_3$] (36) (15.9 mg, 16.2 μ mol, 92%) als rote Kristalle isoliert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (262.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -21.7$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2658$ Hz) ppm.

Reaktion von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) und BH_2Ph



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (20.0 mg, 23.5 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente H_2BPh (8.46 mg, 47.0 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sich dieses sofort dunkelrot färbte. Durch fraktionierende Kristallisation bei RT aus Benzol konnten jeweils wenige Einkristalle des dinuklearen-Platinkomplexes **37**, sowie des Diboran(6) **40** isoliert werden. Aufgrund der vergeblichen Trennung der beiden Verbindungen, war es nicht möglich, die Komplexe vollständig zu charakterisieren.

NMR-spektroskopische Daten für $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{HPt}_2\{\mu\text{-H}\}(\eta^1\text{-BHPh})_2]$ (**37**):

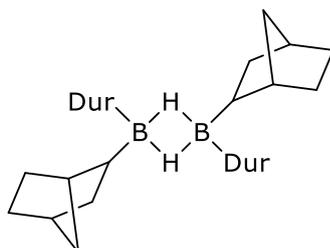
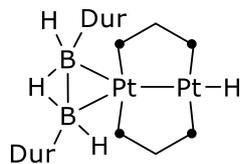
$^3\text{1P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.6$ (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2670$ Hz, 2P, P_2PtH), $\delta = -28.5$ (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2914$ Hz, 2P, P_2PtB_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 8$ (br s, fwmh ≈ 1505 Hz) ppm.

NMR-spektroskopische Daten für $[\text{HB}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$ (**40**):

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 27$ (br s, fwmh ≈ 1686 Hz) ppm.

Reaktion von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (CX**) und BH_2Dur**



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (30.0 mg, 35.3 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente H_2BDur (20.6 mg,

70.6 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sich dieses sofort dunkelrot färbte. Durch fraktionierende Kristallisation bei RT aus Benzol konnten jeweils wenige Einkristalle des dinuklearen-Platinkomplexes $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{HPt}_2\{(\mu\text{-H})(\eta^1\text{-BHDur})_2\}]$ (**38**), sowie des Diboran(6) $[\text{HB}(\text{Dur})(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$ (**41**) isoliert werden. Aufgrund der vergeblichen Trennung der beiden Verbindungen, war es nicht möglich, die Komplexe vollständig zu charakterisieren.

NMR-spektroskopische Daten für $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{HPt}_2\{(\mu\text{-H})(\eta^1\text{-BHDur})_2\}]$ (**38**):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.8$ (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2763$ Hz, 2P, P_2PtH), $\delta = -27.1$ (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 1399$ Hz, 2P, P_2PtB_2) ppm.

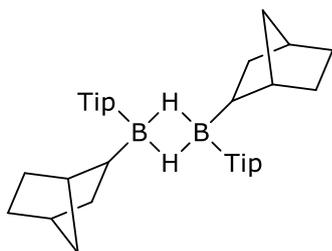
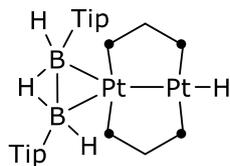
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 7$ (br s, fwmh ≈ 1181 Hz) ppm.

NMR-spektroskopische Daten für $[\text{HB}(\text{Dur})(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$ (**41**):

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.2$ (s, $^1J_{\text{H-B}} = 109.0$ Hz, 2H, $\text{B}_2(\mu\text{-H})$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30$ (br s, fwmh ≈ 1015 Hz) ppm.

Reaktion von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) und BH_2Tip



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (100 mg, 118 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente H_2BTip (50.8 mg,

236 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sich dieses sofort dunkelrot färbte. Durch fraktionierende Kristallisation bei RT aus Benzol konnten jeweils wenige Einkristalle des dinuklearen-Platinkomplexes **39**, sowie des Diboran(6) **42** isoliert werden. Aufgrund der vergeblichen Trennung der beiden Verbindungen, war es nicht möglich, die Komplexe vollständig zu charakterisieren.

NMR-spektroskopische Daten für $[(\mu\text{-dmpm})_2\text{HPt}_2\{(\mu\text{-H})(\eta^1\text{-BHTip})_2\}]$ (**39**):

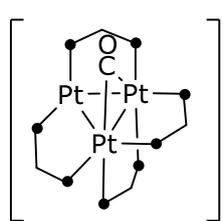
$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.9$ (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2611$ Hz, 2P, P_2PtH), $\delta = -26.0$ (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 1288$ Hz, 2P, P_2PtB_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 6$ (br s, $\text{fwmh} \approx 575$ Hz) ppm.

NMR-spektroskopische Daten für $[\text{HB}(\text{Tip})(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$ (**42**):

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30$ (br s, $\text{fwmh} \approx 1787$ Hz) ppm.

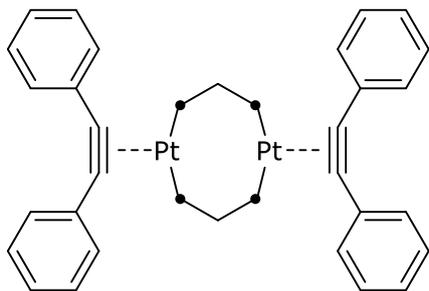
Synthese von $[\{(\mu\text{-dmpm})_4\text{Pt}_3\{\mu_3\text{-CO}\}\}]^{2+}$ (**43**)



$^{2+}$ In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde eine Suspension von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (50.0 mg, 58.8 μmol) in Benzol (0.7 mL) für 5 min unter CO-Atmosphäre gesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung, wurde $[\{(\mu\text{-dmpm})_4\text{Pt}_3\{\mu_3\text{-CO}\}\}]^{2+}$ (**43**) (66.3 mg, 49.4 μmol , 84%) als rote Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.74$ (s, 8H, P_2CH_2), 1.43 (s, 48H, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -41.8$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3792$ Hz) ppm.

Synthese von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}\{\{\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh}\}_2\}]$ (44**)**


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})_2]$ (**CX**) (100 mg, 118 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente Diphenylacetylen (41.9 mg, 235 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein roter Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender

Umkristallisation durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung, wurde

$[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})_2]$ (**44**) (105 mg, 103 μmol , 88%) als rote Kristalle isoliert.

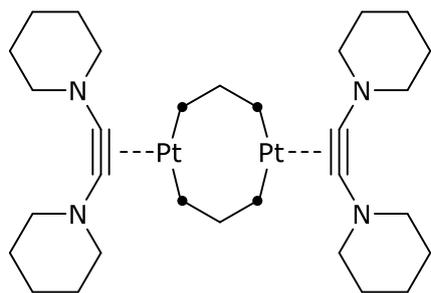
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.43\text{--}7.41$ d, 8H, $^1J_{\text{H-C}} = 7.2$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 7.31 (t, 8H, $^1J_{\text{H-C}} = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 7.15 (t, 4H, $^1J_{\text{H-C}} = 7.3$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 2.62–2.44 (m, 4H, P_2CH_2), 1.66 (br s + Satelliten, 24H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 19.5$ Hz, 12H, PCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 137.1$ (br s + Satelliten, $^5J_{\text{C-Pt}} = 19$ Hz, Ph-C_q), 131.9 (C_q), 128.6 (br s + Satelliten, $^3J_{\text{C-Pt}} = 4$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 128.5 ($m\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 125.7 ($p\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 41.3–40.9 (m, P_2CH_2), 22.9–22.2 (m, PCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -22.7$ (s + Spektrum höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3265$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 91$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-P}} + ^2J_{\text{P-P}} = 51$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 1018.9$): berechnet C 44.80, H 4.75; gefunden C 44.36, H 4.81.

Synthese von $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}\}\{\eta^2\text{-PipC}\equiv\text{CPip}\}_2]$ (**45**)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (100 mg, 118 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente $\text{PipC}\equiv\text{CPip}$ (45.2 mg, 235 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein roter Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch

Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung, wurde $[\{(\mu\text{-dmpm})\text{Pt}(\eta^2\text{-PipC}\equiv\text{CPip})_2]$ (**45**) (81.2 mg, 77.6 μmol , 66%) als rote Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): 3.18 (br s + Satelliten, 16H, $^3J_{\text{H-Pt}} = 10.7$ Hz, *o*-Pip- CH_2), 2.30–2.19 (m, 4H, P_2CH_2), 1.79–1.67 (m, 40H, *m*-Pip- CH_2 + PCH_3), 1.49–1.44 (m, 8H, *p*-Pip- CH_2) ppm.

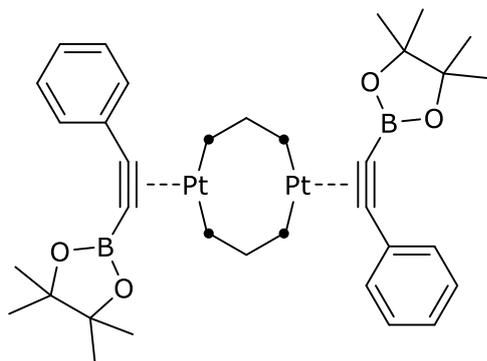
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): 128.6 (C_q), 55.9 (*o*-Pip- CH_2), 27.0 (*m*-Pip- CH_2 + PCH_3), 25.1 (*p*-Pip- CH_2) ppm.

Die P_2CH_2 Resonanz war zu breit um sie via $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, HSQC oder HMBC zu detektieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -27.1$ (s + Spektrum höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3020$ Hz, $^3J_{\text{P-Pt}} = 113$ Hz, $Q = ^2J_{\text{P-Pt}} + ^2J_{\text{Pt-P}} = 52$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $[\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{P}_4\text{Pt}_2]$ ($M_{\text{W}} = 1047.0$): berechnet C 39.00, H 6.55, N 5.35; gefunden C 39.20, H 6.61, N 5.15.

Synthese von $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}\{\eta^2\text{-PinBC}\equiv\text{CPh}\}_2]$ (**46**)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\text{nbe})\}_2]$ (**CX**) (100 mg, 118 μmol) in Benzol (0.7 mL) suspendiert und 2 Äquivalente PinBC \equiv CPh (53.6 mg, 235 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, wobei sofort ein roter Feststoff ausfällt. Nach Filtration und anschließender Umkristallisation durch Diffusion von

Hexan in eine gesättigte Benzollösung, wurde $[\{\mu\text{-dmpm}\}\text{Pt}(\eta^2\text{-BPinC}\equiv\text{CPh})_2]$ (**46**) (86.8 mg, 77.6 μmol , 66%) als rote Kristalle isoliert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -19.2$ (m, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3251$ Hz), -21.1 (m, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3604$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31$ (br s, fwmh ≈ 1006 Hz) ppm.

Allgemeine Versuchsvorschrift der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion von BrBCat (CXLVI)

Der für die jeweilige Umsetzung gewählte Katalysator wird zusammen mit dem entsprechenden Stannan in Benzol (0.7 mL) in einem J.-Young-NMR-Rohr vorgelegt. Die Ansatzgrößen liegen dabei bei 5.81 μmol Katalysator. Anschließend wird reines BrBCat (CXLVI) zugegeben, so dass die Katalysatorbeladung bei 0.05 Mol% liegt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 60 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf für 1 d NMR-spektroskopisch verfolgt.

Allgemeine Versuchsvorschrift der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion von BBr₂(N(Me)Ph) (51)

Der für die jeweilige Umsetzung gewählte Katalysator wird zusammen mit dem entsprechenden Stannan in Benzol (0.7 mL) in einem J.-Young-NMR-Rohr vorgelegt. Die Ansatzgrößen liegen dabei zwischen 3.61 μmol und 18.1 μmol Katalysator. Anschließend wird reines BBr₂(N(Me)Ph) (51) zugegeben, so dass die Katalysatorbeladung bei 0.1 und 1 Mol% liegt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 60 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf für 1 bis 14 Tage NMR-spektroskopisch verfolgt.

4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mit Hilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator, unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$), gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.^[379] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, falls nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Povray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kap. V.4 entnommen werden. Die Messung sowie die Auswertung der erhaltenen Datensätze der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden eigenständig oder von *Dr. Merle Arrowsmith, Merlin Heß, Dr. Alexander Hofmann, Dr. Crispin Lichtenberg, Dr. Jonas Müssig, Dr. Anna Rempel und Dr. Andreas Stoy* durchgeführt.

Experimenteller Teil

Tabelle 22: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **1**, **2** und **3**.

Verbindung	1	2	3
CCDC-Nummer	2042871	1986725	2042877
Empirische Formel	$C_{26}H_{60}B_2Cl_6F_2P_8Pt_4$	$C_{28}H_{46}BBr_3P_4Pt_2$	$C_{12}H_{32}BI_3P_4Pt_2$
M [g·mol ⁻¹]	1673.18	1147.25	1223.74
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	14.055(2)	16.7809(6)	14.9329(9)
<i>b</i> [Å]	11.8205(14)	18.4376(7)	15.7221(9)
<i>c</i> [Å]	15.0133(16)	11.9317(4)	26.2447(16)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.271(9)	90	94.570(2)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2468.3(6)	3691.7(2)	6142.1(6)
<i>Z</i>	2	4	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	2.251	2.064	2.647
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11.911	11.008	12.674
<i>F</i> (000)	1556	2160	4416
Beugungsbereich	2.202 bis 26.372°	2.368 bis 26.022°	1.884 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	113137	68266	145333
Unabhängige Reflexe	10063	3642	12566
Min./Max. Transmission	0.2416/0.3169	0.0309/0.1092	0.4941/0.7457
Daten/Parameter/ Einschränkungen	10063/523/391	3642/179/0	12566/540/210
GOF von <i>F</i> ²	0.981	1.102	1.111
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0144, wR ² = 0.0358	R ₁ = 0.0204, wR ² = 0.0524	R ₁ = 0.0261, wR ² = 0.0449
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0147, wR ² = 0.0360	R ₁ = 0.0223, wR ² = 0.0540	R ₁ = 0.0328, wR ² = 0.0468
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.898/−0.534	1.411/−1.535	1.130/−0.950

Experimenteller Teil

Tabelle 23: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **5**, **6** und **7**.

Verbindung	5	6	7
CCDC-Nummer	1986728	2042869	2042870
Empirische Formel	C ₁₀ H ₂₈ Br ₂ P ₄ Pt ₂	C ₁₀ H ₂₈ I ₂ P ₄ Pt ₂	C ₁₆ H ₀ I ₄ P ₄ Pt ₂
M [g·mol ⁻¹]	822.20	916.18	1213.82
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	19.3666(10)	16.063(5)	8.4725(18)
<i>b</i> [Å]	8.5391(4)	8.568(2)	8.5638(18)
<i>c</i> [Å]	14.8224(13)	15.827(3)	10.4628(13)
α [°]	90	90	111.406(12)
β [°]	123.3850(10)	102.115(14)	90.373(7)
γ [°]	90	90	92.437(8)
Volumen [Å ³]	2046.8(2)	2129.7(9)	705.9(2)
<i>Z</i>	4	4	1
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	2.668	2.857	2.855
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	17.857	16.309	14.498
<i>F</i> (000)	1496	1640	524
Beugungsbereich	2.519 bis 26.022°	2.594 bis 26.021°	2.558 bis 26.016°
Gemessene Reflexe	32488	11334	10503
Unabhängige Reflexe	2012	2082	2772
Min./Max. Transmission	0.0445/0.1110	0.0166/0.0787	0.1166/0.2070
Daten/Parameter/ Einschränkungen	2012/86/0	2082/86/0	2772/122/0
GOF von <i>F</i> ²	1.291	1.088	1.218
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0150, wR ² = 0.0378	R ₁ = 0.0341, wR ² = 0.0855	R ₁ = 0.0146, wR ² = 0.0341
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0155, wR ² = 0.0379	R ₁ = 0.0398, wR ² = 0.0901	R ₁ = 0.0146, wR ² = 0.0341
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.676/−0.976	1.078/−2.042	0.516/−1.499

Experimenteller Teil

Tabelle 24: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **8**, **9** und **10**.

Verbindung	8	9	10
CCDC-Nummer	–	–	2042878
Empirische Formel	C ₁₀ H ₂₈ Br ₄ P ₄ Pt ₂	C ₄₀ H ₅₀ BBrCl ₆ P ₄ Pt ₂	C ₃₂ H ₄₉ BCl ₂ F ₄ P ₄ Pt ₂
M [g·mol ⁻¹]	982.02	1348.32	1105.48
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoclinic	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> [Å]	8.619(2)	14.568(5)	11.836(4)
<i>b</i> [Å]	8.1959(17)	11.317(3)	22.892(8)
<i>c</i> [Å]	15.672(4)	21.952(6)	14.199(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.729(9)	92.404(8)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1097.0(5)	3616.1(19)	3847(2)
<i>Z</i>	2	23	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	2.973	2.010	1.909
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20.305	8.409	7.611
<i>F</i> (000)	888	2085	2128
Beugungsbereich	2.562 bis 26.809°	2.025 bis 26.372°	1.779 bis 26.779°
Gemessene Reflexe	24844	56036	33249
Unabhängige Reflexe	2340	7391	4105
Min./Max. Transmission	0.0789/0.1471	0.0499/0.1232	0.3981/0.5183
Daten/Parameter/ Einschränkungen	2340/95/0	7391/524/590	4105/211/0
GOF von <i>F</i> ²	1.147	1.091	1.038
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0131, wR ² = 0.0278	R ₁ = 0.0219, wR ² = 0.0402	R ₁ = 0.0180, wR ² = 0.0388
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0148, wR ² = 0.0282	R ₁ = 0.0277, wR ² = 0.0419	R ₁ = 0.0240, wR ² = 0.0404
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.663/–0.753	0.625/–0.648	1.089/–0.475

Experimenteller Teil

Tabelle 25: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **11**, **12** und **13**.

Verbindung	11	12	13
CCDC-Nummer	–	2042867	2042875
Empirische Formel	C ₄₁ H ₈₄ B ₂ Cl ₉ P ₈ Pt ₄	C ₂₇ H ₅₅ BCl ₆ P ₄ Pt ₂	C ₁₇ H ₄₁ BBr ₂ Cl ₂ P ₄ Pt ₂
M [g·mol ⁻¹]	1945.87	1117.28	1001.09
Temperatur [K]	100(2)	102(2)	102(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	19.6358(18)	15.217(7)	15.3302(5)
<i>b</i> [Å]	21.973(2)	9.891(3)	10.6045(3)
<i>c</i> [Å]	15.2700(12)	26.831(9)	20.0669(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	94.952(14)	109.9580(10)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	6588.3(10)	4023(3)	3066.34(16)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.962	1.845	2.169
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.054	7.522	12.109
<i>F</i> (000)	3700	2160	1872
Beugungsbereich	1.854 bis 26.372°	1.942 bis 26.373°	2.203 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	226604	45282	40498
Unabhängige Reflexe	6739	8228	6025
Min./Max. Transmission	0.0432/0.0929	0.2572/0.3824	0.0291/0.0970
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6739/305/60	8228/375/0	6025/261/0
GOF von <i>F</i> ²	1.210	1.043	1.214
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0416, wR ² = 0.0803	R ₁ = 0.0246, wR ² = 0.0460	R ₁ = 0.0205, wR ² = 0.0444
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0463, wR ² = 0.0824	R ₁ = 0.0319, wR ² = 0.0486	R ₁ = 0.0234, wR ² = 0.0449
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.569/–1.433	1.159/–1.307	1.302/–0.917

Experimenteller Teil

Tabelle 26: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **14**, **15** und **17**.

Verbindung	14	15	17
CCDC-Nummer	1986727	2042873	1986726
Empirische Formel	C ₂₃ H ₄₄ BBr ₂ P ₄ Pt ₂	C ₂₀ H ₄₁ BBr ₂ Cl ₂ P ₄ Pt ₂	C ₂₇ H ₇₄ B ₂ Br ₄ Cl ₆ N ₂ P ₈ Pt ₄
M [g·mol ⁻¹]	1005.27	1037.12	2008.96
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pca2₁</i>
<i>a</i> [Å]	17.209(5)	10.731(4)	16.2921(9)
<i>b</i> [Å]	11.805(3)	15.170(4)	22.4919(13)
<i>c</i> [Å]	31.175(12)	19.590(9)	15.7893(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	6333(3)	3189(2)	5785.8(6)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	2.109	2.160	2.306
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11.563	11.647	12.925
<i>F</i> (000)	3784	1944	3736
Beugungsbereich	2.467 bis 26.371°	2.164 bis 26.722°	2.551 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	83884	177701	30423
Unabhängige Reflexe	6471	6760	10417
Min./Max. Transmission	0.1203/0.3261	0.1604/0.2458	0.3181/0.7454
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6471/301/0	6760/291/0	10417/498/7
GOF von <i>F</i> ²	1.067	1.087	1.020
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0205, wR ² = 0.0529	R ₁ = 0.0115, wR ² = 0.0257	R ₁ = 0.0251, wR ² = 0.0609
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0240, wR ² = 0.0546	R ₁ = 0.0120, wR ² = 0.0258	R ₁ = 0.0281, wR ² = 0.0619
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.388/−1.607	1.152/−0.605	1.508/−1.116

Experimenteller Teil

Tabelle 27: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **18**, **24** und **25**.

Verbindung	18	24	25
CCDC-Nummer	2042872	2042868	1986724
Empirische Formel	C ₂₅ H ₄₀ BCl ₂ FNP ₄ Pt ₂	C ₁₄ H ₄₀ B ₂ Cl ₂ N ₂ P ₄ Pt ₂	C ₁₄ H ₄₀ B ₂ Br ₂ N ₂ P ₄ Pt ₂
M [g·mol ⁻¹]	969.35	843.06	931.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>I4₁/a</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	15.0000(5)	17.179(3)	11.805(4)
<i>b</i> [Å]	11.3002(4)	17.179	16.004(8)
<i>c</i> [Å]	19.1129(6)	36.881(13)	29.555(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.1650(10)	90	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3234.75(19)	10885(5)	5584(4)
<i>Z</i>	4	16	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.990	2.058	2.217
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.025	10.706	13.107
<i>F</i> (000)	1844	6368	3472
Beugungsbereich	2.094 bis 27.888°	2.008 bis 26.372°	2.208 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	87156	20858	49708
Unabhängige Reflexe	7713	5558	5492
Min./Max. Transmission	0.4174/0.7456	0.4606/0.6199	0.3766/0.7455
Daten/Parameter/ Einschränkungen	7713/344/0	5558/247/0	5492/247/0
GOF von <i>F</i> ²	1.047	1.022	1.130
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0291, wR ² = 0.0567	R ₁ = 0.0295, wR ² = 0.0520	R ₁ = 0.0286, wR ² = 0.0688
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0406, wR ² = 0.0615	R ₁ = 0.0515, wR ² = 0.0562	R ₁ = 0.0308, wR ² = 0.0698
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.409/-1.172	2.320/-0.860	1.678/-1.342

Experimenteller Teil

Tabelle 28: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **26**, **28** und **29**.

Verbindung	26	28	29
CCDC-Nummer	–	2081531	2081529
Empirische Formel	C ₂₅ H ₄₂ Cl ₄ P ₄ Pt ₂	C ₂₇ H ₆₁ B ₂ Cl ₃ N ₂ P ₄ Pt ₂ Si	C ₂₄ H ₅₂ B ₂ Cl ₄ N ₂ P ₄ Pt ₂
M [g·mol ⁻¹]	998.44	1083.89	975.24
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	13.223(7)	9.4607(16)	11.5645(17)
<i>b</i> [Å]	21.065(4)	20.222(6)	12.746(2)
<i>c</i> [Å]	12.162(4)	24.964(5)	13.334(2)
α [°]	90	108.858(13)	87
β [°]	90	97.434(12)	75
γ [°]	90	94.381(17)	75
Volumen [Å ³]	3388(2)	4445.9(17)	1824.7(7)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.958	1.619	1.775
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.769	6.656	7.996
<i>F</i> (000)	1904	2112	940.0
Beugungsbereich	2.986 bis 26.016°	2.313 bis 26.772°	2.160 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	25250	84042	30518
Unabhängige Reflexe	3326	18915	9844
Min./Max. Transmission	0.1195/0.3498	0.1735/0.2767	0.067/0.124
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3326/163/20	18915/1254/2376	7372/517/583
GOF von <i>F</i> ²	1.073	1.130	1.091
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0215, wR ² = 0.0502	R ₁ = 0.0315, wR ² = 0.0687	R ₁ = 0.0602, wR ² = 0.1179
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0254, wR ² = 0.0528	R ₁ = 0.0414, wR ² = 0.0736	R ₁ = 0.0490, wR ² = 0.1263
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.995/–1.372	1.716/–1.128	3.166/–1.863

Experimenteller Teil

Tabelle 29: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **30**, **35** und **38**.

Verbindung	30	35	38
CCDC-Nummer	2081530	–	–
Empirische Formel	C ₂₂ H ₅₀ B ₂ Br ₂ F ₂ N ₂ P ₄ Pt ₂ Si ₂	C ₂₅ H ₄₉ BBr ₂ OP ₄ Pt ₂ Si	C ₃₀ H ₅₈ B ₂ P ₄ Pt ₂
M [g·mol ⁻¹]	1132.32	1078.42	954.44
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 3 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	13.7751(4)	14.9392(5)	16.646(2)
<i>b</i> [Å]	11.6664(4)	11.3292(3)	16.646(2)
<i>c</i> [Å]	23.8278(8)	21.8487(7)	14.130(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.2650(10)	100.7680(10)	90
γ [°]	90	90	120
Volumen [Å ³]	3806.4(2)	3632.76(19)	3390.9(13)
<i>Z</i>	4	4	3
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.976	1.972	1.402
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.699	10.120	6.338
<i>F</i> (000)	2152	2048	1392
Beugungsbereich	2.293 bis 26.021°	2.033 bis 26.022°	2.018 bis 26.749°
Gemessene Reflexe	65639	38844	24841
Unabhängige Reflexe	7493	7133	4814
Min./Max. Transmission	0.1173/0.2047	0.5113/0.7457	0.1935/0.3680
Daten/Parameter/Einschränkungen	7493/430/384	7133/470/333	4814/184/13
GOF von <i>F</i> ²	1.024	1.051	1.054
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0260, wR ² = 0.0607	R ₁ = 0.0457, wR ² = 0.0923	R ₁ = 0.0273, wR ² = 0.0781
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0367, wR ² = 0.0678	R ₁ = 0.0743, wR ² = 0.1033	R ₁ = 0.0281, wR ² = 0.0786
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.325/–1.175	2.967/–1.705	0.759/–0.900

Experimenteller Teil

Tabelle 30: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **41**, **43** und **44**.

Verbindung	41	43	44
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C ₆₈ H ₁₀₀ B ₄	C ₂₇ H ₆₀ Cl ₂ F ₂ OP ₈ Pt ₃	C ₃₈ H ₅₂ P ₄ Pt ₂
M [g·mol ⁻¹]	960.79	1342.68	1022.85
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>R</i> $\bar{3}$
<i>a</i> [Å]	10.726(4)	12.3670(7)	26.529(4)
<i>b</i> [Å]	11.155(6)	16.0691(7)	26.529(4)
<i>c</i> [Å]	14.039(6)	19.7944(10)	15.481(3)
α [°]	110.989(12)	90	90
β [°]	106.337(9)	93.174(2)	90
γ [°]	99.167(7)	90	120
Volumen [Å ³]	1440.2(11)	3927.6(3)	9436(3)
<i>Z</i>	1	4	9
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.096	2.271	1.620
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.060	11.154	6.840
<i>F</i> (000)	521	2544	4464
Beugungsbereich	2.449 bis 26.021°	2.280 bis 26.016°	2.208 bis 26.018°
Gemessene Reflexe	20057	68992	47209
Unabhängige Reflexe	5682	7697	4043
Min./Max. Transmission	0.6740/0.7454	0.5956/0.7454	0.5876/0.7454
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5682/556/597	7697/333/0	4043/203/273
GOF von <i>F</i> ²	1.045	0.802	0.977
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0665, wR ² = 0.1890	R ₁ = 0.0333, wR ² = 0.0964	R ₁ = 0.0476, wR ² = 0.1019
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0795, wR ² = 0.2010	R ₁ = 0.0412, wR ² = 0.1062	R ₁ = 0.0642, wR ² = 0.1064
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.570/–0.382	1.725/–1.860	3.440/–1.586

Tabelle 31: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **45** und **46**.

Verbindung	45	46
CCDC-Nummer	–	–
Empirische Formel	$C_{34}H_{68}N_4P_4Pt_2$	$C_{38}H_{66}B_2O_4P_4Pt_2$
M [g·mol ⁻¹]	1046.98	1122.58
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.627(7)	10.455(2)
<i>b</i> [Å]	15.444(4)	11.158(2)
<i>c</i> [Å]	22.373(10)	11.231(2)
α [°]	90	65.288(16)
β [°]	90	71.730(11)
γ [°]	90	70.749(7)
Volumen [Å ³]	4017(3)	1099.9(4)
<i>Z</i>	4	1
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.731	1.695
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.144	6.534
<i>F</i> (000)	2064	552
Beugungsbereich	2.527 bis 26.022°	2.338 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	48283	15966
Unabhängige Reflexe	3959	4288
Min./Max. Transmission	0.5553/0.7454	0.0742/0.1384
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3959/203/0	4288/234/0
GOF von <i>F</i> ²	1.071	1.060
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0144,$ $wR^2 = 0.0275$	$R_1 = 0.0177,$ $wR^2 = 0.0441$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0168,$ $wR^2 = 0.0283$	$R_1 = 0.0180,$ $wR^2 = 0.0443$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.729/–0.459	1.012/–1.075

VII LITERATUR

1. J. H. Müssig, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.
2. C. Elschenbroich, *Organometallkatalyse in Synthese und Produktion*, Vieweg+Teubner: Wiesbaden, **2008**.
3. J. S. Thayer, Academic Press: New York, **1975**.
4. G. W. Parshall, *Organometallics* **1987**, 6 (4), 687.
5. E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (4), 1429.
6. L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
7. T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind. London* **1924**, 43 (1), 17.
8. W. B. Jensen, *Chem. Rev.* **1978**, 78 (1), 1.
9. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter GmbH **2014**.
10. a) N. Wiberg, F. H. Arnold, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH **2008**; b) D. G. Dick, D. W. Stephan, *Organometallics* **1990**, 9 (6), 1910; K. Matsubara, S. Niibayashi, H. Nagashima, *Organometallics* **2003**, 22 (7), 1376; S. Niibayashi, K. Mitsui, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (2), 276.
11. *Compendium of Chemical Terminology (Goldbook)*, International Union of Pure and Applied Chemistry: **2014**.
12. A. Haaland, *Angew. Chem.* **2006**, 101 (8), 1017.
13. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 85 (22), 3533.
14. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45 (9), 581.
15. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45 (10), 643.
16. R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240 (1-2), 93.
17. R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12 (2), 99.
18. R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17 (3), 183.
19. U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44 (3), 366.
20. K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **2002**, 94 (5), 1375.

21. C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **2002**, 77 (3), 313.
22. K. V. L. Crépy, T. Imamoto, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, 345 (12), 79.
23. B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (42), 7622.
24. C. Janiak, H. J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter: **2012**.
25. W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, 196 (4294), 1047.
26. W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22 (6), 985.
27. D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51 (7), 3133.
28. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, B. Abraham, A. C. Bond, N. Davidson, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. Hoekstra, L. Horvitz, E. K. Hyde, J. J. Katz, J. Knight, R. A. Lad, D. L. Mayfield, L. Rapp, D. M. Ritter, A. M. Schwartz, I. Sheft, L. D. Tuck, A. O. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 75 (1), 186.
29. A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86 (24), 995.
30. J. H. Brewster, E. Negishi, *Science* **1980**, 207 (4426), 446.
31. E. Vedejs, *Science* **1980**, 207 (4426), 42.
32. D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24 (10), 878.
33. J. D. Hewes, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 106 (19), 5757.
34. M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, 100 (2), 439.
35. G. J. Irvine, M. J. 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.
36. H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (32), 5254.
37. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, 110 (7), 3924.
38. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, S. Ostreicher, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (9), 2183.
39. S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, 23 (17), 2665.
40. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, 40 (3), 549.

41. J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112* (8), 4329.
42. J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *116* (8), 3661.
43. D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *116* (23), 10811.
44. D. R. Lantero; S. L. Miller, J.-Y. Cho, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1999**, *18* (2), 235.
45. K. K. Pandey, *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (20), 5092.
46. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (1-2), 37.
47. D. Liu, K.-C. Lam, Z. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680* (1-2), 148.
48. 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.* **2002**, *112* (25), 9399.
49. D. Liu, K. C. Lam, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, *22* (14), 2827.
50. C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, D. Kunz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (4), 858.
51. B. A. Vanchura, S. M. Preshlock, P. C. Roosen; V. A. Kallepalli; R. J. Staples; R. E. Maleczka, Jr.; D. A. Singleton, M. R. Smith, *Chem. Commun.* **2010**, *46* (41), 7724.
52. M. S. Cheung, F. K. Sheong, T. B. Marder, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (20), 7480.
53. 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.
54. D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (21), 3509.
55. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (3), 361.
56. M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (2), 301.
57. D. S. Rustad, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **1968**, *7* (2), 213.
58. I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24* (6), 1062.
59. I. R. Crossley, M. R. Foreman, A. F. Hill, A. J. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, *1* (2), 221.
60. H. Kameo, Y. Hashimoto, H. Nakazawa, *Organometallics* **2012**, *31* (11), 4251.

61. J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **2002**, *18* (6), 1702.
62. A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (18), 2759.
63. D. Curtis, M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, A. Guy Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *1* (10), 1687.
64. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (8), 1192.
65. J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **2002**, *9* (12), 3008.
66. P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21* (4), 271.
67. P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *7* (7), 209.
68. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *12* (3), 98.
69. T. D. Tilley, *Chem. Org. Silicon Compd.* **1989**, *2*, 1415.
70. U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16* (1), 136.
71. C. Zybilla, H. Handwerker, H. Friedrich, *Advances in Organometallic Chemistry*, *36*, Academic Press, **1994**.
72. W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *1* (4), 533.
73. E. O. Fischer, *Advances in Organometallic Chemistry*, *14*, Academic Press, **1976**.
74. H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (13-14), 1786.
75. H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223* (1), 1.
76. K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **2002**, *91* (6), 1179.
77. I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53* (14), 4957.
78. T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5* (1-4), 63.
79. H. Wadepohl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36* (22), 2441.
80. Y. Yamamoto, R. Fujikawa, T. Umemoto, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2004**, *60* (47), 10695.
81. S. Trudeau, J. B. Morgan, M. Shrestha, J. P. Morken, *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (23), 9538.

82. H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, (45), 4717.
83. K. M. Waltz, *Science* **1997**, 277 (5323), 211.
84. H. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (22), 3391.
85. T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680 (1-2), 3.
86. H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, 287 (5460), 1995.
87. J. Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, Jr. , M. R. Smith, 3rd, *Science* **2002**, 295 (5553), 305.
88. B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (6), 771.
89. L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, (27), 3987.
90. H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, 48 (21), 2701.
91. H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23 (18), 4178.
92. H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998 (4), 465.
93. Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (26), 9201.
94. Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Organometallics* **2009**, 28 (21), 6234.
95. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (45), 8300.
96. A. Yamamoto, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (45), 15706.
97. M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (16), 2380.
98. M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, 100 (8), 3221.
99. M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **1998**, 17 (24), 5233.
100. M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito, *Organometallics* **2002**, 21 (8), 1537.
101. S. Y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, 15 (26), 5450.
102. H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (9), 1462.
103. S. Y. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, 20 (14), 2956.
104. H. Braunschweig, H. Green, K. Radacki, K. Uttinger, *Dalton Trans.* **2008**, (27), 3531.
105. Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, 17 (4), 742.

-
106. S. Sakaki, B. Biswas, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611* (1-2), 288.
107. S. Sakaki; S. Kai, M. Sugimoto, *Organometallics* **1999**, *18* (23), 4825.
108. G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (11), 5290.
109. T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *115* (23), 11018.
110. H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (35), 5647.
111. H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118* (47), 8217.
112. H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25* (19), 4433.
113. D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, (10), 1687.
114. G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15* (24), 5137.
115. C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1996**, *15* (24), 5155.
116. C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *117* (15), 4403.
117. T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15* (2), 713.
118. A. Kerr, N. C. Norman, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, A. Kerr, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, (3), 319.
119. 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* (1-2), 183.
120. T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21* (26), 5879.
121. T. Habereeder, H. Nöth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17* (6-7), 525.
122. T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10* (3-4), 335.
123. J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (11), 4908.
124. P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (9), 4121.

-
125. J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (8), 3661.
126. D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100* (16), 6509.
127. J. F. Hartwig, X. He, *Organometallics* **1996**, *15* (25), 5350.
128. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (35), 5651.
129. H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (25), 7171.
130. D. L. Kays, S. Aldrige, *Transition metal boryl complexes*, **2008**.
131. G. Frenking, N. Frohlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100* (2), 717.
132. K. T. Giju, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (21), 4776.
133. G. Sivignon, P. Fleurat-Lessard, J. M. Onno, F. Volatron, *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (25), 6656.
134. S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649* (1), 9.
135. A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21* (6), 1146.
136. W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, (10), 1556.
137. K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (8), 2541.
138. J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (25), 9384.
139. H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123* (31), 7317.
140. H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27* (22), 6005.
141. H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (26), 7858.
142. J. P. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, (1), 114.
143. J. Brand, H. Braunschweig, F. Hupp, A. K. Phukan, K. Radacki, S. S. Sen, *Angew. Chem.* **2014**, *126* (8), 2273.
144. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, *118* (1), 169.

-
145. H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, 5 (2), 115.
146. A. Damme, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
147. H. Braunschweig, M. Colling, **2003**, *2003* (3), 393.
148. H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37 (22), 3179.
149. H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (12), 2298.
150. B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13 (17), 4770.
151. H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42 (2), 205.
152. H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (27), 5212.
153. 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.
154. S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. Saalfrank, B. Wennemann, Q. Ye, *Organometallics* **2014**, 33 (13), 3649.
155. H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (13), 2132.
156. H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (32), 5981.
157. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (8), 3197.
158. H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (21), 3979.
159. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, 117 (35), 5796.
160. H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (3), 393.
161. H. Braunschweig, *Borylenes as Ligands to Transition Metals*, Academic Press **2004**.
162. H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34 (7), 825.
163. U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (23), 4321.

-
164. K. Gotz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chemistry* **2009**, *15* (3), 623.
165. H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130* (9), 1295.
166. P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, *26* (19), 4700.
167. H. Braunschweig, B. Christ, M. Colling-Hendelkens, M. Forster, K. Gotz, M. Kaupp, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (29), 7150.
168. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Kramer, E. Siedler, *Organometallics* **2014**, *33* (14), 3877.
169. H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7785.
170. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (5), 1386.
171. F. Matthias Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. Jan Baerends, *New J. Chem.* **1998**, *22* (1), 1.
172. A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (2), 210.
173. A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, (21), 893.
174. C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (18), 6129.
175. D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (10), 3543.
176. P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (23), 4185.
177. G. J. Arsenault, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *99* (1), 79.
178. T. Murahashi, H. Kurosawa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231* (1-2), 207.
179. K. D. Wells, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **2008**, *27* (4), 691.
180. D. V. Toronto, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (26), 6132.
181. M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (2), 286.
182. M. M. Olmstead, H. Hope, L. S. Benner, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *99* (16), 5502.

-
183. R. Colton, M. J. McCormick, C. D. Pannan, *Australian Journal of Chemistry* **1978**, *31* (7), 1425.
184. K. A. Azam, A. A. Frew, B. R. Lloyd, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1985**, *4* (8), 1400.
185. N. Hadj-Bagheri, R. J. Puddephatt, L. Manojlović-Muir, A. Stefanović, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, (2), 535.
186. A. L. Balch, L. Chung-Li, C. H. Lindsay, M. M. Olmstead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177* (2), C22.
187. R. J. Puddephatt, K. A. Azam, R. H. Hill, M. P. Brown, C. D. Nelson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, M. C. Grossel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (17), 5642.
188. R. Huang, I. A. Guzei, J. H. Espenson, *Organometallics* **1999**, *18* (25), 5420.
189. N. Arnold, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
190. C.-S. Chin, M. S. Sennett, P. J. Wier, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L443.
191. C. Brunecker, J. H. Mussig, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Stoy, J. Böhnke, A. Hofmann, R. Bertermann, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (39), 8518.
192. C. Brunecker, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, J. Böhnke, A. Stoy, M. Hess, A. Hofmann, C. Lenczyk, C. Lichtenberg, J. Ramler, A. Rempel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2021**, *50* (10), 3506.
193. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23* (23), 5545.
194. H. Braunschweig, P. Brenner, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635* (13-14), 2089.
195. N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31* (5), 1897.
196. J. Bauer, R. Bertermann, H. Braunschweig, K. Gruss, F. Hupp, T. Kramer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (10), 5617.
197. J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (40), 10030.
198. N. Arnold, H. Braunschweig, P. B. Brenner, R. Dewhurst, T. Kramer, K. Radacki, *Organometallics* **2014**, *34* (11), 2343.

-
199. H. Braunschweig, T. Kramer, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2014**, 70 (11), 421.
200. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, 25 (21), 5159.
201. H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2013**, 49 (69), 7593.
202. H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, 119 (41), 7932.
203. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, 118 (7), 1087.
204. H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007 (27), 4350.
205. M. C. Grossel, J. R. Batson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304 (3), 391.
206. M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, (9), 951.
207. A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1707.
208. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, (21), 2832.
209. M. Janka, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **2000**, 19 (24), 5071.
210. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5 (4), 962.
211. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22 (9), 931.
212. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics* **2009**, 28 (13), 3727.
213. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648.
214. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev B Condens Matter* **1988**, 37 (2), 785.
215. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (45), 11623.
216. K. Geetharani, S. K. Bose, B. Varghese, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (37), 11357.
217. H. Braunschweig, M. Koster, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588 (2), 231.
218. H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, (545-546), 163.

-
219. S. S. M. Ling, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 77, L95.
220. S. S. M. Ling, R. J. Puddephatt, *Polyhedron* **1986**, 5 (9), 1423.
221. H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (34), 10350.
222. L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1979**, 35 (5), 1237.
223. K. A. Azam, G. Ferguson, S. S. M. Ling, M. Parvez, R. J. Puddephatt, D. Srokowski, *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (18), 2799.
224. L. Manojlović-Muir, S. S. M. Ling, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, (1), 151.
225. B. H. Xia, C. M. Che, D. L. Phillips, K. H. Leung, K. K. Cheung, *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (15), 3866.
226. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem Soc Rev* **2013**, 42 (8), 3197.
227. S. Berski, Z. Latajka, A. J. Gordon, *New J. Chem.* **2011**, 35 (1), 89.
228. H. Braunschweig, M. Forster, F. Seeler, *Chemistry* **2009**, 15 (2), 469.
229. H. Sachdev, N. Zahn, V. Huch, *ZAAC* **2009**, 635 (13-14), 2112.
230. H. Braunschweig, R. Bertermann, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, 49 (24), 2439.
231. P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, K. Kraft, T. Kramer, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (40), 13402.
232. J. H. Müssig, D. Prieschl, A. Deissenberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jimenez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brunecker, A. Haefner, A. Gartner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (40), 13056.
233. H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634 (11), 1875.
234. A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, (16), 2429.
235. T. S. Cameron, P. A. Gardner, K. R. Rundy, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212 (1), C19.

-
236. J. H. K. Yip, J. Wu, K.-Y. Wong, K.-W. Yeung, J. J. Vittal, *Organometallics* **2002**, *21* (8), 1612.
237. M. J. Irwin, G. Jia, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15* (25), 5321.
238. H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1993**, *12* (4), 988.
239. Y. Koie, S. Shinoda, Y. Saito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, (5), 1082.
240. J. A. Davies, K. Kirschbaum, C. Kluwe, *Organometallics* **2002**, *13* (9), 3664.
241. R. J. Puddephatt, M. A. Thomson, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L281.
242. P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 0 (11), 581.
243. C. R. Langrick, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, (5), 1015.
244. S. J. Higgins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, (2), 457.
245. P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, (5), 889.
246. R. Uson, J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, M. C. Frias, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *132* (2), 217.
247. L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *10*, 47.
248. L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, (22), 2427.
249. B. Jovanović, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, (2), 195.
250. C. Brunecker, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *60* (31), 16864.
251. J. Kiesgen, J. Münster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126* (7), 1559.
252. P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123.
253. D. Han, F. Anke, M. Trose, T. Beweries, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380* (1), 260.
254. A. L. Colebatch, A. S. Weller, *Chemistry* **2019**, *25* (6), 1379.
255. N. T. Coles, R. L. Webster, *Isr J Chem* **2017**, *57* (12), 1070.
256. K. Ma, H.-W. Lerner, S. Scholz, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664* (1-2), 94.
257. H. Nöth, W. Storch, *Chem. Ber.* **1974**, *107* (3), 1028.
258. H. Nöth, M. J. Sprague, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23* (2), 323.

-
259. H. Jenne, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **2002**, 3 (1), 68.
260. O. Ayhan, N. A. Riensch, C. Glasmacher, H. Helten, *Chemistry* **2018**, 24 (22), 5883.
261. O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, 55 (42), 13321.
262. O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew. Chem.* **2016**, 128 (42), 13515.
263. H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999 (9), 1523.
264. J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, (1), 114.
265. G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, 127 (10), 1909.
266. T. Jäschke, M. Jansen, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217 (1), 95.
267. K.-H. Van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Ber.* **1988**, 121 (6), 1045.
268. G. Knizia, *J Chem Theory Comput* **2013**, 9 (11), 4834.
269. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, 120 (1), 215.
270. A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110 (16), 7667.
271. D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (2), 1358.
272. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90 (2), 1007.
273. H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, 328 (5976), 345.
274. H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (23), 4239.
275. H. Braunschweig, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Commun.* **2010**, 46 (6), 913.
276. H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (19), 8595.
277. M. P. Brown, J. R. Fisher, S. J. Franklin, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, (17), 749.
278. J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, 10 (11), 1239.
279. F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Catalytic Dehydrocoupling: A General Strategy for the Formation of Element–Element Bonds*, Academic Press **1998**.
280. H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Güthlein, J. O. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zollner, *Chemistry* **2012**, 18 (28), 8605.

-
281. J. F. Harrod, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 493.
282. J. Y. Corey, *Dehydrocoupling of Hydrosilanes to Polysilanes and Silicon Oligomers: A 30 Year Overview*, Academic Press **2004**.
283. S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (23), 5307.
284. C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (1-2), 66.
285. R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem Commun* **2009**, (33), 4929.
286. R. Waterman, *Current Organic Chemistry* **2008**, 12 (15), 1322.
287. S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (8), 1482.
288. E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **2002**, 22 (1), 182.
289. E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 106 (25), 7793.
290. E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 107 (25), 7446.
291. H. Braunschweig, F. Güthlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (52), 12613.
292. H. Braunschweig, C. Claes, F. Güthlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706-707, 144.
293. H. Braunschweig, F. Güthlein, L. Mailänder, T. B. Marder, *Chemistry* **2013**, 19 (44), 14831.
294. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew Chem Int Ed Engl* **2013**, 52 (13), 3574.
295. N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (1), 76.
296. R. Ahmad, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 10 (17), 1019.
297. R. Ahmad, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, (11), 2433.
298. S. o. Synthesis, *Methods of Molecular Transformations*.
299. H. C. Brown, G. J. Klender, *Inorg. Chem.* **2002**, 1 (2), 204.
300. J. R. Schwier, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1993**, 58 (6), 1546.
301. H. C. Brown, T. E. Cole, M. Srebnik, K. W. Kim, *J. Org. Chem.* **1986**, 51 (25), 4925.
302. R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, 55 (8), 2274.

303. M. P. Brown, J. R. Fisher, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, M. A. Thomson, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, (20), 931.
304. L. J. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219 (1), 129.
305. a) C. Ting, L. Messerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (9), 3449; b) L. Hedberg, K. Hedberg, D. A. Kohler, D. M. Ritter, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (10), 3430.
306. M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem.* **2017**, 129 (1), 100.
307. S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. K. Kundu, M. E. Molla, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385 (1), 13.
308. L. Hedberg, K. Hedberg, D. A. Kohler, D. M. Ritter, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 102 (10), 3430.
309. R. J. Wehmschulte, A. A. Diaz, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, 22 (1), 83.
310. C. Lenczyk, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.
311. X. Chen, S. Lim, C. E. Plecnik, S. Liu, B. Du, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (2), 692.
312. D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17 (25), 5492.
313. L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 100 (9), 2915.
314. M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, (5), 516.
315. M. P. Brown, S. J. Cooper, A. A. Frew, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, M. A. Thomson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, (2), 299.
316. S. S. M. Ling, N. Hadj-Bagheri, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1987**, 26 (2), 231.
317. B. Rybtchinski; D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (7), 870.
318. P. W. Jennings, L. L. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94 (8), 2241.
319. K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, 76 (4), 461.
320. C.-H. Jun, C. W. Moon, H. Lee, D.-Y. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 189 (1), 145.
321. C. Perthuisot, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 116 (8), 3647.
322. B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (12), 2843.

323. D. D. Wick, T. O. Northcutt, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17* (20), 4484.
324. A. G. Bessmertnykh, K. A. Blinov, Y. K. Grishin, N. A. Donskaya, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (43), 7901.
325. T. Nishimura, K. Ohe, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (11), 2645.
326. T. Nishimura, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (47), 11010.
327. W. D. Jones, *Nat. Chem.* **1993**, *364* (6439), 676.
328. R. H. Crabtree, R. P. Dion, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, (19), 1260.
329. F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, (12), 1324.
330. U. Rosenthal, P. M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (2), 119.
331. J. J. Garcia, W. D. Jones, *Organometallics* **2000**, *19* (26), 5544.
332. A. Gunay, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (28), 8729.
333. C. Muller, C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (39), 9718.
334. A. Gunay, C. Müller, R. J. Lachicotte, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28* (22), 6524.
335. H. Petzold, T. Weisheit, H. Gorls, H. Breitzke, G. Buntkowsky, D. Escudero, L. Gonzalez, W. Weigand, *Dalton Trans.* **2008**, (15), 1979.
336. T. Weisheit, D. Escudero, H. Petzold, H. Gorls, L. Gonzalez, W. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, *39* (40), 9493.
337. Y. Nishihara, M. Miyasaka, M. Okamoto, H. Takahashi, E. Inoue, K. Tanemura, K. Takagi, *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (42), 12634.
338. A. Gunay, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2014**, *34* (11), 2233.
339. P. M. Delaney, D. L. Browne, H. Adams, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Tetrahedron* **2008**, *64* (5), 866.
340. A. M. Priegert, B. W. Rawe, S. C. Serin, D. P. Gates, *Chem Soc Rev* **2016**, *45* (4), 922.
341. W. Caseri, *Polyreaktionen*. Thieme Gruppe: 2011.

-
342. M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, **2010**.
343. F. Jäkle, *Recent Advances in the Synthesis and Applications of Organoborane Polymers*, Springer International Publishing: Cham, **2015**.
344. K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromol Rapid Commun* **2012**, 33 (15), 1235.
345. F. Jakle, *Chem Rev* **2010**, 110 (7), 3985.
346. F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (9-10), 1107.
347. K. Su, E. E. Remsen, H. M. Thompson, L. G. Sneddon, *Macromolecules* **2002**, 24 (13), 3760.
348. P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chemistry of Materials* **2002**, 7 (10), 1942.
349. H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (28), 6669.
350. T. B. Marder, *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, 46 (43), 8116.
351. C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem Soc Rev* **2009**, 38 (1), 279.
352. C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, (11), 962.
353. C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J Am Chem Soc* **2003**, 125 (31), 9424.
354. A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew Chem Int Ed Engl* **2008**, 47 (33), 6212.
355. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, *ChemCatChem* **2015**, 7 (11), 1630.
356. R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 82 (24), 6242.
357. K. H. Hermannsdörfer; E. M. Und, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, 103 (2), 516.
358. E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (25), 7793.
359. S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2001**, 113 (11), 2226.
360. P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (19), 4648.
361. S. Sakaki, T. Kikuno, *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (2), 226.
362. W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, (10), 1556.

-
363. H. Braunschweig, M. A. Legaré, *unveröffentlichte Ergebnisse*, **2020**.
364. D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *101* (17), 4992.
365. L. Xue, Z. Lin, *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (5), 1692.
366. M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chemistry* **2006**, *12* (18), 4749.
367. H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Principles and Progress/NMR Grundlagen und Fortschritte*, Springer Berlin, 1978.
368. F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (20), 5282.
369. R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerening, D. Sedlak, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114* (5), 1884.
370. I. Rodstein, D. S. Prendes, L. Wickert, M. Paassen, V. H. Gessner, *J Org Chem* **2020**, *85* (22), 14674.
371. J. Tappen, I. Rodstein, K. McGuire, A. Grossjohann, J. Löffler, T. Scherpf, V. H. Gessner, *Chemistry* **2020**, *26* (19), 4281.
372. K. H. Hermannsdörfer, E. Matejcikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103* (2), 516.
373. H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1986**, *119* (7), 2261.
374. W. Einholz, G. Frey, W. Haubold, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44* (1), 47.
375. E. C. Friedrich, C. B. Abma, G. Delucca, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228* (3), 217.
376. S. O. T. Yoshida, D. G. Jones, J. L. Spencer, P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, **1990**, *28*, 119.
377. L. E. Crascall, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 126.
378. W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421* (2), 105.
379. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *64* (1), 112.