

**Julius-Maximilians-Universität
Würzburg**

**Darstellung und Untersuchung von
Übergangsmetallkomplexen
niederkoordinierter borzentrierter Liganden**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

ACHIM SCHNEIDER

Würzburg 2010

**Darstellung und Untersuchung von
Übergangsmetallkomplexen
niederkoordinierter borzentrierter Liganden**

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

vorgelegt von

Achim Schneider

aus

Sindelfingen

Würzburg 2010

Eingereicht am: _____
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk
3. Prüfer: _____
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Meiner Frau Sarah
&
meiner Familie

*Die Schwierigkeiten wachsen,
je näher man dem Ziele kommt.*

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

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

DIE VORLIEGENDE ARBEIT WURDE AUSZUGSWEISE VERÖFFENTLICHT UNTER:

- **Reactivity of a Platinum Iminoboryl Complex toward Lewis and Brønsted Acids**
Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki, Daniela Rais, Achim Schneider, Fabian Seeler
Journal of the American Chemical Society **2007**, *127*, 10350–10351.
- **Synthesis and Reactivity Studies of Iminoboryl Complexes**
Holger Braunschweig,* Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki, Achim Schneider, Fabian Seeler, Katharina Uttinger, Hongmei Wu
Journal of the American Chemical Society **2008**, *130*, 7974–7983.
- **Oxoboryl Complexes: Boron–Oxygen Triple Bonds Stabilized in the Coordination Sphere of Platinum**
Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki, Achim Schneider
Science **2010**, *328*, 345–347.
- **Cyclodimerization of an Oxoboryl Complex induced by *trans* Ligand Abstraction**
Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki, Achim Schneider
Angewandte Chemie **2010**, DOI: 10.1002/ange.201002300; *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, DOI: 10.1002/anie.201002300.
- **Reactivity of Platinum Iminoboryl Complexes towards covalent Element–Hydrogen Bonds of Opposing Polarity**
Holger Braunschweig,* Ferdinand Matz, Krzysztof Radacki, Achim Schneider
Organometallics **2010**, DOI: 10.1021/om1004868.
- **Reactivity of an Oxoboryl Complex toward Fluorinated Aryl Boron Reagents**
Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki, Achim Schneider
Chemical Communications **2010**, zur Publikation angenommen.

MEIN BESONDERER DANK GILT:

Zu allererst schulde ich natürlich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. **HOLGER BRAUNSCHWEIG** Dank. Die interessante Themenstellung sowie die angenehmen und unkomplizierten Arbeitsbedingungen machten sowohl meine Diplom- als auch meine Doktorarbeit zu einem unvergesslichen Erlebnis. Seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und das beachtliche Vertrauen haben hierzu ebenfalls in nicht unerheblichem Maße beigetragen. Die immerwährende Begeisterung für die Chemie und der – oftmals auch fordernde – Glaube an die Machbarkeit des „Unmöglichen“ waren mir stets ein Ansporn und führten doch erstaunlich oft zu den erstrebten Zielen. Vielen Dank für alles, Chef!

Meiner anfänglichen Laborpartnerin Frau Dr. **KATHARINA UTTINGER** möchte ich für die herzliche Aufnahme danken. Ihre stets große Hilfsbereitschaft, die ausgezeichnete fachliche Unterstützung und nicht zuletzt das ausgesprochen harmonische Arbeitsklima im „Glückslabor“ waren mir besonders zu Beginn meines experimentellen Schaffens ein bedeutender Rückhalt. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihr nochmals speziell für die Heranführung an die präparativen Arbeitsweisen bedanken. Herzlichsten Dank, Frau Doktor!

In diesem Zusammenhang sei auch den ehemaligen Mitarbeitern Frau Dr. **DANIELA RAIS** – in memoriam – und Herrn Dr. **GEORGE WHITTELL** gedacht, die mir vor allem im Verlauf meines sonst leider nicht allzu fruchtbaren Forschungspraktikums, die Handhabung luftempfindlicher Substanzen und wohl mindestens ebenso bedeutend den Umgang mit vorhandener Fachliteratur nahe gebracht haben. Ich denke, sie haben diesbezüglich gute Arbeit geleistet und hiermit eine entscheidende Grundlage zu vorliegender Arbeit gelegt. An dieser Stelle möchte ich ihnen auch stellvertretend für die gesamte Arbeitsgruppe danken. Schließlich haben sie weit über ihren Verbleib bei uns hinaus mit ihrer fachlichen Kompetenz und einer für sie offenbar selbstverständlichen gründlichen Ausbildung der nachfolgenden Generation den Weg für einen Großteil der folgenden Erfolge gelegt. Thanks a lot, guys!

Eine weitere wichtige Person, deren Bekanntschaft ich nicht missen wollte, stellt meine spätere Laborpartnerin Dipl.-Chem. **MANUELA GROSS** dar. Auch Ihr Einzug im „Glückslabor“ hat dem guten Klima keinen Abbruch getan, wenngleich verwertbare Ergebnisse nicht mehr ganz so selbstverständlich erhalten wurden. Dies kann aber sicherlich nicht Ihr angelastet werden, sondern gehört wohl bei (fast) jeder Arbeit zu den Erfahrungen, die früher oder später gesammelt werden müssen, sobald man sich tiefer in die Materie begibt. Die teilweise ernüchternden Wochen und Monate konnten aber dem zwischenmenschlichen Miteinander und der stets großen und selbstlosen Hilfsbereitschaft meiner Kollegin nichts anhaben. Ich habe hiervor den allergrößten Respekt und bedanke mich bei Dir daher auch besonders herzlich!

Meiner Forschungspraktikantin **HONGMEI WU** und meinem Forschungspraktikanten **FERDINAND MATZ** danke ich für die umfassende Untersuchung einzelner Teilaspekte meiner Arbeit. Vielen Dank hierfür.

Den Herren Dr. **THOMAS KUPFER**, Dr. **KRZYSZTOF RADACKI** und Dr. **FABIAN SEELER** danke ich zunächst für die Durchführung der Röntgenstruktorexperimente und die Auswertung der erhaltenen Daten. Ganz besonders danke ich für die Molekülstrukturbestimmung von Verbindungen, welche leider nicht zu Publikationen in den einschlägigen Fachzeitschriften geführt haben. Oftmals lag dies nicht an ihrer Arbeit, sondern an meinem Unvermögen diese zu isolieren und/ oder vollständig zu charakterisieren. Hierfür möchte ich mich in aller Demut bei ihnen entschuldigen. Ich habe wirklich mein Bestes versucht, ihnen nicht unbedingt notwendige Arbeit zu ersparen. Darüber hinaus bin ich mir durchaus bewusst, dass die von mir verwendeten Substituenten, Lösungsmittel und Gegenionen nicht die beste Wahl für kristallographische Zwecke waren. Ich tat wiederum mein Bestes, um dies soweit als möglich zu vermeiden, aber leider nimmt die Chemie auf derartig banale Dinge häufig keine Rücksicht. Daher bedanke ich mich nochmals ganz besonders bei **KRZYSZTOF** für die große Geduld, die er immer und immer wieder aufgebracht hat, die entsprechenden Probleme in den Griff zu bekommen. Ich denke – und hoffe er pflichtet mir bei – der Aufwand hat sich in den meisten Fällen gelohnt. Außerdem möchte ich ihm natürlich auch für die Durchführungen aller quantenchemischen Rechnungen herzlich danken. Vielen Dank Ihr drei!

Darüber hinaus danke ich den **DREI ZUVOR GENANNTEN** sowie den Herren Dr. **CARSTEN KOLLANN** und Dr. **JUSTIN WOLF** ganz besonders für Ihre Bereitwilligkeit, mich an ihrem überaus umfangreichen Wissen und ihrer enormen Erfahrung teilhaben und hiervon profitieren zu lassen. Dies gilt natürlich ebenfalls, wenn auch in ungleich geringerem Umfang, für **ALLE ANDEREN MITARBEITER DES ARBEITSKREISES**. Hierbei möchte ich auch einen ganz besonders herzlichen Gruß an **ALLE EHEMALIGEN MITGLIEDER DER „BRAUNSCHWEIG GROUP“** anbringen. Ich erinnere mich gerne an die Zeit zurück, in der ich als Forschungspraktikant und später als Diplomand überaus herzlich in den Arbeitskreis aufgenommen wurde. Diese angenehme aber dennoch äußerst produktive Atmosphäre in unserer Gruppe bleibt mir sicherlich ewig in Erinnerung und Ihr alle hattet teil daran. Für diese Erfahrungen danke ich Euch allen!

Für die gründliche und kritische Durchsicht sowie die verlässlichen Korrekturen dieses Manuskripts möchte ich mich nochmals herzlich bei Herrn Dr. **THOMAS KUPFER** bedanken.

Die vorliegende Arbeit wäre nicht möglich ohne die zahlreichen Personen, die mich bei der Charakterisierung „meiner“ Verbindungen unterstützten. Neben oben genanntem Team zur Kristallstrukturanalyse muss in diesem Kontext natürlich zunächst einmal die Kernspin-Resonanz-Spektroskopie Erwähnung finden. Daher danke ich aufs herzlichste Frau **MARIE-LUISE SCHÄFER** und Herr Dr. **RÜDIGER BERTERMANN** für die Durchführung der unzähligen Routine-Messungen und natürlich ganz besonders für die Erfüllung der ebenfalls äußerst zahlreichen Extrawünsche. Des Weiteren danke ich Frau **LISELOTTE MICHELS** und Frau **SABINE TIMMROTH** sowie Herrn Dipl.-Chem. **JAN FÖRSTER** aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. **LOTHAR WEBER** der Universität Bielefeld für die Anfertigung der Elementaranalysen. Den Herren Dr. **JUSTIN WOLF** und Dr. **STEFAN**

WAGNER sei an dieser Stelle für die gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung diverser Proben gedankt. Außerdem möchte ich den Herren **MANFRED REINHART** und **ALFRED SCHERTZER** für das Bereitstellen und die Reparatur diverser Geräte und Materialien danken. Wie mir der Betreuer meines Forschungspraktikums mitteilte, gilt die alte Weisheit: „The glassblower is the Chemist’s best friend.“ Ich kann mich dieser Aussage nur anschließen und möchte daher meine Danksagung an Kollegen auch mit einem besonders herzlichen Dank an Herrn **BERTHOLD FERTIG** beenden. Die vorstellungsgerechte Anfertigung diverser Glasgeräte sowie beachtlich schnelle Reparatur von Glasbruch waren ihm offenbar eine Selbstverständlichkeit, wodurch er meine im Laufe von nun fast vier Jahren zahlreichen Ungeschicklichkeiten rasch vergessen machte. Vielen Dank liebe Kollegen für die Unterstützung. Diese Arbeit ist auch Eure Arbeit!

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen, die mir das zweimonatige Betriebspraktikum bei der **BASF SE** in Ludwigshafen ermöglicht haben. Mein besonderer Dank diesbezüglich gilt vor allem dem direkten Betreuer meiner dortigen Arbeit Dr. **MARTIN GÄRTNER** sowie meinem ehemaligen Kollegen Dr. **FABIAN SEELER**, der mir dieses Praktikum vermittelte.

Außerdem freue ich mich im Rahmen meines Studiums zahlreiche Freundschaften geschlossen zu haben. Jeden einzeln aufzuzählen, würde hier bei Weitem den Rahmen sprengen – ich denke **IHR WISST SCHON, DASS IHR GEMEINT SEID**. Ihr wart mir stets eine Stütze und beschertet mir in den vielen Jahre an der Universität eine schöne Zeit. Dafür danke ich Euch von Herzen!

Ein besonders persönlicher Dank gilt meiner Familie, die immer an mich geglaubt hat. **MEINEN ELTERN** möchte ich für die hingebungsvolle Unterstützung über all die Jahre danken, die mir das Studium erst ermöglichte und mich in meinem Werdegang enorm prägte. **MEINER SCHWESTER** danke ich ebenfalls für Ihre liebevolle Unterstützung. Wie ich schon in meiner Diplomarbeit schrieb: Dein Fleiß und Deine Beharrlichkeit waren mir immer ein Vorbild und daher hast Du ebenfalls einen großen Anteil an meinem bescheidenen forscherschen Erfolg. Ich wünsche Dir und **DEINER JUNGEN FAMILIE** nur das Beste!

Abschließend danke ich von ganzem Herzen meiner Frau **SARAH**, die mich stets mit größter Liebe, Fürsorge und Geduld unterstützt und größtes Verständnis für meinen Arbeits-eifer gezeigt hat. Unsere kleine „Familie“ war mir stets ein wichtiges Rückzugsgebiet und stellte einen bedeutenden Ausgleich zu den Wirren des Arbeitsalltags dar. Ich hoffe wir verbringen eine lange mindestens ebenso glückliche gemeinsame Zukunft. Alles Liebe!

INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG	23
II.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	35
1	SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND REAKTIVITÄT VON IMINOBORYLKOMPLEXEN	35
1.1	Einleitung: Iminoborane und deren Reaktivität.....	35
1.2	Darstellung und Charakterisierung neuer Iminoborylkomplexe.....	38
1.3	Reaktivität von Iminoborylkomplexen.....	43
2	SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND REAKTIVITÄT VON OXOBORYLKOMPLEXEN	64
2.1	Einleitung: Oxoborane und deren stabile Derivate.....	64
2.2	Darstellung, Charakterisierung und Stabilität des Oxoborylkomplexes <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (18).....	69
2.3	Untersuchung der Reaktivität des Oxoborylkomplexes <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (18).....	73
III.	ZUSAMMENFASSUNG	85
IV.	SUMMARY	90
V.	EXPERIMENTELLER TEIL	94
1	ALLGEMEINE AUSFÜHRUNGEN.....	94
1.1	Arbeitstechnik.....	94
1.2	Analytik.....	94
1.3	Ausgangsverbindungen	95
2	EXPERIMENTELLE VORSCHRIFTEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN.....	95
2.1	Darstellung und Charakterisierung neuer Iminoborylkomplexe	95
2.1.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(ⁱ Pr ₃ P) ₂ BrPt(B≡NSiMe ₃)] (4).....	95
2.1.2	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡N ^t Bu)] (5).....	96
2.2	Reaktivität von Iminoborylkomplexen.....	96
2.2.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (PhC≡C)BrPt(B≡NSiMe ₃)] (6).....	96
2.2.2	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(NHPh)N(H)SiMe ₃ }] (7).....	97
2.2.3	Darstellung von [1,4- <i>trans</i> -(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B{NH ^t Bu}NH}) ₂ C ₆ H ₄] (8).....	97
2.2.4	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(OMe)N(H)SiMe ₃ }] (9).....	98
2.2.5	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt{B(OMe)N(H)SiMe ₃ }] [BAr ^f ₄] (10).....	98
2.2.6	Versuche zur Stabilität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(OMe)N(H)SiMe ₃ }] (9).....	99
2.2.7	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(OH)N(H)SiMe ₃ }] (11).....	99
2.2.8	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(Br)N(H)SiMe ₃ }] (12).....	100
2.2.9	Umsetzung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(Br)N(H)SiMe ₃ }] (12) mit Triethylamin.....	100
2.2.10	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(H)N(SiMe ₃)BCat}] (13).....	100
2.2.11	Darstellung von [1,2,4,5- <i>trans</i> -(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B{H}N{SiMe ₃ }BO ₂ }) ₂ C ₆ H ₂] (14).....	101
2.2.12	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{BN(SiMe ₃)AlCl ₃ }] (15).....	101
2.3	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (18) und Untersuchung der an der Bildung beteiligten Gleichgewichtsreaktion.....	102
2.3.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (18).....	102
2.3.2	Untersuchung der reversiblen Eliminierung von Bromsilan und NMR-spektroskopische Charakterisierung der intermediären Spezies <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(Br)OSiMe ₃ }] (17).....	103
2.4	Reaktivität von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (18).....	103
2.4.1	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (PhS)Pt(B≡O)] (19).....	103
2.4.2	Darstellung von <i>trans,trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(BO ₂ B)Pt(PCy ₃) ₂][Al(Pftb) ₄] (20).....	104
2.4.3	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (MeCN)Pt(B≡O)][BAr ^f ₄] (21).....	104
2.4.4	Darstellung von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡OBPF ₃)] (23).....	105
3	QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN	105
VI.	KRISTALLSTRUKTURANALYSE	106
1	ALLGEMEINE AUSFÜHRUNGEN.....	106
2	KRISTALLDATEN UND PARAMETER DER STRUKTURBESTIMMUNGEN.....	107
VII.	LITERATURVERZEICHNIS	115

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Ac	=	Acyl-	M ⁺	=	Molekülkation
Ar ^f	=	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-	Me	=	Methyl-
Äq.	=	Äquivalent(/-e)	Mes	=	Mesityl-
ber.	=	berechnet	Mes*	=	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl-
Bn	=	Benzyl-	MP2	=	Møller–Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
br	=	broad/ breit	MS	=	Massenspektrometrie
Bu	=	Butyl-	n	=	beliebige Anzahl (soweit nicht anders angegeben)
bzw.	=	beziehungsweise	nbe	=	Norbornen
ca.	=	circa	NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance/ Kernmagnetische Resonanz
cat.	=	katalytisch	NRT	=	Natural Resonance Theory
Cat	=	Catecholato-	pic	=	Picolin
CCD	=	Charge-Coupled Device	Pin	=	Pinakolato-
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	Pip	=	Piperidyl-
chin	=	Chinolin	Pf	=	Perfluorophenyl-
CIF	=	Crystallographic Information File	Pftb	=	Perfluoro- <i>tert</i> -butoxy-
COSY	=	Correlation Spectroscopy	Ph	=	Phenyl-
Cp	=	Cyclopentadienyl-	ppm	=	parts per million
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl-	Pr	=	Propyl-
Cy	=	Cyclohexyl-	pyr	=	Pyridin
d	=	Dublett	q	=	Quartett
Dipp	=	2,6-Diisopropylphenyl-	R	=	beliebige Substituenten (soweit nicht anders angegeben)
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	RT	=	Raumtemperatur
Dmeda	=	Dimethylethylendiamid-	s	=	NMR: Singulett; IR: strong/ stark
dmpe	=	Bis(dimethylphosphino)ethan	SCF	=	Self Consistent Field
E	=	Element	sept	=	Septett
ELF	=	Elektronenlokalisierungsfunktion	<i>t</i>	=	<i>tert</i> -
Et	=	Ethyl-	t	=	Triplett
FT	=	Fourier-Transformation(/-s-)	Tbt	=	2,4,6-Tris(bis{trimethylsilyl} methyl)phenyl-
FWHM	=	Full Width at Half Maximum/ Halbwertsbreite	thf	=	Tetrahydrofuran
GC	=	Gaschromatographie	Tmp	=	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-
gef.	=	gefunden	Ttm	=	Tris(trimethylsilyl)methyl-
GOF	=	Goodness Of Fit	vbr	=	very broad/ sehr breit
Hal	=	Halogenid	vgl.	=	vergleiche
HMBC	=	Heteronuclear Multiple Bond Coherence	vt	=	virtuelles Triplett
HSQC	=	Heteronuclear Single Quantum Coherence	w	=	weak/ schwach
<i>i</i>	=	<i>iso</i> -	WCA	=	weakly coordinating anion/ schwach koordinierendes Anion
IR	=	Infrarot	X	=	beliebige Substituenten (soweit nicht anders angegeben)
IMes	=	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden	xs	=	Überschuss
L	=	Ligand	Y	=	beliebige Substituenten (soweit nicht anders angegeben)
LA	=	Lewis-acid/ Lewis-Säure			
LB	=	Lewis-base/ Lewis-Base			
m	=	NMR: Multiplett; IR: medium/ mittel			
M	=	Metall			

VERZEICHNIS VERWENDETER SYMBOLE

<p><i>a</i>: Kantenlänge der Elementarzelle <i>b</i>: Kantenlänge der Elementarzelle <i>c</i>: Kantenlänge der Elementarzelle <i>d</i>: Abstand <i>J</i>: Kopplungskonstante <i>m</i>: Masse <i>M</i>: Molekulargewicht <i>N</i>: virtuelle Kopplungskonstante \emptyset: Durchschnitt <i>T</i>: Temperatur <i>V</i>: Volumen der Elementarzelle</p>	<p><i>z</i>: Ladung <i>Z</i>: Anzahl unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle α: Winkel der Elementarzelle β: Winkel der Elementarzelle γ: Winkel der Elementarzelle δ: chemische Verschiebung $\Delta\delta$: Unterschied der chemischen Verschiebung λ: Wellenlänge σ: Standardabweichung Σ_E: Winkelsumme um Element</p>
---	--

VERZEICHNIS NUMMERIERTER VERBINDUNGEN

- 1: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)]
- 2: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPd(B≡NSiMe₃)]
- 3: *cis,mer*-[(Br)₂(Me₃P)₃Rh(B≡NSiMe₃)]
- 4: *trans*-[(ⁱPr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)]
- 5: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NⁱBu)]
- 6: *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)]
- 7: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NHPh)N(H)SiMe₃}]
- 8: [1,4-{*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{NHⁱBu}NH)}₂C₆H₄]
- 9: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)N(H)SiMe₃}]
- 10: *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(OMe)N(H)SiMe₃}][BAr^f₄]
- 11: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)N(H)SiMe₃}]
- 12: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}]
- 13: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(H)N(SiMe₃)BCat}]
- 14: [1,2,4,5-{*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{H}N{SiMe₃}BO₂)₂C₆H₂}]
- 15: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{BN(SiMe₃)AlCl₃}]
- 16: $\kappa_{N,N}$ -{HC(MeC)₂(NPf)₂}B=OAlCl₃
- 17: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)OSiMe₃}]
- 18: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)]
- 19: *trans*-[(Cy₃P)₂(PhS)Pt(B≡O)]
- 20: *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂
- 21: *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BAr^f₄]
- 22: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBAr^f₃)]
- 23: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBPF₃)]

I. Einleitung

Das Element Bor ist gemeinhin für seinen intrinsischen Elektronenmangel bekannt und die hierin wurzelnde einzigartige Neigung Mehrzentren-Bindungen einzugehen. Demzufolge wurden vielfältige Struktur motive beschrieben, in denen die Borzentren häufig höhere Koordinationszahlen aufweisen, als dies die eigentliche formale Wertigkeit dieses Elements erwarten ließe (*Abbildung 1*).^[1] Nicht zuletzt aufgrund der besonderen Bedeutung, die Boranen in der organischen Synthese zukommt,^[2-7] wurde auch die Chemie entsprechender Verbindungen mit ausschließlich klassischen, elektronenpräzisen Bindungen etabliert. Darüber hinaus stellen borhaltige Verbindungen aber auch vielversprechende Materialien für optische, elektronische und sensorische Anwendungen dar.^[8-10] Wenngleich Spezies mit zweifach koordinierten Borzentren erheblich ungewöhnlicher erscheinen, wurden mittlerweile auch erfolgreich verschiedene Strategien zur Stabilisierung derartiger Vertreter entwickelt. Hierbei wurde der kinetischen Instabilität dieser Verbindungen meist durch Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten entgegengewirkt. In vielen Fällen war darüber hinaus die Reduzierung der Lewis-Acidität des Borzentrums durch elektronische Stabilisierung erforderlich.^[11-14]

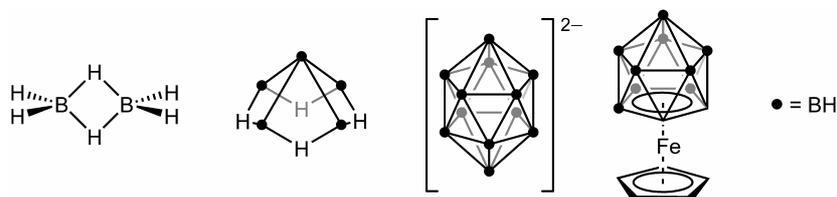


Abbildung 1. Ausgewählte Beispiele borhaltiger Verbindungen mit Mehrzentren-Bindungen.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für Übergangsmetallkomplexe borzentrierter Liganden. So gehen auch die Eigenschaften der seit längerem bekannten Metallpolyborane, -carborane,^[15-22] Boride,^[23-25] und π -Komplexe borhaltiger Heterozyklen^[26-31] auf die Anwesenheit von Metall-Element-Bor-Mehrzentren-Bindungen zurück. In jüngerer Vergangenheit gesellten sich hierzu σ -Komplexe von Hydroboranen^[32,33] beziehungsweise -boraten^[34] und erst kürzlich wurden auch die ersten Beispiele von σ -Hydroboriniumkomplexen realisiert.^[35] Die letztgenannten Komplex typen zeichnen sich allesamt durch Vorliegen zumindest einer als Ligand fungierenden Bor-Wassertoff-Bindung aus. Bereits in den 1960er Jahren wurden jedoch auch verschiedene Verbindungsklassen beschrieben, welche elektronenpräzise Bindungen zwischen Bor und Übergangsmetallen aufweisen und entsprechend ihres Substitutionsmusters grob als Boran- (**I**), Boryl- (**II**) und Borylenkomplexe (**III**) klassifiziert werden können (*Abbildung 2*).^[36] Die koordinativ ungesättigten Boryl- und Borylenliganden können darüber hinaus verbrückende Bindungsmodi aufweisen (**a**) oder durch eine Lewis-Base stabilisiert werden (**b**).^[37-47]

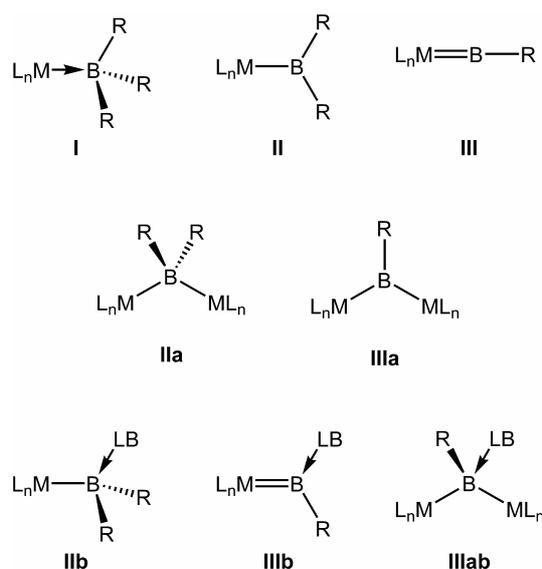


Abbildung 2. Grobe Klassifizierung der elektronenpräzisen Koordinationsmodi des Bors: Boran (I), Boryl- (II) und Borylenkomplexe (III) sowie deren verbrückte (a) bzw. basenstabilisierte (b) Analoga.

Entsprechende Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 14-Elemente wie Alkyl-^[48,49] und Alkyldenkomplexe^[50,51] sowie deren Silizium-Analoga^[52–55] sind bereits seit Längerem bekannt und gut untersucht. Die erstmalige Bestätigung einer Metall–Bor-Zweizentren-Bindung durch Röntgenstrukturanalyse ließ hingegen noch bis 1990 auf sich warten (*Abbildung 3, oben Mitte*).^[56,57] In den seither vergangenen zwei Jahrzehnten wurden auf diesem Gebiet jedoch erstaunliche Fortschritte erzielt, welche sich vielleicht am beeindruckendsten anhand der noch ausgesprochen jungen Substanzklasse der Borylenkomplexe verdeutlichen lassen. In Anbetracht der erst spät erfolgten strukturellen Charakterisierung der ersten Vertreter dieses Typs,^[58–60] beeindruckt die Vielfalt entsprechender Verbindungen und deren Anwendungen sowohl zur Übertragung des Borylenfragments auf andere Übergangsmetalle, als auch zur Funktionalisierung organischer Substrate.^[46,61–69]

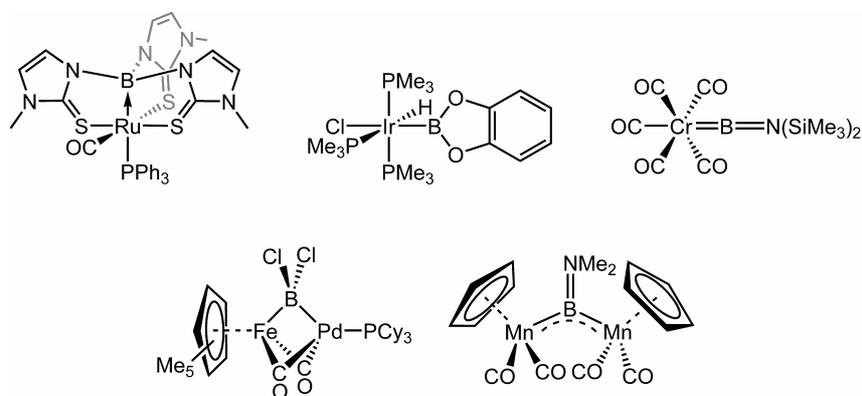


Abbildung 3. Ausgewählte strukturell charakterisierte Übergangsmetallkomplexe des Bors.

Ein ganz besonderes Augenmerk lag und liegt jedoch auf den Borylkomplexen,^[37–44] da diese als Schlüsselintermediate in verschiedenen Funktionalisierungsprozessen organischer Substrate identifiziert wurden. Die erste unter katalytischen Bedingungen durchgeführte Hydroborierung^[70] wurde unter Verwendung des Wilkinson-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ bewerkstelligt. Hierdurch gelang es unter anderem, die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung so stark zu aktivieren, dass die Addition von Catecholatorboran auch in Gegenwart reaktiverer Carbonylfunktionen ausschließlich an Ersterer stattfindet. Die Autoren schlugen einen Katalysezyklus vor, welcher die üblichen Elementarschritte enthält (*Abbildung 4*). Demnach wird die katalytisch aktive Rhodium(I)-Spezies durch Dissoziation eines Liganden generiert, welche im Folgenden unter oxidativer Addition mit dem Hydroborierungsreagenz reagiert. Anschließend koordiniert das Olefin begleitet von Abspaltung eines weiteren Phosphanliganden an das Metallzentrum. Dort findet unter Wiederaufnahme des Phosphans eine Insertion des Alkens in die Rhodium–Wasserstoff-Bindung statt. Durch reduktive Eliminierung wird schließlich die aktive Spezies regeneriert. Der vorgeschlagene Mechanismus ist bei Weitem nicht unstrittig. So gaben die Ergebnisse theoretischer Studien Anlass an der Dissoziation des Phosphans oder der Konfiguration der beteiligten Komplexe zu zweifeln. Darüber hinaus wurde die Insertion des Olefins in die Rhodium–Bor-Bindung oder eine σ -Bindungsmetathese als alternative Reaktionswege vorgeschlagen.^[71]

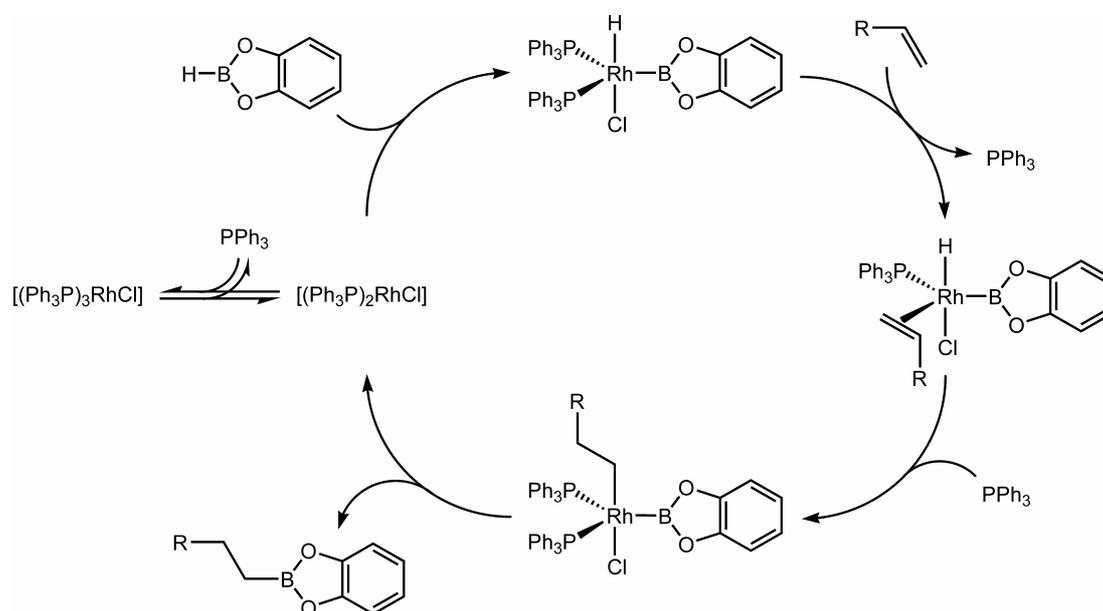


Abbildung 4. Mechanistischer Vorschlag zur rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen.

Unstrittig ist hingegen die enorme Bedeutung, die diesem Reaktionstyp zukommt, da die übergangsmetallvermittelte Hydroborierung ungesättigter Substrate die Darstellung wertvoller organisch substituierter Borane ermöglicht. Deshalb widmeten sich seither etliche weitere Publikationen diesem Thema.^[72–77] Des Weiteren wurde die Relevanz von Borylkomplexen vor allem der späten Übergangsmetalle durch deren Beteiligung in den Bereichen

der Diborierung ungesättigter Substrate^[78–89] sowie der stöchiometrischen^[90–94] und katalytischen C–H-^[95–107] und C–F-Bindungsaktivierung^[108,109] unter Beweis gestellt. Die metallvermittelte Aktivierung von Kohlenstoff–Element- σ -Bindungen stellt ein noch recht junges Feld dar, wobei vermutlich vor allem der selektiven Funktionalisierung von C–H-Bindungen (*Abbildung 5*) in der Zukunft große Bedeutung zukommen wird.^[106] Alle angesprochenen Übergangsmetallvermittelten Borylierungsprozesse stellen nützliche Werkzeuge zur oftmals hochselektiven Funktionalisierung organischer Substrate dar, weshalb sie auch über die Grenzen der anorganisch-chemischen Gemeinschaft hinaus ein großes Interesse hervorriefen und teilweise bereits auch große industrielle Bedeutung innehaben.^[71,85,110]

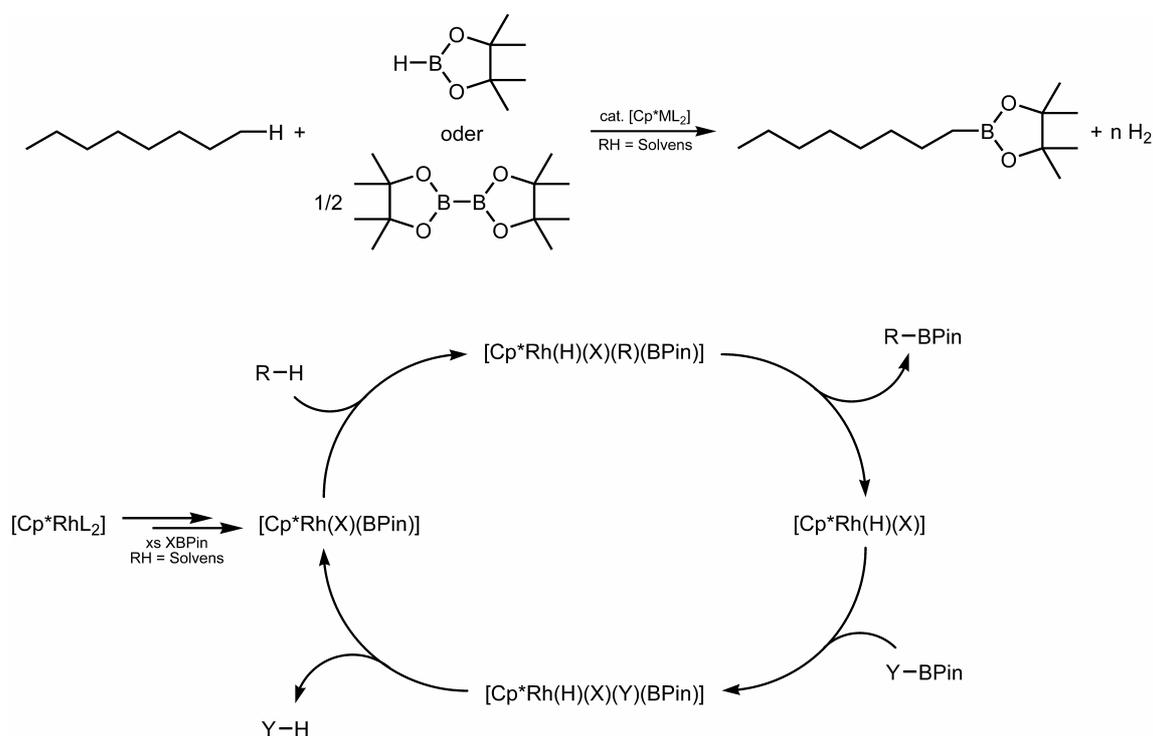


Abbildung 5. Übergangsmetallkatalysierte α -Borylierung von Octan (oben; $n = 1$ oder $1/2$) sowie ein Vorschlag zu deren Mechanismus [unten; X, Y = H oder BPin, R = C₈H₁₇, M = Rh, Ir, L₂ = (η^2 -C₂H₄)₂, (η^2 -C₂H₃SiMe₃)₂, (H₂)₂, (HSiMe₃)₂, η^4 -C₆Me₆].

Außerdem stimulierte die immense Bedeutung der Borylkomplexe auch das Interesse an der Bindungssituation in derartigen Verbindungen. Theoretische Studien offenbarten ausgesprochen starke σ -Donorfähigkeiten des Borylliganden^[111–114] und erst kürzlich konnte der π -Rückbindungsanteil der Übergangsmetall–Bor-Bindung durch Blockierung des freien p-Orbitals am Borzentrum verschiedener Eisen(dihalogenboryl)komplexe durch eine Lewis-Base experimentell bestimmt werden (*Abbildung 6, oben*).^[115,116] In den meisten Fällen ist die Borylgruppe einer der labilsten, wenn nicht der labilste Ligand. Dies ermöglicht zwar einerseits ihre Übertragung auf verschiedenartige Substrate, verhindert allerdings zugleich auch den Einsatz der Borylfunktion als Coligand in anderen Übergangsmetallbasierten Prozessen. Erst vor Kurzem gelang deren Stabilisierung durch Einbindung in dreizählige

Ligandensysteme (Abbildung 6, unten links),^[117,118] wodurch die einzigartigen elektronischen Eigenschaften des Borylliganden für eine Reihe weiterer Anwendungen nutzbar gemacht werden sollten.^[119] Darüber hinaus ermöglichte die Verfügbarkeit von Boryllithium-^[120,121] und Borylmagnesiumreagenzien,^[122] welche die charakteristischen Reaktivitäten eines Borylanions aufweisen, die Darstellung verschiedener Borylkomplexe, die zuvor nicht zugänglich waren. So konnten auf diesem Wege sowohl die ersten Vertreter der Gruppe 4- als auch der gesamten Triade der Gruppe 11-Metalle^[123,124] sowie entsprechende Zinkanaloga^[124] synthetisiert werden (Abbildung 6, unten rechts). Diese Beispiele zeigen das immer noch große Entwicklungspotential auf, welches diese Substanzklasse trotz mittlerweile unzähliger bekannter Vertreter innehat.

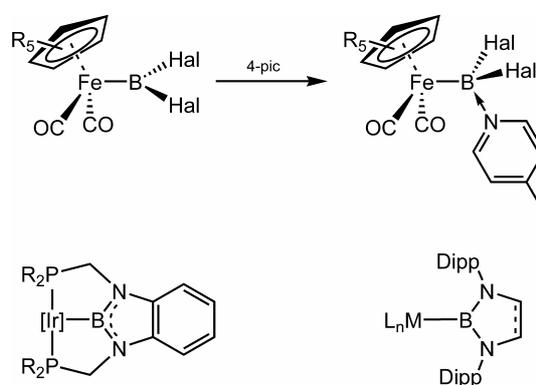


Abbildung 6. Umsetzung von Eisen(dihalogenboryl)komplexen zu den entsprechenden Lewis-Baseaddukten (oben; R = H, Hal = Cl; R = Me, Hal = Br) und borylbasierte Pincer-Komplexe (unten links; [Ir] = Ir{CO}HCl, R = ^tBu, Ph; [Ir] = IrHCl, Ir{ η^2 -C₂H₄}, R = ^tBu, Cy) sowie ausgehend von Boryllithiumreagenzien dargestellte Komplexe (unten rechts; M = Ti, L_n = (ⁱPrO)₃; M = Hf, L_n = Cp^{*}Bn₂; M = Cu, L_n = thf₃LiBr; M = Cu, Ag, Au, L_n = IMes; M = Au, L_n = PPh₃; M = Zn, L_n = B{NDipp}₂C₂H₂, thf₂LiBr₂).

Der größte Anteil der neueren Publikationen auf diesem Gebiet widmete sich jedoch den Komplexen der Gruppe 10-Metalle. Diese verdanken ihre Bedeutung nicht zuletzt der wohl etablierten und weit verbreiteten Knüpfung von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Organoboranen mit organischen Elektrophilen.^[110,125] Darüber hinaus ermöglichen die Metalle dieser Triade neben der bereits angesprochenen Diborierung organischer Substrate^[78–88] auch eine Reihe weiterer Borylierungsprozesse.^[126–139] Obwohl einige Studien zu nickelvermittelten Funktionalisierungsreaktionen entsprechende borylartige Spezies als Intermediate nahe legten,^[138–141] konnte bislang erst ein derartiger Komplex dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Dieser stellte im Folgenden seine Eignung als regenerierbares Borylierungsmittel unter Beweis.^[142] Wenngleich die Reaktion nicht unter katalytischen Bedingungen durchgeführt werden kann, erinnert die Reaktionsabfolge stark an die Katalysezyklen analoger Funktionalisierungsreaktionen (Abbildung 7).

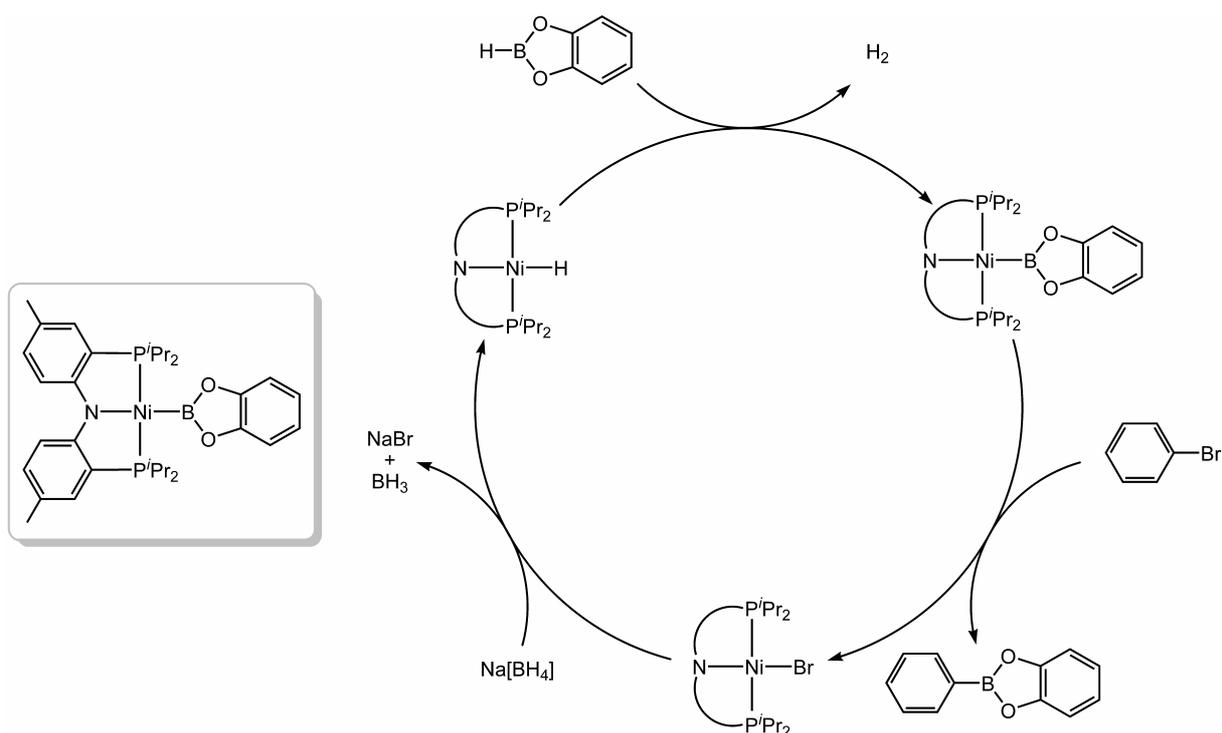


Abbildung 7. Erster strukturell charakterisierter Borylkomplex des Nickels (links) und dessen Anwendung als wiederverwendbares Borylierungsmittel (rechts).

Die erste strukturelle Bestätigung eines Palladiumborylkomplexes erfolgte hingegen bereits ein Jahrzehnt zuvor.^[127] Es wurde gezeigt, dass der gemischte Stannyl(boryl)komplex *cis*-[(dmpe)(Me₃Sn)Pd(BDmeda)] die Addition des entsprechenden Stannylborans an 1-Octin katalysiert, weshalb derartigen Spezies eine bedeutende Rolle im katalytischen Zyklus zugewiesen wurde. Mittlerweile konnten durch oxidative Addition verschieden substituierter Halogenborane einer Reihe weiterer Vertreter des allgemeinen Typs *trans*-[(R₃P)₂HalPd(BR₂)] dargestellt und vollständig charakterisiert werden.^[143–145] Die Palladium–Bor-Bindung erwies sich in theoretischen Studien als relativ schwach,^[146,147] was sich im Verhalten des Komplexes *trans*-[(Me₃P)₂ClPd(BDmeda)] mit ungesättigten organischen Substraten widerspiegelt. So reagieren verschieden substituierte Alkine sowie 1-Buten-3-on hochgradig regio- und stereoselektiv unter Insertion in die Metall–Bor-Bindung (Abbildung 8).^[143]

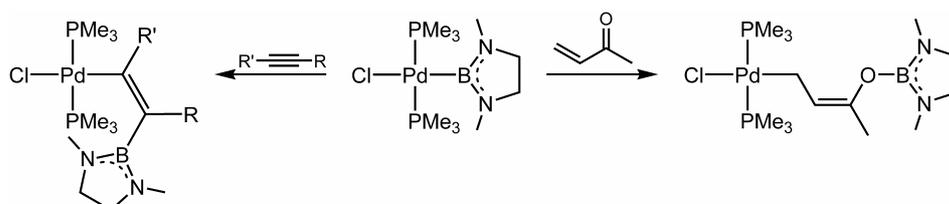


Abbildung 8 Insertionsreaktionen ungesättigter Substrate mit *trans*-[(Me₃P)₂ClPd(BDmeda)] (R = H, R' = Me, Hex; R = R' = Me, CO₂^tBu).

Im Gegensatz zu den leichteren Homologen, bilden Platin(II)fragmente häufig ausgesprochen stabile Bindungen zu Borylliganden aus.^[146,147] Demzufolge scheint es auch nicht verwunderlich, dass diese einen Großteil der bekannten Vertreter ausmachen. Eine Vielzahl an Bis(boryl)komplexen des Typs *cis*-[(R₃P)₂Pt(BR₂)₂] wurde durch Umsetzung geeigneter Diborane(4) mit Platin(0)komplexen dargestellt^[78–83,148–154] und es wurde gezeigt, dass derartige Verbindungen Phosphaustauschreaktionen eingehen.^[82,151] Aber auch Bindungen zwischen Bor und den schwereren Gruppe 14-Elementen reagieren unter analogen Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Produkten der oxidativen Addition.^[152,153] Die auf diese Weise unter anderem erhaltenen Silyl(pinakolatoboryl)komplexe stellen isolierbare Intermediate der katalytischen Silaborierung dar. Sie bilden mit Phenylacetylen hochgradig regioselektiv ausschließlich das Produkt der Insertion in die Platin–Bor-Bindung, welches wiederum unter reduktiver Eliminierung der Silizium–Kohlenstoff-Bindung und Bildung des (*Z*)- α -Silyl- β -borylstyrols reagiert (*Abbildung 9*). Im Rahmen kinetischer Studien zeigte sich hierbei eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur der Platin-gebundenen Coliganden, welche vorwiegend dem sterischen Anspruch der Phosphane zugeschrieben wurde. So konnte das triethylphosphansubstituierte Intermediat lediglich spektroskopisch beobachtet werden und die reduktive Eliminierung fand bereits bei Raumtemperatur statt. Demgegenüber lief diese Reaktion für die trimethyl- bzw. dimethylphenylphosphansubstituierten Analoga erst bei erhöhten Temperaturen ab.^[152]

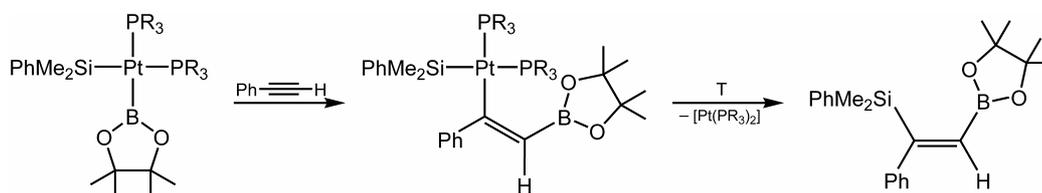


Abbildung 9. Reaktion der Komplexe *cis*-[(R₃P)₂(PhMe₂Si)Pt(BPin)] mit Phenylacetylen (PR₃ = PEt₃, T = RT; PR₃ = PMe₃, PMe₂Ph, T = 60 °C).

In allen bisher erwähnten Borylkomplexen des Platins weisen die Produkte der oxidativen Addition die beiden anionischen Liganden in einer *cis*-Anordnung auf. Demgegenüber liefern Reaktionen von Platin(0)verbindungen mit Halogenboranen die entsprechenden *trans*-Komplexe (*Abbildung 11, i*).^[145,153–162] Der *trans*-ständige Halogenidligand ermöglichte eine systematische Untersuchung des *trans*-Einflusses verschiedener Borylliganden, wobei die vorhergesagte Abhängigkeit der σ -Donorfähigkeit^[163] experimentell weitgehend bestätigt werden konnte.^[156] Durch oxidative Addition entsprechender Bromborane wurden unter anderem auch η^1 -Borazinkomplexe der schwereren Gruppe 10-Metalle^[145] sowie zweikernige Platinkomplexe, die eine verbrückende Bis(boryl)einheit aufweisen, dargestellt (*Abbildung 10, unten*).^[159] Diese Koordinationsmodi waren bis dato nur von wenigen durch Salzelimierung dargestellten Eisenkomplexen bekannt (*Abbildung 10, oben*).^[164,165]

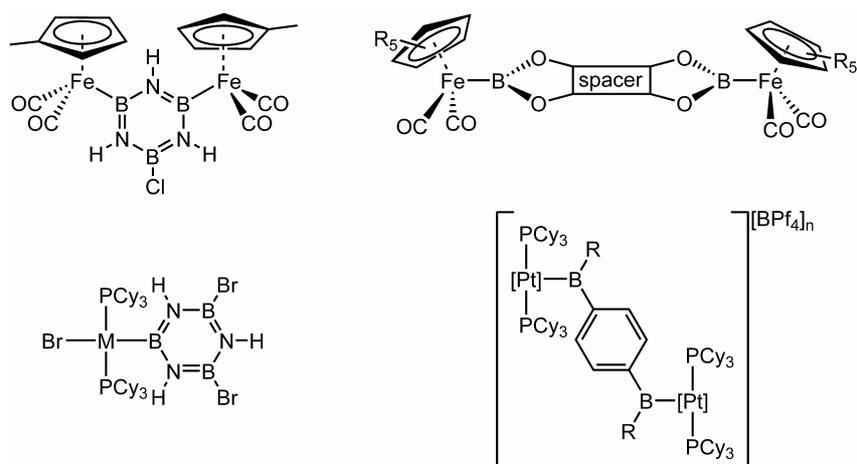
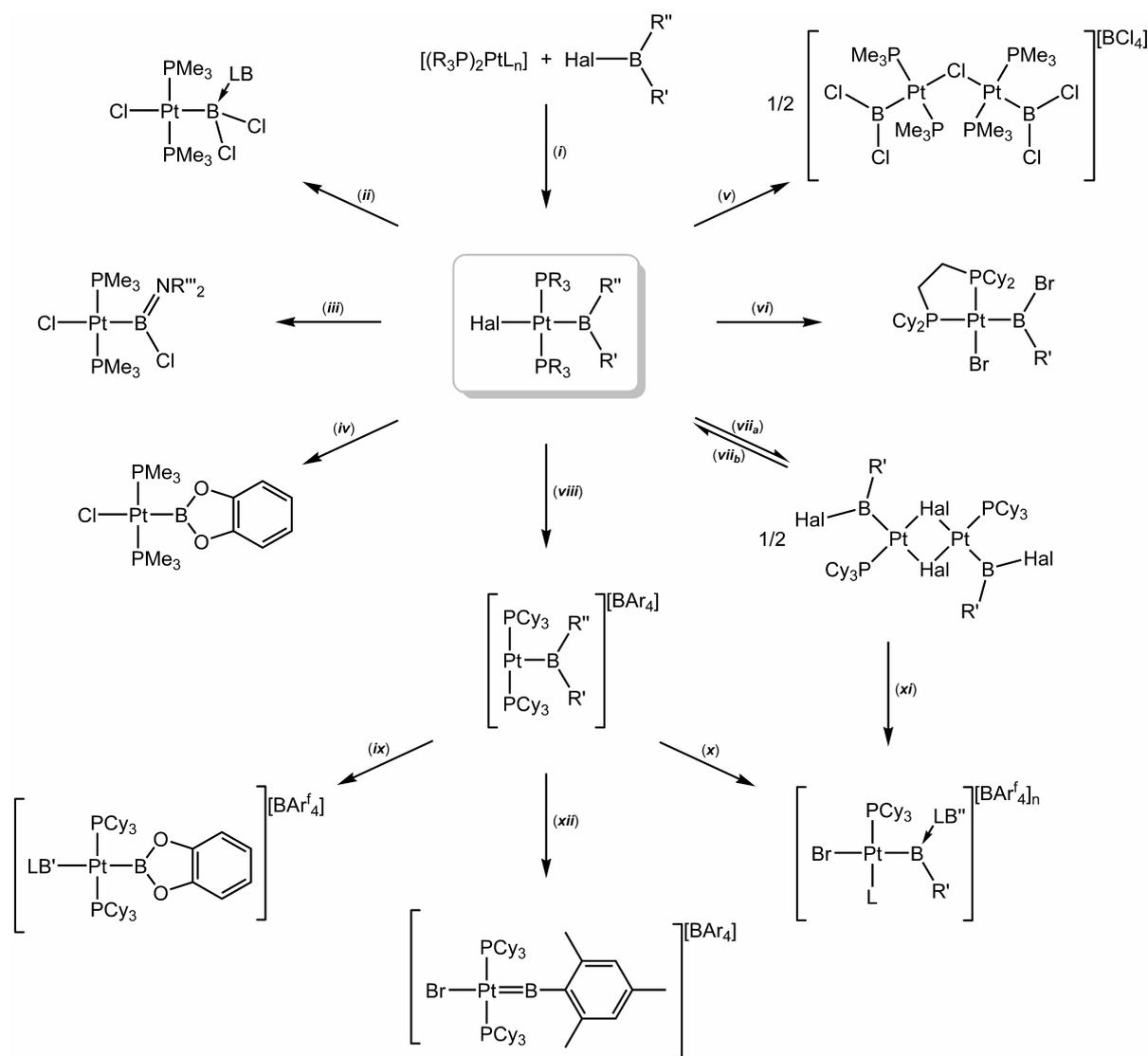


Abbildung 10. η¹-Borazinkomplexe (links; M = Pd, Pt) und bis(boryl)verbrückte zweikernige Übergangsmetallkomplexe (rechts; spacer = C₆H₂, R₅ = H₅, H₄Me, Me₅; spacer = C₅H₈, R₅ = H₅; [Pt] = PtBr, R = Br, n = 0; [Pt] = Pt, R = Br, n = 2) sowie der erste doppelt-basen-stabilisierte Bis(borylen)komplex ([Pt] = Pt, R = 4-pic, n = 2).

Darüber hinaus eröffnete dieser Ansatz auch eine reichhaltige und interessante Folgechemie. In einer ausführlichen Studie, welche sich mit Dichlorborylkomplexen befasste, wurde die Verbindung *trans*-[(Me₃P)₂(Cl)Pt(BCl₂)] durch Umsetzung mit Pyridin bzw. Triethylamin in die entsprechenden Lewis-Baseaddukte überführt (*Abbildung 11, ii*). Mit sekundären Aminen hingegen wurde die Bildung der Aminochlorborylkomplexe *trans*-[(Me₃P)₂(Cl)Pt{B(Cl)NR₂}] beschrieben (*iii*) und die Substitution beider borgebundener Chloratome konnte durch Reaktion mit Catechol in Gegenwart eines Überschusses Triethylamin erreicht werden (*iv*). Des Weiteren mündete die Behandlung mit einem halben Äquivalent Bortrichlorid unter formaler Chlorid-Abstraktion in der Bildung der ionischen Verbindung [{*trans*-(Me₃P)₂(Cl₂B)Pt}₂(μ-Cl)][BCl₄] (*v*).^[160] Demgegenüber führte die Reaktion des Diiodborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂(I)Pt(BI₂)] mit Bortriiodid zu reversibler Dissoziation eines Phosphanliganden und der Ausbildung der neutralen dimeren Verbindung [(Cy₃P)(I₂B)Pt(μ-I)]₂ (*vii*).^[161] Verschiedene Komplexe des Typs *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)R'}] wurden durch Umsetzung mit dem chelatisierenden Liganden Bis(dicyclohexylphosphino)ethan in die entsprechenden *cis*-Komplexe überführt (*vi*).^[166]

Wie bereits weiter oben angesprochen wurde, üben Borylliganden einen ausgesprochen starken *trans*-Einfluss aus und labilisieren hierdurch den *trans*-ständigen Liganden. Die durch Dissoziation des Bromidliganden entstandenen kationischen, T-förmigen Komplexe können durch Verwendung schwach wechselwirkender Borat-Gegenionen stabilisiert (*viii*)^[145,155,159,167] und die freie Koordinationsstelle am Platin von verschiedenen Lewis-Basen besetzt werden (*ix*).^[167] Trägt der Borylligand mindestens einen Bromidsubstituenten, so koordinieren zugesetzte Pyridinderivate an das Borzentrum und induzieren einen formalen 1,2-Shift des Bromids auf das Platinzentrum unter Bildung entsprechender kationischer,



S

Abbildung 11. Synthese und Reaktivität von Platin(II)halogen(boryl)komplexen (siehe *Tabelle 1 a–v* für Liganden und Substituenten). Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i): $-nL$ (**a–v**); (ii): LB (**d**: LB = NEt_3 , pyr); (iii): $4\text{HNR}''_2$, $-[\text{H}_2\text{NR}''_2]\text{Cl}$ (**d**: $\text{NR}''_2 = \text{NEt}_2$, Pip); (iv): CatH_2 , $x\text{sNEt}_3$, $-2[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ (**d**); (v): $\frac{1}{2}\text{BCl}_3$ (**d**); (vi): dcpe, -2PCy_3 (**k–m**); (vii_a): XBHal_2 , $-\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BXHal}_2$ (**k**: X = Fc, Hal = Br; **v**: X = Hal = I); (vii_b): PCy_3 (**k, v**); (viii): $\text{M}[\text{BAr}_4]$, $-\text{MBr}$ (**k–t**: M = Na, Ar = Ar^f ; **l**: M = K, Ar = Pf); (ix): LB' (**t**: $\text{LB}' = \text{thf}$, MeCN, pyr, chin); (x): LB'' (L = PCy_3 , n = 1, **k, m, n, q**: $\text{LB}'' = 4\text{-pic}$; **m**: $\text{LB}'' = \text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-}^t\text{Bu}$); (xi): LB'' (**k**: $\text{LB}'' = 4\text{-pic}$, L = Br, n = 0); (xii): RT (**l**: Ar = Ar^f , Pf).

basenstabilisierter Borylenkomplexe (**x**).^[155,159] Ein neutrales Analogon wurde durch Spaltung eines zweifach bromverbrückten Bis(boryl)dimers durch Umsetzung mit 4-Picolin erhalten (**xi**).^[168] Im Falle des einkernigen Mesitylbromborylkomplexes findet dieser 1,2-Shift sogar bereits ohne Zugabe einer Lewis-Base statt und Umsetzung des Borylkomplexes mit den Alkaliboraten $\text{M}[\text{BAr}_4]$ (M = Na, Ar = Ar^f ; M = K, Ar = Pf) liefert umgehend den kationischen, terminalen Borylenkomplex $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}=\text{BMes}][\text{BAr}_4]$ (**xii**),^[157] wobei die kationische Borylspezies lediglich in Tieftemperatur-NMR-Experimenten beobachtet werden konnte.^[167] Der auf diese Weise erhaltene basenfreie, kationische Komplex wurde mit quan-

tenchemischen Methoden untersucht und der ausgesprochen kurze Platin–Bor-Abstand durch das Vorliegen zweier orthogonaler π -Wechselwirkungen erklärt.^[157]

Tabelle 1. Liganden und Substituenten in Abbildung 11 (*: in situ aus $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ und 2 Äq. PR_3 dargestellt).

PR_3	L	n	Hal	$-\text{B}^{\text{R}''}_{\text{R}'}$		PR_3	L	n	Hal	$-\text{B}^{\text{R}''}_{\text{R}'}$	
PPh_3	C_2H_4	1	Cl		a	PCy_3	-	0	Br		l
PPh_3	C_2H_4	1	Br		b	PCy_3	-	0	Br		m
PPh_3	C_2H_4	1	Br		c	PCy_3	-	0	Br		n
PMe_3	PMe_3	2	Cl		d	PCy_3	-	0	Br		o
PPh_3	*	*	Cl		e	PCy_3	-	0	Br		p
PMePh_2	*	*	Cl		f	PCy_3	-	0	Br		q
PMe_2Ph	*	*	Cl		g	PCy_3	-	0	Br		r
PCy_3	-	0	Cl		h	PCy_3	-	0	Br		s
PCy_3	-	0	Cl		i	PCy_3	-	0	Br		t
PCy_3	-	0	Cl		j	PCy_3	-	0	Br		u
PCy_3	-	0	Br		k	PCy_3	-	0	I		v

Die außergewöhnliche Befähigung des Bis(tricyclohexylphosphan)platinfragmentes Hauptgruppenelemente in ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahlen zu stabilisieren, ermöglichte darüber hinaus bereits zuvor die Isolierung des trigonal-planaren Silylenkomplexes $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SiMe}_2)]$,^[169] schlägt sich aber auch in der Reaktion des Platin(0)komplexes $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit Bis(trimethylsilyl)aminodibromboran nieder. Wiederum wurde eine Verbindung erhalten, die das Boratom in der Koordinationszahl Zwei aufweist.^[170] Die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten sowie die spektroskopischen Parameter deuten auf das Vorliegen einer Bor–Stickstoff-Dreifachbindung hin, deren Bildung auf die Eliminierung von Trimethylbromsilan aus dem postulierten Bis(silyl)aminobromborylkomplex zurückgeführt wurde (*Abbildung 12, oben*). Während analoge hauptgruppenelementsubstituierte Iminoborane im Allgemeinen bei niedrigen Drücken und Temperaturen um die 400–500 °C synthetisiert werden,^[11,12] bildet sich der Platiniminoborylkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) bereits bei Raumtemperatur und kann in Lösung dargestellt werden. Darüber hinaus weist

er eine beachtliche thermische und photochemische Stabilität auf. So konnten nach mehrstündiger Bestrahlung beziehungsweise Erhitzen auf 100 °C keine Hinweise auf Zersetzung oder Oligomerisierung erhalten werden.

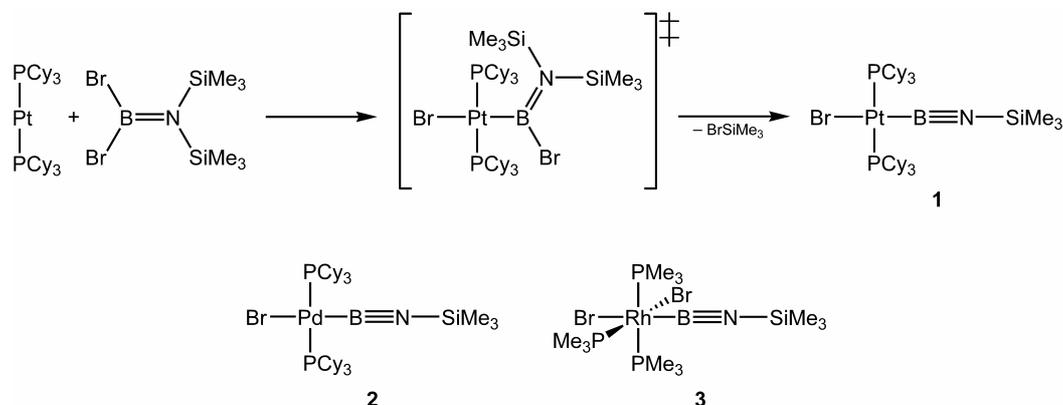


Abbildung 12. Darstellung des Iminoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**, oben) sowie dessen Palladium- (**2**) und Rhodiumanalog (**3**, unten).

Iminoborylkomplexe [L_nM–B≡N–R] stellen isoelektronische Verwandte der σ -Alkynylkomplexe [L_nM–C≡C–R] dar, welche ihre Relevanz als rigid-rod-Polymere und optoelektronische Bauteile unter Beweis gestellt haben.^[171,172] Der ungesättigte Charakter der Alkynyleinheit und deren Wechselwirkung mit stark polarisierbaren Übergangsmetallen führen zu interessanten Materialeigenschaften. Derartige Verbindungen fanden Einsatz auf den Gebieten der nicht-linearen Optik,^[173–178] Lumineszenz^[179–182] sowie als elektronische Halbleiter^[183–187] und Flüssigkristalle.^[188,189] Im Vergleich zu ihren organischen Gegenstücken bieten die metallorganischen Spezies weitere Möglichkeiten, die Eigenschaften des Polymers durch Variation der Coliganden oder des Metalls selbst gezielt zu beeinflussen.^[174] Zusätzliche Möglichkeiten zu Variation der elektronischen Eigenschaften eröffnen sich jedoch auch durch den formalen Austausch der Alkynyleinheit durch das isoelektronische Iminoborylfragment.^[190–192]

Neben der oxidativen Addition stellt die Salzeliminierung das bedeutendste Werkzeug zur Darstellung von Borylkomplexen dar und im Rahmen der Untersuchungen von aminosubstituierten Boryl- und verbrückten Borylenkomplexen der leichteren Gruppe 8-Metalle^[193,194] wurde durch eine derartige Reaktion unter anderem die Verbindung [Cp(OC)₂Ru{B(Cl)N(SiMe₃)B(Cl)N(SiMe₃)₂}] erhalten.^[194] Diese kann formal als das Produkt der 1,2-dipolaren Addition einer Bor–Chlor-Bindung der Ausgangsverbindung Cl₂BN(SiMe₃)₂ an die Bor–Stickstoff-Dreifachbindung des entsprechenden Rutheniumiminoborylkomplexes aufgefasst werden. Trotz ausgiebiger Variation der verwendeten Edukte, der Reaktionsführung und der Bedingungen, unter denen die Aufarbeitung erfolgte, konnten bislang jedoch keine eindeutigen Belege für eine Bildung der entsprechenden Iminoborylkomplexe des Eisens^[195] beziehungsweise des Rutheniums^[196] erhalten werden.

Dennoch gelang es noch vor Beginn der vorliegenden Arbeit zu demonstrieren, dass der Aufbau von Bor–Element-Mehrfachbindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen durch Eliminierung von BrSiMe_3 nicht auf das System *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) beschränkt ist. Auf analoge Weise konnten auch das entsprechende Palladiumanalogon *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPd}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**2**) und der erste Iminoborylkomplex eines Gruppe 9-Metalls *cis,mer*- $[(\text{Br})_2(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**3**) isoliert werden (*Abbildung 12, unten*).^[170,197] Diese zeigten ebenfalls keine Neigung zu Oligomerisierung, wiesen im Gegensatz zu ihrem Platinanalogon jedoch relativ schwache Metall–Bor-Bindungen auf. Um ein besseres Verständnis der neuartigen Iminoborylkomplexe sowie deren Reaktivität und Stabilität zu gewinnen, sollte zu Beginn dieses Forschungsvorhabens das Spektrum an Zielverbindungen vor allem in Bezug auf Coliganden und stickstoffgebundene Substituenten erweitert werden und im Folgenden die Reaktivität der noch jungen Substanzklasse der Iminoborylkomplexe untersucht werden. Im weiteren Verlauf sollte überprüft werden, inwieweit sich die bei der Synthese der Iminoborylkomplexe bewährte Strategie auch zur Generierung weiterer neuartiger und ungewöhnlicher Ligandensysteme nutzen lässt.

II. Diskussion der Ergebnisse

1 Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Iminoborylkomplexen

1.1 Einleitung: Iminoborane und deren Reaktivität

Der formale Austausch von Dikohlenstoffeinheiten gegen entsprechende isoelektronische Bor–Stickstoff-Funktionen lässt sich auf viele Systeme übertragen. Im Bereich der Festkörperchemie drängen sich Vergleiche von hexagonalem und kubischem Bornitrid mit Graphit bzw. Diamant geradezu auf^[198] und die Darstellung und Untersuchung von Bornitrid-Nanotubes hat sich zu einem eigenständigen und vielversprechenden Forschungszweig entwickelt.^[199,200] Auch auf molekularer Ebene finden sich beispielsweise mit Borazinen dem Benzol entsprechende Gegenstücke.^[201–204] Einfache kettenförmige Polymere wie Polyaminoborane $[-B(R)_2N(R)_2-]_n$ oder Polyiminoborane $[-B(R)N(R)-]_n$, die sich in ähnlicher Weise von den Polyolefinen bzw. Polyalkinen ableiten, sind hingegen experimentell kaum zugänglich und nur äußerst unzureichend charakterisiert.^[205–208] Die Bor–Stickstoff-Systeme zeichnen sich gegenüber den Kohlenstoffanaloga vor allem auf Grund ihrer Polarität oft durch veränderte Reaktivitäten oder Materialeigenschaften aus, weshalb ihnen basierend auf theoretischen Berechnungen ein gewisses Anwendungspotential als elektronische Bauteile zugewiesen wurde.^[191,192]

Die isoelektronische Verwandtschaft von Iminoboranen ($R-B\equiv N-R$) zu Alkinen ($R-C\equiv C-R$) weckte großes Interesse an dieser Verbindungsklasse, welches intensive experimentelle^[11,12,209] und theoretische^[12,210,211] Untersuchungen auf diesem Gebiet nach sich zog. Die erhöhte Polarität der Bor–Stickstoff-Dreifachbindung äußert sich in einer stark ausgeprägten Tendenz zur Oligomerisierung. Der sterische Anspruch der Substituenten bestimmt hierbei nicht nur die Geschwindigkeit, sondern darüber hinaus auch die Natur der Stabilisierungsprodukte. Zumeist resultieren cyclodi- (**I**, *Abbildung 13*) bzw. -trimere Strukturen (**II**). Aber auch die Bildung von Dewar-Benzol analogen Bicyclotrimeren (**III**), Cyclo-tetrameren (**IV**) und linearer Ketten wurde beschrieben (**V**).^[11,12,201–204,209] Die kinetische Labilität der Iminoborane äußert sich auch in der geringen Anzahl strukturell charakterisierter Vertreter. Die erste Röntgenkristallstruktur einer derartigen Verbindung wurde vor gut einem Vierteljahrhundert erhalten, wobei anzumerken ist, dass die strukturellen Parameter von $tBuB\equiv N^tBu$ aufgrund massiver Fehlordnung eindeutig bestimmt werden konnten.^[212] Seither gelang es lediglich zweimal, Kristallstrukturdaten von weiteren hauptgruppenelementsubstituierten Systemen mit Dreifachbindung zwischen Bor und Stickstoff zu erhalten.^[213,214]

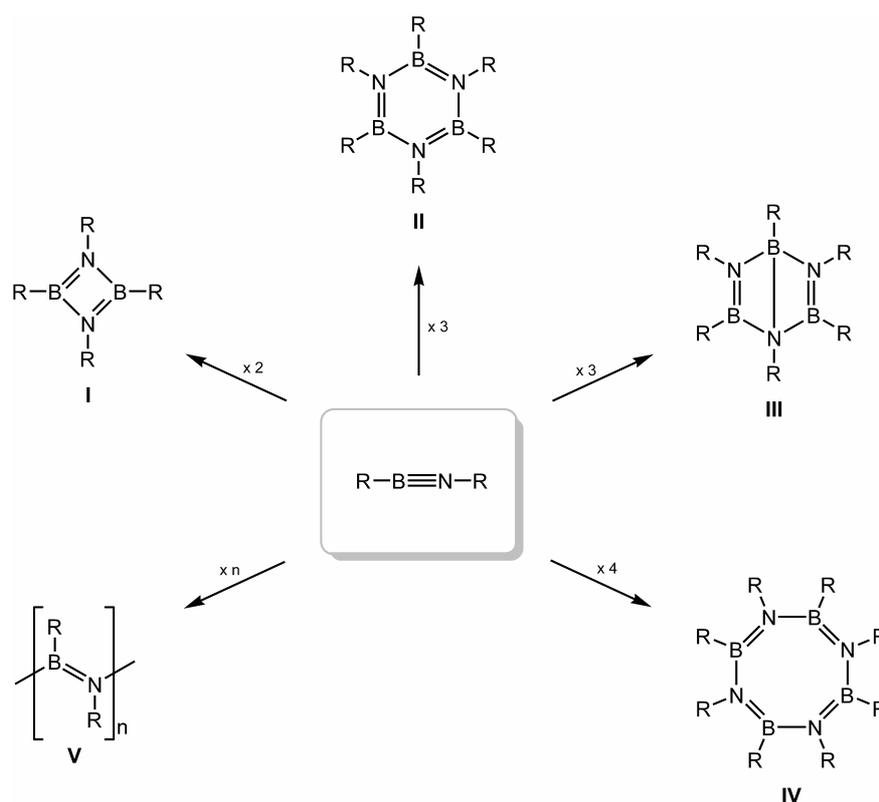


Abbildung 13. Stabilisierung von Iminoboranen durch Oligomerisierung zu 1,3,2-Diazadiboretidinen (I), Borazinen (II), Dewar-Borazinen (III), Oktahydro-1,3,5,7-tetraza-2,4,6,8-tetraborazinen (IV) und Polyiminoboranen (V).

Kann die Oligomerisierung der Iminoborane unterbunden werden, eröffnet sich eine Vielzahl verschiedenartiger Reaktionen (*Abbildung 14*). Hierbei dominieren zahlenmäßig bei weitem 1,2-Additionen dipolarer Reagenzien an die $B\equiv N$ -Dreifachbindung (i).^[11,12,209] So bilden sich sowohl mit stark nukleophilen Alkylolithiumreagenzien,^[215] als auch mit elektrophilen Substraten wie beispielsweise Hydroborierungsmitteln^[216–219] der Polarität entsprechende Addukte. Aufgrund der Polarität der Iminoborylfunktion reagiert diese aber nicht ausschließlich mit hochreaktiven Reagenzien. Neben relativ starken Säuren wie Trifluormethansulfonsäure,^[220] Chlorwasserstoff^[221–223] und Carbonsäuren^[224] addieren ebenso schwach Brønsted-acide Substrate wie Alkohole, Thiole und Amine an die $B\equiv N$ -Dreifachbindung.^[222–224] Außerdem können Iminoborane $[2+n]$ -Cycloadditionen ($n = 1–4$) (ii) eingehen^[222,225–228] und es wurde die Koordination elektrophiler Reagenzien an das Iminostickstoffzentrum von Amino(imino)boranen beschrieben (iii).^[220,229–233] Durch Cyclodimerisierung von Iminoboranen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen werden η^4 -koordinierte Diazadiboretidine (iv) erhalten^[234,235] und auch monomere Iminoborane können Übergangsmetallen als Liganden fungieren. So wurde Bis(*tert*-butyl)iminoboran in die Koordinationssphäre eines zweikernigen Kobaltkomplexes eingeführt (v)^[236] und verschiedene Hydrometallierungsprodukte der Gruppen 4 und 5 dargestellt (vi).^[216,237,238]

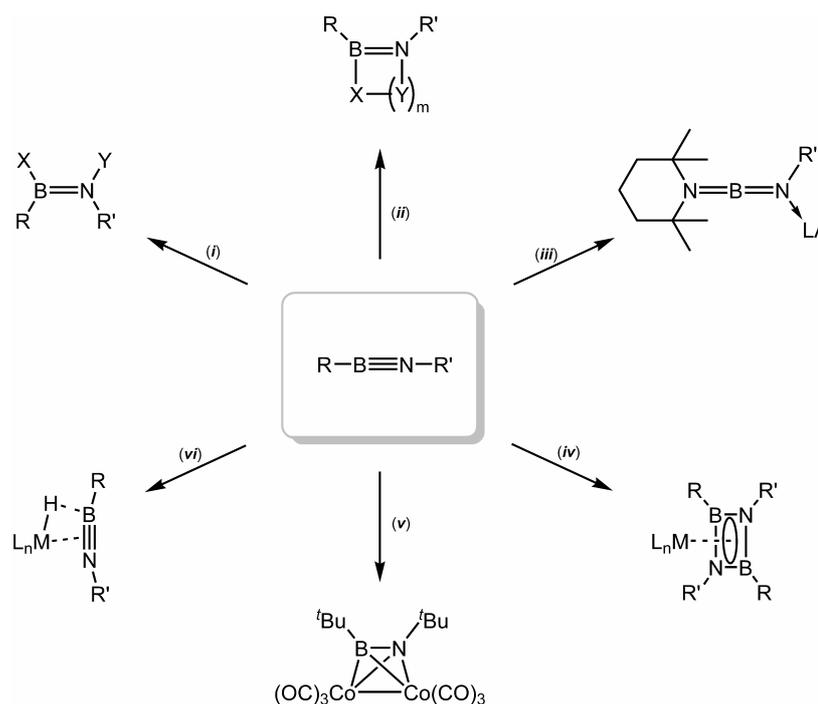


Abbildung 14. Schematischer Überblick der Reaktivität von Iminoboranen. Reagenzien: (i): X–Y; (ii): X(Y)_m (m = 0–3); (iii): LA (R = Tmp); (iv): x 2, [ML_{n+2}], – 2 L; (v): [Co₂(CO)₈], – 2 CO (R = R' = ^tBu); (vi): [ML_nH].

Wie zuvor bereits bei der Diskussion der Oligomerisierungstendenz angedeutet wurde, wird die Stabilität und Reaktivität der Iminoboranspezies vorwiegend von sterischen Aspekten bestimmt. Dies spiegelt sich auch deutlich in der Reaktion des Amino(imino)borans TmpB≡N^tBu gegenüber mäßig bis schwach Brønsted-aciden Verbindungen wider. So bleibt bei sterischer Überfrachtung die Reaktion vollständig aus, wohingegen mit abnehmendem Platzbedarf der Substituenten des protonenaktiven Reagenzes eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht.^[224] Bei der Variation des Substitutionsmusters der Platinimino-borylkomplexe wurde ein besonderes Augenmerk auf die Einbindung kleinerer Coliganden und stickstoffgebundener Substituenten gelegt, da von geringerem sterischen Schutz in Verbindung mit Platin–Bor-Bindungen großer Stabilität eine interessante Folgechemie erwartet wurde.

1.2 Darstellung und Charakterisierung neuer Iminoborylkomplexe

In den zuvor angesprochenen Studien zur Reaktivität hauptgruppenelementsubstituierter Iminoborane zeigten häufig bereits geringe Veränderungen des räumlichen Anspruchs der Substituenten große Auswirkung auf die Stabilität der entsprechenden Verbindungen. Daher wurden zunächst lediglich kleine Veränderungen des Platzbedarfs angestrebt. Hierzu bot sich die Verwendung des triisopropylphosphansubstituierten Platin(0)komplexes an. Aufgrund des etwas geringeren sterischen Anspruchs des Triisopropylphosphanliganden und der etwas abweichenden elektronischen Parameter^[239] lässt sich der entsprechende Tris(phosphan)-komplex $[\text{Pt}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_3]$ problemlos darstellen,^[240] wohingegen sich die Isolierung des analogen Tris(tricyclohexylphosphan)platin(0)komplexes als etwas aufwendiger erwies.^[241] Verbindung $[\text{Pt}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_3]$ dissoziiert jedoch auch in Lösung und liegt bei Raumtemperatur vorwiegend als zweifach koordinierte Spezies $[\text{Pt}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ vor.^[242] In vorausgehenden Studien zeigte sich, dass das Aminodibromboran $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ gegen Triisopropylphosphan stabil ist, weshalb in den folgenden Versuchen von einer Entfernung des dissoziierten Phosphans abgesehen wurde. Nach Zugabe von $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu äquimolaren Mengen des Platin(0)komplexes $[\text{Pt}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_3]$ kann mittels Multikern-NMR-Spektroskopie über 36–48 Stunden bei Raumtemperatur der allmähliche Verbrauch der Ausgangsmaterialien und die Bildung des Produktes *trans*- $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**4**) verfolgt werden (Abbildung 15). Dessen bedeutendste spektroskopische Eigenschaften werden in Tabelle 2 unter anderem den Werten der früheren Iminoborylkomplexe gegenübergestellt.

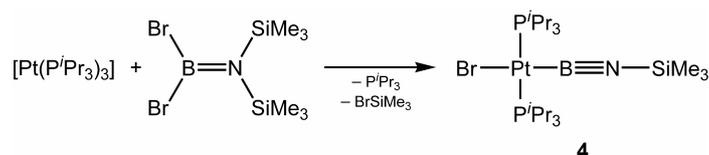


Abbildung 15. Darstellung von *trans*- $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**4**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich ein, für oxidative Additionen typischerweise beobachteter, ausgeprägter Hochfeldshift ($\delta = 42.7$ ppm) feststellen (vgl. $[\text{Pt}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_3]$: $\delta = 72.8$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4202$ Hz).^[242] Die $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante des Produktes **4** (2412 Hz) ähnelt stark derjenigen, welche für *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) ermittelt wurde (2389 Hz). Wie bereits bei der Darstellung der ersten Iminoborylkomplexe des Platins **1** und Palladiums **2** beschrieben wurde,^[170] zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett ($\delta = 0.29$ ppm, 9H), das auf die Freisetzung von Trimethylbromsilan hinweist. Ein weiteres Singulett ($\delta = 0.25$ ppm) kann aufgrund der Integration (9H) bezüglich der Isopropylresonanzen (42H) einer im Komplex verbliebenen Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden und erscheint im Vergleich zu allen zuvor synthetisierten Iminoborylkomplexen zu höherem Feld verschoben (**1**: $\delta = 0.37$

ppm; **2**: $\delta = 0.35$ ppm;^[170] **3**: $\delta = 0.31$ ppm).^[197] Analog lässt auch das ¹¹B-NMR-Spektrum von **4** ($\delta = 17$ ppm) eine stärkere Abschirmung des Borzentrums erkennen (**1**: $\delta = 26$ ppm; **2**: $\delta = 22$ ppm;^[170] **3**: $\delta = 27$ ppm).^[197]

Tabelle 2. Ausgewählte NMR-spektroskopische Parameter von Iminoborylkomplexen und deren Derivate.

	δ / ppm	
	¹¹ B	³¹ P (¹ J _{M-P} / Hz)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡NSiMe ₃)] (1)	26	31.2 (2389)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPd(B≡NSiMe ₃)] (2)	22	34.3 (–)
<i>cis,mer</i> -[(Br) ₂ (Me ₃ P) ₃ Rh(B≡NSiMe ₃)] (3)	27	1.6 (126), –13.9 (89)
<i>trans</i> -[(ⁱ Pr ₃ P) ₂ BrPt(B≡NSiMe ₃)] (4)	17	42.7 (2412)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡N ⁱ Bu)] (5)	34	31.5 (2427)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (PhC≡C)Pt(B≡NSiMe ₃)] (6)	–	30.3 (2397)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(NHPh)N(H)SiMe ₃ }] (7)	32	21.3 (2907)
[1,4- <i>trans</i> -(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B{NH ⁱ Bu}NH)} ₂ C ₆ H ₄] (8)	–	21.5 (2957)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(OMe)N(H)SiMe ₃ }] (9)	30	25.4 (2923)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt{B(OMe)N(H)SiMe ₃ }] [BAr ^f ₄] (10)	13, –7.6	46.4 (2841)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(OH)N(H)SiMe ₃ }] (11)	33	25.7 (2894)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(Br)N(H)SiMe ₃ }] (12)	38	20.2 (2805)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(H)N(SiMe ₃)BCat}] (13)	58, 27	22.9 (3107)
[1,2,4,5- <i>trans</i> -(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B(H)N(SiMe ₃)BO ₂) ₂ C ₆ H ₂] (14)	–	22.8 (3087)
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{BN(SiMe ₃)AlCl ₃ }] (15)	46	31.2 (2135)

Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle wurden aus Hexan bei –35 °C erhalten. Die hierbei bestimmte Festkörpermolekülstruktur (*Abbildung 16*) bestätigt die vorgeschlagene Konstitution des Produkts **4** in Lösung und weist große Ähnlichkeit zu den zuvor charakterisierten Analoga auf (siehe *Tabellen 3 und 4* auf S. 50f). Das Platinatom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert ($\Sigma_{\text{Pt}} = 360.0^\circ$) und die Phosphanliganden leicht in Richtung des Iminoborylliganden geneigt [$\angle_{\text{B-Pt-P}} = 88.41(8), 86.38(8)^\circ$]. Der Platin–Bor-Abstand in **4** [195.9(3) pm] stimmt mit dem für **1** bestimmten Wert [196.0(3) pm]^[170] nahezu überein und ist somit deutlich länger als in dem kationischen Borylenkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt=BMes][BPf₄], welchem ein signifikanter Mehrfachbindungscharakter zugeschrieben wurde [185.9(3) pm].^[157] Nichtsdestotrotz ist diese Bindung aufgrund des hohen s-Charakters des an der Bindung beteiligten Orbitals im Vergleich zu Borylkomplexen mit dreifach koordinierten Borzentren [196.3(6)–209.0(3) pm]^[154–157] als eher kurz zu betrachten. Obwohl die beiden anionischen Liganden in Verbindung **4** annähernd linear zueinander angeordnet sind [$\angle_{\text{B-Pt-Br}} = 179.21(9)^\circ$; vgl. **1**: 173.88(10)°], ist der Platin–Brom-Abstand geringfügig kürzer [254.39(2) pm] als in Komplex **1** [255.16(4) pm]. Der Iminoborylligand

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

koordiniert terminal über das Boratom an das Platinfragment [$\angle_{\text{Pt-B-N}} = 177.9(6)^\circ$] und weist eine geringere Abweichung von der Linearität auf als in die vergleichbaren Vertreter **1** [$173.3(3)^\circ$], **2** [$163.1(3), 166.1(2)^\circ$]^[170] beziehungsweise **3** [$159.5(5)^\circ$].^[197] Der Bor–Stickstoff-Abstand in **4** [$126.5(7)$ pm] ist hingegen im Rahmen des 3σ -Kriteriums nicht von den Bindungslängen in den analogen Komplexen zu unterscheiden^[170,197] und nur etwas länger als die des einzig verlässlich strukturell charakterisierten hauptgruppenelementsubstituierten Iminoborans (Me_3Si)₃SiB≡N^tBu ($122.1(5)$ pm).^[213] Die strukturellen Daten zeigen demzufolge, dass der Elektronenmangel des zweifach koordinierten Borzentrums weitgehend durch π -Donation des Stickstoffatoms kompensiert wird, welche im Lewis-Formalismus durch Formulierung einer Bor–Stickstoff-Dreifachbindung Ausdruck findet.

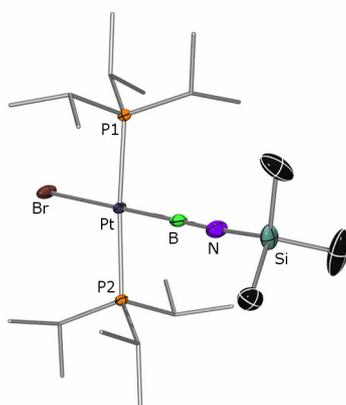


Abbildung 16. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(ⁱPr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**4**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Isopropylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): B–N 126.5(7), Pt–B 195.9(3), N–Si 169.8(7), Pt–Br 254.39(2), Pt–P1 232.56(6), Pt–P2 232.39(6); Pt–B–N 177.9(6), B–N–Si 175.6(9), B–Pt–Br 179.21(9), B–Pt–P1 88.41(8), B–Pt–P2 86.38(8), Br–Pt–P1 91.332(15), Br–Pt–P2 93.876(15), P1–Pt–P2 174.784(19). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Wie soeben dargestellt wurde, wirkt sich die moderate Reduzierung des sterischen Anspruchs der platingebundenen Coliganden nicht signifikant auf spektroskopische beziehungsweise strukturelle Parameter des Produktes aus und ähnlich wie **1** zeichnet sich *trans*-[(ⁱPr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**4**) ebenfalls durch eine beachtliche thermische und photolytische Stabilität aus. Auch eine Lösung von **4** in Benzol-D₆ lässt weder nach sechsstündigem Erhitzen auf 80 °C noch nach Bestrahlung mit einer Quecksilber/Xenon-Bogenlampe Hinweise auf Zersetzung oder Oligomerisierung des Iminoborylkomplexes erkennen. Einen größeren Einfluss auf die Stabilität des Dreifachbindungssystems lässt die Reduzierung des Raumbedarfs des stickstoffgebundenen Substituenten erwarten. Iminoborane mit primären Alkylsubstituenten am Stickstoffatom zeigten sich in der Vergangenheit hochreaktiv und wiesen eine große Neigung zu Oligomerisierung auf. Aus diesem Grund widmeten sich nachfolgende Untersuchungen der Reaktivität des Platin(0)komplexes [Pt(PCy₃)₂] gegenüber dem Boran

$\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)^i\text{Bu}$, welches analog dem symmetrisch substituierten $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus dem entsprechenden Lithiumamid und Bortribromid dargestellt werden kann.

Die Umsetzung in Benzol- D_6 führt laut NMR-Spektroskopie zum allmählichen Verbrauch der Ausgangsmaterialien und zur Bildung zunächst einer neuen Verbindung. Die ^{31}P -NMR-Daten ($\delta = 22.5$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2915$ Hz) unterscheiden sich deutlich von denen der zuvor dargestellten Platiniminoborylkomplexe (**1**: $\delta = 31.2$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2389$ Hz;^[170] **4**: $\delta = 42.7$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2412$ Hz) und sind charakteristisch für Borylkomplexe der allgemeinen Formel *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BRR}')]_2$, welche dreifach koordinierte Borzentren aufweisen ($\delta = 18.7\text{--}29.0$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2587\text{--}3067$ Hz).^[154–157] Die ^1H -NMR-Spektren lassen zwei der Isobutylgruppe zuzuordnende Dubletts ($\delta = 3.83$ ppm, 2H bzw. 1.05 ppm, 6H) sowie ein Singulett entsprechender Intensität für die Trimethylsilylgruppe ($\delta = 0.59$ ppm, 9H) erkennen. Die chemische Verschiebung des Letzteren unterscheidet sich deutlich von dem üblicherweise beobachteten Signal ($\delta = 0.29$ ppm), das die Eliminierung von BrSiMe_3 anzeigt. Die spektroskopischen Daten sind demzufolge mit der Bildung des Borylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)^i\text{Bu}\}]_2$ durch oxidative Addition einer B–Br-Bindung des Borans $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)^i\text{Bu}$ an das Platinfragment im Einklang. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird neben dem Verbrauch der Ausgangsverbindungen die quantitative Umwandlung dieses Intermediats in eine neue Verbindung beobachtet. Vermutlich aufgrund nicht aufgelöster Kopplungen zu den Brom-, Phosphor- und Platinnuklei^[79,157] konnte selbst für gesättigte Lösungen (ca. 0.3 mol/L) des Produktes in Benzol- D_6 im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Resonanz detektiert werden. Vor allem die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten ($\delta = 31.5$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2427$ Hz) in Kombination mit dem neuen charakteristischen Singulett im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 0.29$ ppm) zeigen jedoch eindeutig die von der Freisetzung von Trimethylbromsilan begleitete Bildung des angestrebten Iminoborylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}^i\text{Bu})]$ (**5**) an (Abbildung 17). Offensichtlich verringert die Reduzierung des sterischen Anspruchs des stickstoffgebundenen Substituenten die Geschwindigkeit der Bromsilaneliminierung, wodurch die zuvor lediglich postulierte Borylzwischenstufe^[170] erstmals spektroskopisch detektiert werden kann.

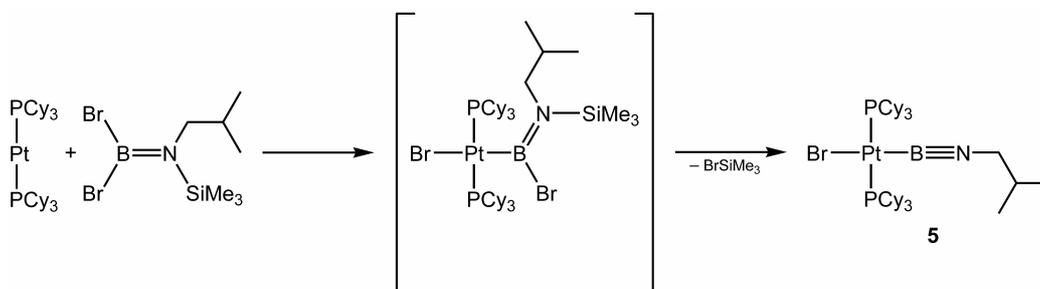


Abbildung 17. Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}^i\text{Bu})]$ (**5**).

Die Zusammensetzung von **5** im Festkörper konnte durch Röntgenbeugungs-experimente bestätigt werden. Hierfür geeignete Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Benzollösung von **5** gezüchtet. Die erhaltene Molekülstruktur zeigt eindeutig einen terminal über das Boratom an das Platin(II)zentrum koordinierten Iminoboryl-liganden (*Abbildung 18*). Aufgrund der starken Fehlordnung ist eine verlässliche Bestimmung der geometrischen Parameter allerdings nicht möglich.

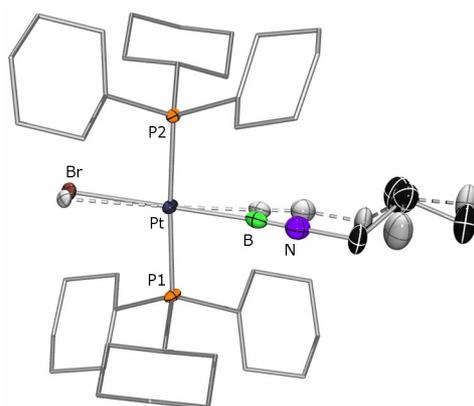


Abbildung 18. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡N^tBu)] (**5**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die durch helle Ellipsoide angedeutete Fehlordnung der anionischen Liganden macht eine verlässliche Bestimmung der geometrischen Parameter unmöglich.

Der geringere Raumbedarf des stickstoffgebundenen Substituenten in *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡N^tBu)] (**5**) spiegelt sich jedoch nicht nur in der zuvor angesprochenen verlangsamteten Eliminierung von Trimethylbromsilan wider. Verbindung **5** zeigt auch eine geringere thermische Stabilität als die entsprechenden trimethylsilylsubstituierten Analoga **1** und **4**. So ist das Erhitzen einer Lösung von **5** in Benzol-D₆ zunächst mit einer raschen, dann langsamer werdenden Abnahme von **5** unter Ausbildung eines neuen Signalsatzes in den NMR-Spektren verbunden. Nach acht Stunden bei 80 °C erreicht das neue Signal im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta = 22.1$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2796$ Hz) etwa die Hälfte der Intensität des Signals von **5**. Im weiteren Verlauf kommt dieser Prozess zum Stillstand und es kann keine weitere Veränderung der NMR-Spektren festgestellt werden.^[195] In Dichlormethan ist dieses Verhalten sogar bereits bei Raumtemperatur zu beobachten. Wenngleich deutlich langsamer, kann dennoch die Bildung einer neuen Verbindung verfolgt werden ($\delta = 21.7$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2793$ Hz), deren NMR-Resonanzen nach 24 Stunden wiederum etwa die Hälfte der Intensität der Signale der Ausgangsverbindung aufweisen. Die nur geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung und der Platin–Phosphor-Kopplungskonstante sind hierbei vermutlich nicht auf die Bildung verschiedener Produkte, sondern vielmehr auf Solvenseffekte zurückzuführen. Obwohl sämtliche Versuche zur Isolierung und Charakterisierung der neuen Verbindung scheiterten, so deuten die Befunde dennoch auf das Vorliegen einer cyclodimeren Form

des Iminoborylkomplexes **5** hin, deren Bildung vermutlich über einen polaren Übergangszustand abläuft.^[243] Weitere Hinweise hierfür liefert die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **5** mit *para*-Phenylendiamin in Dichlormethan (siehe unten).

1.3 Reaktivität von Iminoborylkomplexen

Erste Reaktivitätsstudien befassten sich mit dem Verhalten von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) gegenüber nukleophilen Reagenzien. Von besonderem Interesse schien zunächst die Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid, welches häufig auch zum Überführen von silylgeschützten Alkinen in die entsprechenden nukleophil reagierenden, anionischen Acetylide verwendet wird.^[244] Eine analoge Reaktivität gegenüber **1** könnte durch formale intermolekulare Eliminierung von Trimethylbromsilan zu hochinteressanten Oligo- oder Polymeren des Typs $[-(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{B}\equiv\text{N}-]_n$ führen. Aufgrund der spektroskopischen Befunde des Reaktionsproduktes wurde jedoch stattdessen von der Substitution des Bromidliganden durch Fluorid ausgegangen.^[195] Vergleichbare Hinweise liefert auch die Umsetzung von **1** mit Methyllithium, wobei sich das Reaktionsprodukt als inhärent instabil erweist. Selbst Versuche, dieses bei tiefen Temperaturen zu isolieren, scheiterten und stattdessen wurde der Platin(0)komplex als Produkt reduktiver Eliminierung identifiziert.^[243] Wenngleich es auch nicht gelungen ist, die Natur der borhaltigen Produkte zweifelsfrei aufzuklären, so können durch diese beiden Reaktionen dennoch interessante Informationen zum stabilisierenden Einfluss des Platinbis(phosphan)fragmentes auf die Iminoborylfunktion aufgedeckt werden. Während im Falle hauptgruppenelements substituierter Iminoborane weder der sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl- noch der *tert*-Butyl(trimethylsilyl)aminosubstituent, welcher zusätzlich eine signifikante elektronische Stabilisierung ausübt, den nukleophilen Angriff von anionischen Organen zu unterbinden vermochten, wurden hier keine spektroskopischen Hinweise auf einen derartigen nukleophilen Angriff am platingebundenen Boratom von **1** erhalten. Die geringe Stabilität des Reaktionsproduktes mit Methyllithium ist vermutlich auf die zu großen *trans*-Einflüsse beider anionischer Liganden zurückzuführen, welche durch die sperrigen Phosphanliganden in eine gegenseitige *trans*-Anordnung gezwungen werden. Demgegenüber ließ die große Zahl bekannter *trans*-Bis(σ -alkinyl)komplexe des Platins^[171–174,179–189] eine mögliche Isolierung eines entsprechenden Komplexes erwarten, welcher sowohl einen Iminoboryl- als auch einen isoelektronischen σ -Alkinylliganden trägt.

Hierzu wurde eine Lösung des Iminoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) in Tetrahydrofuran mit festem Natrium(phenylacetylid) versetzt. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt die nahezu quantitative Umsetzung zu einer neuen Verbindung, deren Signal ($\delta = 30.3$ ppm) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** (31.2 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2389 Hz) leicht zu höherem Feld verschoben erscheint. Auch die Platin-Phosphor-Kopplungskonstante des Reaktionsproduktes (¹J_{Pt-P} = 2397 Hz) weist ledig-

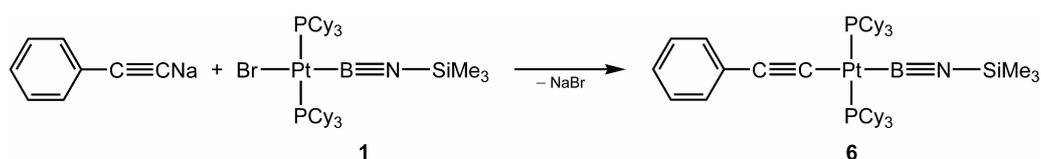


Abbildung 19. Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)] (**6**).

lich eine geringe Veränderung zu **1** auf und die weiteren NMR-spektroskopischen Daten des Produktes befinden sich ebenfalls in voller Übereinstimmung mit der Bildung des Komplexes *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)] (**6**), welcher durch Substitution des Bromidliganden durch Phenylacetylid gebildet wird (*Abbildung 19*). Es können wiederum keine Resonanzen für das platingebundene Kohlenstoff- sowie das Boratom detektiert werden. Wie bereits zuvor erwähnt wurde, stellt dies jedoch ein bereits bekanntes Phänomen dar, welches vorwiegend auf unaufgelöste Kopplungen zu den Platin- und Phosphorkernen zurückgeführt wurde.^[79,157]

Die röntgenkristallografische Untersuchung von **6** stellte eine besondere Herausforderung dar. Spektroskopisch reines Material wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln wie beispielsweise Dichlormethan, Toluol, Hexan und Pentan beziehungsweise deren Mischungen umkristallisiert. Die untersuchten Kristalle fielen in zwei verschiedenen Raumgruppen mit leicht variierenden Elementarzellen an und wiesen zudem Hohlräume von etwa 190 Å³ auf, in denen sich entsprechende Lösungsmittelmoleküle als Cokristallisat einlagerten. Keiner der erhaltenen Datensätze bereitete im Verlauf der Strukturlösung Schwierigkeiten oder lieferte Hinweise auf etwaige Verzwilligungen. Dennoch wurde in allen Fällen eine hohe Restelektronendichte (+5e⁻; vgl. minimale Restelektronendichte: -1.4e⁻) in unmittelbarer Nähe (ca. 0.7–0.9 Å) der C≡C-Bindung aufgefunden, wodurch diese Bindung ganz offensichtlich

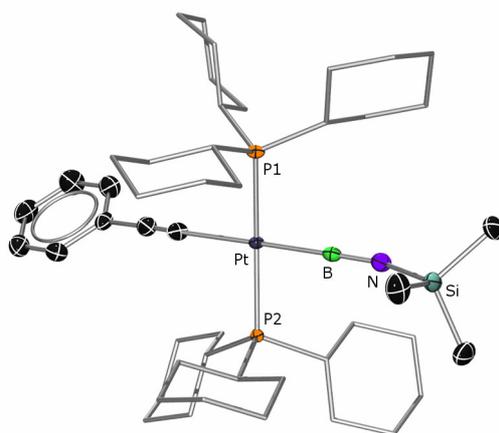


Abbildung 20. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)] (**6**) · 0.5 C₆H₁₄. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die geometrischen Parameter konnten nicht verlässlich bestimmt werden.

zu kurz bestimmt wurde {ca. 1 Å; vgl. *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(C≡CC₆H₄-4-SAc)₂]: d_{C=C} = 121.0(4), 121.1(4) pm}.^[187] Trotz befriedigender Ergebnisse elementaranalytischer Untersuchungen des umkristallisierten Materials, schienen alle untersuchten Kristalle mit geringen Mengen von Ausgangsverbindung **1** verunreinigt zu sein. Durch Einbeziehung des Bromidliganden in die Strukturverfeinerung verbesserte sich die Restelektronendichte signifikant ($\pm 1.2e^-$). Doch obwohl Verbindung **6** eindeutig die Hauptkomponente darstellt (86–92%), erschwerte die Gegenwart des Schweratoms eine detaillierte Beschreibung dieses Molekülteils, weshalb von einer Diskussion der strukturellen Parameter abgesehen wird. Dennoch kann die erhaltene Molekülstruktur (*Abbildung 20*) als weiterer Beleg für die Konstitution des Komplexes *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)] (**6**) herangezogen werden.

Wie in der Einleitung angedeutet wurde, nimmt die 1,2-dipolare Addition protischer Reagenzien einen großen Teil der systematisch untersuchten Reaktivität hauptgruppenelementsubstituierter Bor–Stickstoff-Dreifachbindungen ein.^[220–224] Übergangsmetallkomplexe borzentrierter Liganden hingegen sind im Allgemeinen gegen protische Verbindungen ausgesprochen empfindlich und reagieren häufig unter Spaltung der Metall–Bor-Bindung. Bemerkenswerte Ausnahmen hierzu verkörpern beispielsweise der verbrückte Chlorborylenkomplex [(η^5 -C₅H₄Me)Mn(CO)₂]₂(μ -BCl)^[245] sowie die Dichlorborylkomplexe [(Ph₃P)₂(OC)ClOs(BCl₂)]^[246–248] und *trans*-[(Me₃P)₂ClPt(BCl₂)],^[160] welche durch Behandlung mit Wasser, Alkoholen oder Aminen in die entsprechenden hydroxy-, alkoxy- bzw. aminosubstituierten Analoga überführt werden können.

Auch die Iminoborylkomplexe des Palladiums **2** und Rhodiums **3** wiesen in vorausgehenden Studien eine ausgesprochen labile Metall–Bor-Bindung auf. So deuten die NMR-Spektren von reinem *trans*-[(Cy₃P)₂BrPd(B≡NSiMe₃)] (**2**) in absolutierten Lösungsmitteln selbst unter vollständigem Luftausschluss die langsame Umwandlung der Ausgangsverbindung in den Palladiumhydridkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pd(H)Br] an. Trotz intensiver Bemühungen gelang es aber oftmals nicht, die Natur der borhaltigen Produkte aufzuklären.^[195] Demgegenüber lassen die Platiniminoborylkomplexe eine widerstandsfähigere Metall–Bor-Bindung erwarten und wurden daher für die folgenden Reaktivitätsstudien herangezogen. Interessanterweise erweist sich *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) gegenüber sowohl den sterisch anspruchsvollen sekundären Aminen HNR₂ (R = ^{*i*}Pr, SiMe₃) als auch gegenüber dem primären Butylamin als inert. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen zeigen die NMR-Spektren äquimolarer Lösungen von **1** und dem entsprechenden Amin keine Veränderungen.

Im Gegensatz hierzu lässt sich NMR-spektroskopisch bei der Umsetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) mit dem arylsubstituierten und daher stärker Brønsted-aciden Amin Anilin (pK_S = 30.6,^[249] vgl. Pyrrolidin \approx 44)^[250] innerhalb von fünf Stunden der allmähliche Verbrauch der Ausgangsmaterialien und die quantitative Bildung einer neuen Verbindung beobachten. Deren Resonanzen in den ¹¹B-NMR- (δ = 31.7 ppm) und ³¹P-NMR-Spek-

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

tren ($\delta = 21.3$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2907$ Hz) unterscheiden sich signifikant von den entsprechenden Werten für Iminborylkomplexe (*Tabelle 2* auf S. 39) und deuten zweifelsfrei auf die Bildung eines Borylkomplexes mit dreifach koordiniertem Borzentrum hin (*Abbildung 21*).^[154–157] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist im aromatischen Bereich fünf Signale gleicher Intensität (1H) auf und lässt somit eine gehinderte Rotation des Phenylsubstituenten vermuten. Neben dem Singulett für die Trimethylsilylgruppe ($\delta = 0.28$ ppm, 9H) und den charakteristischen Cyclohexylresonanzen (66H) werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei weitere Signale detektiert ($\delta = 5.38, 2.91$ ppm, jeweils 1H), welche aufgrund der Ergebnisse von $^{15}\text{N}, ^1\text{H-NMR-COSY}$ -Experimenten zwei direkt an chemisch inäquivalente Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffkernen zugeordnet werden können. Das Signal zu höherem Feld zeigt Platinsatelliten mit einer $^3J_{\text{Pt-H}}$ -Kopplungskonstante von 38 Hz, welche sich im typischen Bereich für Bipyridinplatin(II)komplexe befindet (29–43 Hz).^[251] Das Signal des zweiten aminischen Protons zeigt eine deutlich größere chemische Verschiebung, die nahezu mit der von Borazin ($\delta = 5.54$ ppm) übereinstimmt. Des Weiteren lässt die größere $^3J_{\text{Pt-H}}$ -Kopplungskonstante (54 Hz) auf eine *trans*-Anordnung dieses Protons bezüglich des Platinfragmentes schließen.

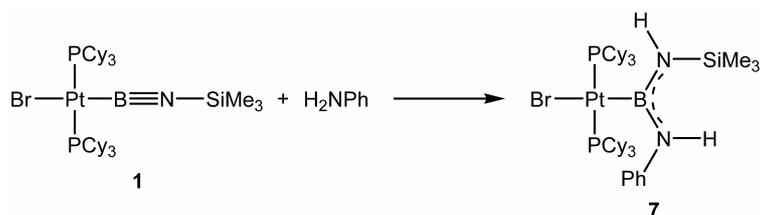


Abbildung 21. Darstellung von *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NHPh})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}$] (**7**).

Die NMR-spektroskopischen Daten befinden sich in voller Übereinstimmung mit der aus Röntgenbeugungsexperimenten erhaltenen Molekülstruktur (*Abbildung 22*). Geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **7** in Dichlormethan erhalten. *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NHPh})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}$] (**7**) zeigt wiederum die für Platin(II)-komplexe typische, annähernd quadratisch-planare Koordination des Metallzentrums ($\Sigma_{\text{Pt}} = 361^\circ$). Wie in der Festkörperstruktur der Ausgangsverbindung **1** und des zuvor ausführlich diskutierten Komplexes *trans*-[(Pr_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)$] (**4**) sind auch hier die Phosphanliganden leicht in Richtung des borzentrierten Liganden geneigt [$\sphericalangle_{\text{B-Pt-P}} = 88.72(12), 89.29(12)^\circ$]. Wie in Komplexen dieses Typs üblich^[154,156] ist dieser annähernd orthogonal zu dem Platinbis(phosphan)fragment orientiert [$\sphericalangle(\text{PtP1P2B}, \text{BN1N2}) = 87.13(24)^\circ$] und auch der Abstand zwischen Platin und Bor [204.8(4) pm] liegt im typischen Bereich derartiger Verbindungen [196.6(6)–209.0(3) pm].^[154,156] Die mit der 1,2-dipolaren Addition des Anilins an die Bor–Stickstoff-Dreifachbindung verbundene deutliche Aufweitung des interatomaren B–N-Abstandes [$d_{\text{B-N1}} = 144.4(5)$ pm; vgl. **1**: 126.0(4) pm]^[170] verdeutlicht die hiermit einhergehende Verringerung der Bindungsordnung. Diese Bindung ist sogar geringfügig länger als diejenige zu dem phenylsubstituierten Stickstoffatom [$d_{\text{B-N2}} = 142.5(6)$ pm; vgl.

trans-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NMe₂)₂}]^[156] woraus sich ein ähnlicher Beitrag beider Stickstoffatome zur Kompensation des Elektronenmangels am Borzentrum ableiten lässt.^[252] Dies wird durch eine annähernd planare Anordnung des Borylliganden ermöglicht [$\angle_{\text{Si-N1-B-N2}} = 0.0(6)^\circ$, $\angle_{\text{N1-B-N2-C}} = 171.1(4)^\circ$]. Aufgrund des deutlich größeren Platzbedarfs des Trimethylsilylsubstituenten befindet sich dieser in *trans*-Position des ebenfalls sterisch anspruchsvollen Bis(phosphan)platinfragmentes. Im Gegensatz hierzu nimmt die andere Bor–Stickstoffbindung eine *Z*-Konfiguration ein und die Phenylgruppe weist in die Kavität zwischen den beiden sperrigen Phosphanliganden hinein, wodurch sich die auch in Lösung beobachtete gehinderte Rotation dieses Substituenten erklären lässt (Abbildung 22, rechts).

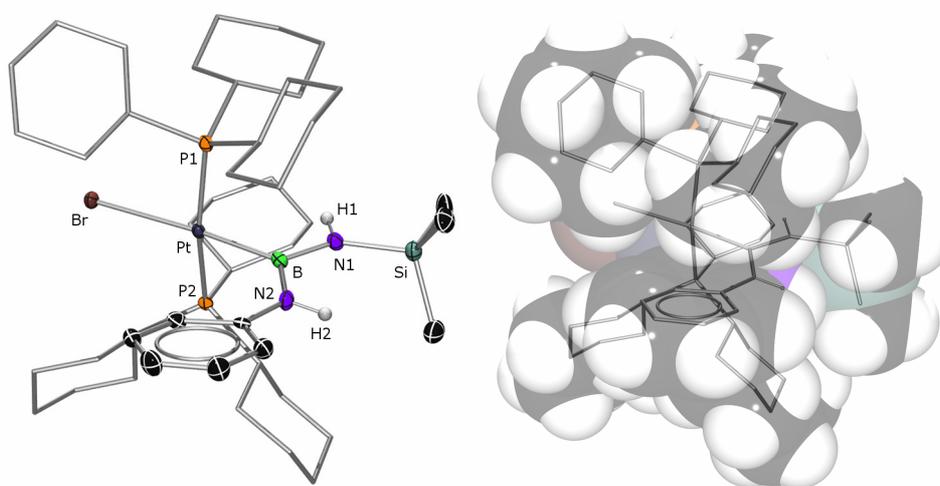


Abbildung 22. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NHPh)N(H)SiMe₃}] (**7**) · CH₂Cl₂. Das Dichlormethanmolekül wurde nicht abgebildet. Die Atome sind als thermische Ellipsoide auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau (links; an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet) und als Kugeln mit entsprechenden van-der-Waals-Radien dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): B–N1 144.4(5), B–N2 142.5(6), Pt–B 204.8(4), N1–Si 173.6(3), N2–C 141.3(5), Pt–Br 265.79(4), Pt–P1 232.87(10), Pt–P2 233.09(10); Pt–B–N1 119.5(3), Pt–B–N2 124.8(3), N1–B–N2 111.94(16), B–N1–Si 139.4(3), B–N2–C 131.7(3), B–Pt–Br 175.11(13), B–Pt–P1 88.72(12), B–Pt–P2 89.29(12), Br–Pt–P1 92.41(2), Br–Pt–P2 90.59(2), P1–Pt–P2 167.73(3); Si–N1–B–N2 0.0(6), N1–B–N2–C 171.1(4); $\angle(\text{PtP1P2B, BN1N2})$ 87.13(24), $\angle(\text{BN1N2, C}_6)$ 16.17(28). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Entgegen der theoretisch vorhergesagten^[163] und experimentell weitgehend bestätigten^[156] Abhängigkeit des *trans*-Einflusses vom p-Charakter des an der Bindung zum Metall beteiligten Orbitals des Boratoms zeichnet sich der unsymmetrisch substituierte Bis(amino)-borylligand in **7** durch einen ausgesprochen starken *trans*-Einfluss aus. Aufgrund der Gegenwart zweier zu π -Stabilisierung befähigter, elektronegativer Substituenten sollten dem Boratom für die Bindung zum Metall weniger p-Anteile zur Verfügung stehen, weshalb eine eher kurze Platin–Brom-Bindung erwartet werden konnte. Der experimentell ermittelte Pt–Br-Abstand [265.79(4) pm] ist jedoch deutlich größer als der des nah verwandten Bis(amino)-borylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NMe₂)₂}] [262.52(3) pm] und unterscheidet sich ledig-

lich geringfügig von dem Abstand der verbrückenden Bromidliganden in dem zweikernigen Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})\{\text{Fc}(\text{Br})\text{B}\}\text{Pt}(\mu\text{-Br})_2]$ [267.962(18) pm], welcher aber auch ausgesprochen kurze Bindungen zu dem zweiten Metallzentrum aufweist [249.201(17) pm].^[168]

Die saubere Addition polarer Element–Element-Bindungen an die Iminoborylfunktion ermöglicht durch Verwendung bifunktionaler Reagenzien zudem einen einfachen alternativen Zugang auch zu zweikernigen Übergangsmetallkomplexen, welche über einen Bis(boryl)-liganden verbrückt sind. Wenngleich solche Komplexe interessante neue Aspekte bei der Untersuchung der Metal–Bor-Wechselwirkung eröffnen und als Modellsubstanzen für π -konjugierte Materialien dienen könnten, war dieser Typ zu Beginn der vorliegenden Arbeit auf wenige durch Salzelimierung dargestellte Beispiele des Eisens beschränkt.^[164,165] Parallel zu den hier beschriebenen Experimenten konnte in unserer Arbeitsgruppe durch oxidative Addition zweier Bor–Brom-Bindungen von 1,4-Bis(dibromboryl)phenylen an jeweils ein Molekül $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ das Spektrum derartiger Zielverbindungen zusätzlich erweitert werden.^[159]

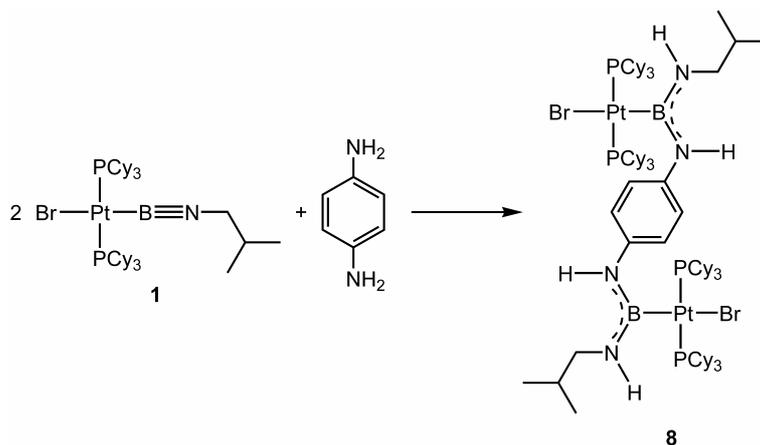


Abbildung 23. Darstellung von [1,4- $\{trans\text{-}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}(\text{NH}^i\text{Bu})\text{NH})\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ (**8**).

Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von *para*-Phenylendiamin mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) zeigte jedoch, dass diese im Gegensatz zur Bildung von **7** nicht nur ausgesprochen langsam verläuft, sondern darüber hinaus in einer Mischung verschiedener Reaktionsprodukte mündet. Sämtliche Bemühungen, durch Variation der Reaktionsbedingungen die Bildung eines Produktes zu begünstigen oder das Gemisch durch fraktionierte Kristallisation zu trennen, blieben ohne Erfolg.^[243] Einsatz des sterisch weniger gehinderten Iminoborylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{N}^i\text{Bu})]$ (**5**) hingegen führt zu einer deutlich erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit und selektiven Bildung eines Produktes (Abbildung 23). Wie bereits zuvor beschrieben, zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren einer Lösung von reinem **5** ($\delta = 31.5$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2427$ Hz) in Dichlormethan zunächst die Bildung nicht unerheblicher Mengen einer weiteren Spezies ($\delta = 22.1$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2796$ Hz). Nach der Zugabe von *para*-Phenylendiamin nehmen die Intensitäten dieser beiden Signale in gleichem Maße ab und es bildet sich ein hochkristalliner farbloser Feststoff. Dieser kann nach

vollständiger Umsetzung durch Dekantieren der überstehenden Lösung in nahezu quantitativer Ausbeute (94%) erhalten werden und wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse als der zweikernige Komplex $[1,4\text{-}\{trans\text{-}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\{\text{NH}^i\text{Bu}\}\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}] (\mathbf{8})$ identifiziert (Abbildung 24).

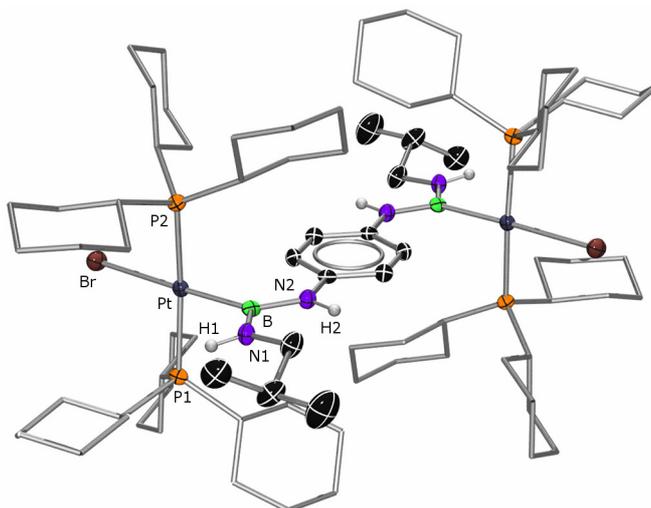


Abbildung 24. Zentrosymmetrische Röntgenkristallstruktur von $[1,4\text{-}\{trans\text{-}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\{\text{NH}^i\text{Bu}\}\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}] (\mathbf{8}) \cdot 6 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Lösemittelmoleküle, Fehlordnung der Isobutylgruppen, an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): B–N1 142.9(7), B–N2 143.6(7), Pt–B 204.8(4), N1–C_A 148(3), N1–C_B 145(2), N2–C 140.0(6), Pt–Br 263.06(6), Pt–P1 231.77(13), Pt–P2 231.85(13); Pt–B–N1 119.8(4), Pt–B–N2 124.2(4), N1–B–N2 116.0(4), B–N1–C_A 130.0(10), B–N1–C_B 128.6(7), B–N2–C 132.8(4), B–Pt–Br 176.74(16), B–Pt–P1 89.08(15), B–Pt–P2 89.72(15), Br–Pt–P1 91.02(3), Br–Pt–P2 90.62(4), P1–Pt–P2 172.20(4); C_A–N1–B–N2 $-6.2(12)$, C_B–N1–B–N2 $10.7(17)$, N1–B–N2–C $-179.5(5)$; $\sphericalangle(\text{PtP1P2B}, \text{BN1N2})$ 89.52(36), $\sphericalangle(\text{BN1N2}, \text{C}_6)$ 0.92(36). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Der Großteil der geometrischen Parameter der Festkörperstruktur von **8** sind im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von den für **7** bestimmten Werten zu unterscheiden (siehe Tabellen 3 und 4 für einen Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Winkel von Iminoborylkomplexen und deren Derivaten). Lediglich der Platin–Brom–Abstand ist geringfügig kleiner [263.06(6) pm; vgl. **7**: 265.79(4) pm] und ähnelt somit eher der für $trans\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]$ ermittelten Bindungslänge [262.52(3) pm]. **8** weist eine äußerst geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln sowie Wasser auf. Lediglich in Tetrahydrofuran- D_8 kann eine Konzentration erreicht werden, die eine NMR-spektroskopische Charakterisierung ermöglicht. Obwohl es nicht gelang, alle erwarteten Signale zu detektieren, lässt die ausgezeichnete Übereinstimmung der spektroskopischen Daten mit denen von **7** wohl keinen Zweifel an der sauberen Bildung des zweikernigen Komplexes $[1,4\text{-}\{trans\text{-}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\{\text{NH}^i\text{Bu}\}\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}] (\mathbf{8})$ durch 1,2-dipolare Addition von *para*-Phenylendiamin an zwei Äquivalente des Iminoborylkomplexes **5**.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen von Iminoborylkomplexen und deren Derivate.

	d / pm			
	B–N	M–B	M–Br	M–P
1	126.0(4)	196.0(3)	255.16(4)	232.09(7), 231.71(7)
2	125.1(4); 126.2(3)	195.8(3); 196.7(3)	255.31(5); 252.24(5)	234.74(7), 234.72(7); 233.15(7), 234.45(7)
3	125.5(7)	195.6(6)	<i>trans</i> : 262.26(5), <i>cis</i> : 258.61(5)	235.08(12), 234.61(11), 225.26(11)
4	126.5(7)	195.9(3)	254.39(2)	232.56(6), 232.39(6)
7	144.4(5), 142.5(6)	204.8(4)	265.79(4)	232.87(10), 233.09(10)
8	142.9(7), 143.6(7)	204.8(4)	263.06(6)	231.77(13), 231.85(13)
9	143.2(3)	205.3(2)	263.51(2)	231.40(4), 231.97(4)
12	140.9(3)	200.1(3)	259.12(2)	233.82(5), 233.25(5)
13	145.2(3), 142.6(3)	202.0(3)	263.19(3)	232.60(6), 232.17(6)
14	145.6(6), 142.3(6)	201.0(4)	263.10(4)	231.40(11), 231.31(11)
15	133.0(3)	190.4(3)	252.80(2)	236.02(5), 236.39(5)

In den bislang beschriebenen Versuchen zur Reaktivität der Iminoborylkomplexe gegenüber Aminen zeichnete sich bereits eine starke Abhängigkeit von der Brønsted-Acidität der Reagenzien und dem sterischen Anspruch der Reaktionspartner ab. In beiderlei Hinsicht lassen Alkohole eine größere Aktivität erwarten und in der Tat verläuft die Reaktion von **1** mit Methanol deutlich schneller. Bereits kurz nach Zugabe mit Methanol zu einer Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) in Benzol ist eine deutliche Trübung der Reaktionsmischung zu beobachten und innerhalb weniger Stunden lässt sich NMR-spektroskopisch die vollständige Umsetzung zu einer neuen Verbindung feststellen. Vor allem ¹¹B-NMR- (δ = 30 ppm) und ³¹P-NMR-Daten (δ = 25.4 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2923 Hz) weisen wiederum eindeutig auf die Bildung des Produktes einer 1,2-dipolaren Addition hin (siehe *Tabelle 2* auf S. 39 für einen Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten von Iminoborylkomplexen und deren Derivaten). Vor allem die Ergebnisse von ¹⁵N,¹H-NMR-COSY-Messungen lassen eine Addition von Methanol entsprechend der Polarität der Sauerstoff–Wasserstoff-Bindung unter Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)N(H)SiMe₃}] (**9**) vermuten (*Abbildung 25*). Das

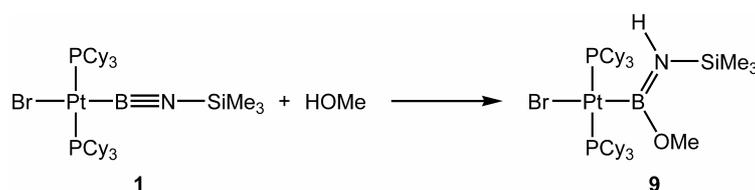
**Abbildung 25.** Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)N(H)SiMe₃}] (**9**).

Tabelle 4. Ausgewählte Winkel und Winkelsummen von Iminoborylkomplexen und deren Derivate.

$\angle / ^\circ$							
	M–B–N	B–N–Si	B–N–Al	Si–N–Al	B–M–Br _{trans}	B–M–P	Σ_M
1	178.8(3)	173.3(3)	–	–	173.88(10)	86.21(10), 87.67(10)	360.1
2	176.1(3); 178.3(2)	163.1(3); 166.1(2)	–	–	167.79(9); 177.32(8)	86.53(8), 85.90(8); 85.51(8), 85.31(8)	361.7; 359.8
3	177.0(5)	159.5(5)	–	–	176.67(16)	93.06(17), 92.30(17), 84.23(16)	–
4	177.9(6)	175.6(9)	–	–	179.21(9)	88.41(8), 86.38(8)	360.0
15	170.38(18)	115.67(15)	122.78(15)	121.52(10)	169.35(7)	93.56(7), 90.90(7)	362.0
	M–B–N	M–B–E	N–B–E	Σ_B	B–Pt–Br	B–M–P	Σ_{Pt}
7	119.5(3)	124.8(3)	111.94(16)	356.2	175.11(13)	88.72(12), 89.29(12)	361.0
8	119.8(4)	124.2(4)	116.0(4)	360.0	176.74(16)	89.08(15), 89.72(15)	360.4
9	122.08(13)	125.97(14)	111.94(16)	360.0	179.03(6)	90.40(5), 89.84(5)	360.1
12	128.14(18)	120.56(13)	111.30(18)	360.0	179.35(7)	89.71(7), 89.67(7)	359.9
13	125.74(17)	121.5(14)	112.7(14)	359.9	167.32(8)	90.17(7), 89.81(7)	363.8
14	125.1(3)	–	–	–	–	89.66(14), 88.96(14)	362.5

Signal des stickstoffgebundenen Protons ist verhältnismäßig breit, was eine Bestimmung der $^3J_{Pt-H}$ -Kopplungskonstante unmöglich macht. Dementsprechend kann aufgrund von NMR-Daten keine eindeutige Aussage über die Konformation des Additionsproduktes getroffen werden. **9** konnte als blass-gelbes, spektroskopisch reines Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden (93%). Für Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Einengen einer Lösung in einem Gemisch von Benzol und Hexan erhalten.

Wie aufgrund sterischer Faktoren zu erwarten, weist die Festkörperstruktur wiederum eine *E*-Konformation an der Bor–Stickstoff-Bindung auf. Der Borylligand steht orthogonal [$\angle(PtP1P2B, BBrN) = 88.36(9)^\circ$] zu dem annähernd ideal quadratisch-planaren Platinbis-(phosphan)fragment ($\Sigma_{Pt} = 360.1^\circ$) und nimmt ebenfalls eine planare Geometrie ein [$\angle Si-N-B-O = 2.7(2)^\circ$]. Auch die Methylgruppe des Methoxysubstituenten weist nur leicht aus dieser Ebene heraus [$\angle N-B-O-C = 175.97(17)^\circ$], wodurch ein Beitrag des Sauerstoffs zur π -Stabilisierung des Borzentrums möglich ist. Demzufolge ist auch der Bor–Stickstoff-Abstand [143.2(3) pm] geringfügig größer als in den vergleichbaren Aminoborylkomplexen *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)NR₂}] [NR₂ = NMe₂: 140.1(4), 140.4(4) pm; Pip: 140.7(6) pm],^[156] welche am Borzentrum zusätzlich einen Bromsubstituenten mit deutlich geringeren π -Donorfähigkeiten tragen. Stattdessen liegt die Bindungslänge im Bereich der Bis(amino)borylkomplexe **7** [144.4(5), 142.5(6) pm] und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NMe₂)₂}] [142.89(19)–144.25(19)

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

pm].^[156] Die durch die Addition von Methanol an die Bor-Stickstoff-Bindung verursachte Umhybridisierung des Boratoms ist mit einer Aufweitung des Platin–Bor- [205.3(2) pm] und des Platin–Brom-Abstands [263.51(2) pm] verbunden [vgl. **1**: $d_{\text{Pt–B}} = 196.0(3)$ pm, $d_{\text{Pt–Br}} = 255.16(4)$ pm].^[170]

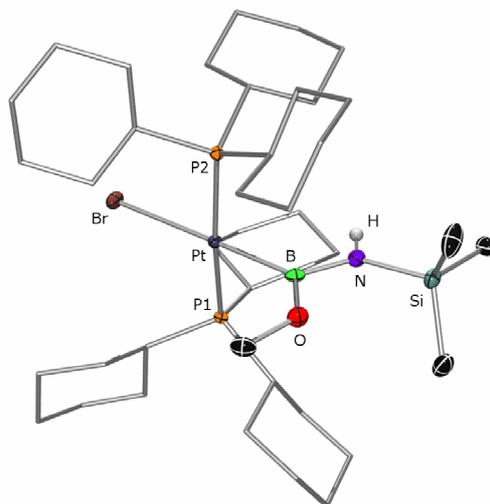


Abbildung 26. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)N(H)SiMe₃}] (**9**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): B–N 143.2(3), Pt–B 205.3(2), B–O 138.4(2), N–Si 174.34(15), Pt–Br 263.51(2), Pt–P1 231.40(4), Pt–P2 231.97(4); Pt–B–N 122.08(13), Pt–B–O 125.97(14), N–B–O 111.94(16), B–O–C 125.99(16), B–N–Si 130.22(13), B–Pt–Br 179.03(6), B–Pt–P1 90.40(5), B–Pt–P2 89.84(5), Br–Pt–P1 89.875(11), Br–Pt–P2 90.019(11), P1–Pt–P2 172.33(2); Si–N–B–O 2.7(2), N–B–O–C 175.97(17); $\kappa(\text{PtP1P2B,BrN})$ 88.36(9). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Da Verbindung **9** relativ einfach analytisch rein und in hervorragenden Ausbeuten isoliert werden kann, wurde diese exemplarisch für weiterführende Studien zu Reaktivität und Stabilität der durch Addition protonenaktiver Stoffe erhaltenen Borylkomplexe herangezogen. Aufgrund der mit dieser Reaktion einhergehenden signifikanten Vergrößerung des *trans*-Einflusses wird die Bindung des Platins zu dem Bromidliganden deutlich labilisiert, weshalb die Umsetzung von **9** mit Na[BAr^f₄] in Dichlormethan von der sofortigen Bildung eines farblosen Niederschlages begleitet ist. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden Lösung zeigt die quantitative Bildung einer neuen Verbindung an. Der ausgeprägte Hochfeldshift der ³¹P-NMR-Resonanz bei annähernd unveränderter ¹J_{Pt–P}-Kopplungskonstante wurde bereits vielfach beschrieben und ist charakteristisch für die Bildung T-förmiger, kationischer Borylkomplexe durch formale Abstraktion des Bromidliganden (*Abbildung 27*).^[145,155,159,167] Wenngleich das Reaktionsprodukt nicht mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte, so lassen die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten keine Zweifel an dessen Konstitution aufkommen und deuten

eindeutig auf die Bildung der ionischen Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(OMe)N(H)SiMe₃}]⁻[BAr^f₄]⁺ (**10**) hin.

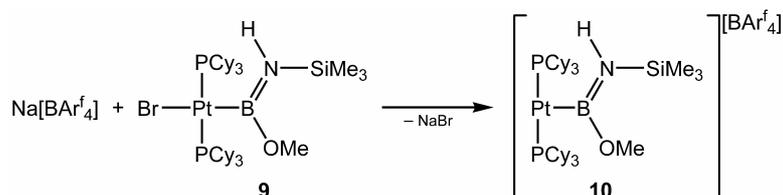


Abbildung 27. Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(OMe)N(H)SiMe₃}]⁻[BAr^f₄]⁺ (**10**).

Wie bereits angesprochen wurde, weisen Borylkomplexe von Übergangsmetallen meist labile Metall–Bor-Bindungen auf. Im Gegensatz hierzu zeichnet sich *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)N(H)SiMe₃}] (**9**) durch eine ungewöhnliche Stabilität unter atmosphärischen Bedingungen aus. So kann auch drei Tage nach Sättigung einer Lösung von **9** in Dichlormethan mit Luft weder optisch noch NMR-spektroskopisch eine Veränderung festgestellt werden. Auch Zugabe eines Überschusses an Wasser ändert hieran nichts. Noch bemerkenswerter und überraschender scheint jedoch die außergewöhnliche Reaktionsträgheit des Iminoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) gegenüber Wasser. Bei Handhabung dieser Verbindung in Lösung ist im Gegensatz zu **9** allerdings auf peniblen Ausschluss von Sauerstoff zu achten, da andernfalls auch in Abwesenheit jeglicher Brønsted-acider Reagenzien die Bildung der Platinhydridspezies *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(H)Br]^[253] zu beobachten ist. In Abwesenheit von Sauerstoff führt aber weder die Suspension von festem **1** in Wasser noch die Aufnahme des nach Trocknen erhaltenen Pulvers in Benzol-D₆ und anschließende Zugabe eines Überschusses demineralisierten und entgasteten Wassers zu einer 1,2-dipolaren Addition oder Zersetzung. Stattdessen werden durch multikern-NMR-spektroskopische Untersuchung der blass-gelben homogenen Lösung lediglich die Signale des Iminoborylkomplexes **1** detektiert. Trotz des niederkoordinierten Borzentrums in **1** findet erst unter sauren Bedingungen eine Reaktion statt. Zugabe von stark verdünnter Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) in Benzol-D₆ ist hierbei mit einer allmählichen Umsetzung zu einer neuen Verbindung verbunden, wobei die Reaktion vorwiegend an der Phasengrenzfläche der zweiphasigen Reaktionsmischung abzulaufen scheint. Demzufolge zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit eine starke Abhängigkeit von Art und Dauer der

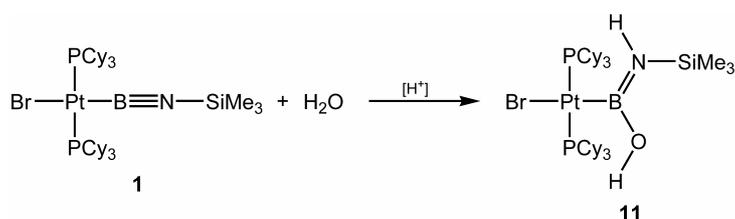


Abbildung 28. Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)N(H)SiMe₃}] (**11**).

Durchmischung. Sowohl ^{11}B -NMR ($\delta = 33$ ppm) als auch ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten ($\delta = 25.7$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2894$ Hz) des Reaktionsproduktes weisen eine gute Übereinstimmung mit den für *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OMe})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}]$ (**9**) ermittelten Werten auf (^{11}B : $\delta = 30$ ppm; ^{31}P : $\delta = 25.4$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2923$ Hz) und deuten demzufolge wieder die Bildung eines Borylkomplexes durch 1,2-dipolare Addition an. Unabhängig davon, ob Bromwasserstoff in katalytischen oder stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird, entsteht laut NMR-Spektroskopie quantitativ und selektiv nur ein Produkt, weshalb von einer säurekatalysierten Addition von Wasser an die Bor–Stickstoff-Dreifachbindung unter Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OH})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}]$ (**11**) auszugehen ist (Abbildung 28). In Übereinstimmung hiermit zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein Signal ($\delta = 3.77$ ppm) mit der Integration von 1H bezüglich der Cyclohexyl- (66H) und Trimethylsilylresonanzen (9H), welches eine $^4J_{\text{H-H}}$ -Kopplung (3 Hz) zu dem Signal des stickstoffgebundenen Protons ($\delta = 2.60$ ppm, 1H) aufweist. Darüber hinaus können diesen beiden Resonanzen Platinsatelliten zugeordnet werden ($^3J_{\text{Pt-H}} = 40$ bzw. 38 Hz), welche eine *cisoid*e Anordnung beider Protonen bezüglich des Platinfragments vermuten lassen [vgl. **7**: 38 (*cis*) gegenüber 54 Hz (*trans*)]. Die Platinborinsäure **11** wurde als spektroskopisch reines, blass-gelbes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert (97%).

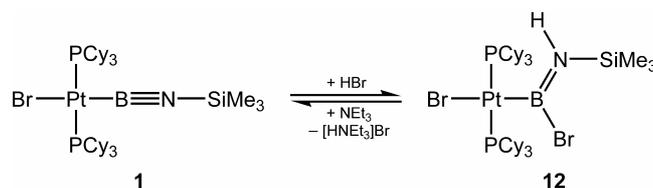


Abbildung 29. Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}]$ (**12**).

An dieser Stelle sei nochmals explizit darauf hingewiesen, dass sich *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OH})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}]$ (**11**) unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen, also auch in Gegenwart von verdünnter Bromwasserstoffsäure, als stabil erwiesen hat. Erst nach vollständiger Umsetzung von **1** ist die Bildung nennenswerter Mengen des Zersetzungsproduktes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Br}]$ ^[253] zu beobachten. In Abwesenheit von Wasser findet eine direkte Reaktion von Bromwasserstoff mit **1** statt. Zugabe von etherischer Bromwasserstofflösung zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von **1** ist von sofortiger Bildung eines farblosen Niederschlages begleitet, welcher bei langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wieder vollständig in Lösung geht. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt erneut die Bildung eines Borylkomplexes mit dreifach koordinierten Borzentrum ($\delta = 20.2$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2805$ Hz), wobei die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = 38$ ppm) im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Borylkomplexen zu tieferem Feld verschoben ist (**7**: $\delta = 32$ ppm; **9**: $\delta = 30$ ppm; **11**: $\delta = 33$ ppm). Dies wird typischerweise nach Austausch eines sauerstoff- oder stickstoffzentrierten Substituenten durch Bromid beob-

achtet^[254] und auch alle weiteren spektroskopischen Daten sind mit der Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}] (**12**) durch Addition von Bromwasserstoff an die Bor–Stickstoff-Dreifachbindung von **1** im Einklang (*Abbildung 29*).

Die vorgeschlagene Konstitution konnte durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt werden. Hierfür geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Benzollösung von **12** erhalten. Die geometrischen Parameter der Festkörperstruktur (*Abbildung 30*) zeigen keine Auffälligkeiten und liegen im typischen Bereich anderer Borylkomplexe.^[154–157] **12** weist wiederum eine *E*-Konfiguration an der Bor–Stickstoff-Bindung auf, welche eine formale *trans*-Addition von Bromwasserstoff widerspiegelt. Aufgrund der geringeren π -Donorfähigkeit des Bromidsubstituenten ist die mit der Hydrobromierung einhergehende Verlängerung der Bor–Stickstoff-Bindung [140.9(3) pm] geringer ausgeprägt als für die 1,2-dipolare Addition von Methanol [143.2(3) pm] und Anilin [144.9(3) pm]. Auch die Platin–Bor-[200.1(3) pm] und Platin–Brom-Bindungen [259.12(3) pm] erscheinen kurz und liegen zwischen den Werten für die Ausgangsverbindung **1** beziehungsweise den entsprechenden Addukten **7** und **9** (*Tabelle 3* auf S. 50).

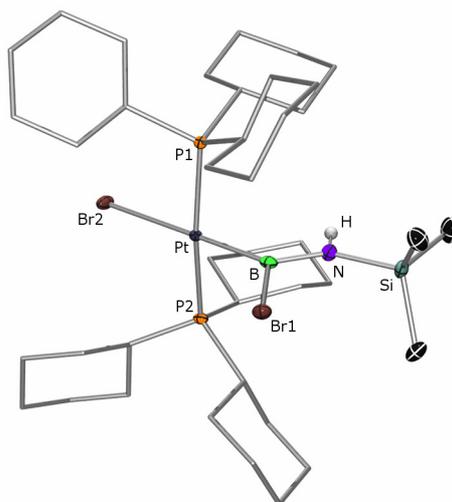


Abbildung 30. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}] (**12**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): B–N 140.9(3), Pt–B 200.1(3), B–Br1 201.9(3), N–Si 174.1(2), Pt–Br2 259.12(2), Pt–P1 233.82(5), Pt–P2 233.25(5); Pt–B–N 128.14(18), Pt–B–Br1 120.56(13), N–B–Br1 111.30(18), B–N–Si 138.01(18), B–Pt–Br2 179.35(7), B–Pt–P1 89.71(7), B–Pt–P2 89.67(7), Br2–Pt–P1 90.799(14), Br2–Pt–P2 89.770(15), P1–Pt–P2 171.599(19); Si–N–B–Br1 –1.9(3); \angle (PtP1P2B, BB rN) 89.00(7). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Es sollte hier nochmals betont werden, dass die Bildung des Iminoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B \equiv NSiMe₃}] (**1**) durch Eliminierung von Trimethylbromsilan bei Raumtemperatur erfolgt und das angenommene Intermediat *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(SiMe₃)₂}] spektroskopisch nicht beobachtet werden konnte. Im Gegensatz hierzu liefert eine Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}] (**12**) in Benzol-D₆ trotz der räumlichen Nähe von

Brom und Silizium [$d_{\text{Br-Si}} = 294.35(28)$ pm; vgl. Summe der van-der-Waals-Radien: 4 \AA]^[255] bei Raumtemperatur keine Hinweise auf die Eliminierung von Bromsilan. Erst nach Erwärmen der Lösung auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ kann in den NMR-Spektren der Rückgang der Signale von **12** beobachtet werden. Die Reaktion ist allerdings erneut mit der langsamen Bildung des Hydridkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Br}]$ ^[253] verbunden, welcher bereits häufig als das Endprodukt der Platin–Bor-Bindungsspaltung identifiziert werden konnte. Im Anschluss an die Studien zur thermischen Stabilität des Komplexes **12** wurde dessen Verhalten gegen basische Reagenzien untersucht. Zugabe von Triethylamin zu einer klaren Lösung von **12** in Benzol- D_6 wird von der unmittelbaren Bildung eines farblosen Niederschlags begleitet. Dieser kann nach Abtrennen durch Filtration mittels NMR-Spektroskopie als Triethylammoniumbromid identifiziert werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden Lösung zeigt die saubere Rückbildung des Iminoborylkomplexes mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) an (Abbildung 29).

Wie bereits zu Beginn angesprochen, stellen Organoborane enorm wertvolle Zwischenstufen in einer Vielzahl von Funktionalisierungsprozessen dar. Den vermutlich bekanntesten Zugang zu derartigen Verbindungen stellt die Hydroborierung dar, also die Addition von Bor–Wasserstoff-Bindungen an ungesättigte Substrate. In dieser Hinsicht ähneln die Lewis-aciden Borane stark protischen Säuren, wobei häufig hoch selektiv die komplementären Regioisomere erhalten werden.^[2–7] Demzufolge war auch die Untersuchung der Reaktivität hauptgruppenelements substituierter Iminoborane gegenüber Hydroborierungsmitteln über Jahre hinweg von besonderem Interesse. Hierbei ergab sich die Fragestellung inwieweit sich die beobachteten Reaktionsmuster auch auf die platinstabilisierten Systeme übertragen lassen. Des Weiteren legte die Gegenwart zweier ungesättigter Einheiten unterschiedlicher Polarität und sterischer Abschirmung in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**6**) die Durchführung von Konkurrenzexperimenten nahe. Idealerweise könnte durch Umsetzung mit bifunktionalen Boranen schrittweise der Aufbau von rigid-rod-Polymeren gelingen.

Nach Mischung äquimolarer Mengen von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) und Catecholatorboran in Benzol- D_6 kann innerhalb weniger Stunden durch Multikern-NMR-Spektroskopie die allmähliche Umwandlung in eine neue Verbindung beobachtet werden. Erneut deutet das im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** ($\delta = 31.2$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2389$ Hz)^[170] deutlich hochfeldverschobene ^{31}P -NMR-Signal ($\delta = 22.9$ ppm) und die signifikant vergrößerte $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante (3107 Hz) auf eine Erhöhung der Koordinationszahl des platingebundenen Boratoms hin. Als Folge erscheint dessen Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum deutlich zu tieferem Feld verschoben ($\delta = 58$ ppm; vgl. **1**: $\delta = 26$ ppm),^[170] wohingegen sich ein zweites Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = 27$ ppm) lediglich geringfügig von demjenigen von Catecholatorboran unterscheidet ($\delta = 25$ ppm).^[256] Die ^1H -NMR-Spektren zeigen neben den charakteristischen Resonanzen der Tricyclohexylphosphanliganden (66H)

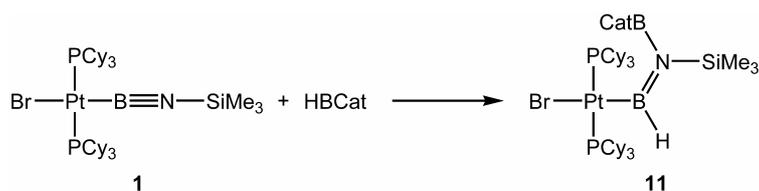


Abbildung 31. Darstellung von *trans*-[($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{H})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BCat}\}$] (**13**).

einen Signalsatz für die Catecholatomfunktion, dessen Integration gegenüber dem Singulett der Trimethylsilylprotonen (9H) vier Protonen beträgt. Selbst in ^{11}B -entkoppelten ^1H -NMR-Experimenten mit gesättigten Benzol- D_6 -Lösungen des Reaktionsproduktes lässt sich kein Signal detektieren, welches dem Wasserstoff am Borzentrum zuzuordnen wäre. Dieses Phänomen wurde bereits für eine Reihe basenstabilisierter Borylkomplexe [$\text{L}_n\text{M}-\text{BH}_2\leftarrow\text{LB}$] beschrieben.^[257–263] So wurden in einigen Fällen breite Resonanzen für die BH_2 -Funktion erhalten, wobei die meisten Signale jedoch nicht beobachtet werden konnten. Vor allem die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten lassen aber keinerlei Zweifel an der Konstitution des Hydroborierungsproduktes *trans*-[($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{H})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BCat}\}$] (**13**) aufkommen (Abbildung 31).

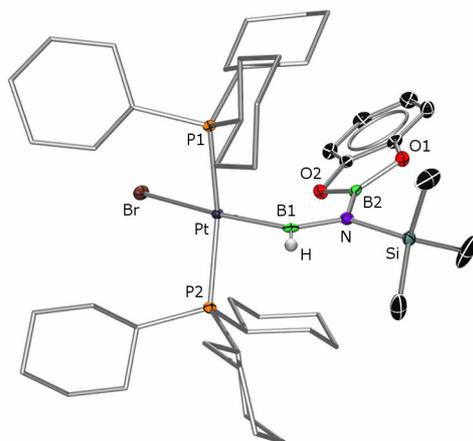


Abbildung 32. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{H})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BCat}\}$] (**13**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Pt–B1 202.0(3), B1–H 121(3), B1–N 145.2(3), B2–N 142.6(3), N–Si 178.1(2), B2–O1 140.0(3), B2–O2 140.0(3), Pt–Br 263.19(3), Pt–P1 231.60(6), Pt–P2 232.17(6); Pt–B1–N 125.74(17), Pt–B1–H 121.5(14), N–B1–H 112.7(14), B1–N–B2 123.2(2), B1–N–Si 119.15(16), B2–N–Si 117.41(17), N–B2–O1 123.0(2), N–B2–O2 126.4(2), O1–B2–O2 110.6(2), B1–Pt–Br 167.32(8), B1–Pt–P1 90.17(7), B1–Pt–P2 89.81(7), Br–Pt–P1 92.918(16), Br–Pt–P2 90.897(16), P1–Pt–P2 162.56(2); Pt–B1–N1–B2 9.8(3), Pt–B1–N–Si $-175.68(12)$; \sphericalangle (PtP1P2B1, B1HNSiB2) 83.65(29), \sphericalangle (B1SiNB2, O $_2$ C $_6$) 30.10(6). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **13** in Dichlormethan erhalten. Die Festkörperstruktur lässt eindeutig die Addition des Catecholaborylsubstituenten an das Stickstoffatom der $\text{B}\equiv\text{N}$ -Funktion erkennen (Abbildung 32). Darüber

hinaus wurde im Verlauf der Fourier-Analyse ein Restelektronensignal ($0.74e^-$) an der unbesetzten Stelle des Dreiecks um das Boratom erhalten, der die Gegenwart eines Wasserstoffes vermuten lässt. Die strukturellen Daten belegen somit die Bildung eines bislang beispiellosen, wasserstoffsubstituierten Borylkomplexes. Zwar gibt es, wie in der Einleitung angedeutet, zahlreiche Verbindungen mit Mehrzentren-Wechselwirkungen zwischen Metallen, Wasserstoff und Bor,^[15–22,32–35] die Komplexe von borzentrierten Liganden in elektronenpräzisen Koordinationsmodi mit Bor–Wasserstoff-Bindungen beschränkten sich bislang jedoch auf einen verbrückten Borylenkomplex^[264] und die zuvor erwähnten Borylkomplexe.^[257–263] In all diesen Verbindungen wurde das Boratom allerdings zusätzlich durch Koordination einer Lewis-Base stabilisiert. Die Koordinationssphäre des Platinatoms in **13** weicht etwas stärker von der Planarität ab ($\Sigma_{\text{Pt}} = 363.8^\circ$) als für die zuvor diskutierten Verbindungen (Tabelle 4 auf S. 51), was vermutlich auf eine repulsive sterische Wechselwirkung der Phosphanliganden mit dem Catecholoborylsubstituenten zurückgeführt werden kann. Demzufolge neigen sich die beiden neutralen Liganden leicht in die entgegengesetzte Richtung [$\angle_{\text{P-Pt-P}} = 162.56(2)^\circ$].

Die Platin–Brom- [263.19(3) pm] und Platin–Bor-Bindungen [202.0(3) pm] sind deutlich länger als in dem Hydrobromierungsprodukt **12** und ähneln wiederum eher den Werten der zuvor beschriebenen strukturell charakterisierten Borylkomplexe **7–9** (Tabelle 4 auf S. 51). Der Borylligand ist nahezu rechtwinklig zu dem Platinbis(phosphan)fragment orientiert [$\angle(\text{PtP1P2B}, \text{B1HNSiB2}) = 83.65(29)^\circ$] und weist eine annähernd planare Geometrie auf [$\angle_{\text{Pt-B1-N-B2}} = 9.8(3)^\circ$, $\angle_{\text{Pt-B1-N-Si}} = -175.68(12)^\circ$]. Lediglich die Catecholoborylgruppe ist ein wenig aus dieser Ebene gedreht [$\angle(\text{B1SiNB2}, \text{O}_2\text{C}_6) = 30.10(6)^\circ$], was den Doppelbindungscharakter der entsprechenden B–N-Bindung reduzieren sollte. Dennoch weist diese Bindung vermutlich aufgrund von Hybridisierungseffekten einen deutlich kürzeren Abstand auf [$d_{\text{B2-N}} = 142.6(3)$ pm] als die Bindung zum platingebundenen Boratom [$d_{\text{B1-N}} = 145.2(3)$ pm].

Laut NMR-spektroskopischen Experimenten reagiert auch der bifunktionale Komplex *trans*-[(Cy_3P)₂($\text{PhC}\equiv\text{C}$)Pt($\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3$)] (**6**) unter analogen Reaktionsbedingungen zunächst sauber mit äquimolaren Mengen Catecholaboran. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Umsetzung zeigt die Bildung eines neuen Produktes an ($\delta = 23.4$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2896$ Hz). Wenngleich eine Hydroborierung des Acetylidliganden nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, deutet das detektierte ¹¹B-NMR-Signal ($\delta = 28$ ppm) eher eine Reaktion an der polarerer Iminoborylfunktion an, da die Resonanz eines kohlenstoffsubstituierten Catecholaborans bei tieferem Feld zu erwarten wäre.^[254] Darüber hinaus weist das Singulett des Trimethylsilylsubstituenten ($\delta = 0.62$ ppm) verglichen mit der chemischen Verschiebung von **6** ($\delta = 0.42$ ppm) einen ausgeprägten Tieffeldshift auf, welcher auf eine deutliche Veränderung in dessen unmittelbarer chemischen Umgebung schließen lässt. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents Catecholaborans verursacht keine weitere Veränderung in den NMR-Spektren, weshalb eine

zweite Hydroborierung auszuschließen ist. Stattdessen werden die Signale von nicht umgesetztem Boran beobachtet.

Im Gegensatz zu *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(H)N(SiMe₃)BCat}] (**13**) erweist sich das Hydroborierungsprodukt von *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)] (**6**) als inhärent instabil. Selbst unter absolutem Luftausschluss (Gloveboxbedingungen, J-Young-NMR-Röhrchen) kann in den NMR-Spektren einer Lösung in Benzol-D₆ die langsame Zersetzung verfolgt werden, die nach 60 Stunden bei Raumtemperatur laut ³¹P-NMR-Spektroskopie quantitativ ist. Eine der drei dominierenden Resonanzen kann durch Vergleich mit Literaturwerten dem Dihydridkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(H)₂] (δ = 52.9 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2873 Hz) zugeordnet werden.^[265] Die beiden weiteren Signale (δ = 46.3 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2695 Hz bzw. δ = 38.3 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2721 Hz) weisen vermutlich auf die Spaltung der Pt–C- bzw. Pt–B-Bindung hin. Besonders Letzteres ähnelt stark den beschriebenen Parametern für das formale Bromwasserstoffaddukt *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(H)Br] (δ = 38.3 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2721 Hz),^[266] welches häufig als das Zersetzungsprodukt bromidsubstituierter Borylkomplexe identifiziert werden kann. Offensichtlich wirkt sich die mit der Hydroborierung einhergehende Erhöhung der σ-Donorfähigkeiten destabilisierend auf das gesamte System aus, in dem die beiden Liganden mit starkem *trans*-Einfluss durch sterisch extrem anspruchsvolle Coliganden in eine *trans*-Anordnung gezwungen werden.

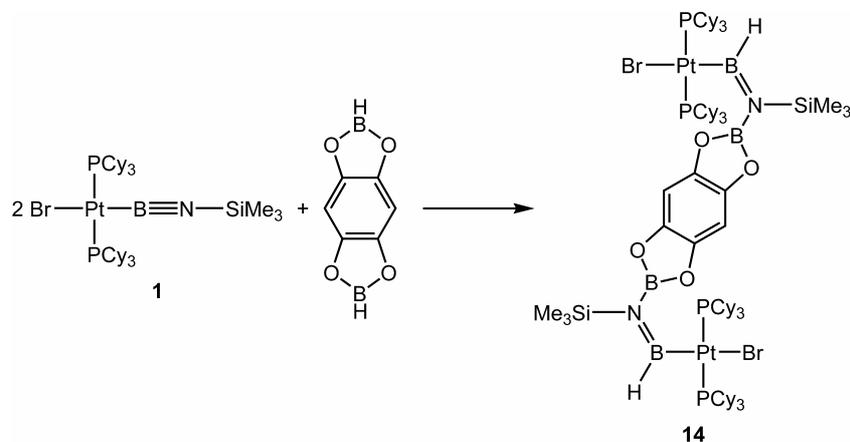


Abbildung 33. Darstellung von [1,2,4,5-{*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{H}N{SiMe₃}BO₂)}₂C₆H₂] (**14**).

Der mögliche Aufbau bis(boryl)verbrückter Übergangsmetallkomplexe durch Umsetzung von Iminoborylkomplexen mit bifunktionalen Reagenzien wurde durch die Darstellung des zweikernigen Komplexes [1,4-{*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{NH^tBu}NH)}₂C₆H₄] (**8**) bereits erfolgreich demonstriert. Auch borhaltige Substrate mit zwei reaktiven Bor–Wasserstoff-Bindungen sollten hierfür geeignet sein. Nach Zugabe von 1,2,4,5-(HBO₂)C₆H₂ zu einer Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) in Benzol-D₆ kann eine langsame Umsetzung der Ausgangsverbindungen zu einem kristallinen, farblosen Feststoff beobachtet werden. Wenngleich aufgrund der geringen Löslichkeit des Reaktionsproduktes im ¹¹B-NMR-Spektrum kei-

ne Resonanzen detektiert werden können, legt die gute Übereinstimmung der spektroskopischen Daten mit denen von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(H)N(SiMe₃)BCat}] (**13**) nahe, dass es sich hierbei erneut um das Produkt einer 1,2-dipolaren Addition der Bor–Wasserstoff-Bindungen an die B≡N-Dreifachbindungen zweier Iminoborylliganden handelt (*Abbildung 33*).

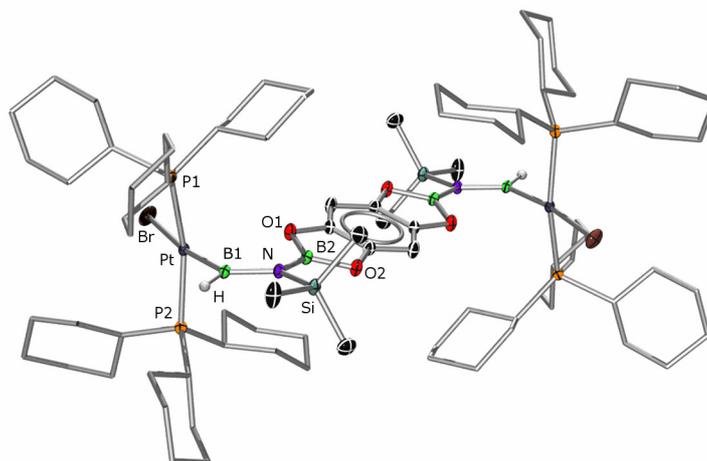


Abbildung 34. Zentrosymmetrische Röntgenkristallstruktur von [1,2,4,5-*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{H}N{SiMe₃}BO₂)}₂C₆H₂] (**14**) · 3 C₆H₆. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Lösemittelmoleküle, an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Pt–B1 201.0(4), B1–N 145.6(6), B2–N 142.3(6), N–Si 178.7(3), B2–O1 140.2(5), B2–O2 139.3(6), Pt–Br 263.10(4), Pt–P1 231.40(11), Pt–P2 231.31(11); Pt–B1–N 125.1(3), B1–N–B2 122.1(3), B1–N–Si 122.3(3), B2–N–Si 115.5(3), N–B2–O1 126.6(4), N–B2–O2 122.8(4), O1–B2–O2 110.5(4), B1–Pt–Br 169.39(14), B1–Pt–P1 89.66(14), B1–Pt–P2 88.96(14), Br–Pt–P1 91.20(3), Br–Pt–P2 92.72(3), P1–Pt–P2 165.84(4); Pt–B1–N1–B2 4.8(6), Pt–B1–N–Si –174.4(2); \sphericalangle (PtP1P2B1, B1N1SiB2) 84.08(15), \sphericalangle (B1SiNB2, O₄C₆) 17.84(7). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Annahme wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse des im Verlauf der Reaktion anfallenden, farblosen Feststoffs bestätigt. Relevante Strukturparameter des dinuklearen Komplexes [1,2,4,5-*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{H}N{SiMe₃}BO₂)}₂C₆H₂] (**14**) (*Abbildung 34*) zeigen große Ähnlichkeit mit denen des einkernigen Hydroborierungsproduktes **13** (*Tabellen 3 und 4* auf S. 50f). Der größte Unterschied betrifft die verbrückende, planare Bis(boronsäureester)einheit. Diese weist in Verbindung **14** eine deutlich geringere Verdrehung bezüglich der Aminoboryleinheiten auf [\sphericalangle (B1SiNB2, O₄C₆) = 17.84(7)°] als der Catecholoborylsubstituent in **13** [\sphericalangle (B1SiNB2, O₂C₆) = 30.10(6)°]. Dennoch sind alle Bor–Stickstoff-Abstände in beiden Verbindungen im Rahmen der Standardabweichungen nicht voneinander zu unterscheiden, was als weiteres Indiz für den allenfalls äußerst geringen Doppelbindungscharakter der Bindungen von Stickstoff zu den Boronsäureestereinheiten angesehen werden kann.

Neben der 1,2-Addition dipolarer Substrate wurde auch von der Bildung einiger simpler Säure–Baseaddukte berichtet.^[11,12] Besonders Amino(imino)borane weisen eine große Neigung zur Koordination des Iminostickstoffatoms an Lewis-acide Zentren auf. Als Säure

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

aber trotz aller Bemühungen nicht, dessen Natur zweifelsfrei zu klären. Die charakteristischen ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten dieser Spezies legen nahe, dass es sich hierbei um einen T-förmige Borylkomplex handeln könnte ($\delta = 44.9$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2800$ Hz; vgl. **10**: $\delta = 46.4$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2841$ Hz), welcher sich durch 1,2-Migration des Bromidliganden auf das Borzentrum bilden könnte.^[167] Dieser Pfad stellt formal eine Umkehr des Reaktionsverlaufs dar, welcher zur Synthese des kationischen Borylenkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}=\text{BMes}][\text{BPF}_4]$ angewendet wurde.^[167] Theoretische Untersuchungen haben diesbezüglich gezeigt, dass sich die Grundzustandsenergien der beiden entsprechenden Konstitutionsisomere *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}=\text{BAr}]^+$ und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Ar}\}]^+$ nur geringfügig voneinander unterscheiden. Zudem stellte sich heraus, dass die Borylenform nur für die mesityl- und die *ortho,ortho*-xylylsubstituierten Verbindungen das energetisch günstigere Isomer darstellt, während für die *ortho*-Tolyl- und Phenylanaloga die T-förmige Borylform begünstigt sein sollte.^[157]

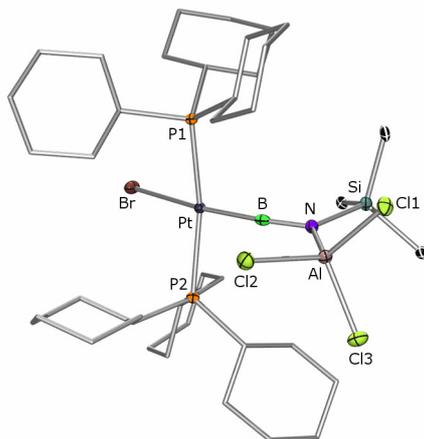


Abbildung 36. Röntgenkristallstruktur von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{AlCl}_3\}]$ (**15**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): B–N 133.0(3), Pt–B 190.4(3), N–Si 180.95(18), N–Al 187.77(19), Al–Cl1 213.41(8), Al–Cl2 213.42(9), Al–Cl3 214.44(9), Pt–Br 252.80(2), Pt–P1 236.02(5), Pt–P2 236.39(5); Pt–B–N 170.38(18), B–N–Si 115.67(15), B–N–Al 122.78(15), Si–N–Al 121.52(10), Cl1–Al–Cl2 112.01(4), Cl1–Al–Cl3 107.83(4), Cl2–Al–Cl3 107.70(4), B–Pt–Br 169.35(7), B–Pt–P1 93.56(7), B–Pt–P2 90.90(7), Br–Pt–P1 86.594(15), Br–Pt–P2 90.921(14), P1–Pt–P2 168.735(19); $\angle(\text{PtP1P2B}, \text{BNSiAl})$ 79.94(5). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Trotz aller Probleme bei der Reinigung von **15** gelang es letztendlich doch, diesen Komplex als blass-braunes, spektroskopisch reines Pulver in mäßigen Ausbeuten zu erhalten (45%). Durch Diffusion von Hexan in eine Dichlormethanolösung wurden Einkristalle erhalten, welche für eine röntgenografische Untersuchung geeignet waren. Die Molekülstruktur von **15** (Abbildung 36) zeigt die Koordination des Aluminiumtrichloridfragments an den Iminostickstoff und bestätigt demzufolge die vorgeschlagene Konstitution des Reaktionsproduktes in Lösung. Das Stickstoffatom weist eine annähernd planare Umgebung auf [$\Sigma_{\text{N}} =$

359.97(97)°] und der Stickstoff–Aluminium-Abstand ist sogar geringfügig kürzer [187.77(19) pm] als im Addukt von Aluminiumtrichlorid mit der starken Lewis-Base 4-Dimethylaminopyridin [190.0(5) bzw. 190.2(8) pm].^[267] Die Winkel zwischen den Chlorsubstituenten weisen auf eine nahezu ideal tetraedrische Geometrie des Aluminiumatoms hin ($\varnothing = 109.2^\circ$) und die Aluminium–Chlor-Bindungen ($\varnothing = 213.8$ pm) sind im Vergleich zu planarem Aluminiumtrichlorid [206.8(4) pm]^[268] deutlich verlängert. Diese strukturellen Veränderungen sind ebenfalls stärker ausgeprägt als für das zuvor genannte Addukt mit 4-Dimethylaminopyridin (116°, 211.4 pm)^[267] und lassen eine beachtliche Lewis-Basizität des Iminoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) vermuten.

Das Platinfragment nimmt erneut eine leicht verzerrt quadratisch-planare Geometrie ein [$\Sigma_{\text{Pt}} = 362.0^\circ$] und steht nahezu senkrecht zu der Ebene des borzentrierten Liganden [$\angle(\text{PtP1P2B}, \text{BNSiAl}) = 79.94(5)^\circ$]. Die mit der Koordination an das Aluminiumfragment einhergehende Verringerung der Bindungsordnung äußert sich in einem deutlich vergrößerten Bor–Stickstoff-Abstand [133.0(3) pm; vgl. **1**: 126.0(4) pm],^[170] wenngleich dies auch bei Weitem nicht so stark ausgeprägt ist wie für die Produkte der 1,2-dipolaren Addition (Tabelle 3 auf S. 50). Stattdessen ähnelt der interatomare Abstand stark den Bindungslängen in den Aminoborylenkomplexen der Gruppe 6-Metalle [(OC)₅M{B=N(SiMe₃)₂}] [M = Cr: 135.3(6),^[61] Mo: 135.5(3),^[269] W: 133.8(8) pm].^[59] Obwohl die Geometrie um das Boratom etwas stärker von der Linearität abweicht [170.38(18)°; vgl. M = Cr: 177.4(4),^[61] Mo: 177.81(11),^[269] W: 177.4(4) pm].^[59], kann hierbei von einer sp-Hybridisierung ausgegangen werden. In Übereinstimmung mit der Beschreibung von Verbindung **15** als neutraler Aminoborylenkomplex sind auch die Pt–B- [190.4(3) pm] beziehungsweise Pt–Br-Abstände [252.80(2) pm] nochmals deutlich kürzer als in der Ausgangsverbindung **1** und können am ehesten mit den entsprechenden Parametern von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt=BMes][BPf₄] verglichen werden [185.9(3) bzw. 254.18(6) pm].^[157]

2 Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Oxoboryl-komplexen

2.1 Einleitung: Oxoborane und deren stabile Derivate

Bereits Mitte der 1930er Jahre wurde erkannt, dass die Konstitution von Organoboroxiden nicht durch die simple monomere Struktur RBO wiedergegeben werden kann.^[270] Stattdessen wurden den Anhydriden der Boronsäuren cyclotrimere Strukturen zugewiesen.^[271] Diese Verbindungen, im Allgemeinen einfach Boroxine genannt, entwickelten sich zu wertvollen Zwischenstufen in der organischen Synthese^[272] und gelten als potentielle Kandidaten für funktionelle Materialien.^[273] Seit das einfachste Derivat (HBO)₃ als Produkt verschiedener hochenergetischer Redox-Reaktionen ternärer Systeme identifiziert wurde,^[274–277] wuchs auch das Interesse an den entsprechenden monomeren Gegenstücken, welche seither immer wieder Gegenstand diverser auch theoretischer Untersuchungen waren.^[278–285] Trotz aller Bemühungen konnten diese Spezies bislang jedoch nur als reaktive Intermediate in der Gasphase^[286–305] oder in Matrixisoliationsstudien^[306–312] nachgewiesen werden. Hierbei erhaltene infrarot-^[302–312] und mikrowellenspektroskopische^[300–303] Daten legen eine ausgesprochen starke Bindung zwischen Bor und Sauerstoff nahe. Weiterführende Hinweise auf die elektronische Situation in derartigen Verbindungen lieferte das gasförmige Thermolyseprodukt von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion, welches als das monomere Methylboroxid identifiziert wurde (*Abbildung 37, oben*). Dessen Photoelektronenspektrum zeigt große Ähnlichkeit zu demjenigen von Acetonitril, weshalb die Bindungssituation zwischen Bor und Sauerstoff ebenfalls als Dreifachbindung beschrieben wurde.^[289] Unter normalen Laborbedingungen ist das Monomer allerdings nicht stabil und reagiert unter Bildung von Trimethylboroxin.^[313]

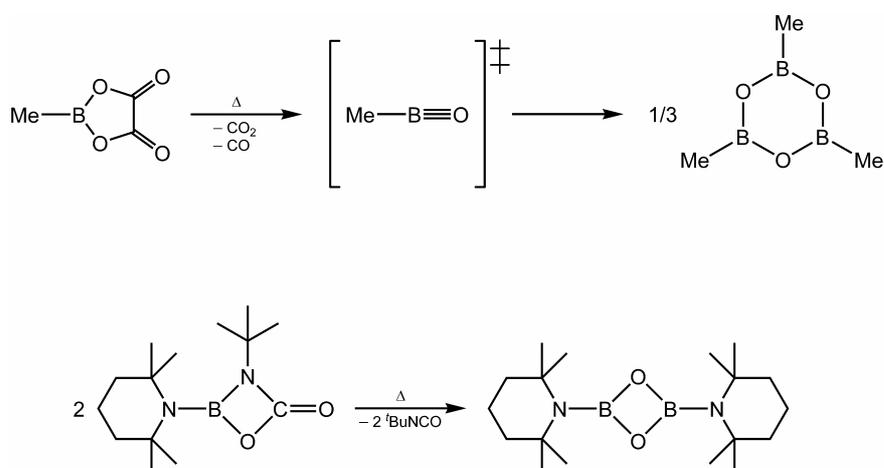


Abbildung 37. Thermolysereaktionen von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion (oben) und 3-*tert*-Butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxazoboretidin-4-on (unten).

Im Rahmen von Blitzvakuumpyrolyseexperimenten wurde gezeigt, dass die Cyclisierung von Methyloxoboran einen reversiblen Prozess darstellt.^[312] Allerdings bedarf es eines beträchtlichen experimentellen Aufwands, um die schwer fassbare monomere Spezies oder deren Cyclodimerisierungsprodukt (MeBO)₂ nachzuweisen. Bereits bei Auffangtemperaturen von 50 K dominiert die trimere Boroxinspezies. Im Gegensatz hierzu scheinen sterisch anspruchsvolle Substituenten die Bildung cyclodimerer Strukturen zu begünstigen.^[314–318] Solche Verbindungen sind allerdings noch eine Seltenheit und lediglich ein Beispiel eines 1,3,2,4-Dioxadiboretans konnte bislang verlässlich strukturell charakterisiert werden.^[319] Dieses wurde durch Thermolyse des [2+2]-Cycloadditionsproduktes von Kohlenstoffdioxid und dem Amino(imino)boran TmpB≡N^tBu generiert (Abbildung 37, unten).^[315]

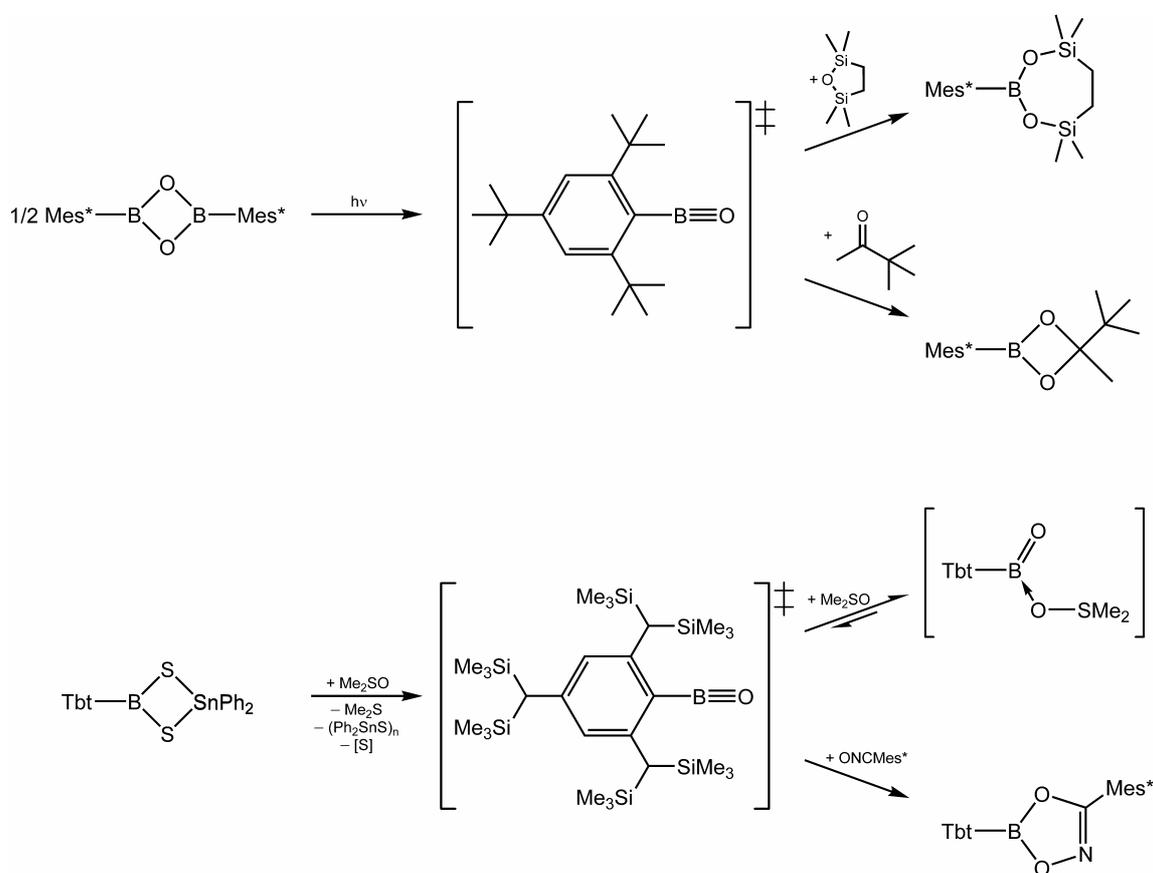


Abbildung 38. Abfangreaktionen monomerer Oxoborane.

Die erfolgreiche Synthese eines stabilen Disilins^[320] demonstrierte besonders eindrucksvoll die Möglichkeit, bimolekulare Reaktionspfade durch Verwendung sperriger Substituenten zu unterbinden und reaktive Spezies zu stabilisieren.^[321] Dieser Ansatz ist auf Oxoborane jedoch nur begrenzt anwendbar. Auf diese Weise gelang es lediglich diverse Abfangprodukte zu isolieren, die auf intermediäres Vorliegen monomerer Oxoborane hinweisen,^[316,318] sowie in einem Falle ein Addukt mit einer Lewis-Base NMR-spektroskopisch zu beobachten (Abbildung 38).^[318] Letzteres konnte allerdings nicht isoliert werden. In Abwesen-

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

heit geeigneter Abfangreagenzien gehen Oxoborane mit sterisch überfrachteten Substituenten üblicherweise intramolekulare Stabilisierungsreaktionen ein (Abbildung 39).^[322,323]

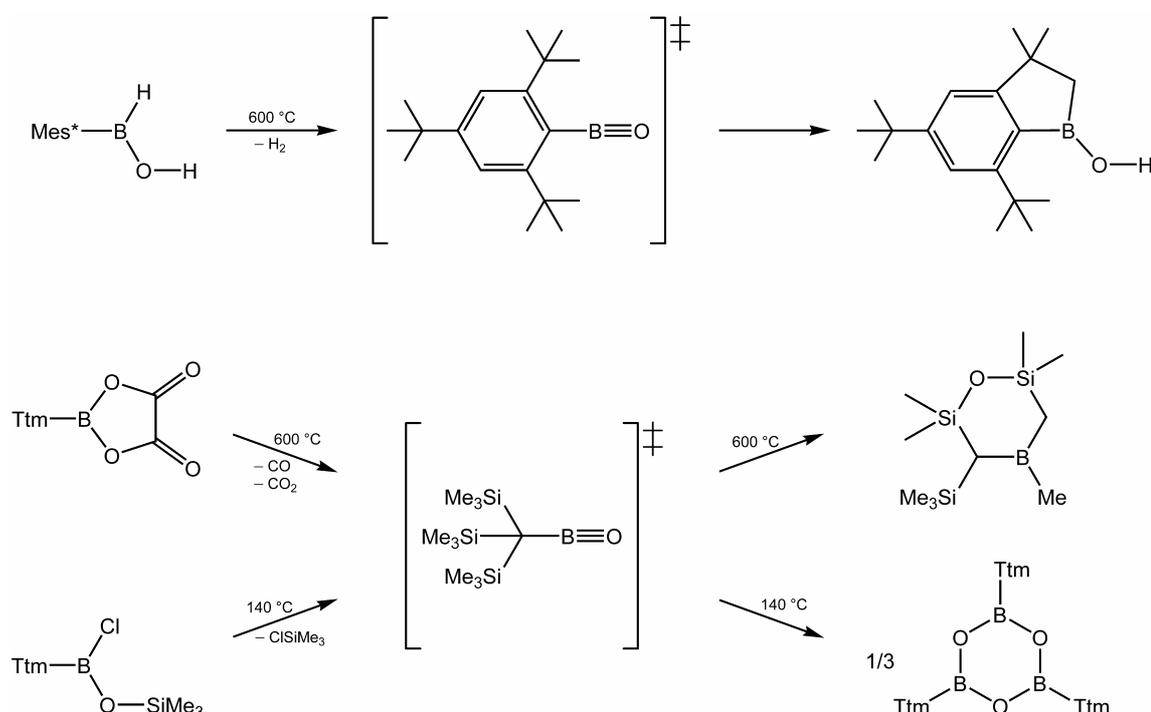


Abbildung 39. Intra- und intermolekulare Stabilisierungsreaktionen sterisch überfrachteter Oxoborane.

Erst drastische Eingriffe in die grundlegende elektronische Struktur erlaubten die Isolierung und vollständige Charakterisierung des stabilen monomeren Oxoboranderivats $\kappa_{N,N}$ -{HC(MeC)₂(NPf)₂}B=OAlCl₃ (**16**, Abbildung 40).^[324] Wie aus Ergebnissen von Röntgenbeugungsexperimenten und ersten DFT-Berechnungen hervorging, reduziert die Kombination einer an das Sauerstoffatom koordinierten Lewis-Säure und eines β -Diketiminrückgrats die Bindungsordnung, weshalb die Bor-Sauerstoff-Bindung als Doppelbindung beschrieben wurde. Diese Interpretation wurde anschließend auch durch aufwendigere quantenchemische Studien bestätigt, in welcher die cyclische Form des Oxoborans mit acyclischen Konformeren verglichen wurde.^[285]

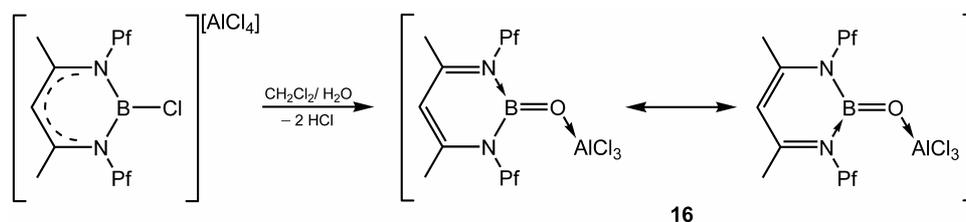


Abbildung 40. Darstellung des stabilisierten Oxoborans $\kappa_{N,N}$ -{HC(MeC)₂(NPf)₂}B=OAlCl₃ (**16**).

Eine weitere theoretische Arbeit befasste sich mit borzentrierten isolobalen Alternativen zum Carbonylliganden.^[325] Die Ergebnisse zeigten, dass das anionische BO^- -Fragment ein plausibles und erstrebenswertes Ziel präparativer Organometallchemie darstellt, welches interessante Ligandeneigenschaften mit sich bringen sollte. Aufgrund der negativen Ladung und der damit verbundenen energetischen Anhebung des gesamten Orbitalspektrums wurde dieser Ligand als außerordentlich starker σ -Donor mit sehr geringen π -Akzeptoreigenschaften beschrieben (Abbildung 41). Trotz der isoelektronischen Verwandtschaft mit den allgegenwärtigen Carbonyl^[-326-329] und Cyanidkomplexen^[330] wurde bislang jedoch kein stabiler Vertreter dieser Substanzklasse isoliert. Dies ist vermutlich auch darauf zurückzuführen, dass für den Oxoborylliganden im Gegensatz zu Kohlenstoffmonoxid und den Salzen des Cyanidions kein direktes Syntheseäquivalent verfügbar ist.

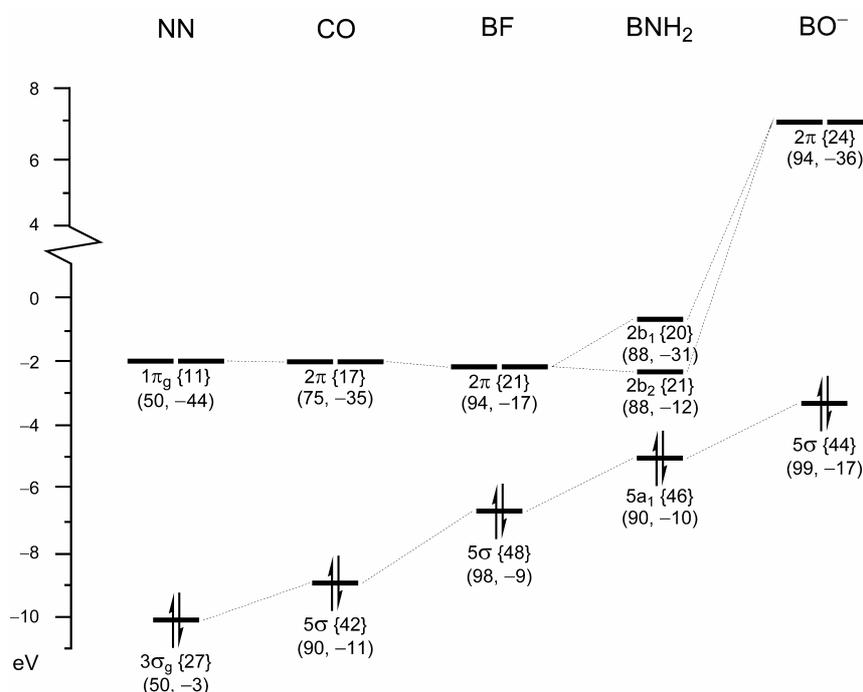


Abbildung 41. Energetische Lage der Genzorbitale für die freien Liganden N_2 , CO , BF , BNH_2 und BO^- . Die Elektronenkonfiguration ist durch senkrechte Pfeile dargestellt. Die Zahlen in runden Klammern geben die Lokalisierung am metallgebundenen, entsprechend erstgenanntem Atom bzw. die Mulliken-Überlappung jeweils in Prozent an. Das negative Vorzeichen der Überlappungspopulationen spiegelt deren antibindenden Charakter wider. In geschweiften Klammern ist die prozentuale Überlappung mit relevanten Grenzorbitalen des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_4$ gegeben. Das besetzte 1π -Orbital des BO^- -Fragments liegt energetisch etwas höher als das 5σ -Orbital und stellt somit das eigentliche HOMO dar. Aufgrund dessen geringerer Amplitude am Borzentrum (18%) und dem geringen Mulliken-Überlapp (4%) ist dieses allerdings von untergeordneter Bedeutung und wurde demzufolge nicht abgebildet.

Das Bormonoxidradikal trug entscheidend zur frühen Entwicklung molekularer Spektroskopie und Quantentheorie bei und dessen elektronisches Spektrum wurde bereits Anfang des letzten Jahrhunderts von Robert S. Mulliken studiert.^[331] Die radikalische Spezies wurde hierbei jedoch lediglich als Intermediat verschiedener Oxidationsreaktionen beobachtet.^[332] Auch das entsprechende Anion BO^- wurde in der Gasphase mittels Photoelektronen-

spektroskopie untersucht^[298] und das Kaliumsalz K^+BO^- war Gegenstand einer ab initio Hartree-Fock-Rechnung, in denen sich die Potentialhyperfläche der von Kaliumcyanid als sehr ähnlich erwies.^[333] Die Beispiele von Metallborsuboxiden beschränkten sich jedoch auf wenige Beispiele gasförmiger Spezies über diversen verdampften binären oder ternären Systemen.^[294-297]

Der stabilisierende Einfluss von Übergangsmetallfragmenten auf ungewöhnliche, niederkoordinierte Bindungsmodi im Allgemeinen und speziell die erstaunlich milden Reaktionsbedingungen unter denen die Iminoborylkomplexe dargestellt werden konnten, legen eine Übertragung der hierzu verwendeten Synthesestrategie nahe. So ließ der Aufbau des Oxoborylliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen eine Isolierung der ersten Verbindung mit stabiler $B\equiv O$ -Dreifachbindung möglich erscheinen.

2.2 Darstellung, Charakterisierung und Stabilität des Oxoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**)

Das zum Aufbau einer Dreifachbindung zwischen Bor und Sauerstoff möglicherweise geeignete Silyloxydibromboran wurde von Egon Wiberg bereits 1953 als thermisch labiles Intermediat der Reaktion von Bortribromid mit Hexamethyldisiloxan beschrieben (*Abbildung 42*).^[334] Multikern-NMR-spektroskopische Daten bestätigen die nahezu quantitative Umsetzung der beiden äquimolar eingesetzten Edukte zu dieser Verbindung. Allerdings scheiterten sämtliche Versuche, das Produkt beispielsweise durch Tieftemperaturvakuumdestillation oder Kristallisation zu isolieren und das stöchiometrisch anfallende Nebenprodukt Trimethylbromsilan abzutrennen. Stattdessen wurden immer wieder Hinweise auf die von Wiberg beschriebenen Zersetzungsprodukte erhalten.

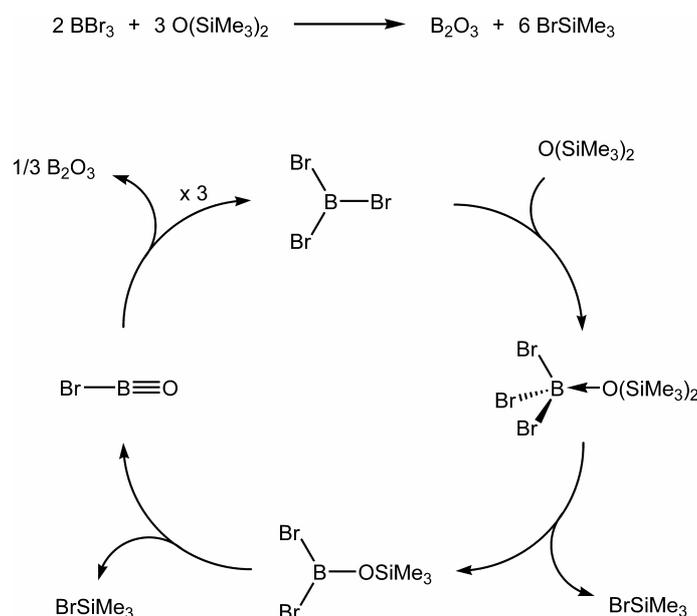


Abbildung 42. Reaktion von Bortribromid mit Hexamethyldisiloxan (oben) und vorgeschlagener Reaktionsmechanismus (unten).

Wenngleich in Kontrollversuchen gezeigt werden konnte, dass der Platin(0)komplex gegen reines Trimethylbromsilan inert ist, führt die Umsetzung des in situ erzeugten Borans $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ nicht zur selektiven Bildung eines Reaktionsproduktes. In zahlreichen Versuchen zeigte sich jedoch, dass $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ unter Inertbedingungen in verdünnter Lösung und bei tiefen Temperaturen durchaus über längere Zeit zu handhaben und lagerbar ist. Somit scheint nicht die inhärente Instabilität des Borans sondern vielmehr die erfolglosen Isolierungsversuche für die mit der Umsetzung verbundenen Probleme verantwortlich zu sein.

Halogenborane und Borsäurealkylester weisen gemeinhin eine große Neigung zu Kom- und Dismutierung auf.^[335,336] Durch diesen Ansatz ist die quantitative Reindarstellung von gemischten Halogenalkoxyboranen durch stöchiometrische Umsetzung geeigneter Edukte möglich. Diese Synthesestrategie wurde erfolgreich zur selektiven Darstellung von Trimethylsiloxydibromboran angewendet (*Abbildung 43*). Wenngleich dieses wiederum nicht als Reinstoff erhalten werden konnte, so erweist sich $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ in verdünnter Lösung als außerordentlich stabil. Eine Lösung des Borans in Toluol, welche ausschließlich bei tiefen Temperaturen gehandhabt wurde, zeigte beispielsweise erst nach zehnmönatiger Lagerzeit bei -70 °C die Bildung eines farblosen Niederschlags und eine intensiv gelbliche Verfärbung, welche erste Anzeichen der Zersetzung darstellen.

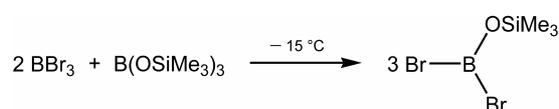


Abbildung 43. Erfolgreiche Darstellung des bei -70 °C lagerbaren Trimethylsiloxydibromborans.

Während die Synthesen der Iminoborylkomplexe häufig mehrere Stunden und auch Tage in Anspruch nehmen, erfolgt laut Multikern-NMR-Spektroskopie die äquimolare Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ in wenigen Minuten quantitativ zu einer neuen Verbindung. Insbesondere die ^{31}P -NMR-Daten ($\delta = 21.2\text{ ppm}$, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2777\text{ Hz}$) sind charakteristisch für einen Platin(II)borylkomplex mit dreifach koordiniertem Borzentrum^[154–157] und deuten somit auf die Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{OSiMe}_3\}]$ (**17**) durch oxidative Addition der B–Br-Bindung hin (*Abbildung 44*). Im weiteren Verlauf der Reaktion kann im ^1H -NMR-Spektrum die allmähliche Freisetzung von Trimethylbromsilan ($\delta = 0.29\text{ ppm}$) beobachtet werden. In gleichem Maße lässt sich die Abnahme der Signale von **17** sowie die selektive Bildung einer neuen phosphorhaltigen Verbindung feststellen ($\delta = 32.5\text{ ppm}$, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2294\text{ Hz}$). Diese kann als blass-gelbes Pulver isoliert (81%) und als *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**18**) identifiziert werden.

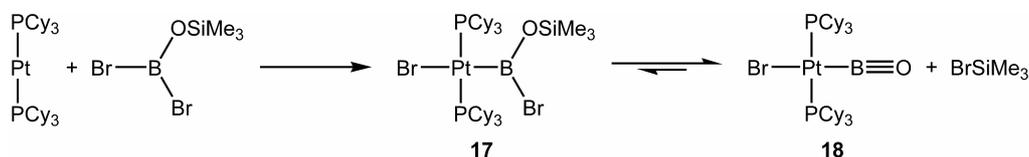


Abbildung 44. Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**18**) durch reversible Eliminierung von Trimethylbromsilan.

Das Rohprodukt der Reaktion enthält häufig geringe Mengen des Hydridkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Br}]$,^[253] welcher jedoch durch Umkristallisation aus einer mit Hexan überschichteten benzolischen Lösung vollständig entfernt werden kann. Auf diese Weise wird **18** als hochreiner, farbloser Feststoff in etwas geringeren Ausbeuten (40–60%) erhalten. Die

^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von **18** ähneln stark denen der zuvor beschriebenen Platiniminoborylkomplexe, was eine vergleichbare elektronische Situation am Metallzentrum vermuten lässt. Aufgrund der ausgesprochen großen Halbwertsbreite (2111 Hz) wird die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = 17$ ppm) erst bei relativ hohen Konzentrationen von etwa 0.3 mol/L detektiert und erscheint im Vergleich zu $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ ($\delta = 21$ ppm) und der Platinborylspezies **17** ($\delta = 32$ ppm) bei höherem Feld. Bei Raumtemperatur erreicht die Reaktion einen stationären Zustand, an dem die beiden Reaktionsprodukte **17** und **18** in einem Verhältnis von etwa 1:4 vorliegen. Durch wiederholtes Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und Lösen des Rückstands kann allerdings vollständiger Umsatz von **17** in **18** herbeigeführt werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Eliminierung von Trimethylbromsilan um einen reversiblen Prozess handelt. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde eine Lösung von reinem *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**18**) in Benzol- D_6 portionsweise mit käuflich erworbenem Me_3SiBr versetzt, woraus die Bildung zunehmender Mengen des Borylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{Br})\text{OSiMe}_3\}]$ (**17**) resultiert (Abbildung 45). Durch Einsatz eines großen Überschusses an Bromsilan ist sogar die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **17** möglich.

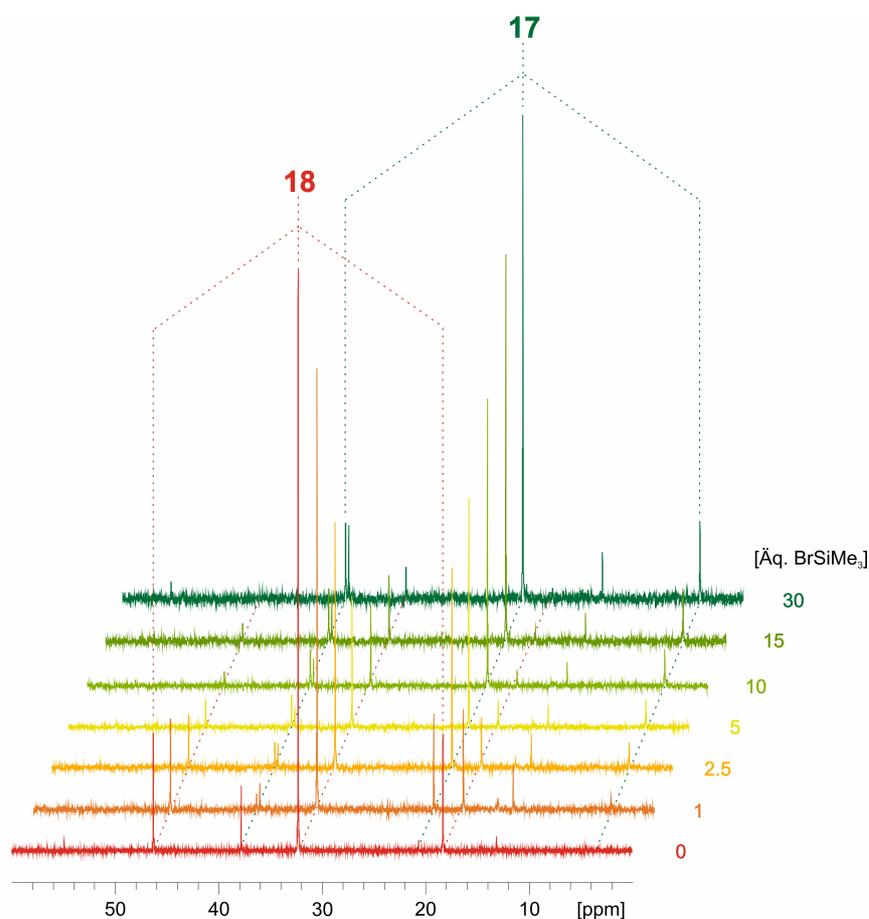


Abbildung 45. ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**18**) mit Trimethylbromsilan.

Die vorgeschlagene Konstitution von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) in Lösung wird durch die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten eindeutig belegt. Für diese Zwecke geeignete Einkristalle wurden aus verschiedenen Lösungsmitteln wie beispielsweise Hexan, Toluol, Tetrahydrofuran und deren Mischungen erhalten und enthielten in einigen Fällen kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche, die eine Untersuchung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) auch in verschiedenen Raumgruppen erlaubten, konnten aufgrund der starken Fehlordnung beider anionischer Liganden keine verlässlichen strukturellen Daten erhalten werden. Dennoch zeigen die erhaltenen Molekülstrukturen (*Abbildung 46*) zweifelsfrei das Vorliegen eines Oxoborylliganden an, welcher terminal über das Boratom an das Platinzentrum koordiniert vorliegt.

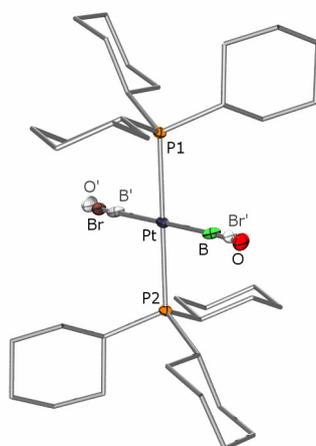


Abbildung 46. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die durch helle Ellipsoide angedeutete Fehlordnung der anionischen Liganden macht eine verlässliche Bestimmung der geometrischen Parameter unmöglich.

Genauere Information über die Bindungssituation zwischen Bor und Sauerstoff wurden durch Infrarotspektroskopie erhalten. Der Platinkomplex **18** zeigt zwei Absorptionsbanden (1853, 1797 cm⁻¹), welche aufgrund ihrer relativen Lage und Intensität den Streckschwingungen der beiden ¹⁰B- und ¹¹B-Isotopomeren zugeordnet werden können. Diese Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den in Gasphasen- und Matrixisolationsstudien erhaltenen Schwingungsdaten vergleichbarer Oxoboranspezies.^[302–312] Im Gegensatz zu Letzteren steht allerdings die ausgesprochene Stabilität der Oxoboryleinheit in Verbindung **18**. So werden weder nach eintägigem Erhitzen einer Lösung des Komplexes **18** in Benzol-D₆ auf 100 °C, noch nach Bestrahlung mit einer Quecksilber/Xenon-Bogenlampe Hinweise auf Zersetzung oder Oligomerisierung erhalten.

Mit Hilfe von quantenchemischen DFT-Studien auf dem B3LYP-Niveau wurde versucht, die Ursache für diese beachtliche Stabilität aufzudecken sowie tiefere Einblicke in die Natur der Bor–Sauerstoff-Bindung zu erhalten. Die berechneten IR-Daten der vereinfach-

ten Modellverbindung *trans*-[(Me₃P)₂BrPt(BO)] (**18'**) (1886, 1828 cm⁻¹) befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten für **18**. Sowohl der Bindungsindex nach der Natürlichen Resonanztheorie (2.83) als auch der kurze interatomare Bor–Sauerstoff-Abstand (122.6 pm) rechtfertigen die Formulierung einer B≡O-Dreifachbindung. Eine detaillierte Untersuchung der Kohn-Sham-Molekülorbitale offenbart darüber hinaus bindende Wechselwirkungen zwischen Bor und Sauerstoff, welche im Wesentlichen als zwei orthogonal orientierte π-Bindungen beschrieben werden können (*Abbildung 47, links*).

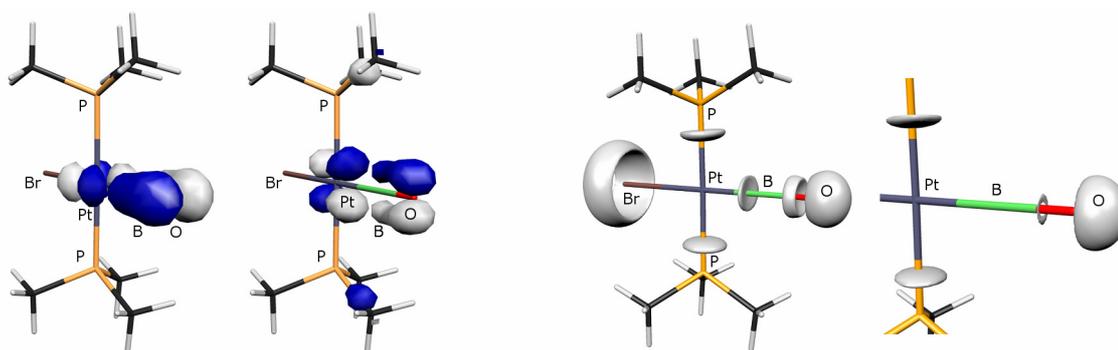


Abbildung 47. Ausgewählte Kohn-Sham-Molekülorbitale (links) und ELF-Oberflächen (mitte-rechts: ELF = 0.82; rechts: ELF = 0.86) der Modellverbindung *trans*-[(Me₃P)₂BrPt(BO)] (**18'**)

Diese Orbitale zeigen außerdem beträchtliche, stabilisierende Anteile der symmetrieentsprechenden d-Orbitale des Platinzentrums und sind aufgrund des polaren Charakters der Bindungen etwas stärker am Sauerstoffatom lokalisiert. Die starke Polarisierung schlägt sich auch in der elektronischen Bevölkung der entsprechenden ELF-Valenzbassins (3.51) nieder. Dennoch weist auch die zylindrische Verteilung der ELF um die Bor–Sauerstoff-Achse auf die Bedeutung beider π-Komponenten für die B–O-Bindung hin (*Abbildung 47, rechts*).

2.3 Untersuchung der Reaktivität des Oxoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**)

Einen weiteren Hinweis auf den bemerkenswerten stabilisierenden Einfluss, den die Oxoboryleinheit in der Koordinationssphäre von Platin erfährt, liefert die Reaktion von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) mit [Bu₄N]SPh. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung in Benzol-D₆ belegt den allmählichen Verbrauch der Edukte sowie die annähernd quantitative Bildung eines neuen Produkts. Dessen Signale im ³¹P-NMR- (δ = 28.9 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2309 Hz) und ¹¹B-NMR-Spektrum (δ = 24 ppm, FWHM = 2014 Hz) unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Ausgangsverbindung **18** (³¹P: δ = 32.5 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2294 Hz; ¹¹B: δ = 17 ppm, FWHM = 2111 Hz; IR: 1853, 1797 cm⁻¹), wobei vor allem die

Infrarotdaten (1849, 1793 cm^{-1}) auf eine nur ausgesprochen geringe Veränderung der Bindungssituation im Bormonoxidliganden hinweisen. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten (62%) und durch Umkristallisation aus einer mit Hexan überschichteten Lösung in Dichlormethan werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle erhalten. Röntgenkristallstrukturbestimmung belegt eindeutig, dass das Thiolatanion nicht am Borzentrum angreift, sondern stattdessen unter Substitution des Bromidliganden und Bildung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{PhS})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**19**) reagiert (Abbildung 48).

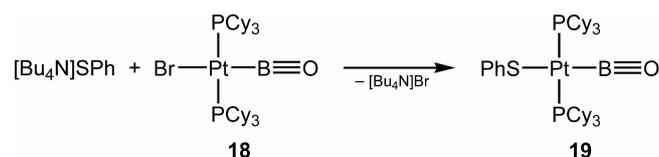


Abbildung 48. Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{PhS})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**19**).

Die Molekülstruktur von **19** (Abbildung 49) im Festkörper zeigt erneut eine annähernd quadratisch-planare Koordination des Platinatoms ($\Sigma_{\text{Pt}} = 359.1^\circ$), wobei die beiden Phosphanliganden leicht in Richtung des Oxoborylliganden geneigt sind [$\angle_{\text{B-Pt-P}} = 87.75(8)$, $86.80(8)^\circ$]. Letzterer ist terminal über das Boratom an das Metallzentrum koordiniert [$\angle_{\text{Pt-B-O}} = 177.3(2)^\circ$], worin sich dessen *sp*-Hybridisierung widerspiegelt. Der Platin–Bor-Abstand [198.3(3) pm] ist etwas größer als im Iminoborylkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) [196.0(3) pm],^[170] liegt aber dennoch eher im unteren Bereich klassischer Borylkomplexe mit dreifach koordinierten Boratomen [196.3(6)–209.0(3) pm].^[154–157] Trotz des relativ hohen *s*-Charakters der Platin–Bor-Bindung besitzt der Boroxidligand dennoch einen großen *trans*-Einfluss, der sich in einer relativ langen Platin–Schwefel-Bindung [241.06(6) pm] manifestiert. Letztere ist im Vergleich zu entsprechenden Platin-komplexen, welche in *trans*-Position des Thiophenolatliganden ein Phosphan [235.60(2) bzw. 236.11(17) pm]^[337] oder gar ein Chlorid [230.3(1) pm]^[338] aufweisen, deutlich aufgeweitet. Die Bor–Sauerstoff-Bindung in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{PhS})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**19**) ist mit 121.0(3) pm etwas kürzer als für die berechnete Modellsubstanz **18'** und stimmt mit den aus Mikrowellendaten abgeleiteten Werte für das einfachste Oxoboran HBO [120.04(3),^[301] 120.068(3) pm]^[303] sowie dessen fluor- [120.72(7) pm]^[302] und chloresubstituierten Analoga [120.622(21) pm]^[300] nahezu überein. Der Abstand zwischen Bor und Sauerstoff ist somit deutlich geringer als in dem zuvor erwähnten stabilisierten Oxoboran **16** [130.4(2) pm],^[324] welches die bis dato kürzeste, strukturell bestätigte Bor–Sauerstoff-Bindung innehatte. Die formale Bindungsverkürzung von 7.2% ist nur geringfügig kleiner als der entsprechende Unterschied zwischen Alkenen und Alkinen (9.9%)^[339] und stellt somit einen weiteren Beleg für das Vorliegen einer $\text{B}\equiv\text{O}$ -Dreifachbindung dar.

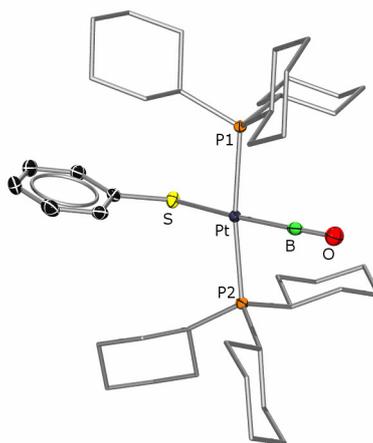


Abbildung 49. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy_3P) $_2$ (PhS)Pt(B \equiv O)] (**19**) \cdot 2 CH_2Cl_2 . Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle sowie Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): B–O 121.0(3), Pt–B 198.3(3), Pt–S 241.06(6), Pt–P1 233.39(6), Pt–P2 233.12(6); Pt–B–O 177.3(2), B–Pt–S 171.3(2), Pt–S–C 111.33(8), B–Pt–P1 87.75(8), B–Pt–P2 86.80(8), S–Pt–P1 92.30(2), S–Pt–P2 92.25(2), P1–Pt–P2 171.82(2). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde,^[145,155,159,167] können Borylkomplexe durch Umsetzung mit Alkalisalzen schwach koordinierender Anionen unter formaler Bromidabstraktion in kationische, T-förmige Spezies überführt werden, was im Rahmen dieser Arbeit auch zur Darstellung von *trans*-[(Cy_3P) $_2$ Pt{B(OMe)N(H)SiMe $_3$ }][BAR $_4^f$] (**10**) führte. Der Oxoborylkomplex *trans*-[(Cy_3P) $_2$ BrPt(B \equiv O)] (**18**) erweist sich hingegen wie das Iminoborylanalogon **1** unter diesen Reaktionsbedingungen als inert. Dies geht vermutlich auf den geringeren *trans*-Einfluss der borzentrierten Liganden und einer daraus resultierenden, geringeren Labilisierung des Bromidliganden zurück. Wie aber die Reaktion mit [Bu $_4$ N]SPh zuvor bereits andeutete, stellt die Platin–Brom-Bindung eine der reaktivsten Stellen im Komplex dar. Daher widmeten sich weiterführende Studien der Reaktivität von **18** gegenüber Silber-salzen schwach koordinierender Anionen. In theoretischen Studien zur Stabilität derartiger WCAs, wie Vertreter dieser Klasse häufig auch genannt werden, zeigte sich vor allem das perfluorierte Aluminatanion [Al(Pftb) $_4$] $^-$ als besonders robust.^[340] Diesem Anion wurde ein großer HOMO–LUMO-Abstand sowie eine ausgesprochene Beständigkeit gegenüber harten und weichen Elektrophilen zugeschrieben. Dessen Silbersalz ist unter Verwendung konventioneller Labormethoden zugänglich,^[341] weshalb für die folgenden Versuche zunächst dieses herangezogen wurde.

Bereits die Vereinigung zweier Lösungen von *trans*-[(Cy_3P) $_2$ BrPt(B \equiv O)] (**18**) und Ag[Al(Pftb) $_4$] in Dichlormethan ist mit der sofortigen Bildung eines feinen hellbraunen Niederschlags verbunden. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der gelben überstehenden Lösung belegt die quantitative Umsetzung von **18** in einen neuen, phosphorhaltigen Komplex. Die ^{31}P -NMR-Resonanz ($\delta = 50.1$ ppm) lässt die Bildung eines T-förmig koordinierten

nierten, kationischen Platin(II)zentrums vermuten, da sie im Vergleich zu Ausgangsverbindung **18** ($\delta = 32.5$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2294$ Hz) einen ausgeprägten Tieffeldshift zeigt, welcher ein charakteristisches Merkmal für die formale Abstraktion eines *trans*-ständigen Bromidliganden darstellt^[155,159,167]. Im Gegensatz hierzu ist die Platin–Phosphor-Kopplungskonstante der neuen Verbindung (2512 Hz) deutlich stärker erhöht als für diese einfache Reaktion erwartet werden kann und ähnelt eher den Werten für Borylkomplexe mit dreifach koordinierten Borzentren.^[154–157] Darüber hinaus kann vor allem aus den Infrarotdaten des Produktes eine grundlegende Änderung der Bindungssituation abgeleitet werden. Während der Oxoborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) zwei dem Boroxidliganden zugeordnete intensive Vibrationsbanden aufweist (1853, 1797 cm⁻¹), zeigt das Infrarotspektrum des Reaktionsproduktes im Bereich von 2800 bis 1500 cm⁻¹ keinerlei Resonanzen. Der Bereich geringerer Wellenzahlen wird von den starken Resonanzen des Aluminatgegenions dominiert, weshalb hieraus keine weiteren Informationen über die Natur der neuen Verbindung erhalten werden können.

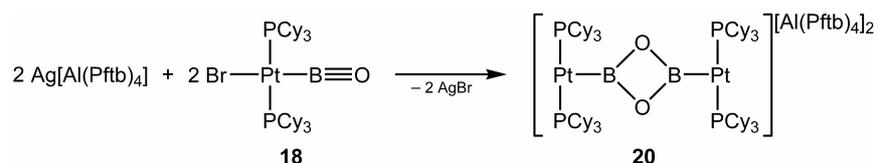


Abbildung 50. Darstellung von *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂ (**20**).

Erstaunlicherweise spiegeln ¹¹B-NMR-spektroskopische Experimente die zweifelsohne großen elektronischen Veränderungen der Oxoboryleinheit auf den ersten Blick nur sehr eingeschränkt wider. Eine aus den ³¹P-NMR-Daten zweifelsfrei abgeleitete Erhöhung der Koordinationszahl des Borzentrums sollte einen ausgeprägten Tieffeldshift in den ¹¹B-NMR-Spektren bedingen.^[154–157] Die ¹¹B-NMR-Resonanz des Produktes ($\delta = 15$ ppm) erscheint im Vergleich zu Ausgangsverbindung **18** ($\delta = 17$ ppm) jedoch leicht zu höherem Feld verschoben. Im Rahmen systematischer Untersuchungen an kationischen, T-förmigen Borylkomplexen wurde allerdings ein ausgesprochen großer Einfluss formaler Bromidabstraktion auf die Verschiebung der ¹¹B-NMR-Signale festgestellt. So sind die Borkerne der Komplexe *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(Br)R}]⁺ (R = *o*-Tol: $\delta = 45$ ppm; ^tBu: $\delta = 55$ ppm)^[167] deutlich stärker abgeschirmt als die ihrer neutralen Vorstufen ($\delta = 73$ bzw. 80 ppm).^[156] Unter Berücksichtigung dieser Befunde ähnelt die für das Reaktionsprodukt beobachtete chemische Verschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz stark den Werten für 1,3,2,4-Dioxodiboretane ($\delta = 28$ –43 ppm)^[315–318] und deutet demzufolge auf die Bildung des Cyclodimerisierungsproduktes *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂ (**20**) hin (Abbildung 50). Dieses kann als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten werden (56%). Die prinzipielle Eignung des Dioxodiboretandiyliganden zur Verknüpfung zweier Übergangsmetallfragmente wurde zwar bereits in einer

quantenchemischen Arbeit vorhergesagt,^[342] Verbindung **20** stellt aber das erste experimentell realisierte Beispiel dieses Koordinationsmodus dar.

Die vorgeschlagene Konstitution konnte mithilfe von Röntgenkristallstrukturexperimenten bestätigt werden (*Abbildung 51*). Hierfür geeignete Einkristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten Lösung von **20** in Dichlormethan bei -35 °C erhalten. Der Dioxodiboretandiylligand verknüpft zwei kationische Platinfragmente, welche im Festkörper jeweils eine verzerrte T-förmige Geometrie aufweisen [$\sphericalangle_{\text{P-Pt-P}} = 167.52(6), 169.94(6)^\circ$], wobei die Phosphanliganden leicht in Richtung der freien Koordinationsstelle weisen [$\sphericalangle_{\text{B-Pt-P}} = 95.7(2), 96.8(2), 93.6(2)$ bzw. $96.2(2)^\circ$]. Die Platin–Bor–Abstände [194.6(7) bzw. 195.3(7) pm] befinden sich am unteren Ende, aber dennoch im typischen Bereich derartiger kationischer Borylkomplexe [193.2(4)–204.7(5) pm].^[155,159,167] Unerwartet hingegen ist die Orientierung des borhaltigen Liganden. Wie bereits zuvor angesprochen, sind Borylliganden üblicherweise senkrecht zur Platinbis(phosphan)achse angeordnet^[37,38,154,155,159,160,167] Im Gegensatz hierzu nimmt *trans,trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BO}_2\text{B})\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}(\text{Pftb})_4]_2$ (**20**) vermutlich aufgrund sterischer Repulsion der sperrigen Phosphanliganden eine helikale Struktur ein (*Abbildung 51, rechts*). Die beiden Platinfragmente sind mit $57.66(13)^\circ$ gegeneinander verdreht, was auch eine Verdrehung der Ebene der Bor- und Sauerstoffatome von $20.84(37)$ bzw. $36.82(25)^\circ$ bezüglich der Platinbis(phosphan)einheiten zur Folge hat.

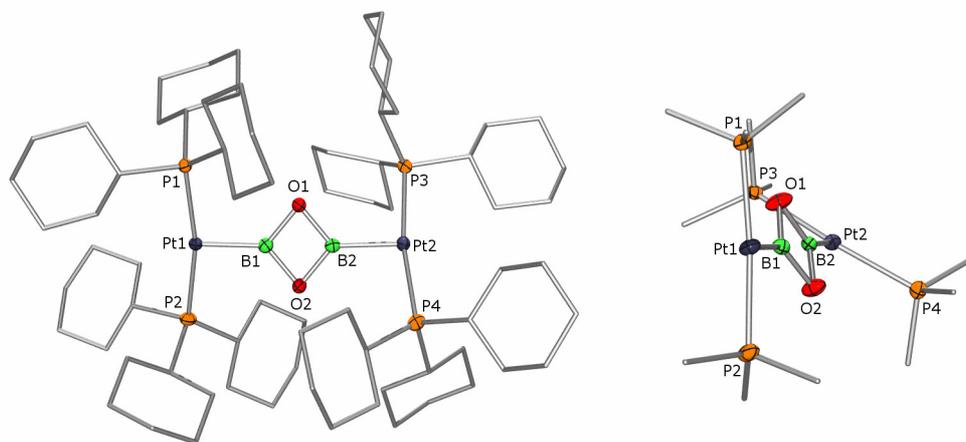


Abbildung 51. Röntgenkristallstruktur von *trans,trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BO}_2\text{B})\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}(\text{Pftb})_4]_2$ (**20**) · 2 CH_2Cl_2 (links) und alternative Ansicht des vereinfachten dikationischen Komplexes (rechts). Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome, Anionen, Lösungsmoleküle und Ellipsoide sowie Fehlordnung der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Pt1–B1 194.6(7), Pt2–B2 195.3(7), B1–O1 142.4(9), B1–O2 141.0(8), B2–O1 141.3(8), B2–O2 140.4(9), Pt1–P1 231.53(17), Pt1–P2 232.65(18), Pt2–P3 230.80(17), Pt2–P4 233.58(18); Pt1–B1–O1 129.5(5), Pt1–B1–O2 132.4(5), Pt2–B2–O1 129.2(5), Pt2–B2–O2 132.0(5), B1–O1–B2 81.2(5), B1–O2–B2 82.0(5), O1–B1–O2 98.0(5), O1–B2–O2 98.8(5), B1–Pt1–P1 95.7(2), B1–Pt1–P2 96.8(2), P1–Pt1–P2 167.52(6), B2–Pt2–P3 93.6(2), B2–Pt2–P4 96.2(2), P3–Pt2–P4 169.94(6), $\sphericalangle(\text{Pt1B1P1P2}, \text{B1O1O2B2})$ 20.84(37), $\sphericalangle(\text{Pt2B2P3P4}, \text{B1O1O2B2})$ 36.82(25), $\sphericalangle(\text{Pt1B1P1P2}, \text{Pt2B2P3P4})$ 57.66(13). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Das bemerkenswerteste Strukturmerkmal von **20** stellt aber sicherlich das B₂O₂-Viereck dar, das im Rahmen des 3σ-Kriteriums als Raute beschrieben werden kann. Die strukturellen Parameter sind statistisch nicht von dem aminosubstituierten Analogon (TmpBO)₂ zu unterscheiden.^[319] Die stark antibindenden Wechselwirkungen der beiden elektronegativen Sauerstoffatome^[343] äußert sich in relativ langen Bor–Sauerstoff-Bindungen [140.4(9)–142.4(9) pm; vgl. **9**: 138.4(2) pm] und spitzen Winkeln an den Sauerstoffzentren [$\angle_{\text{B-O-B}} = 81.2(5)$ bzw. $82.0(5)^\circ$]. Als Folge hieraus ergibt sich ein vergleichsweise kurzer interatomarer Abstand zwischen den beiden Boratomen [184.6(10) pm], woraus sich eventuell eine elektronische Wechselwirkung zwischen diesen ableiten lässt. So beträgt beispielsweise der in Neutronenbeugungsexperimenten ermittelte Abstand zwischen den durch eine Dreizentrenbindung verknüpften peripheren Boratomen in Decaboran(14) 193.7(4) pm^[344] und selbst für verschiedene Kobaltbis(boryl)komplexe mit nochmals deutlich größeren Abständen zwischen den Boratomen [218.5–227.1 pm] wurde eine schwache Bor–Bor-Wechselwirkungen vorgeschlagen.^[89,345]

Ein weiteres schwach koordinierendes Anion, dessen Eignung unter anderem als Gegenion für kationische Borylenspezies bereits des Öfteren demonstriert wurde,^[39–47,157,346,347] stellt das [BAR^f₄][−]-Anion dar.^[348,349] Im Gegensatz zu der hochkristallinen Verbindung *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂ (**20**) konnte das Produkt der Reaktion von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) und Ag[BAR^f₄] lediglich als gelber öliges Rückstand erhalten werden, welcher beträchtliche Mengen verschiedener, nicht weiter identifizierbarer Verunreinigungen aufwies. Sämtliche Versuche, eine reine Probe des Reaktionsproduktes durch Waschen mit oder Kristallisation aus verschiedenen Lösemitteln wie beispielsweise Dichlormethan, Fluorbenzol, aliphatischen und aromatischen Lösemitteln sowie Mischungen hiervon zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Wenngleich das Produkt aus diesem Grunde nicht vollständig charakterisiert werden konnte, so zeigen die ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten der in Lösung dominierenden, phosphorhaltigen Spezies ($\delta = 50.1$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2174$ Hz) eine gute Übereinstimmung mit denen von **20** und deuten deshalb erneut auf die Bildung des dikationischen zweikernigen Komplexes hin.

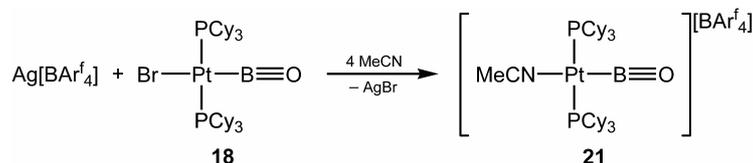


Abbildung 52. Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BAR^f₄] (**21**).

In Gegenwart eines Überschusses Acetonitril werden im ³¹P-NMR-Spektrum keine Signale detektiert, welche auf die Bildung des Cyclodimerisierungsproduktes hinweisen. Wiederum ist die Zugabe des Bromidabstraktionsreagenzes von augenblicklicher Bildung eines braunen, feinen Niederschlags begleitet und die multikern-NMR-spektroskopische Untersu-

chung der überstehenden Lösung zeigt die nahezu quantitative Bildung einer neuen Verbindung an. Die Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 35.9$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2174$ Hz) ähnelt dem Signal der Ausgangsverbindung **18** stark ($\delta = 32.5$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2294$ Hz). Im ^{11}B -NMR-Spektrum lässt sich ein im Vergleich zu **18** ($\delta = 17$ ppm, FWHM = 2111 Hz) zu höherem Feld verschobenes, breites Signal detektieren ($\delta = 12$ ppm, FWHM = 2755 Hz), was auf eine stärkere elektronische Abschirmung der Bornuklei hinweist. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein im Vergleich zu unkoordiniertem Acetonitril ($\delta = 1.97$ ppm)^[350] zu tieferem Feld verschobenes Singulett ($\delta = 2.52$ ppm) mit einer Integration von drei Protonen bezüglich der Cyclohexylresonanzen (66H). Das Produkt wurde als spektroskopisch reines, gelbes Pulver isoliert (41%) und Einkristalle durch Diffusion von Hexan in eine Lösung des Rohproduktes in Dichlormethan erhalten. Mittels Röntgenbeugungsexperimenten wurde das Produkt als die ionische Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{MeCN})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})][\text{BAr}_4^f]$ (**21**) identifiziert, deren Bildung auf die formale Substitution des anionischen Bromidliganden durch Acetonitril zurückgeführt werden kann (Abbildung 52). Interessanterweise ist die Oxoborylfunktion unter diesen Reaktionsbedingungen stabil und zeigt weder eine Neigung zu Cyclodimerisierung noch zu einer Reaktion mit überschüssigem Acetonitril.

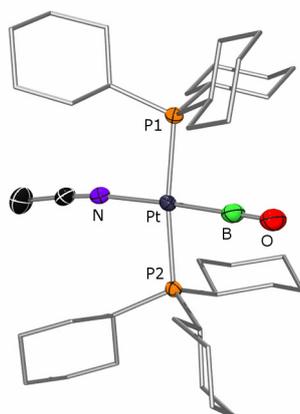


Abbildung 53. Röntgenkristallstruktur von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{MeCN})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})][\text{BAr}_4^f]$ (**21**) $\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome, Anionen, Lösemittelmoleküle sowie Ellipsoide und Fehlordnung der Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): B–O 119.7(6), Pt–B 197.1(5), Pt–N 209.4(3), N–C 112.9(5), Pt–P1 233.41(9), Pt–P2 233.80(9); Pt–B–O 179.2(4), B–Pt–N 177.46(16), Pt–N–C 172.7(3), N–C–C 177.0(4), B–Pt–P1 87.96(13), B–Pt–P2 85.91(13), N–Pt–P1 94.13(8), N–Pt–P2 92.12(8), P1–Pt–P2 172.36(3). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die strukturellen Parameter von **21** im Festkörper (Abbildung 53) befinden sich in guter Übereinstimmung mit der neutralen Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{PhS})\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**19**). Das Acetonitril besetzt die Koordinationsstelle in *trans*-Position zu dem Bormonoxidliganden [$\angle_{\text{B-Pt-N}} = 177.46(06)^\circ$] und ist wie dieser terminal an das Platin(II)zentrum koordiniert [$\angle_{\text{Pt-N-C}} = 172.7(3)$, $\angle_{\text{Pt-B-O}} = 179.2(4)^\circ$]. Gemeinsam mit den Phosphanliganden, welche wiederum leicht in Richtung der Oxoboryleinheit geneigt sind [$\angle_{\text{B-Pt-P}} = 87.96(13)$,

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

95.91(13)°], resultiert auch für **21** eine annähernd quadratisch-planare Koordination des Platinatoms ($\Sigma_{\text{Pt}} = 360.1^\circ$). Der ermittelte B–O-Abstand [119.7(6) pm] legt eine im Vergleich zu **19** leicht verstärkte Bindung zwischen Bor und Sauerstoff nahe, was zusätzlich durch die Infrarotdaten gestützt wird. So sind die B=O-Schwingungsbanden der beiden Borisotopomere des kationischen Komplexes **21** (1885, 1825 cm^{-1}) im Vergleich zu den neutralen Analoga deutlich hypsochrom verschoben (*Tabelle 5*). Diese Befunde unterstreichen die isoelektronische Verwandtschaft der Oxoborylkomplexe mit den Übergangsmetallcarbonylen, für die dieser elektrostatische Effekt unter Verwendung des störungstheoretischen MP2-Ansatzes bereits ausführlich untersucht und diskutiert wurde.

Tabelle 5. Ausgewählte spektroskopische Parameter von Oxoborylkomplexen und deren Derivaten.

	$\nu_{\text{B=O}} / \text{cm}^{-1}$		δ / ppm	
	^{10}B , ^{11}B	^{11}B (FWHM / Hz)	^{31}P ($^1J_{\text{M-P}}$ / Hz)	
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt{B(Br)OSiMe ₃ }] (17)	–	32 (1616)	21.2 (2777)	
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B=O)] (18)	1853, 1797	17 (2111)	32.5 (2294)	
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (PhS)Pt(B=O)] (19)	1849, 1793	24 (2014)	28.9 (2309)	
<i>trans,trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(BO ₂ B)Pt(PCy ₃) ₂][Al(Pftb) ₄] ₂ (20)	–	15 (1714)	50.1 (2512)	
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (MeCN)Pt(B=O)][BAr ^f ₄] (21)	1885, 1828	12 (2755), –7.6 (3)	35.9 (2174)	
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B=OBAr ^f ₃)] (22)	1784, 1732	–	33.4 (2048)	
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B=OBP ^f ₃)] (23)	1773, 1721	22 (3369), –2 (246)	33.7 (2065)	

Im Verlauf der Untersuchung der Reaktivität des Oxoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B=O)] (**18**) gegenüber Ag[BAr^f₄] wurden aus der mit Hexan überschichteten Reaktionsmischung bei –35 °C auch geringe Mengen eines farblosen kristallinen Materials erhalten. Durch Röntgenbeugungsexperimente wurde dieses als das Lewis-Säureaddukt *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B=OBAr^f₃)] (**22**) identifiziert, in dem ein neutrales BAr^f₃-Fragment an das Sauerstoffatom von **18** koordiniert (*Abbildung 54*). GC/MS-Experimente lieferten Hinweise auf die Bildung des Biaryls Ar^f₂ (M⁺: 426 m/z). In Kombination mit der vermutlich auf die Entstehung elementaren Silbers zurückzuführenden, dunklen Farbe des bei der Reaktion entstandenen Niederschlags lässt dieser Befund vermuten, dass bei dieser Bor–Kohlenstoff-Bindungsspaltung des Boratanions Redoxprozesse beteiligt sind, welche zuvor bereits für nicht-fluorierte Tetraarylborate beschrieben wurden.^[351] Auch für das [BAr^f₄][–]-Anion wurde die heterolytische Spaltung einer B–C-Bindung bereits in wenigen Fällen beobachtet. Zum einen wurde dies auf das Einwirken stark Lewis-acider Silyliumionen zurückgeführt.^[352,353] Andererseits kann die Spaltung des Borats aber auch übergangsmetallvermittelt ablaufen.^[354,355]

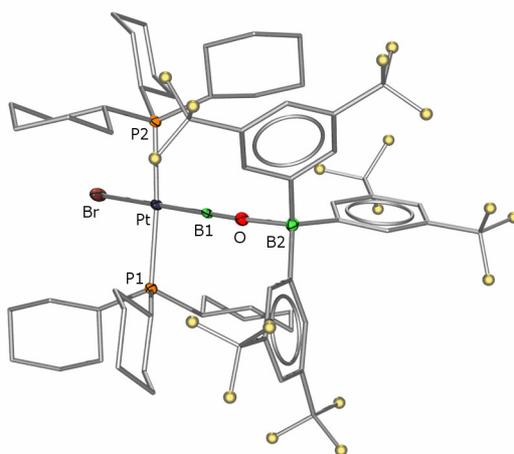


Abbildung 54. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAr}^f_3)$] (**22**) · CH_2Cl_2 . Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle, Ellipsoide der Cyclohexyl- und der aromatischen Substituenten sowie Fehlordnung einer CF_3 -Gruppe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Fluoratome wurden als gelbe Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Pt–B 192.8(3), B1–O 123.4(3), B2–O 158.1(3), Pt–Br 250.20(8), Pt–P1 235.40(9), Pt–P2 235.20(9); Pt–B1–O 177.9(2), B1–O–B2 172.4(2), B1–Pt–P1 87.76(9), B1–Pt–P2 90.29(9), B–Pt–Br 177.42(16), Br–Pt–P1 91.80(2), Br–Pt–P2 90.78(2), P1–Pt–P2 171.14(2), O–B2–C 104.97(19), 106.4(2) bzw. 107.7(2), C–B–C 111.6(2), 112.5(2) bzw. 113.0(2). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{OAr}^f_3)$] (**22**) ($\delta = 33.4$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2048$ Hz) zeigen, dass sich die Koordination des Borans an den Oxoborylsauerstoff lediglich gering auf die elektronische Struktur des Platinbis(phosphan)fragments auswirkt. Dies spiegelt sich auch in der Festkörperstruktur von **22** wider. So weist die Geometrie um das Platinzentrum trotz der sterisch anspruchsvollen aromatischen Substituenten des Borans im Vergleich zu den ebenfalls strukturell charakterisierten Oxoborylkomplexen **19** und **21** nur kleine Veränderungen auf (Tabelle 6). Die geringfügig verlängerten Platin–Phosphor-Bindungen sind im Einklang mit der leicht verringerten $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante. Der Platin–Brom-Abstand [250.20(8) pm] ist hingegen deutlich kürzer als für die analogen Iminoborylkomplexe **1** [255.16(4) pm] und **4** [254.39(2) pm] sowie das Addukt *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{BrPt}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{AlCl}_3\}$] [**15**: 252.80(2) pm], woraus ein vergleichsweise geringer *trans*-Einfluss des borzentrierten Liganden abgeleitet werden kann. Wie aus der Linearität des Ligandensystems hervorgeht [$\angle_{\text{Pt-B-O}} = 177.9(2)^\circ$, $\angle_{\text{B-O-B}} = 172.4(2)^\circ$], koordiniert das Triarylboran über das sauerstoffzentrierte, nichtbindende Orbital des Oxoborylliganden, ohne dessen sp -Hybridisierung signifikant zu beeinflussen. Die dative Bindung des Sauerstoffs zu dem vierfach koordinierten Boratom [158.1(3) pm] ist erwartungsgemäß deutlich länger als diejenige zu dem platingebundenen Borzentrum, welche im Vergleich zu den nicht-koordinierten Oxoborylliganden in **19** [121.0(3) pm] und **21** [119.7(6) pm] jedoch auch etwas verlängert ist [123.4(3) pm]. Zusammen mit der signifikant verkürzten Platin–Bor-Bindung lässt dieser Befund eine deutliche Erhöhung der π -Rückbindung vermuten, welche durch einen

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

größeren Beitrag der in *Abbildung 55* dargestellten mesomeren Grenzformel **II** veranschaulicht werden kann.

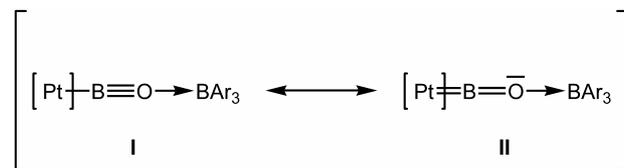


Abbildung 55. Ausgewählte mesomere Lewis-Grenzformeln der Boranaddukte **22** bzw. **23** ([Pt] = *trans*-(Cy₃P)₂BrPt; Ar = Ar^t, Pf).

Offensichtlich ist die Koordination des Borans mit einer Absenkung der energetischen Lage der antibindenden π^* -Orbitale des B=O-Liganden verbunden, wodurch diese zu einem gewissen Maße für π -Wechselwirkungen vom Metal zum Borzentrum zur Verfügung stehen. Hierdurch wird die Bor-Sauerstoff-Bindung geschwächt, weshalb die Infrarotbanden der B=O-Streckschwingung des Boranadduktes **22** bei geringeren Wellenzahlen erscheinen. Die interatomaren Abstände von **22** unterscheiden sich allerdings deutlich von der B–O-Bindungslänge in dem β -diketiminatstabilisierten Oxoboran $\kappa_{\text{N,N}}\text{-}\{\text{HC}(\text{MeC})_2(\text{PfN})_2\}\text{B}=\text{OAlCl}_3$ (**16**) und dem Pt–B-Abstand des kationischen Borylenkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt=BMes][BPF₄], die beide als Paradebeispiel der jeweiligen Element–Bor-Doppelbindung aufgefasst

Tabelle 6. Ausgewählte strukturelle Parameter von Oxoborylkomplexen und deren Derivaten.

	19	20	21	23
d / pm				
B–O	121.0(3)	142.4(9), 141.0(8), 141.3(8), 140.4(9)	119.7(6)	123.4(3), 158.1(3)
Pt–B	198.3(3)	194.6(7), 195.3(7)	197.1(5)	192.8(3)
Pt–L_{trans}	241.06(6)	–	209.4(3)	250.20(8)
Pt–P	233.39(6), 233.12(6)	231.53(17), 232.65(18), 230.80(17), 233.58(18)	233.41(9), 233.80(9)	235.40(9), 235.20(9)
∠ / °				
Pt–B–O	177.3(2)	129.5(5), 132.4(5), 129.2(5), 132.0(5)	179.2(4)	177.9(2),
B–Pt–L_{trans}	171.3(2)	–	177.46(16)	177.42(16)
P–Pt–P	171.82(2)	167.52(6), 169.94(6)	172.36(3)	171.14(2)
B–Pt–P	87.75(8), 86.80(8)	95.7(2), 96.8(2), 93.6(2), 96.2(2)	87.96(13), 85.91(13)	87.76(9), 90.29(9)
L_{trans}–Pt–P	92.30(2), 92.25(2)	–	94.13(8), 92.12(8)	91.80(2), 90.78(2)
Σ_{Pt}	359.1	360.0, 359.7	360.1	360.6

werden können. Daher scheint Grenzformel **I** (*Abbildung 55*) der elektronischen Situation des Komplexes **22** vermutlich besser gerecht zu werden.

Die isoelektronischen Cyanidliganden sind im Allgemeinen für ihr ambidenten Verhalten bekannt und die Beispiele linear verbrückender C≡N-Liganden sind ausgesprochen zahlreich.^[330] Demgegenüber ist die Anzahl entsprechender Carbonylkomplexe leicht überschaubar. Bislang konnten lediglich zwei Lewis-Addukte neutraler Borane strukturell charakterisiert werden, in denen das Boran an das Sauerstoffatom eines C≡O-Liganden koordiniert vorliegt.^[356,357] Zum gezielten, präparativen Zugang zu dem B≡O-Analogon **22** wurden verschiedene Variationen der Reaktionsbedingungen vorgenommen. So wurde die Umsetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) mit Ag[BAr^f₄] in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und Donorfähigkeit und auch unter photolytischen Bedingungen wiederholt, wobei die Reihenfolge sowie die Geschwindigkeit der Zugabe variiert wurden. Trotz aller Bemühungen gelang es aber nicht ausreichende Mengen des Boranadduktes **22** für eine vollständige Charakterisierung zu erhalten. Das Triarylboran BAr^f₃^[354] sowie dessen Pyridinaddukt^[353] wurden zwar mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht, dessen selektive Darstellung wurde bisher jedoch noch nicht beschrieben. Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Versuche zur Synthese von BAr^f₃ scheiterten. Die verwandte Verbindung BPF₃ kann hingegen im Labormaßstab gut hergestellt werden^[358,359] und findet bereits breite Anwendung als starke und robuste Lewis-Säure.^[360,361]

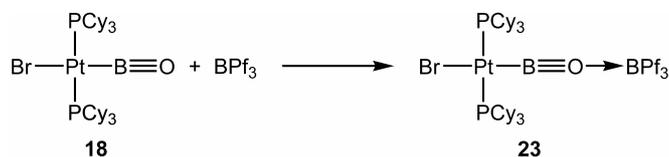


Abbildung 56. Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBPF₃)] (**23**).

Nach Zugabe von BPF₃ zu einer Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) in Toluol kann die langsame Bildung eines farblosen, kristallinen Feststoffes beobachtet werden, wobei die NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden Lösung die quantitative Umsetzung zu einer neuen Verbindung anzeigt. Die ³¹P-NMR-Daten (δ = 33.7 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2065) weisen eine große Ähnlichkeit zu den für **22** ermittelten Werten auf (δ = 33.4 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2048 Hz) und ¹¹B-NMR-Spektroskopie belegt die Gegenwart zweier inäquivalenter Borzentren. Die breitere Resonanz (δ = 22 ppm, FWHM = 3369 Hz) ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung (δ = 17 ppm, FWHM = 2111 Hz) leicht zu tiefem Feld verschoben, wohingegen das zweite Signal (δ = -2 ppm, FWHM = 1050 Hz) eindeutig auf ein quartäres Borzentrum schließen lässt.^[254] Somit lassen die spektroskopischen Befunde erneut die Koordination des Borans an das Sauerstoffatom des Oxoborylliganden unter Bildung des Lewis-Adduktes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBPF₃)] (**23**) vermuten (*Abbildung 56*). Dieses kann durch Zugabe von Hexan nahezu quantitativ gefällt und isoliert werden (81%).

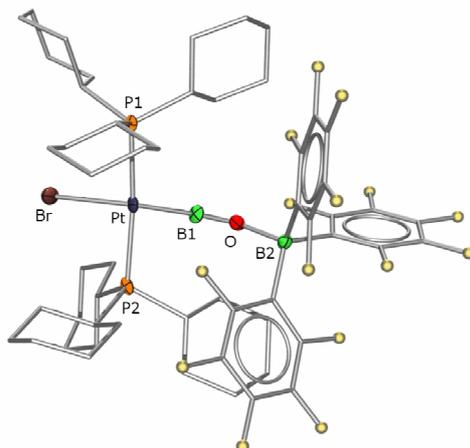


Abbildung 57. Röntgenkristallstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBPF₃)] (**23**) · C₆H₆ · 0.5 C₆H₁₄. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle und Ellipsoide der Cyclohexyl- sowie der aromatischen Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Fluoratome wurden als gelbe Kugeln dargestellt. Die geometrischen Parameter konnten aufgrund der schlechten Qualität der Daten nicht verlässlich bestimmt werden.

Durch Überschichten einer Lösung von **23** in Dichlormethan mit Hexan bzw. Diffusion dieser Lösungsmittel wurden Einkristalle erhalten. Die aus Röntgenbeugungsexperimenten erhaltene Molekülstruktur zeigt große Ähnlichkeit zu der des zuvor ausführlich diskutierten Boranaddukts **22** und bestätigt somit die vorgeschlagene Konstitution (*Abbildung 57*). Aufgrund der schlechten Qualität der Daten ist eine detaillierte Diskussion der strukturellen Parameter von **23** jedoch nicht möglich. Verlässlichere Informationen zur Bindungssituation im Oxoborylliganden liefert hingegen die Infrarotspektroskopie. Die B≡O-Schwingungsbanden (1773, 1721 cm⁻¹) sind im Vergleich zu **22** (1784, 1732 cm⁻¹) zu nochmals kleineren Wellenzahlen verschoben, woraus eine stärker ausgeprägte Schwächung der Wechselwirkungen zwischen Bor und Sauerstoff abgeleitet werden kann.

III. Zusammenfassung

Im Rahmen des vorgestellten Forschungsvorhabens wurde die Klasse der Iminoborylkomplexe systematisch untersucht und bezüglich der metallgebundenen Coliganden und des sterischen Anspruchs der Iminofunktion variiert. Während die Vertreter des Rhodiums und Palladiums relativ schwache Metall–Bor-Bindungen aufwiesen, zeichneten sich die zu Letzterem nahezu isostrukturellen Platinanaloge durch eine erstaunliche Stabilität aus. So zeigten sich die Komplexe *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) und *trans*-[(ⁱPr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**4**) selbst bei erhöhten Temperaturen und unter photolytischen Bedingungen gegen Oligomerisierung inert und ließen auch keinerlei Anzeichen auf eine etwaige Zersetzung erkennen.

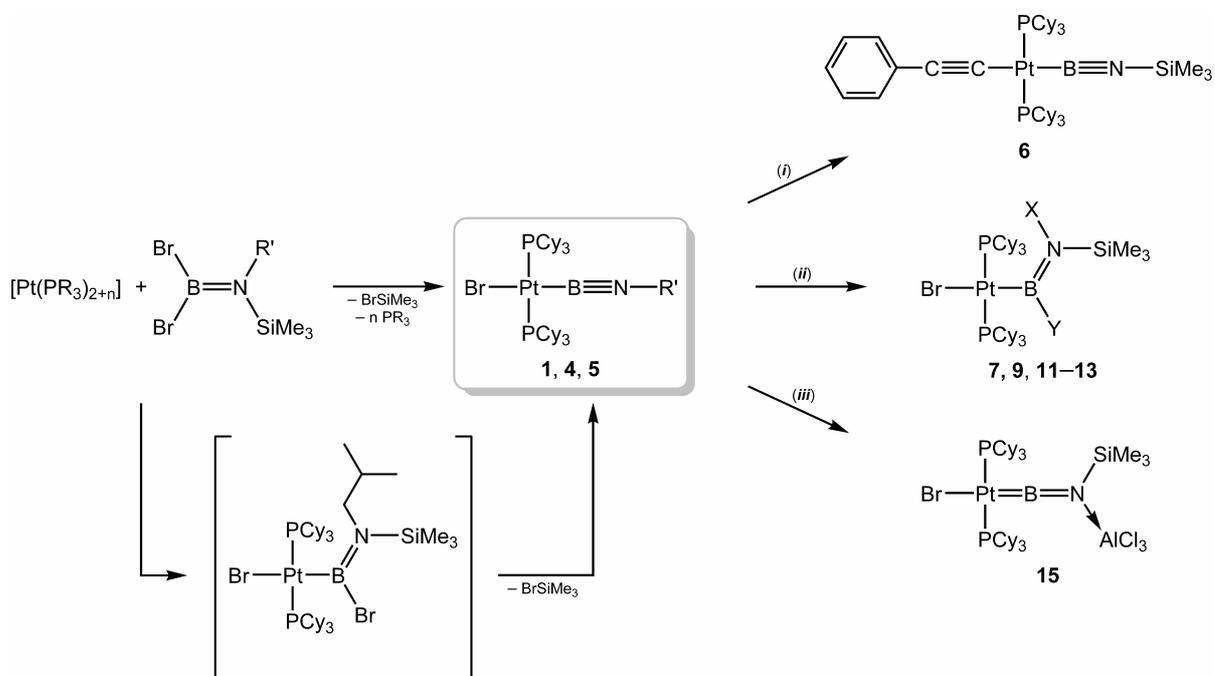


Abbildung 58. Überblick über die Synthese und Reaktivität von Platiniminoborylkomplexen. Substituenten und Reagenzien: **1**: R = Cy, n = 0, R' = SiMe₃; **4**: R = ⁱPr, n = 1, R' = SiMe₃; **5**: R = Cy, n = 0, R' = ⁱBu; (i): NaC₂Ph, – NaBr; (ii): X–Y (**7**: X = H, Y = NHPH; **9**: X = H, Y = OMe; **11**: X = H, Y = OH, cat. HBr; **12**: X = H, Y = Br; **13**: X = BCat, Y = H; (iii): AlCl₃.

Die drastische Verringerung des Raumbedarfs des stickstoffgebundenen Substituenten machte sich in mehrerer Hinsicht bemerkbar. Zum einen konnte im Verlauf der Synthese von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NⁱBu)] (**5**) erstmals das zuvor lediglich postulierte Borylintermediat NMR-spektroskopisch beobachtet werden, welches sich durch oxidative Addition der Bor–Brom-Bindung des Borans an das Platin(0)fragment bildet (*Abbildung 58*). Darüber hinaus lieferten die NMR-Spektren von Verbindung **5** Hinweise auf das Vorliegen einer Gleichgewichtsreaktion. Wenngleich eine Isolierung und zweifelsfreie Charakterisierung der zweiten Spezies in Lösung nicht gelang, so lassen die spektroskopischen Daten vermuten, dass es sich

hierbei um die cyclodimere Form des Iminoborylkomplexes **5** handeln könnte. Des Weiteren führte der geringere sterische Schutz der Bor–Stickstoff-Dreifachbindung in **5** zu einer signifikant erhöhten Reaktivität, welche die Darstellung des ungewöhnlichen zweikernigen Komplexes [1,4-{*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{NH^{*i*}Bu}NH)}₂C₆H₄] (**8**) ermöglichte (Abbildung 59, *i*).

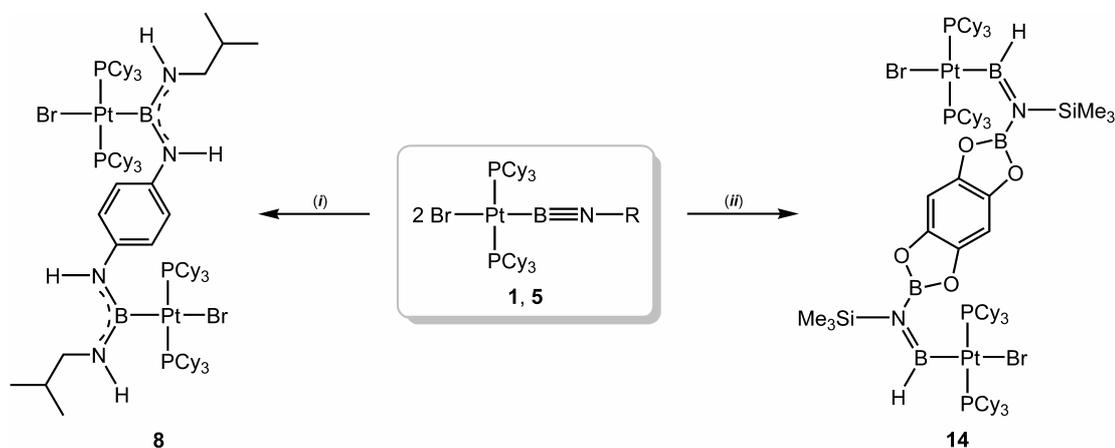


Abbildung 59. Darstellung bis(boryl)verbrückter, zweikerniger Platinkomplexe durch Verknüpfung zweier Iminoboryleinheiten mittels bifunktionaler Reagenzien. Reagenzien und Substituenten: (*i*): *para*-(H₂N)₂C₆H₄ (R = ^{*i*}Bu); (*ii*): 1,2,4,5-(HBO₂)C₆H₂ (R = SiMe₃).

Der beachtliche stabilisierende Einfluss des Platinfragments auf die Iminoborylfunktion spiegelt sich auch in den Ergebnissen ausführlicher Reaktivitätsstudien wider. So stellt beispielsweise in *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) nicht das niedervalente Boratom das elektrophile Zentrum dar. Stattdessen reagierten nukleophile Reagenzien wie Natrium(phenylacetylid) mit **1** unter Substitution des platingebundenen Bromidliganden und Bildung von *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)BrPt(B≡NSiMe₃)] (**6**), in welchem die beiden isoelektronischen Liganden an dasselbe Metallzentrum gebunden sind. (Abbildung 58, *i*). Die Umsetzung mit polaren Substraten erlaubt einen relativ einfachen Zugang zu gemischten Aminoborylkomplexen, deren Darstellung auf anderem Wege beträchtlichen experimentellen Aufwand erfordern würde (Abbildung 58, *ii*). Die 1,2-dipolare Addition der Reagenzien erfolgte in allen Fällen entsprechend der Polarität der Element–Wasserstoff-Bindungen und vermutlich aufgrund sterischer Gesichtspunkte hochgradig *trans*-selektiv. Auf diese Weise konnten im Rahmen der beschriebenen Arbeit durch Hydroborierung der Bor–Stickstoff-Dreifachbindung in **1** auch die ersten mono- und dinuklearen Vertreter von wasserstoffsubstituierten Borylkomplexen ohne zusätzliche Stabilisierung durch eine Lewis-Base realisiert werden (Abbildung 58, *ii* und Abbildung 59, *ii*). Außerdem zeigte sich bezüglich der Addition protonenaktiver Reagenzien eine Abhängigkeit von der Brønsted-Acidität der Substrate und dem sterischen Anspruch beider Reaktionspartner. Besonders bemerkenswert erscheint aber die ausgesprochene Stabilität von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) gegenüber Wasser, welches erst unter sauren Bedingungen an die Iminoborylfunktion unter Bildung der entsprechenden Platinaborinsäure *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OH)N(H)SiMe₃}] (**11**) addiert werden konnte.

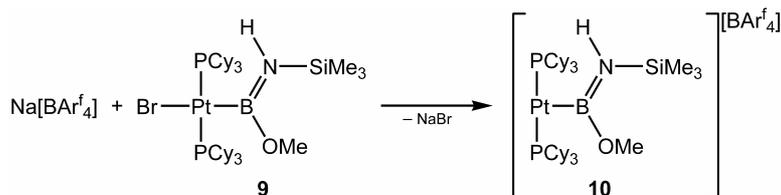


Abbildung 60. Darstellung von *trans*-[(C_3P) $_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{OMe})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}][\text{BAR}^f_4]$ (**10**).

Die 1,2-Addition dipolarer Reagenzien an die Dreifachbindung von **1** ist mit einer signifikanten Veränderung der Bindungsverhältnisse verbunden. Aufgrund des größeren *trans*-Einflusses konnte der labilisierte Bromidligand von *trans*-[(C_3P) $_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OMe})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}$] (**9**) unter relativ milden Reaktionsbedingungen abstrahiert werden (*Abbildung 60*). Darüber hinaus erwies sich **9** auch in einer mit Wasser gesättigten Dichlormethanolösung und unter atmosphärischen Bedingungen über Tage hinweg stabil, worin sich **9** grundlegend von dem stark sauerstoffempfindlichen Iminoborylkomplex *trans*-[(C_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)$] (**1**) unterscheidet. Die Umsetzung von **1** mit Aluminiumchlorid ermöglichte schließlich die Isolierung des Lewis-Adduktes *trans*-[(C_3P) $_2\text{BrPt}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{AlCl}_3\}$] (**15**), in welchem das acide Aluminiumfragment an den Iminostickstoff koordiniert vorliegt (*Abbildung 59, iii*). Aufgrund spektroskopischer und struktureller Parameter ist eine Beschreibung dieser Verbindung als erster neutraler Borylenkomplex einer Gruppe 10-Metalls gerechtfertigt.

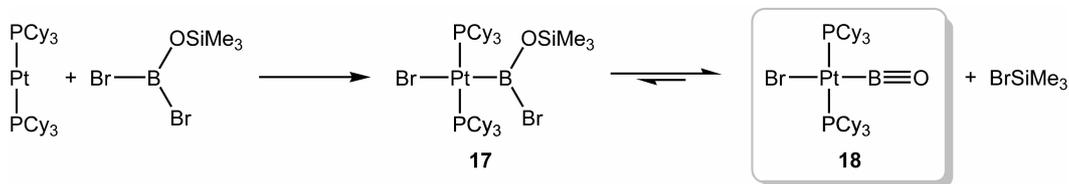


Abbildung 61. Darstellung des ersten stabilen Oxoborylkomplexes *trans*-[(C_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})$] (**18**) durch reversible Eliminierung von Trimethylbromosilan.

Des Weiteren gelang es, die bewährte Strategie zum Aufbau reaktiver Bor–Element–Dreifachbindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zur Generierung der ersten stabilen Bor–Sauerstoff–Dreifachbindung zu nutzen. Der durch reversible Eliminierung von Trimethylbromosilan gebildete neutrale Oxoborylkomplex *trans*-[(C_3P) $_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})$] (**18**, *Abbildung 61*) erwies sich als erstaunlich stabil und ließ wiederum keine Anzeichen auf Zersetzung oder Oligomerisierung erkennen. Die Infrarotdaten von **18** erinnern stark an die Schwingungsbanden der isoelektronischen Carbonyl- und Cyanidkomplexe und weisen demzufolge auf eine ausgesprochen starke Kraftkonstante der $\text{B}\equiv\text{O}$ -Bindung hin. In Übereinstimmung hiermit bestätigten quantenchemische Untersuchungen das Vorliegen zweier orthogonaler π -Bindungen zwischen diesen Elementen, welche zusätzlich stabilisierende Beiträge der symmetrieentsprechenden d-Orbitale des Platinatoms zeigen.

Die konstitutionelle Zusammensetzung des Oxoborylkomplexes **18** konnte darüber hinaus auch durch die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten belegt werden. Aufgrund massiver Fehlordnung beider anionischer und annähernd isosterer Liganden konnten die strukturellen Parameter allerdings nicht verlässlich bestimmt werden, weshalb dem interatomaren Bor–Sauerstoff-Abstand kein eindeutiger und absoluter Wert zugeordnet werden konnte. Dieses Problem konnte jedoch durch Substitution des *trans*-ständigen Bromidliganden durch das Thiophenolat anion überwinden werden. Die Reaktion von **18** mit dessen Natriumsalz verlief selektiv unter Metathese der Platin–Brom-Bindung, wodurch die Oxoboryleinheit unangetastet blieb (*Abbildung 62, i*). Das Reaktionsprodukt *trans*-[(Cy₃P)₂(PhS)Pt(B≡O)] (**19**) zeigt die bis dato kürzeste Bor–Sauerstoff-Bindung. Die formale Bindungsverkürzung im Vergleich zu einer Doppelbindung ist hierbei nur etwas geringer als für die entsprechenden Kohlenstoffanaloga.

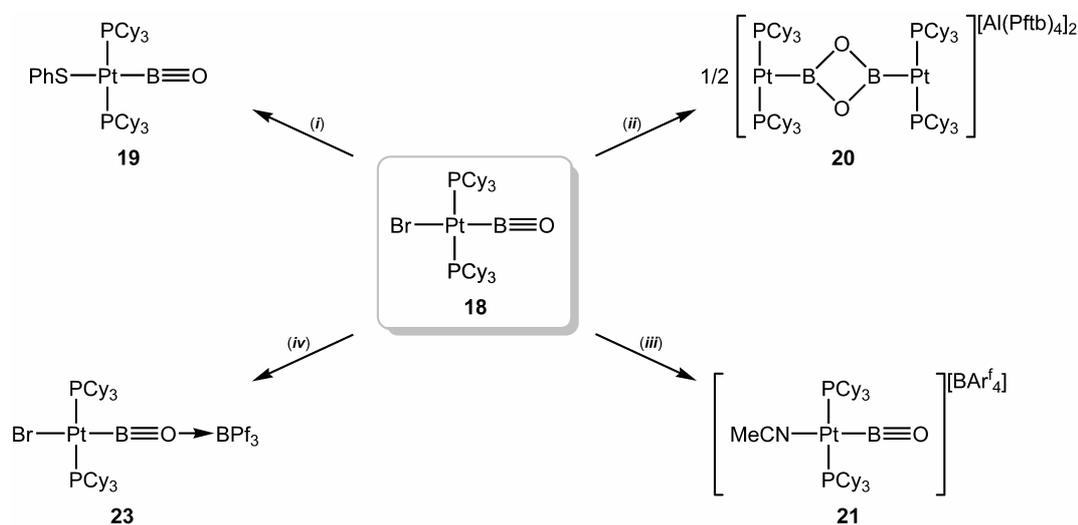


Abbildung 62. Übersicht über die Reaktivität des Oxoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**). Reagenzien: (*i*): [Bu₄N]SPh, – [Bu₄N]Br; (*ii*): Ag[Al(Pftb)₄], – AgBr; (*iii*): Ag[BAR^f₄], MeCN, – AgBr; (*iv*): BPf₃.

Auch die *trans*-ständigen Coliganden tragen essentiell zur Stabilisierung der Oxoborylfunktion bei und können demnach nicht nur als Zuschauerliganden betrachtet werden. So war die Abstraktion des Bromids von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) mit der sofortigen Cyclodimerisierung des kationischen Komplexes verbunden (*Abbildung 62, ii*). Die hierdurch gebildete Verbindung *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂ (**20**) ist das erste Beispiel, in dem die Verbrückung zweier Metallzentren über einen Dioxodiboretandiyl-liganden experimentell verwirklicht werden konnte. Dieser weist einen interatomaren Abstand zwischen den Boratomen auf, die eine elektronische Kommunikation über den Liganden hinweg plausibel erscheinen lassen. Durch die Gegenwart eines Überschusses Acetonitril konnte die durch Bromidabstraktion erhaltene monomere, kationische Spezies stabilisiert werden. In dem ionischen Reaktionsprodukt *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BAR^f₄] (**21**) nimmt ein neutrales Acetonitrilmolekül die *trans*-Position zu dem Bormonoxidliganden ein

(Abbildung 62, *iii*). Strukturelle und vor allem infrarotspektroskopische Eigenschaften von **21** zeigen hierbei, dass mit der Einbringung einer positiven Ladung in den Komplex eine leichte Verstärkung der Bor–Sauerstoff-Bindung einhergeht. Eine geringe Schwächung dieser Bindung wurde hingegen beispielsweise für das Addukt *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBPF₃)] (**23**) festgestellt (Abbildung 62, *iv*). So führt die Koordination des Lewis-aciden Borans BPF₃ an das Sauerstoffatom des Oxoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) zu einer erhöhten π -Rückbindung. Diese Ergebnisse betonen nochmals die nahe Verwandtschaft der neuen Klasse der Oxoborylkomplexe mit den gut untersuchten und wertvollen Carbonylkomplexen und vermitteln darüber hinaus einen Eindruck der vielfältigen Reaktivität dieser Verbindungen.

IV. Summary

Within the scope of this research project, the class of iminoboryl complexes was systematically investigated and varied with respect to the metal-bound coligands, as well as the steric requirements of the substituent at nitrogen. Whereas the complexes of rhodium and palladium exhibit relatively weak metal–boron bonds, the almost isostructural platinum derivatives feature a remarkable stability. Thus, both *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) and *trans*-[(ⁱPr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**4**) did not show any evidence for oligomerization or decomposition even at elevated temperatures or under photolytic conditions.

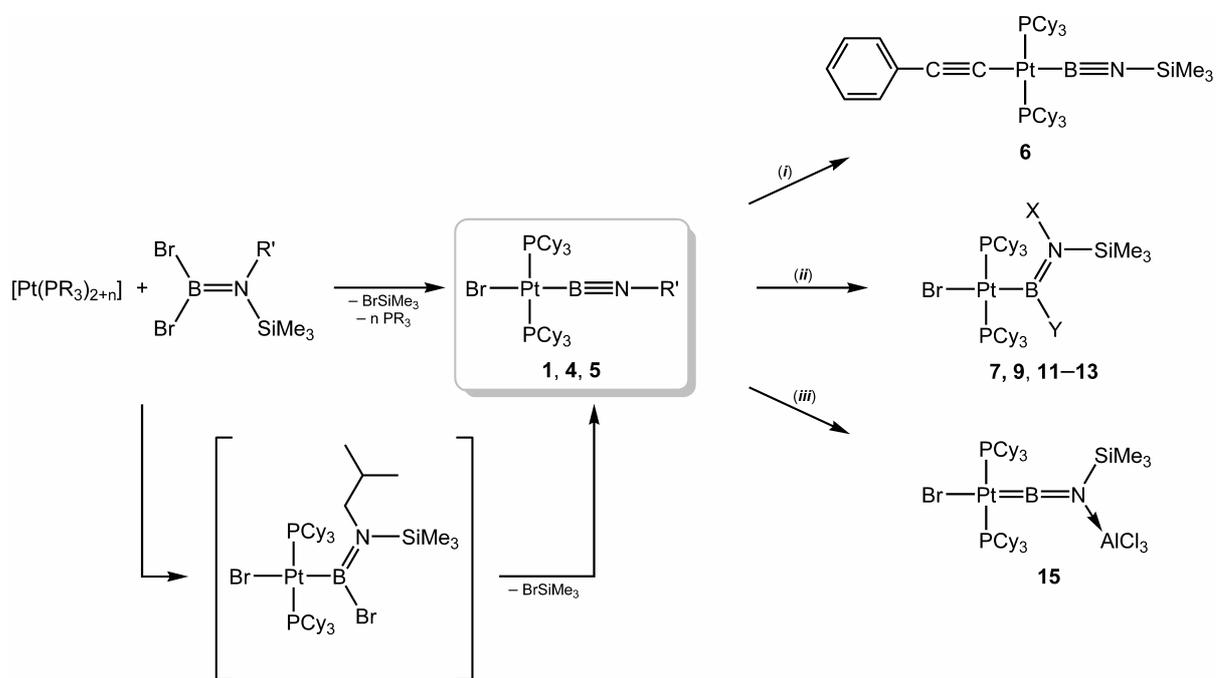


Figure 1. Summary of synthesis and reactivity of platinum iminoboryl complexes. Substituents and reagents: **1**: R = Cy, n = 0, R' = SiMe₃; **4**: R = ⁱPr, n = 1, R' = SiMe₃; **5**: R = Cy, n = 0, R' = ⁱBu; (i): NaC₂Ph, – NaBr; (ii): X–Y (**7**: X = H, Y = NHPh; **9**: X = H, Y = OMe; **11**: X = H, Y = OH, cat. HBr; **12**: X = H, Y = Br; **13**: X = BCat, Y = H; (iii): AlCl₃.

The drastic reduction of the steric requirements of the imino moiety is reflected in several aspects. Hence, the previously only postulated, intermediary boryl species formed by B–Br oxidative addition to the platinum(0) fragment could be observed spectroscopically for the first time during the preparation of *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NⁱBu)] (**5**, Figure 1). Furthermore, the NMR spectra of **5** suggest the presence of a dynamic equilibrium. Although the second species in solution could neither be isolated nor unequivocally characterized, spectroscopic data indicate the formation of a cyclodimeric derivative of **5**. Moreover, the lower steric protection of the B≡N triple bond in **5** was shown to result in an increased reactivity, thus enabling the synthesis of the unusual dinuclear complex [1,4-{*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{NHⁱBu}NH)}₂C₆H₄] (**8**, Figure 2, i).

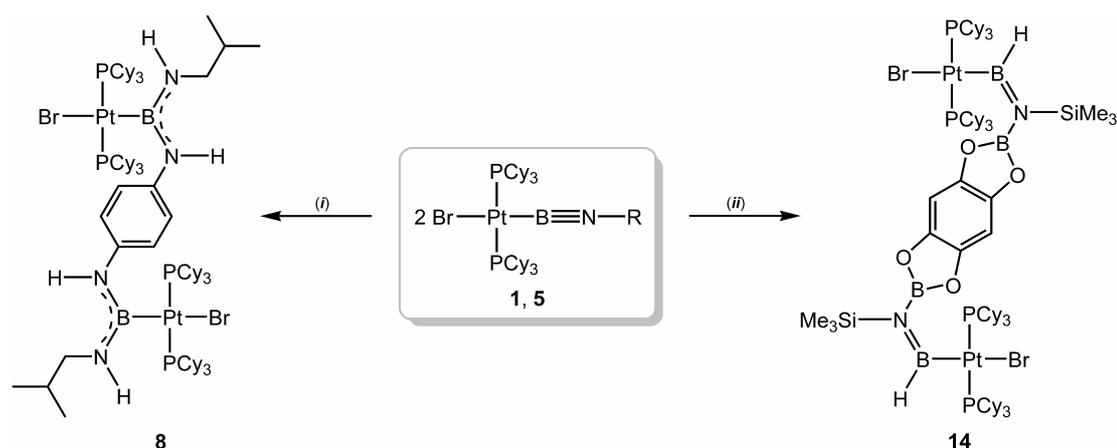


Figure 2. Synthesis of bis(boryl)bridged, dinuclear complexes of platinum. Reagents and substituents: (i): *para*-(H_2N) $_2C_6H_4$ (R = t Bu); (ii): 1,2,4,5-(HBO_2) $_2C_6H_2$ (R = $SiMe_3$).

Extensive reactivity studies also demonstrated the substantial stabilizing influence of the platinum fragment on the iminoboryl functionality. Accordingly, the low-valent boron atom does not constitute the electrophilic center in *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**1**). Instead nucleophilic reagents such as sodium(phenylacetylide) cleanly react with **1** by substitution of the bromide ligand at platinum yielding *trans*- $[(Cy_3P)_2(PhC\equiv C)Pt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**6**), in which the two isoelectronic ligands are coordinated to the same metal center (Figure 1, i). Reaction of iminoboryl complexes with polar substrates provides relatively facile access to mixed aminoboryl complexes, whose synthesis otherwise would require considerable experimental efforts (Figure 1, ii). In all cases, the 1,2-dipolar addition of the reagents proceeded accordingly to the polarity of the element–hydrogen bonds and in a highly *trans* selective fashion, which most likely can be ascribed to steric effects. Through this, hydroboration of the boron–nitrogen triple bond in **1** *inter alia* allowed for the isolation of the first mono- and dinuclear hydrogen substituted boryl complexes without additional Lewis-base stabilization (Figure 1, ii and Figure 2, ii). Furthermore, the addition of protic reagents was demonstrated to depend on the Brønsted-acidity of the substrate and the steric requirements of the reactants. Particularly noteworthy is, however, the extraordinary stability of *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**1**) towards water, which only reacts under acidic conditions with the iminoboryl moiety to afford the platinaborinic acid *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(OH)N(H)SiMe_3\}]$ (**11**).

The 1,2-addition of dipolar reagents to the $B\equiv N$ triple bond is accompanied by a significant alteration of the bonding situation. Because of the stronger *trans* influence the labilized bromide ligand in *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(OMe)N(H)SiMe_3\}]$ (**9**) is prone to halide abstraction under rather mild reaction conditions (Figure 3). Additionally, **9** proved to be stable even in a dichloromethane solution saturated with water and under atmospheric conditions. Herein, **9** substantially distinguishes itself from the strongly oxygen-sensitive imino

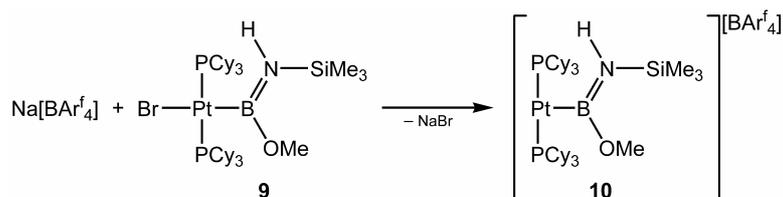


Figure 3. Synthesis of *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(OMe)N(H)SiMe₃}] [BAr^f₄] (**10**).

boryl complex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**). The reaction of **1** with aluminium trichloride enabled for the synthesis of the Lewis-adduct *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{BN(SiMe₃)AlCl₃}] (**15**), in which the acidic aluminium fragment is coordinated to the imino nitrogen (*Figure 1, iii*). Spectroscopic and structural parameters justify its description as the first neutral borylen complex of a group 10 metal.

Moreover, the established strategy to generate reactive boron–element multiple bonds in the coordination sphere of transition metals could be expanded to access the first compound containing a stable B≡O triple bond. The neutral oxoboryl complex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**), which was formed by reversible elimination of trimethylbromosilane (*Figure 4*), proved to be unexpectedly stable and in turn showed no evidence for decomposition or oligomerization. Infrared spectroscopic data of **18** strongly resemble the vibrational frequencies of isoelectronic carbonyl and cyanide complexes and therefore, suggest a strong force constant of the boron–oxygen bond. Accordingly, quantum chemical investigations revealed the presence of two orthogonal π bonds between those elements in combination with additional stabilizing contributions of the corresponding d_π orbitals of platinum.

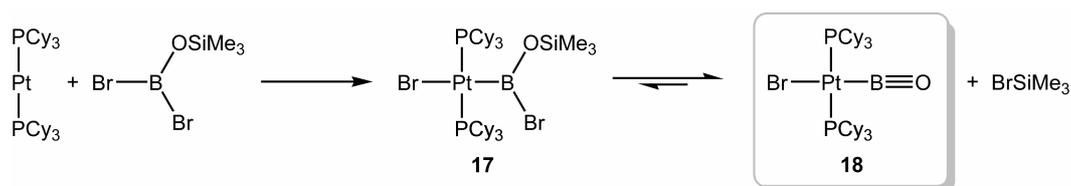


Figure 4. Synthesis of the first stable oxoboryl complex *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) via reversible elimination of trimethylbromosilane.

The molecular composition of oxoboryl complex **18** could be confirmed by X-ray diffraction studies. However, severe displacement of the almost isosteric, anionic ligands prevented a reliable determination of the structural parameters, and a definite absolute value could not be assigned to the B≡O bond in **18**. This problem could be circumvented by substitution of the bromide ligand in *trans* position by a larger anion. Thus, sodium thiophenolate underwent clean metathesis with the platinum–bromine bond in **18**, leaving the B≡O moiety intact (*Figure 5, i*). The product *trans*-[(Cy₃P)₂(PhS)Pt(B≡O)] (**19**) exhibits the shortest boron–oxygen bond length observed so far. The formal bond shortening with respect B=O double bond is only slightly smaller than for the corresponding carbon–carbon analogs.

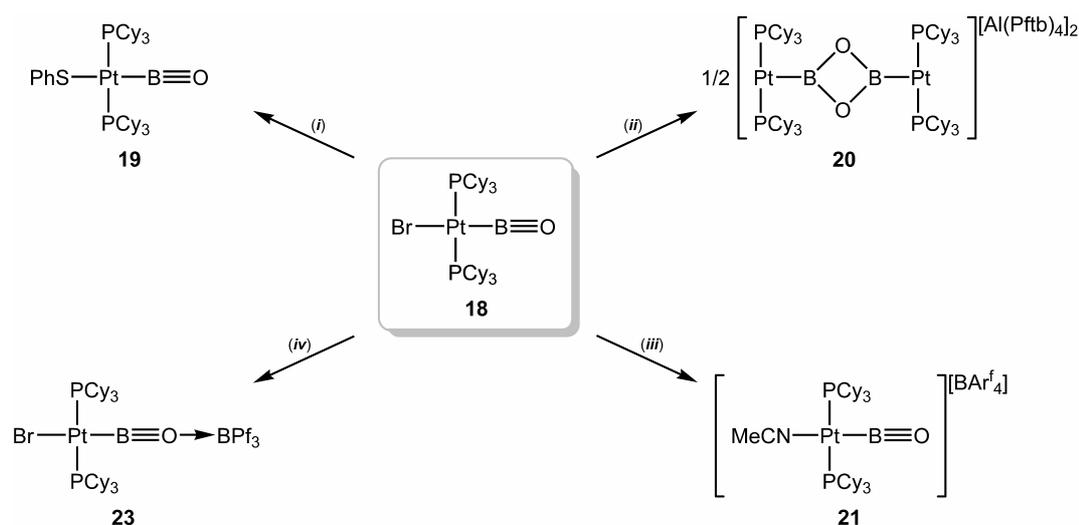


Figure 5. Summary of the reactivity of $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B=O)]$ (**18**). Reagents: (i): $[Bu_4N]SPh$, $- [Bu_4N]Br$; (ii): $Ag[Al(Pftb)_4]$, $- AgBr$; (iii): $Ag[BAr^f_4]$, MeCN, $- AgBr$; (iv): BPF_3 .

The ligands in *trans* position crucially contribute to the stabilization of the oxoboryl function and therefore, cannot be considered mere spectator ligands. Thus, bromide abstraction from $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B=O)]$ (**18**) induced immediate cyclodimerization of the cationic complex (Figure 5, ii). The product $trans,trans-[(Cy_3P)_2Pt(BO_2B)Pt(PCy_3)_2][Al(Pftb)_4]_2$ (**20**) is the first compound with an dioxodiboretanediyl ligand bridging two metal centers. The interatomic distance between the two boron atoms suggests the presence of a potential electronic communication through the bridging ligand. In the presence of an excess of acetonitrile, the monomeric, cationic species obtained by *trans* bromide abstraction could be stabilized. In the ionic product $trans-[(Cy_3P)_2(MeCN)Pt(B=O)][BAr^f_4]$ (**21**) a neutral molecule of acetonitrile occupies the position *trans* to the boron monoxide ligand (Figure 5, iii). Structural and in particular infrared spectroscopic properties of **21** reveal a strengthening of the B=O bond associated with the introduction of a positive charge. On the contrary, the B=O bond in $trans-[(Cy_3P)_2BrPt(B=OBPF_3)]$ (**23**) appears slightly weakened. Thus, coordination of the Lewis-acidic borane BPF_3 causes an increase in the metal to boron π backdonation. These findings once again emphasize the close relationship of oxoboryl complexes with the well-known and valuable class of carbonyl complexes and nicely illustrate the versatile reactivity of these compounds.

V. Experimenteller Teil

1 Allgemeine Ausführungen

1.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeitsschritte wurden soweit nicht anderes angegeben unter einer Atmosphäre trockenen Argons (Reinheitsstufe 4.8 bzw. 5.0) und Verwendung von Schlenk- oder Gloveboxtechniken durchgeführt. Hexan, Dichlormethan und Toluol wurden mittels eines M. Braun Solvent Purification Systems gereinigt und getrocknet. Acetonitril und deuterierte Lösungsmittel wurden über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) getrocknet und vor Verwendung durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Die weiteren Lösungsmittel wurden von geeigneten Trocknungsmitteln destilliert.^[362] Alle Lösungsmittel wurden unter Argon über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Die photolytischen Experimente wurden in Quartz-NMR-Röhrchen durchgeführt. Als Lichtquelle fungierte eine mit IR-Filtern ausgestattete Hg/Xe-Bogenlampe (400–550 W), welche im Bereich 210–600 nm emittiert.

1.2 Analytik

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte soweit nicht anders angegeben mit einem Bruker Avance 500 Spektrometer. ¹⁹F-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer aufgenommen. ¹⁵N,¹H-NMR-COSY erfolgte mit einem Bruker DRX 300 Spektrometer. Routine-NMR-Messungen wurden mit einem Bruker Avance 200 Spektrometer durchgeführt. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm bezüglich der externen Standards SiMe₄ (¹H und ¹³C), BF₃·OEt₂ (¹¹B), Cl₃CF (¹⁹F), MeNO₂ (¹⁵N) bzw. 85% H₃PO₄ (³¹P) angegeben. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte durch das Restprotonensignal des Solvens (¹H) bzw. dem Signal des Solvens selbst (¹³C). IR-Spektren von Dichlormethanlösungen und Kaliumbromid-Presslingen wurden mit einem Bruker Vector 22 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. IR-Spektren der kurz unter atmosphärischen Bedingungen gehandhabten Reinsubstanzen wurden mit einem Bruker ALPHA FT-IR-Apparat ausgestattet mit einem Platinum ATR Modul erhalten. IR-Daten sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Die Elementaranalyse der Verbindung *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂ (**20**) wurde vom Personal der Universität Bielefeld durchgeführt. Alle anderen Elementaranalysen wurden an einem Lexo CHNS-932 oder einem Elementar vario MICRO cube Gerät durchgeführt. GC/MS-Experimente wurden mit einem HP GCD 1801A- oder einem Varian 320MS-GC/MS-Apparat durchgeführt.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt: *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**),^[170] *trans*-[(Cy₃P)₂BrPd(B≡NSiMe₃)] (**2**),^[170] *cis,mer*-[(Br)₂(Me₃P)₂Rh(B≡NSiMe₃)] (**3**),^[197] [Pt(P^{*i*}Pr₃)₃],^[240] Ag[Al(Pftb)₄],^[341] Na[BAr^f₄],^[349] Br₂BN(SiMe₃)₂,^[363] 1,2,4,5-(HBO₂)C₆H₂,^[364] BPF₃,^[365] NaC≡CPh,^[366] [(Me₃P)₃RhCl],^[367] [Pd(PCy₃)₂],^[368] [Pt(PCy₃)₂].^[368]

Ag[BAr^f₄] wurde ausgehend von AgNO₃ and Na[BAr^f₄] analog zu Ag[BPf₄]^[369] dargestellt. Die Synthese von Br₂BN(SiMe₃)^{*i*}Bu erfolgte analog zu Br₂BN(SiMe₃)₂^[363] ausgehend von HN(SiMe₃)^{*i*}Bu.^[370] Eine Lösung von Br₂BOSiMe₃ in Toluol (0.7 mol/L) wurde durch Komproportionierung von Tris(trimethylsiloxy)boran mit zwei Äquivalenten Bortribromid bei -15 °C hergestellt. Die resultierende farblose Lösung kann unter Luftausschluss bei -70 °C mehrere Monate gelagert werden.

Aluminiumtrichlorid wurde durch zweimalige Sublimation gereinigt. Bortribromid wurde über Quecksilber gerührt und durch Vakuum-Transfer von den hierbei entstandenen nicht-flüchtigen Bestandteilen getrennt. Alle anderen Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen bezogen und vor Verwendung im Hochvakuum entgast.

2 Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

2.1 Darstellung und Charakterisierung neuer Iminoborylkomplexe

2.1.1 Darstellung von *trans*-[(^{*i*}Pr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**4**)

Eine Lösung von Br₂B=N(SiMe₃)₂ (64.4 mg, 195.8 μmol) in Benzol-D₆ (0.5 mL) wurde zu [Pt(P^{*i*}Pr₃)₃] (130.8 mg, 193.7 μmol) gegeben. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Aus der blass-gelben Lösung schied sich bei -35 °C innerhalb von vier Tagen ein blass-gelber, kristalliner Feststoff ab (99.0 mg, 73%). Durch Umkristallisieren unter analogen Bedingungen wurden für eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = 3.04 (m, 6H, CHMe₂), 1.27 (dvt, ³J_{H-H} = 7 Hz, N = |³J_{P-H} + ⁵J_{P-H}| = 14 Hz, 36H, CHMe₂), 0.25 (s, 9H, SiMe₃); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = 17 (br s); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = 25.4 (vt, N = |¹J_{P-C} + ³J_{P-C}| = 30 Hz, ²J_{Pt-C} = 37 Hz, CHMe₂), 20.1 (s, ³J_{Pt-C} = 22 Hz, C₂, CHMe₂), 2.7 (s, SiMe₃); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = 42.7 (s, ¹J_{Pt-P} = 2412 Hz); Elementaranalyse ber. für C₂₁H₅₁BBrNP₂PtSi: C 36.37, H 7.41, N 2.02; gef.: C 36.23, H 7.13, N 2.02.

2.1.2 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡N^{*i*}Bu)] (5)

Eine Lösung von Br₂B=N(SiMe₃)^{*i*}Bu (97.7 mg, 312.2 μmol) in Benzol-D₆ (2 mL) wurde zu [Pt(PCy₃)₂] (200.9 mg, 265.8 μmol) gegeben. Nach 4 Tagen bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 0.2 mL). Nach Trocknen im Vakuum wurde ein blass-gelbes spektroskopisch reines Pulver erhalten (133.9 mg, 55%). Farblose Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine benzolische Lösung von **5** erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 3.38 (d, ³J_{H-H} = 6 Hz, 2H, CH₂CHMe₂), 3.04 (br m, 6H, Cy), 2.21 (br m, 12H, Cy), 1.88 (m, 1H, CH₂CHMe₂), 1.79–1.65 (m, 48H, Cy), 1.10 (d, ³J_{H-H} = 7 Hz, 6H, CH₂CHMe₂); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 34 (br s); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 52.9 (s, CH₂CHMe₂), 35.5 (vt, N = |¹J_{P-C} + ³J_{P-C}| = 29 Hz, C₁ Cy), 32.9 (s, CH₂CHMe₂), 31.3 (s, C_{3,5} Cy), 28.5 (vt, N = |²J_{P-C} + ⁴J_{P-C}| = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 27.6 (s, C₄ Cy), 21.3 (s, CH₂CHMe₂); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 31.5 (s, ¹J_{Pt-P} = 2427 Hz). Elementaranalyse ber. für C₄₀H₇₅BBrNP₂Pt: C 52.35, H 8.24, N 1.53; gef.: C 51.99, H 7.88, N 1.50.

2.2 Reaktivität von Iminoborylkomplexen

2.2.1 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)BrPt(B≡NSiMe₃)] (6)

Zugabe von NaC≡CPh (14.0 mg, 112.8 μmol) in Tetrahydrofuran (0.5 mL) zu einer Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) (75.0 mg, 80.3 μmol) in Tetrahydrofuran (1 mL) war mit der sofortigen Bildung eines violetten Niederschlags verbunden. Nach 16 h wurde die Reaktionsmischung filtriert und das gelbe Filtrat mit Hexan (3 mL) überschichtet. Langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemisches lieferte **6** als blass-gelben kristallinen Feststoff (40.3 mg, 53%).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.65 (m, 2H, *ortho*-H Ph), 7.17 (m, 2H, *meta*-H Ph), 6.98 (m, 1H, *para*-H Ph), 2.98 (br m, 6H, Cy), 2.26–1.21 (m, 60H, Cy), 0.42 (s, 9H, SiMe₃); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): keine Signale detektierbar; ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 130.9 (s, *ortho*-C Ph), 128.5 (s, *ipso*-C Ph), 128.4 (s, *meta*-C Ph), 125.1 (s, *para*-C Ph), 114.5 (s, PtC≡CPh), 36.2 (vt, N = |¹J_{P-C} + ³J_{P-C}| = 30 Hz, C₁ Cy), 30.9 (s, C_{3,5} Cy), 28.0 (vt, N = |²J_{P-C} + ⁴J_{P-C}| = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 27.2 (s, C₄ Cy), 3.8 (s, SiMe₃), PtC≡CPh konnte nicht detektiert werden; ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 30.3 (s, ¹J_{Pt-P} = 2397 Hz). Elementaranalyse ber. für C₄₇H₈₀BNP₂PtSi: C 59.11, H 8.44, N 1.47; gef.: C 59.32, H 8.55, N 1.47.

2.2.2 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NHPh)N(H)SiMe₃}] (7)

Eine Lösung von Anilin (31.4 mg, 337.2 μmol) in Benzol (1 mL) wurde zu *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**1**) (100.3 mg, 107.4 μmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach 6 h mit Hexan (2 mL) überschichtet und das Lösungsmittelgemisch langsam verdampft. Innerhalb von drei Tagen bildete sich ein gelbes Pulver, welches durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit wurde. Waschen mit Hexan (2 x 0.2 mL) und Trocknen im Vakuum lieferte einen farblosen Feststoff (76.2 mg, 69%). Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **7** in Dichlormethan erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 9.78 (br s, 1H, *ortho*-H Ph), 7.52 (br s, 1H, *meta*-H Ph), 7.10 (br s, 1H, *meta*-H Ph), 6.89 (t, ³J_{H-H} = 7 Hz, 1H, *para*-H Ph), 6.48 (br s, 1H, *ortho*-H Ph), 5.38 (s, ³J_{Pt-H} = 54 Hz, 1H, NHPh), 2.91 (s, ³J_{Pt-H} = 38 Hz, 1H, N{H}SiMe₃), 3.16–1.16 (m, 66H, Cy), 0.28 (s, 9H, SiMe₃); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 32 (br s); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 147.3 (s, *ipso*-C Ph), 128.6 (s, *meta*-C Ph), 128.4 (s, *meta*-C Ph), 120.0 (s, *para*-C Ph), 119.6 (br s, *ortho*-C Ph), 117.7 (br s, *ortho*-C Ph), 35.6 (br vt, N = ¹J_{P-C} + ³J_{P-Cl} = 28 Hz, C₁ Cy), 31.3 (s, C_{3,5} Cy), 30.1 (s, C_{3,5} Cy), 28.1 und 28.0 (zwei überlagernde vt, N = ¹J_{P-C} + ⁴J_{P-Cl} = 9 Hz, C_{2,6} Cy), 27.2 (s, C₄ Cy), 2.7 (s, SiMe₃); ¹⁵N,¹H-NMR-COSY (¹⁵N: 30 MHz, ¹H: 300 MHz, C₆D₆, 296 K): Kreuzsignale zwischen –329.8 (¹⁵N) und 5.38 (¹H) sowie –355.1 (¹⁵N) und 2.91 (¹H); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 21.3 (s, ¹J_{Pt-P} = 2907 Hz); Elementaranalyse ber. für C₄₅H₈₂BBrN₂P₂PtSi: C 52.63, H 8.05, N 2.73; gef.: C 52.59, H 8.10, N 2.81.

2.2.3 Darstellung von [1,4-{*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{NHⁱBu}NH)}C₆H₄] (8)

Eine Lösung von *para*-Phenylendiamin (1.5 mg, 13.9 μmol) in Dichlormethan (1.5 mL) wurde zu *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NⁱBu)] (**5**) (31.9 mg, 34.8 μmol). Innerhalb von 2 Wochen bildete sich ein hoch-kristalliner Feststoff (25.3 mg, 94%), der durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert wurde.

¹H-NMR (500 MHz, THF-D₈, 298 K): δ = 9.23 (m, 2H, C₂{CH}₄), 6.45 (m, 2H, C₂{CH}₄), 5.32 (s, 2H, NHC₂{CH}₄), 2.89 (dd, ³J_{H-H} = 6 Hz, ³J_{H-H} = 6 Hz, 4H, CH₂CHMe₂), 2.67 (t, ³J_{H-H} = 6 Hz, 2H, NHⁱBu), 2.70–1.23 (m, 66H, Cy), 1.00 (d, ³J_{H-H} = 7 Hz, 12H, CH₂CHMe₂), CH₂CHMe₂ konnte aufgrund der überlagernden Cyclohexylresonanzen nicht detektiert werden; ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, THF-D₈, 298 K) kein Signal detektierbar; ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, THF-D₈, 298 K): δ = 120.0 (s, C₂(CH)₄, aus HSQC), 117.1 (s, C₂(CH)₄, aus HSQC), 51.1 (s, CH₂CHMe₂), 36.2 (br s, C₁ Cy), 31.5 (s, CH₂CHMe₂), 30.7 (s, C_{3,5} Cy), 30.3 (s, C_{3,5} Cy), 28.7 (vt, N = ¹J_{P-C} + ⁴J_{P-Cl} = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 28.5 (vt, N = ¹J_{P-C} + ⁴J_{P-Cl} = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 27.8 (s, C₄ Cy), 21.1 (s, CH₂CHMe₂), C₂(CH)₄ konnte nicht

detektiert werden; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, THF- D_8 , 298 K): $\delta = 21.5$ (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2957$ Hz); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{86}\text{H}_{158}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_4\text{Pt}_2$: C 53.14, H 8.19, N 2.88; gef.: C 52.35, H 8.10, N 2.82.

2.2.4 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OMe})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}]$ (**9**)

Eine benzolische Lösung von Methanol (0.44 mL, 0.25 mol/L, 110.0 μmol) wurde zu einer Lösung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) (101.0 mg, 108.2 μmol) in Benzol (2 mL) gegeben. Innerhalb einer halben Stunde war eine Trübung der anfangs klaren Lösung zu beobachten. Nach 3 h wurde die Reaktionsmischung mit Hexan überschichtet (5 mL) und das Lösungsmittelgemisch langsam verdampft. Im Verlauf von drei Tagen bildete sich ein Feststoff. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung und Trocknen im Vakuum wurde **9** als blass-gelbes, spektroskopisch reines Pulver isoliert (0.097 g, 93%). Farblose Einkristalle wurden durch langsames Einengen einer Lösung von **9** in einer Mischung aus Benzol und Hexan erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 3.85$ (s, 3H, *OMe*), 2.68 (br m, 6H, *Cy*), 2.21 (br s, 1H, *NH*), 2.07–1.23 (m, 60H, *Cy*), 0.12 (s, 9H, *SiMe}_3*); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K) $\delta = 30$ (br s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 56.9$ (s, *OMe*), 35.6 (vt, $\text{N} = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-Cl}}| = 26$ Hz, C_1 *Cy*), 31.1 (s, $\text{C}_{3,5}$ *Cy*), 29.9 (s, $\text{C}_{3,5}$ *Cy*), 27.7 (zwei überlagernde vt, $\text{N} = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-Cl}}| = 11$ Hz, $\text{C}_{2,6}$ *Cy*), 26.9 (s, C_4 *Cy*), 2.3 (s, *SiMe}_3*); ^{15}N , ^1H -NMR-COSY (^{15}N : 30 MHz, ^1H : 300 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): Kreuzsignal zwischen -292.3 (^{15}N) und 2.21 (^1H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 25.4$ (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2923$ Hz); Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{40}\text{H}_{79}\text{BBrNOP}_2\text{PtSi}$: C 49.74, H 8.24, N 1.45; gef.: C 49.75, H 8.31, N 1.69.

2.2.5 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{OMe})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}][\text{BAr}^f_4]$ (**10**)

Eine Lösung von $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ (11.6 mg, 13.1 μmol) in Dichlormethan (0.1 mL) wurde zu einer Lösung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}(\text{OMe})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}]$ (**9**) (12.0 mg, 12.4 μmol) in Dichlormethan (0.3 mL) in ein J-Young-NMR-Röhrchen getropft. Nach einem Tag wurde die Reaktionsmischung durch Filtration vom ausgefallenen Feststoff befreit. Die hellbraune Lösung wurde mit Hexan (0.8 mL) überschichtet und das Lösungsmittelgemisch langsam verdampft. Nach zwei Tagen bildete sich ein bräunliches Pulver (20.7 mg, 95.4%), welches durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt und im Vakuum getrocknet wurde.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 7.73$ (m, 8H, *ortho*-H BAr^f_4), 7.57 (m, 4H, *para*-H BAr^f_4), 3.90 (s, 3H, *OMe*), 2.29 (br m, 6H, *Cy*), 2.04 (br s, 1H, *NH*), 1.97–1.26 (m, 60H, *Cy*), 0.14 (s, 9H, *SiMe}_3*); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 13$ (br s, *PtB*),

-7.6 (s, BAR^f_4); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 162.0$ (q, $^1J_{B-C} = 50$ Hz, *ipso*-C BAR^f_4), 135.1 (s, *ortho*-C BAR^f_4), 129.2 (qm, $^2J_{F-C} = 32$ Hz, *meta*-C BAR^f_4), 124.9 (q, $^1J_{F-C} = 272$ Hz, CF_3 BAR^f_4), 117.7 (sept, $^3J_{F-C} = 4$ Hz, *para*-C BAR^f_4), 57.0 (s, *OMe*), 35.0 (vt, $N = ^1J_{P-C} + ^3J_{P-Cl} = 27$ Hz, C_1 Cy), 30.6 (br s, $C_{3,5}$ Cy), 27.5 (vt, $N = ^1J_{P-C} + ^4J_{P-Cl} = 11$ Hz, $C_{2,6}$ Cy), 26.2 (s, C_4 Cy), 1.1 (s, *SiMe₃*); $^{15}N, ^1H$ -NMR-COSY (^{15}N : 30 MHz, 1H : 300 MHz, C_6D_6 , 297 K): Kreuzsignal zwischen -305.8 ppm (^{15}N) und 2.04 (1H); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 46.4$ (s, $^1J_{Pt-P} = 2841$ Hz); Elementaranalyse ber. für $C_{72}H_{91}B_2F_{24}NOP_2PtSi$: C 49.44, H 5.24, N 0.80; gef.: C 49.58, H 5.18, N 1.18.

2.2.6 Versuche zur Stabilität von *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(OMe)N(H)SiMe_3\}]$ (**9**)

Durch eine Lösung von *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(OMe)N(H)SiMe_3\}]$ (**9**) (12.0 mg, 12.4 μ mol) in Dichlormethan (0.4 mL) wurden langsam 10 ml Luft geleitet. Anschließend wurden einige Tropfen demineralisierten Wassers zugetropft. Die NMR-Spektren dieser Mischung wiesen nach drei Tagen keinerlei Veränderung auf.

2.2.7 Darstellung von *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(OH)N(H)SiMe_3\}]$ (**11**)

Stark verdünnte Bromwasserstoffsäure (50 μ L, 0.1 mol/L, 5.0 μ mol) wurde zu einer Lösung von *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv NSiMe_3)]$ (**1**) (60.0 mg, 64.3 μ mol) in Benzol (0.6 mL) gegeben und die Mischung innerhalb von 4 h mehrmals geschüttelt, wobei der Reaktionsfortschritt mittels Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde **11** als blass-gelbes Pulver erhalten (59.1 mg, 97%).

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 3.77$ (d, $^4J_{H-H} = 3$ Hz, $^3J_{Pt-H} = 40$ Hz, 1H, *OH*), 2.87 (br m, 6H, Cy), 2.60 (br d, $^4J_{H-H} = 3$ Hz, $^3J_{Pt-H} = 38$ Hz, 1H, *NH*), 2.24–1.23 (m, 60H, Cy), 0.34 (s, 9H, *SiMe₃*); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 33$ (br s); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 35.7$ (vt, $N = ^1J_{P-C} + ^3J_{P-Cl} = 27$ Hz, C_1 Cy), 31.4 (s, $C_{3,5}$ Cy), 30.9 (s, $C_{3,5}$ Cy), 27.9 (vt, $N = ^1J_{P-C} + ^4J_{P-Cl} = 10$ Hz, $C_{2,6}$ Cy), 27.2 (s, C_4 Cy), 2.4 (s, *SiMe₃*); $^{15}N, ^1H$ -NMR-COSY (^{15}N : 30 MHz, 1H : 300 MHz, C_6D_6 , 296 K): Kreuzsignal zwischen -291.7 (^{15}N) und 2.60 (1H); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 25.7$ (s, $^1J_{Pt-P} = 2894$ Hz); Elementaranalyse ber. für $C_{39}H_{77}BBrNOP_2PtSi$: C 49.21, H 8.15, N 1.47; gef.: C 49.56, H 8.25, N 1.57.

2.2.8 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}] (12)

Zu einer auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (1) (303.2 mg, 325.2 μmol) in Toluol (5 mL) wurde eine etherische Lösung von Bromwasserstoff getropft (1.2 mL, 0.31 mol/L, 372.0 μmol). Der gebildete farblose Feststoff ging beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wieder in Lösung. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Produkt als blass-gelbes Pulver erhalten (299.4 mg, 91%). Einkristalle für röntgenografische Untersuchungen wurden durch Diffusion aus einer Mischung von Benzol und Hexan erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = 4.55 (br s, 1H, NH), 2.87 (br m, 6H, Cy), 2.26–1.21 (m, 60H, Cy), 0.38 (s, 9H, SiMe₃); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 38 (br s); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 295 K): δ = 35.6 (vt, N = |¹J_{P-C} + ³J_{P-C}| = 28 Hz, C₁ Cy), 31.3 (s, C_{3,5} Cy), 30.7 (s, C_{3,5} Cy), 27.9 und 27.8 (zwei überlagernde vt, N = |²J_{P-C} + ⁴J_{P-C}| = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 27.1 (s, C₄ Cy), 2.3 (s, SiMe₃); ¹⁵N,¹H-NMR-COSY (¹⁵N: 30 MHz, ¹H: 300 MHz, C₆D₆, 296 K): Kreuzsignal zwischen -260.5 (¹⁵N) und 4.55 (¹H); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 20.2 (s, ¹J_{Pt-P} = 2805 Hz); Elementaranalyse ber. für C₃₉H₇₆BBr₂NP₂PtSi: C 46.16, H 7.55, N 1.38; gef.: C 46.10, H 7.63, N 1.39.

2.2.9 Umsetzung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}] (12) mit Triethylamin

Zugabe einer Lösung von Triethylamin (1.1 mg, 9.9 μmol) in Benzol-D₆ (0.1 mL) zu einer Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}] (12) (10.0 mg, 9.9 μmol) in Benzol-D₆ (0.3 mL) verursachte die sofortige Bildung eines farblosen Feststoffs. Dieser wurde nach 40 min durch Filtration abgetrennt und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie als [Et₃NH]Br identifiziert. Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchung des Filtrats zeigte nahezu quantitative Rückbildung des Iminoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (1) an.

2.2.10 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(H)N(SiMe₃)BCat}] (13)

Eine Lösung von Catecholaboran (4.3 mg, 35.9 μmol) in Benzol (0.4 mL) wurde zu *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (1) (30.3 mg, 32.4 μmol) gegeben. Nach 3 h wurde die Reaktionsmischung mit Hexan (0.8 mL) überschichtet und das Lösungsmittelgemisch langsam verdampft. Innerhalb von zwei Tagen bildete sich ein farbloser Feststoff (32.4 mg, 95%), welcher durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert wurde. Durch Diffusion von

Hexan in eine Lösung von **13** in Dichlormethan wurden für röntgenografische Zwecke geeignete Einkristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 7.21$ (m, 2H, *Cat*), 6.84 (m, 2H, *Cat*), 2.60 (br m, 6H, *Cy*), 2.35–1.06 (m, 60H, *Cy*), 0.55 (s, 9H, *SiMe_3*), *HB* konnte nicht detektiert werden; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 58$ (br s, *PtB*), 27 (br s, *BCat*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 149.1$ (s, $\text{C}_{1,2}$ *Cat*), 123.2 (s, $\text{C}_{4,5}$ *Cat*), 112.9 (s, $\text{C}_{3,6}$ *Cat*), 36.2 (vt, $N = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-Cl}}| = 27$ Hz, C_1 *Cy*), 30.8 (s, $\text{C}_{3,5}$ *Cy*), 30.5 (s, $\text{C}_{3,5}$ *Cy*), 28.5 (vt, $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-Cl}}| = 11$ Hz, $\text{C}_{2,6}$ *Cy*), 28.3 (vt, $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-Cl}}| = 10$ Hz, $\text{C}_{2,6}$ *Cy*), 27.4 (s, C_4 *Cy*), 3.2 (s, *SiMe_3*); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.9$ (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3107$ Hz); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{BrNO}_2\text{P}_2\text{PtSi}$: C 51.29, H 7.65, N 1.33; gef.: C 51.22, H 7.56, N 1.16.

2.2.11 Darstellung von $[1,2,4,5\text{-}\{trans\text{-}(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\{^1\text{H}\}\text{N}\{\text{SiMe}_3\}\text{BO}_2)\}_2\text{C}_6\text{H}_2]$ (**14**)

Eine Lösung von *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) (100.0 mg, 107.2 μmol) in Benzol (0.4 mL) wurde mit einer Lösung von 1,2,4,5-(HBO_2) C_6H_2 (8.7 mg, 53.7 μmol) in Benzol (0.2 mL) versetzt. Innerhalb von 16 h bildete sich ein kristalliner, farbloser Feststoff. Die Mischung wurde mit Hexan (1 mL) überschichtet. Weitere 24 h später wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit geringen Mengen an Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde **14** als spektroskopisch reines, farbloses Pulver erhalten (92.4 mg, 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 7.48$ (s, 2H, $\text{O}_4\text{C}_4(\text{CH})_2$), 2.63 (br s, 12H, *Cy*), 2.34–1.13 (m, 120H, *Cy*), 0.57 (s, 18H, *SiMe_3*), *HB* konnte nicht detektiert werden; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): keine Signale detektierbar; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 143.5$ (s, $\text{O}_4\text{C}_4(\text{CH})_2$), 98.1 ($\text{O}_4\text{C}_4(\text{CH})_2$, aus HMBC), 35.6 (br s, C_1 *Cy*), 30.5 (s, $\text{C}_{3,5}$ *Cy*), 30.1 (s, $\text{C}_{3,5}$ *Cy*), 28.0 (br s, $\text{C}_{2,6}$ *Cy*), 27.1 (s, C_4 *Cy*), 3.0 (s, *SiMe_3*); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.8$ (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3087$ Hz); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{154}\text{B}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Si}_2$: C 49.71, H 7.65, N 1.38; gef.: C 50.21, H 7.66, N 1.43.

2.2.12 Darstellung von *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{AlCl}_3\}]$ (**15**)

Eine blass-gelbe Lösung von *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{NSiMe}_3)]$ (**1**) (103.0 mg, 110.3 μmol) in Dichlormethan (4 mL) wurde zu AlCl_3 (15.0 mg, 112.5 μmol) gegeben. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Grünfärbung zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol (2 mL) extrahiert und die unlöslichen Bestandteile durch Filtration entfernt. Das dunkelgrüne Filtrat wurde

mit Hexan (4 mL) überschichtet und das Lösungsmittelgemisch langsam verdampft. Das hierdurch erhaltene graue Pulver wurde nochmals auf analoge Weise umkristallisiert, wodurch das spektroskopisch saubere Produkt als blass-brauner kristalliner Feststoff erhalten wurde (0.053 g, 45%). Farblose für röntgenografische Zwecke geeignete Kristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **15** in Dichlormethan erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 299 K): $\delta = 2.93$ (br m, 6H, Cy), 2.14–1.22 (m, 60H, Cy), 0.52 (s, 9H, SiMe_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 299 K): $\delta = 46$ (br s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 299 K): $\delta = 36.0$ (vt, $N = {}^1J_{\text{P-C}} + {}^3J_{\text{P-Cl}} = 23$ Hz, C_1 Cy), 30.2 (s, $\text{C}_{3,5}$ Cy), 27.0 (zwei überlagernde vt, $N = {}^2J_{\text{P-C}} + {}^4J_{\text{P-Cl}} = 10$ Hz, $\text{C}_{2,6}$ Cy), 26.2 (s, C_4 Cy), 3.9 (s, SiMe_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 299 K): $\delta = 31.2$ (s, ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 2135$ Hz). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{75}\text{AlBBrCl}_3\text{NP}_2\text{PtSi}$: C 43.89, H 7.08, N 1.31; gef.: C 44.69, H 7.24, N 1.32.

2.3 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**18**) und Untersuchung der an der Bildung beteiligten Gleichgewichtsreaktion

2.3.1 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ (**18**)

Eine Lösung von $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ (1.2 mL, 0.7 mol/L, 84.0 μmol) wurde unter Rühren langsam zu einer Lösung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (630.0 mg, 83.4 μmol) in Toluol (4 mL) getropft. Nach 30 min wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der blass-gelbe Rückstand mit Hexan gewaschen (1 x 10 mL, 2 x 5 mL). Das durch Trocknen im Vakuum erhaltene farblose Pulver (581.4 mg, 81%) enthielt geringfügige Mengen an *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Br}]$.^[253] Spektroskopisch reines Produkt wurde in mäßigen Ausbeuten durch langsame Diffusion von Hexan in eine Benzollösung des Rohproduktes erhalten (40–60%).

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.98$ (br m, 6H, Cy), 2.18–1.18 (m, 60H, Cy); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 17$ (vbr s, FWHM = 2111 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 36.2$ (vt, $N = {}^1J_{\text{P-C}} + {}^3J_{\text{P-Cl}} = 29$ Hz, C_1 Cy), 30.8 (s, $\text{C}_{3,5}$ Cy), 27.7 (vt, $N = {}^2J_{\text{P-C}} + {}^4J_{\text{P-Cl}} = 11$ Hz, $\text{C}_{2,6}$ Cy), 26.9 (s, C_4 Cy); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 32.5$ (s, ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 2294$ Hz); IR (CH_2Cl_2): 1853 (w, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1797 (m, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$); IR (KBr): 1870 (w, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1814 (m, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$); IR (Reinsubstanz): 1870 (m, $^{10}\text{B}\equiv\text{O}$), 1813 (s, $^{11}\text{B}\equiv\text{O}$); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{BBrOP}_2\text{Pt}$: C 50.12, H 7.71; gef.: C 50.36, H 7.94.

2.3.2 Untersuchung der reversiblen Eliminierung von Bromsilan und NMR-spektroskopische Charakterisierung der intermediären Spezies *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)OSiMe₃}] (17)

Eine Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (18) (10.3 mg, 11.9 μmol) in Benzol-D₆ (0.4 mL) wurde sukzessive mit BrSiMe₃ (1–30 Äq.) versetzt und die entsprechende Zunahme an *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)OSiMe₃}] (17) mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.75 (br m, 6H, Cy), 2.26–1.24 (m, 60H, Cy), 0.35 (s, 9H, SiMe₃); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 32 (vbr s, FWHM = 1616 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 35.6 (br s, C₁ Cy), 31.0 (s, C_{3,5} Cy), 30.6 (s, C_{3,5} Cy), 27.9 (br s, C_{2,6} Cy), 27.1 (s, C₄ Cy), 2.1 (s, SiMe₃); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 21.2 (s, ¹J_{Pt-P} = 2777 Hz).

2.4 Reaktivität von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (18)

2.4.1 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂(PhS)Pt(B≡O)] (19)

Eine Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (18) (101.2 mg, 117.3 μmol) und [Bu₄N]SPh (45.4 mg, 129.1 μmol) in Benzol (3 mL) wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand mit warmem Hexan (3 x 60 mL) extrahiert. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol (0.4 mL) aufgenommen. Durch überschichten mit Hexan (0.6 mL) und langsames Einengen der Lösung wurde ein kristalliner Feststoff erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der farblose Rückstand (65.0 mg, 62%) mit geringen Mengen Hexan gewaschen. Durch Überschichten einer Lösung von 19 in Dichlormethan mit Hexan und Kühlen der resultierenden Mischung auf –30 °C wurden Einkristalle erhalten, die für röntgenografische Untersuchungen geeignet waren.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 7.81 (m, 2H, *ortho*-H Ph), 7.10 (m, 2H, *meta*-H Ph), 6.93 (m, 1H, *para*-H Ph), 3.03 (br m, 6H, Cy), 1.70–1.15 (m, 60H, Cy); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 24 (vbr s, FWHM = 2014 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 150.8 (s, *ipso*-C Ph), 133.0 (s, *ortho*-C Ph), 127.4 (s, *meta*-C Ph), 121.3 (s, *para*-C Ph), 35.6 (br vt, N = ¹J_{P-C} + ³J_{P-Cl} = 29 Hz, C₁ Cy), 31.0 (s, C_{3,5} Cy), 27.7 (vt, N = ²J_{P-C} + ⁴J_{P-Cl} = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 26.9 (s, C₄ Cy); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 28.9 (s, ¹J_{Pt-P} = 2309 Hz); IR (CH₂Cl₂): 1849 (w, ¹⁰B≡O), 1793 (m, ¹¹B≡O); Elementaranalyse ber. für C₄₂H₇₁BOP₂PtS: C 56.56, H 8.02, S 3.60; gef.: C 56.52, H 7.97, S 3.44.

2.4.2 Darstellung von *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂ (**20**)

Eine Lösung von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) (100.2 mg, 116.2 μmol) in Dichlormethan (1 mL) wurde zu festem Ag[Al(Pftb)₄] (128.0 mg, 119.1 μmol) in ein J-Young-NMR-Röhrchen gegeben und die Suspension 30 min im Ultraschallbad behandelt. Der braune Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das intensiv gelb gefärbte Filtrat mit Hexan (1 mL) überschichtet. Nach 20 h bei -35 °C wurde der entstandene hochkristalline gelbe Feststoff (113.0 mg, 56%) durch Dekantieren und mehrmaliges Waschen mit kleinen Mengen Hexan isoliert.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 2.42 (br m, 6H, Cy), 1.93–1.28 (m, 60H, Cy); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 15 (vbr s, FWHM = 1714 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 296.6 K): δ = 121.5 (q, ¹J_{F-C} = 293 Hz, CF₃), 35.5 (vt, N = ¹J_{P-C} + ³J_{P-Cl} = 27 Hz, C₁ Cy), 30.8 (s, C_{3,5} Cy), 27.5 (vt, N = ²J_{P-C} + ⁴J_{P-Cl} = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 26.0 (s, C₄ Cy); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = -75.7 (s); ²⁷Al-NMR (130 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 34.6 (s); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 50.1 (s, ¹J_{Pt-P} = 2512 Hz); Elementaranalyse ber. für C₁₀₄H₁₃₂Al₂B₂F₇₂O₁₀P₄Pt₂: C 35.69, H 3.80; gef.: C 35.74, H 3.97.

2.4.3 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BAr^f]₄ (**21**)

Eine Suspension von Ag[BAr^f]₄ (91.5 mg, 94.2 μmol) und Acetonitril (20.4 mg, 496.9 μmol) in Dichlormethan (0.3 mL) wurde in einem J-Young-NMR-Röhrchen zu einer Suspension von *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) (80.0 mg, 92.3 μmol) in Dichlormethan (0.3 mL) gegeben und die Mischung durch Schütteln kräftig durchmischt. Nach 2 h wurde der braune Niederschlag durch Filtration entfernt und mit Dichlormethan gewaschen (2 x 0.4 mL). Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum zur Trockene eingeeengt und dem gelben Feststoff Benzol (0.4 mL) zugesetzt. Die erhaltene zweiphasige Flüssigkeit wurde mit Hexan (0.2 mL) überschichtet, woraufhin sich im Verlauf von 15 h ein kristalliner Feststoff bildete. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und das Produkt nach Trocknen im Vakuum als gelbes Pulver erhalten (64.3 mg, 41%). Für Röntgenkristallanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung von **21** in Dichlormethan erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.73 (m, 8H, *ortho*-H Ar^f), 7.57 (m, 4H, *para*-H Ar^f), 2.52 (s, 3H, MeCN), 2.46 (br m, 6H, Cy), 2.00–1.29 (m, 60H, Cy); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 12 (vbr s, FWHM = 2755 Hz, PtB≡O), -7.6 (s, FWHM = 3 Hz, BAr^f); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 162.0 (q, ¹J_{B-C} = 50 Hz, *ipso*-C Ar^f), 135.1 (br s, *ortho*-C Ar^f), 129.2 (qq, ²J_{F-C} = 31 Hz, ³J_{B-C} = 3 Hz, *meta*-C Ar^f), 126.1 (s, MeCN), 124.9 (q, ¹J_{F-C} = 272 Hz, CF₃), 117.8 (sept, ³J_{F-C} = 4 Hz, *para*-C Ar^f),

35.8 (vt, $N = |^1J_{P-C} + ^3J_{P-Cl}| = 28$ Hz, C_1 Cy), 30.6 (s, $C_{3,5}$ Cy), 27.8 (vt, $N = |^2J_{P-C} + ^4J_{P-Cl}| = 11$ Hz, $C_{2,6}$ Cy), 26.4 (s, C_4 Cy), 4.0 (s, *MeCN*); ^{15}N -HMBC (^{15}N : 51 MHz, 1H : 500 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): Kreuzsignal zwischen -191.8 (^{15}N) und 2.52 (1H); ^{19}F -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = -62.9$ (s); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 35.9$ (s, $^1J_{Pt-P} = 2174$ Hz); IR (CH_2Cl_2): 1885 (w, $^{10}B\equiv O$), 1828 (m, $^{11}B\equiv O$); IR (Reinsubstanz): 1894 (m, $^{10}B\equiv O$), 1836 (s, $^{11}B\equiv O$); Elementaranalyse ber. für $C_{70}H_{81}B_2F_{24}NOP_2Pt$: C 49.84, H 4.84, N 0.83; gef.: C 50.49, H 5.03, N 0.86.

2.4.4 Darstellung von *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv OBPf_3)]$ (**23**)

Eine Suspension von BPf_3 (66.5 mg, 129.9 μ mol) und *trans*- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$ (**18**) in Toluol (1 mL) wurde 1 min gründlich durchmischt, wodurch die Trübung der Mischung deutlich nachließ. Anschließend wurden unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt. Innerhalb 1 h bei Raumtemperatur hatten sich bereits mikrokristalline Nadeln gebildet. Die Mischung wurde mit Hexan überschichtet und bei -30 °C aufbewahrt. Nach 24 h wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet (142.0 mg, 81%). Durch Überschichten einer benzolischen Lösung von **23** mit Hexan wurden für röntgenografische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.72$ (br m, 6H, Cy), 1.91–1.01 (m, 60H, Cy); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22$ (vbr s, FWHM = 3369 Hz, $PtB\equiv O$), -2 (br s, FWHM = 1050 Hz, $OBPf_3$); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 148.8$ (br d, $^1J_{F-C} = 246$ Hz, *Pf*), 140.7 (br d, $^1J_{F-C} = 253$ Hz, *Pf*), 137.6 (br d, $^1J_{F-C} = 261$ Hz, *Pf*), 119.2 (br s, *Pf*), 36.2 (br s, C_1 Cy), 30.7 (s, $C_{3,5}$ Cy), 27.2 (vt, $N = |^2J_{P-C} + ^4J_{P-Cl}| = 11$ Hz, $C_{2,6}$ Cy), 26.4 (s, C_4 Cy); ^{19}F -NMR (376 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -132.2$ (m, 6F), -156.8 (m, 3F), -163.4 (m, 6F); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 33.7$ (s, $^1J_{Pt-P} = 2065$ Hz); IR (CH_2Cl_2): 1773 (w, $^{10}B\equiv O$), 1721 (m, $^{11}B\equiv O$); IR (Reinsubstanz): 1769 (m, $^{10}B\equiv O$), 1714 (s, $^{11}B\equiv O$); Elementaranalyse ber. für $C_{54}H_{66}B_2BrF_{15}OP_2Pt$: C 47.18, H 4.84; gef.: C 47.32, H 4.92.

3 Quantenchemische Rechnungen

Alle SCF Rechnungen wurden mithilfe des TURBOMOLE 5.9 Programmpakets^[371] durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals^[372–374] und der 6-31G(d,p)- (für H, B, C, O und P), 6-311G(d,p)- (für Br) bzw. Stuttgart Relativistic Small Core ECP- (für Pt) Basissätze.^[375] Die Grundzustandsenergien der berechneten Moleküle sowie Nullpunktkorrekturen sind in *Tabelle 7* zusammengefasst. Die NRT Bindungsordnung wurde mit dem NBO 5.0 Programm^[376] bestimmt. Die ELF der Verbindung *trans*- $[(Me_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$ (**18'**) wurde mithilfe des TOPMOD Pro-

grammpakets^[377] berechnet. Die Populationen ausgewählter Valenzbassins sind in *Tabelle 8* angegeben. Die Darstellungen der Molekülorbitale und ELF-Oberflächen erfolgten mithilfe des Programms MOLEKEL 4.3.^[378]

Tabelle 7. Grundzustandsenergien und Nullpunktkorrekturen der berechneten Moleküle.

Verbindung	Grundzustandsenergien [E _h]	Nullpunktkorrekturen [E _h]
<i>trans</i> -[(H ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)]	-3480.0937313	0.064915
<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (18')	-3716.0695157	0.239609
<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ BrPt(B≡O)] (18)	-4888.2594989	0.977800

Tabelle 8. Population der ELF-Valenzbassins von *trans*-[(Me₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18'**).

B, O	O	B, Pt	Pt, Br	Br	Pt, P
3.51	4.19	2.25	4.16	3.90	2.02

VI. Kristallstrukturanalyse

1 Allgemeine Ausführungen

Die Kristalldaten wurden mit einem Bruker X8 Apex II-Diffraktometer mittels CCD-Flächendetektor und MoK_α-Strahlung gesammelt, welche mittels Multilayer-Spiegel monochromatisiert wurde ($\lambda = 71.073$ pm). Die Strukturen wurden durch Verwendung Direkter Methoden gelöst, nach der Methode Full-matrix least-squares on F^2 mit dem Shelx-Software-Paket verfeinert^[379] und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen außer dem borgebundenen in der Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(H)N(SiMe₃)BCat}] (**13**) wurden idealisierte Positionen zugewiesen und wurden in die Berechnung der Strukturaktoren einbezogen. Kristallografische Daten (CIFs) außer von Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡N^{*i*}Bu)] (**5**) wurden beim CCDC hinterlegt und können kostenfrei unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung sowie CCDC Nummern der untersuchten Verbindungen in tabellarischer Form angegeben.

2 Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen

Tabelle 9. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen *trans*-[(Pr₃P)₂BrPt(B≡NSiMe₃)] (**4**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡N^tBu)] (**5**).

Verbindung	4	5
CCDC-Nummer	679830	–
Empirische Formel	C ₂₁ H ₅₁ BBrNP ₂ PtSi	C ₄₀ H ₇₅ BBrNP ₂ Pt
M [g·mol ⁻¹]	693.47	917.76
T [K]	98(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.9758(3)	10.2510(9)
<i>b</i> [Å]	10.8093(4)	11.9611(10)
<i>c</i> [Å]	17.2840(6)	18.7144(16)
α [°]	94.350(2)	74.872(4)
β [°]	92.124(2)	81.339(4)
γ [°]	92.617(2)	67.082(4)
<i>V</i> [Å ³]	1483.03(9)	2037.2(3)
<i>Z</i>	2	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.553	1.496
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.234	4.531
<i>F</i> (000)	692	940
Beugungsbereich	1.89 ≤ θ ≤ 26.06°	1.90 ≤ θ ≤ 26.06°
Gemessene Reflexe	53508	77005
Unabhängige Reflexe	5801	7887
Minimale/ maximale Transmission	0.3048/ 0.8350	0.37/ 0.82
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	5801/ 275/ 46	7887/ 434/ 57
GOF von <i>F</i> ²	1.039	1.110
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0172, wR ² = 0.0430	R ₁ = 0.0398, wR ² = 0.0780
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0183, wR ² = 0.0440	R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.0815
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.254/ -1.530	3.794/ -1.853

Tabelle 10. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen *trans*-[(Cy₃P)₂(PhC≡C)Pt(B≡NSiMe₃)] (**6**) · 0.5 C₆H₁₄ und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(NHPh)N(H)SiMe₃}] (**7**) · CH₂Cl₂.

Verbindung	6 · 0.5 C ₆ H ₁₄	7 · CH ₂ Cl ₂
CCDC-Nummer	679833	679832
Empirische Formel	C _{49.87} H ₈₇ BBr _{0.07} NP ₂ PtSi	C ₄₆ H ₈₄ BBrCl ₂ N ₂ P ₂ PtSi
M [g·mol ⁻¹]	1001.89	1111.89
T [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.1668(4)	14.0147(15)
<i>b</i> [Å]	10.6685(4)	21.578(2)
<i>c</i> [Å]	22.9023(8)	16.6106(18)
α [°]	89.324(2)	90.00
β [°]	89.453(2)	97.802(6)
γ [°]	83.333(2)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2467.03(16)	4976.7(9)
Z	2	4
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.349	1.484
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.020	3.851
<i>F</i> (000)	1045	2280
Beugungsbereich	1.78 ≤ θ ≤ 26.61°	1.56 ≤ θ ≤ 26.49°
Gemessene Reflexe	55948	200799
Unabhängige Reflexe	10167	10234
Minimale/ maximale Transmission	0.5976/ 0.8637	0.3912/ 0.8932
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	10167/ 515/ 37	10234/ 505/ 0
GOF von <i>F</i> ²	1.072	1.134
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0235, wR ² = 0.0588	R ₁ = 0.0301, wR ² = 0.0708
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0260, wR ² = 0.0604	R ₁ = 0.0435, wR ² = 0.0803
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.167/ -1.354	2.420/ -1.410

Tabelle 11. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen [1,4-*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{NH^tBu}NH)}C₆H₄] (**8**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(H)SiMe₃}] (**12**).

Verbindung	8	12
CCDC-Nummer	679833	777340
Empirische Formel	C ₉₂ H ₁₇₀ B ₂ Br ₂ Cl ₁₂ N ₄ P ₄ Pt ₂	C ₃₉ H ₇₆ BBr ₂ NP ₂ PtSi
M [g·mol ⁻¹]	2453.22	1014.76
T [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pc</i>
Flack-Parameter	–	0.018(2)
<i>a</i> [Å]	18.3001(12)	10.0348(3)
<i>b</i> [Å]	17.1048(12)	14.1218(3)
<i>c</i> [Å]	19.0262(13)	18.4385(4)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	110.753(3)	121.0080(10)
γ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	5569.2(7)	2239.51(10)
<i>Z</i>	2	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.463	1.505
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.614	5.041
<i>F</i> (000)	2500	1028
Beugungsbereich	1.19 ≤ θ ≤ 28.49°	1.93 ≤ θ ≤ 32.86°
Gemessene Reflexe	393669	180432
Unabhängige Reflexe	13800	13220
Minimale/ maximale Transmission	0.5624/ 0.6710	0.3040/ 0.4034
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	13800/ 590/ 174	13220/ 427/ 2
GOF von <i>F</i> ²	1.189	1.099
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0393, wR ² = 0.0929	R ₁ = 0.0156, wR ² = 0.0317
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0649, wR ² = 0.1143	R ₁ = 0.0168, wR ² = 0.0411
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	2.970/ -1.747	0.651/ -1.032

Tabelle 12. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(OMe)N(H)SiMe₃}] (**9**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(H)N(SiMe₃)BCat}] (**13**).

Verbindung	9	13
CCDC-Nummer	655185	777340
Empirische Formel	C ₄₀ H ₇₈ BBrNOP ₂ PtSi	C ₄₅ H ₈₀ B ₂ BrNO ₂ P ₂ PtSi
M [g·mol ⁻¹]	964.87	1053.75
T [K]	97(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.5197(3)	10.7535(9)
<i>b</i> [Å]	13.0247(3)	12.1267(10)
<i>c</i> [Å]	27.1871(6)	20.7160(15)
α [°]	90.00	101.182(3)
β [°]	96.6100(10)	96.291(3)
γ [°]	90.00	113.253(3)
<i>V</i> [Å ³]	4403.80(18)	2382.4(3)
Z	4	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.455	1.469
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.223	3.912
<i>F</i> (000)	1980	1080
Beugungsbereich	1.64 ≤ θ ≤ 34.16°	1.89 ≤ θ ≤ 26.06°
Gemessene Reflexe	169642	91722
Unabhängige Reflexe	14793	9217
Minimale/ maximale Transmission	0.5169/ 0.7287	0.3768/ 0.4126
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	14793/ 434/ 0	9217/ 499/ 0
GOF von <i>F</i> ²	1.016	1.070
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0209, wR ² = 0.0456	R ₁ = 0.0203, wR ² = 0.0499
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0275, wR ² = 0.0480	R ₁ = 0.0206, wR ² = 0.0501
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.784/ -1.261	1.012/ -1.025

Tabelle 13. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen [1,2,4,5-*trans*-(Cy₃P)₂BrPt(B{H}N{SiMe₃BO₂)₂C₆H₂] (**14**) · 3 C₆H₆ und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{BN(SiMe₃)AlCl₃}] (**15**).

Verbindung	14 · 3 C ₆ H ₆	15
CCDC-Nummer	777342	655184
Empirische Formel	C ₁₀₂ H ₁₇₂ B ₄ Br ₂ N ₂ O ₄ P ₄ Pt ₂ Si ₂	C ₃₉ H ₇₅ AlBBBrCl ₃ NP ₂ PtSi
M [g·mol ⁻¹]	2263.72	1067.17
T [K]	100(2)	98(2)
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	11.4059(4)	20.2511(5)
<i>b</i> [Å]	12.1420(4)	16.4190(4)
<i>c</i> [Å]	20.5196(7)	28.0348(7)
α [°]	82.860(2)	90.00
β [°]	76.086(2)	90.00
γ [°]	78.028(2)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2690.09(16)	9321.6(4)
Z	1	8
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.397	1.521
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.470	4.181
<i>F</i> (000)	1164	4336
Beugungsbereich	1.72 ≤ θ ≤ 31.07°	1.45 ≤ θ ≤ 26.08°
Gemessene Reflexe	91400	431003
Unabhängige Reflexe	12728	9223
Minimale/ maximale Transmission	0.6911/ 0.8595	0.3480/ 0.6799
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	12728/ 646/ 72	9223/ 482/ 133
GOF von <i>F</i> ²	1.137	1.125
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0394, wR ² = 0.1052	R ₁ = 0.0163, wR ² = 0.0391
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0423, wR ² = 0.1069	R ₁ = 0.0215, wR ² = 0.0429
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	4.994/ -1.828	0.675/ -0.452

Tabelle 14. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡O)] (**18**) und *trans*-[(Cy₃P)₂(PhS)Pt(B≡O)] (**19**) · 2 CH₂Cl₂.

Verbindung	18	19 · 2 CH ₂ Cl ₂
CCDC-Nummer	758828	758829
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₆ BBrOP ₂ Pt	C ₄₄ H ₇₅ BCl ₄ OP ₂ PtS
M [g·mol ⁻¹]	862.64	1061.74
T [K]	100(2)	95(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.8364(7)	10.4406(4)
<i>b</i> [Å]	10.1735(7)	13.4104(4)
<i>c</i> [Å]	10.8041(8)	19.4782(6)
α [°]	113.694(2)	96.8840(10)
β [°]	109.595(3)	104.2320(10)
γ [°]	91.134(3)	111.8390(10)
<i>V</i> [Å ³]	917.61(11)	2385.14(14)
Z	1	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.561	1.478
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.025	3.308
<i>F</i> (000)	438	1088
Beugungsbereich	2.23 ≤ θ ≤ 35.18°	1.11 ≤ θ ≤ 28.38°
Gemessene Reflexe	76151	194385
Unabhängige Reflexe	6874	11858
Minimale/ maximale Transmission	0.4649/0.8639	0.6575/ 0.7457
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	6874/ 208/ 12	11858/ 487/ 0
GOF von <i>F</i> ²	1.084	1.085
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0154, wR ² = 0.0387	R ₁ = 0.0233, wR ² = 0.0608
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0155, wR ² = 0.0388	R ₁ = 0.0246, wR ² = 0.0616
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.693/ -1.147	1.543/ -1.753

Tabelle 15. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen *trans,trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(Pftb)₄]₂ (**20**) · 2 CH₂Cl₂ und *trans*-[(Cy₃P)₂(MeCN)Pt(B≡O)][BARf₄] (**21**) · 0.5 CH₂Cl₂.

Verbindung	20 · 2 CH ₂ Cl ₂	21 · 0.5 CH ₂ Cl ₂
CCDC-Nummer	773398	777642
Empirische Formel	C ₁₀₆ H ₁₃₆ Al ₂ B ₂ Cl ₄ F ₇₂ O ₁₀ P ₄ Pt ₂	C _{70.50} H ₈₂ B ₂ ClF ₂₄ NOP ₂ Pt
M [g·mol ⁻¹]	3669.59	1729.47
T [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> [Å]	19.6817(14)	13.2444(10)
<i>b</i> [Å]	40.431(3)	17.0408(14)
<i>c</i> [Å]	19.2109(13)	19.2096(17)
α [°]	90.00	113.808(3)
β [°]	112.079(2)	90.612(3)
γ [°]	90.00	109.200(3)
<i>V</i> [Å ³]	14166.1(17)	3694.0(5)
Z	4	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.721	1.555
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.252	2.082
<i>F</i> (000)	7280	1742
Beugungsbereich	1.01 ≤ θ ≤ 29.05°	1.40 ≤ θ ≤ 26.79°
Gemessene Reflexe	580054	135969
Unabhängige Reflexe	37658	15421
Minimale/ maximale Transmission	0.6615/ 0.9355	0.5378/ 0.6573
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	37658/ 1719/ 1851	15421/ 957/ 330
GOF von <i>F</i> ²	2.085	1.046
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0718, wR ² = 0.2282	R ₁ = 0.0354, wR ² = 0.0851
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0929, wR ² = 0.2404	R ₁ = 0.0430, wR ² = 0.0892
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	3.081/ -2.460	2.452/ -1.795

Tabelle 16. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen für die Verbindungen *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBAr^f₃)] (**22**) und *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡OBPF₃)] (**23**) · 0.5 C₆H₁₄.

Verbindung	22	23 · 0.5 C ₆ H ₁₄
CCDC-Nummer	777643	777644
Empirische Formel	C ₆₀ H ₇₅ B ₂ BrF ₁₈ OP ₂ Pt	C ₆₃ H ₇₉ B ₂ BrF ₁₅ OP ₂ Pt
M [g·mol ⁻¹]	1512.76	1495.82
T [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.507(4)	10.222(2)
<i>b</i> [Å]	13.589(4)	14.849(3)
<i>c</i> [Å]	18.517(6)	22.181(6)
α [°]	84.383(14)	106.704(16)
β [°]	88.103(13)	96.707(17)
γ [°]	80.059(12)	104.199(11)
<i>V</i> [Å ³]	3331.3(17)	3061.7(13)
Z	2	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.508	1.623
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.842	3.084
<i>F</i> (000)	1516	1506
Beugungsbereich	1.11 ≤ θ ≤ 26.79°	1.96 ≤ θ ≤ 26.80°
Gemessene Reflexe	14106	44792
Unabhängige Reflexe	14106	12662
Minimale/ maximale Transmission	0.4633/ 0.6437	0.5775/ 0.9409
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	14106/ 776/ 630	12662/ 725/ 404
GOF von F ₂	1.051	1.057
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0248, wR ² = 0.0583	R ₁ = 0.0608, wR ² = 0.1448
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0608	R ₁ = 0.0774, wR ² = 0.1539
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.794/ -0.795	7.167/ -2.012

VII. Literaturverzeichnis

- [1] W. N. Lipscomb *Science* **1977**, *196*, 1047–1055.
- [2] H. C. Brown *Hydroboration*, Wiley-Interscience, New York, **1962**.
- [3] H. C. Brown *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1972**.
- [4] H. C. Brown *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 1–20.
- [5] G. M. L. Cragg *Organoboranes in Organic Synthesis*, Dekker, New York, **1973**.
- [6] H. C. Brown *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley-Interscience, New York, **1975**.
- [7] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown *Borane Reagents*, Academic Press, New York, **1988**.
- [8] F. Jäkle *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121.
- [9] F. Jäkle *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [10] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958–3984.
- [11] P. Paetzold *Adv. Inorg. Chem* **1987**, *31*, 123–170.
- [12] H. Nöth *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603–1623.
- [13] A. Berndt *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009.
- [14] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [15] K. P. Callahan, M. F. Hawthorne *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 145–186.
- [16] N. N. Greenwood *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 791–801.
- [17] C. E. Housecroft, T. P. Fehlner *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 57–112.
- [18] C. E. Housecroft *Boranes and Metalloboranes: Structure, Bonding and Reactivity*, Ellis Horwood, New York, **1990**.
- [19] T. P. Fehlner in: *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, **1991**, pp. 287–307.
- [20] R. E. Williams *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 177–207.
- [21] A. K. Saxena, N. S. Hosmane *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1081–1124.
- [22] N. S. Hosmane, J. A. Maguire *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*, 297–349.

- [23] B. Post *in: Rare Earth Research II*, Gordon and Breach, New York, **1964**, pp. 107–116.
- [24] R. Thompson *in: Progress in Boron Chemistry 2*, Pergamon, New York, **1970**, pp. 173–230.
- [25] T. Lundström *in: Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 1*, Wiley, New York, **1994**, pp. 328–338.
- [26] A. J. Ashe, III, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865–6866.
- [27] G. E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607–624.
- [28] W. Siebert *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 301–340.
- [29] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [30] G. E. Herberich *in: Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1*, Pergamon, Oxford, **1982**, pp. 381–410.
- [31] G. E. Herberich, B. Hessner, R. Saive *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 9–27.
- [32] Z. Lin *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 123–148.
- [33] K. K. Pandey *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 37–55.
- [34] M. Besora, A. Lledos *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 149–202.
- [35] M. A. Esteruelas, F. J. Fernandez-Alvarez, A. M. Lopez, M. Mora, E. Onate *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5600–5601.
- [36] G. Schmid *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920–930; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 819–830.
- [37] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [38] D. L. Kays, S. Aldridge *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 29–122.
- [39] H. Braunschweig *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [40] H. Braunschweig, M. Colling *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [41] S. Aldridge, D. L. Coombs *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [42] H. Braunschweig, G. R. Whittell *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [43] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
-

-
- [44] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [45] H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler *Struct. Bond.* **2008**, *130*, 1–27.
- [46] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [47] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171.
- [48] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 533–542.
- [49] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209–217.
- [50] E. O. Fischer *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32.
- [51] R. R. Schrock *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [52] T. D. Tilley *Chem. Org. Silicon Compd.* **1989**, *2*, 1415–1477.
- [53] U. Schubert *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144.
- [54] P. D. Lickiss *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271–279.
- [55] C. Zybilla, H. Handwerker, H. Friedrich *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229–281.
- [56] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [57] J. R. Knorr, J. S. Merola *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [58] H. Braunschweig, T. Wagner *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [59] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [60] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [61] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [62] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [63] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [64] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [65] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5306; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
-

- [66] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6067–6069; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5978–5980.
- [67] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070–6072; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983.
- [68] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999.
- [69] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki *Chem. Commun.* **2009**, 6979–6981.
- [70] D. Männig, H. Nöth *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879.
- [71] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439–493.
- [72] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [73] I. Beletskaya, A. Pelter *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [74] H. Wadepohl *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2547–2550; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2441–2444.
- [75] L. B. Han, M. Tanaka *Chem. Commun.* **1999**, 395–402.
- [76] C. M. Crudden, D. Edwards *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4695–4712.
- [77] A. Caballero, S. Sabo-Etienne *Organometallics* **2007**, *26*, 1191–1195.
- [78] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [79] C. N. Iverson, M. R. Smith, III *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [80] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [81] C. N. Iverson, M. R. Smith, III *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [82] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [83] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [84] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura *Chem. Commun.* **1996**, 2073–2074.
- [85] T. B. Marder, N. C. Norman *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [86] T. Ishiyama, N. Miyaura *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402.
- [87] H. E. Burks, S. Liu, J. P. Morken *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8766–8773.
-

-
- [88] H. Braunschweig, T. Kupfer *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [89] C. J. Adams, R. A. Baber, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, J. A. K. Howard, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen *Dalton Trans.* **2006**, 1370–1373.
- [90] K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11357–11358.
- [91] K. M. Waltz, J. F. Hartwig *Science* **1997**, *277*, 211–213.
- [92] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig *Organometallics* **1999**, *18*, 3383–3393.
- [93] K. M. Waltz, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11358–11369.
- [94] K. Kawamura, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8422–8423.
- [95] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig *Science* **2000**, *287*, 1995–1997.
- [96] J. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, Maleczka Robert E Jr, M. R. Smith, III *Science* **2002**, *295*, 305–308.
- [97] T. Ishiyama, N. Miyaura *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3–11.
- [98] T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaura *Chem. Commun.* **2003**, 2924–2925.
- [99] G. A. Chotana, M. A. Rak, M. R. Smith, III *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10539–10544.
- [100] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, A. K. Howard Judith, T. B. Marder, R. N. Perutz *Chem. Commun.* **2005**, 2172–2174.
- [101] 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*, 2538–2552.
- [102] I. A. Mkhaliid, I, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, A. K. Howard Judith, R. N. Perutz, T. B. Marder *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 503–505; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 489–491.
- [103] J. F. Hartwig *Nature* **2008**, *455*, 314–322.
- [104] G. A. Chotana, B. A. Vanchura, M. K. Tse, R. J. Staples, Maleczka Robert E Jr, M. R. Smith, III *Chem. Commun.* **2009**, 5731–5733.
- [105] C. W. Liskey, C. S. Wei, D. R. Pahls, J. F. Hartwig *Chem. Commun.* **2009**, 5603–5605.
- [106] I. A. Mkhaliid, I, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [107] K. R. Sawyer, J. F. Cahoon, J. E. Shanoski, E. A. Glascoe, M. F. Kling, J. P. Schlegel, M. C. Zoerb, M. Hapke, J. F. Hartwig, C. E. Webster, C. B. Harris *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1848–1859.
-

- [108] T. Braun, M. A. Salomon, K. Altenhoner, M. Teltewskoi, S. Hinze *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1850–1854; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1818–1822.
- [109] M. Teltewskoi, J. A. Panetier, S. A. MacGregor, T. Braun *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4039–4043; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3947–3951.
- [110] N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [111] D. G. Musaev, K. Morokuma *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6509–6517.
- [112] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [113] T. R. Cundari, Y. Zhao *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 70–80.
- [114] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547.
- [115] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [116] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [117] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201–9203.
- [118] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki *Organometallics* **2009**, *28*, 6234–6242.
- [119] J. I. van der Vlugt *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 260–263; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 252–255.
- [120] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [121] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
- [122] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571.
- [123] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [124] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6708–6712; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610.
- [125] A. Suzuki *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168.
- [126] T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaura, A. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7219–7225.
- [127] S. Y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka *Organometallics* **1996**, *15*, 5450–5452.
-

-
- [128] M. Suginome, H. Nakamura, Y. Ito *Chem. Commun.* **1996**, 2777–2778.
- [129] S. Y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9043–9046.
- [130] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6358–6359.
- [131] M. Suginome, Y. Ito *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 43–50.
- [132] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2432–2434; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 2380–2382.
- [133] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5300–5308.
- [134] M. Suginome, M. Shirakura, A. Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14438–14439.
- [135] M. Daini, A. Yamamoto, M. Suginome *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2918–2919.
- [136] M. Daini, M. Suginome *Chem. Commun.* **2008**, 5224–5226.
- [137] T. Ohmura, A. Kijima, M. Suginome *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6070–6071.
- [138] M. Suginome, Y. Ito *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3221–3256.
- [139] A. Yamamoto, M. Suginome *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15706–15707.
- [140] M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito *Organometallics* **1998**, 17, 5233–5235.
- [141] M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito *Organometallics* **2002**, 21, 1537–1539.
- [142] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola *Chem. Commun.* **2007**, 4489–4491.
- [143] S. Onozawa, M. Tanaka *Organometallics* **2001**, 20, 2956–2958.
- [144] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, K. Uttinger *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1462–1466.
- [145] H. Braunschweig, H. Green, K. Radacki, K. Uttinger *Dalton Trans.* **2008**, 3531–3534.
- [146] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma *Organometallics* **1998**, 17, 742–751.
- [147] S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto *Organometallics* **1999**, 18, 4825–4837.
- [148] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5792–5796; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 5647–5651.
- [149] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach *Organometallics* **2006**, 25, 4433–4435.
- [150] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
-

- [151] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [152] T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa *Organometallics* **2002**, *21*, 5879–5886.
- [153] T. Habereeder, H. Nöth *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525–538.
- [154] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183–192.
- [155] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [156] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Mueller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [157] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [158] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [159] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger *Organometallics* **2008**, *27*, 6005–6012.
- [160] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle *Dalton Trans.* **2007**, 114–123.
- [161] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8796–8800.
- [162] H. Braunschweig, M. Fuss, K. Radacki, K. Uttinger *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 208–210.
- [163] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [164] H. Braunschweig, C. Kollann, M. Mueller *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 291–293.
- [165] S. Aldridge, R. J. Calder, A. Rossin, A. A. Dickinson, D. J. Willock, C. Jones, D. J. Evans, J. W. Steed, M. E. Light, S. J. Coles, M. B. Hursthouse *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2020–2026.
- [166] H. Braunschweig, R. Leech, D. Rais, K. Radacki, K. Uttinger *Organometallics* **2008**, *27*, 418–422.
- [167] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7858–7866.
- [168] H. Braunschweig, P. Brenner, K. Radacki *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2089–2092.
- [169] J. D. Feldman, G. P. Mitchell, J. O. Nolte, T. D. Tilley *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11184–11185.
- [170] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 169–172; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
-

-
- [171] N. J. Long *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37–56; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21–38.
- [172] N. J. Long, C. K. Williams *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2690–2722; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586–2617.
- [173] I. Manners *in: Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 153–179.
- [174] C. E. Powell, M. G. Humphrey *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 725–756.
- [175] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *43*, 349–405.
- [176] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 291–362.
- [177] M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3968–3981.
- [178] J. P. Morrall, G. T. Dalton, M. G. Humphrey, M. Samoc *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 61–136.
- [179] M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1227–1232.
- [180] J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 165–176.
- [181] W.-Y. Wong, C.-L. Ho *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2627–2690.
- [182] W.-Y. Wong *Dalton Trans.* **2007**, 4495–4510.
- [183] A. Ferri, G. Polzonetti, S. Licoccia, R. Paolesse, D. Favretto, P. Traldi, M. V. Russo *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4063–4070.
- [184] W. Y. Wong, W. K. Wong, P. R. Raithby *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2761–2766.
- [185] M. Younus, A. Köhler, S. Cron, N. Chawdhury, M. R. A. Al Mandhary, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, R. H. Friend, P. R. Raithby *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3180–3183; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3036–3039.
- [186] W. Y. Wong, K. H. Choi, G. L. Lu, J. X. Shi *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 461–465.
- [187] T. L. Schull, J. G. Kushmerick, C. H. Patterson, C. George, M. H. Moore, S. K. Pollack, R. Shashidhar *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3202–3203.
- [188] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *82*, 139–143.
- [189] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 3–5.
-

- [190] A. Abdurahman, M. Albrecht, A. Shukla, M. Dolg *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8819–8824.
- [191] M. Côte, P. D. Haynes, C. Molteni *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 125207-1–125207-4.
- [192] Z. Liu, T. B. Marder *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244.
- [193] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [194] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [195] A. Schneider *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2007**.
- [196] F. Matz *Bericht zum Forschungspraktikum*, Universität Würzburg, **2009**.
- [197] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [198] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux *Struct. Bond.* **2002**, *102*, 1–45.
- [199] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, C. Zhi *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2413–2432.
- [200] C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, Q. Huang, D. Golberg *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3900–3908.
- [201] K. Delpy, H. U. Meier, P. Paetzold, C. Von Plotho *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1696–1701.
- [202] H. A. Steuer, A. Meller, G. Elter *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 1–6.
- [203] P. Paetzold *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93-94*, 39–50.
- [204] J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. Bennigsen-Mackiewicz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641–2651.
- [205] D. L. Denton, A. D. Johnson, II, C. W. Hickman Jr., R. K. Bunting, S. G. Shore *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1037–1038.
- [206] R. Komm, R. A. Geanangel, R. Liepins *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1684–1686.
- [207] R. A. Geanangel, J. W. Rabalais *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *97*, 59–64.
- [208] A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215.
- [209] P. Paetzold *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345–350.
- [210] D. R. Armstrong, D. T. Clark *Theor. Chim. Acta* **1972**, *24*, 307–316.
- [211] N. C. Baird, R. K. Datta *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 17–19.
-

-
- [212] P. Paetzold, C. Von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [213] M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1117–1126.
- [214] E. Eversheim, U. Englert, R. Boese, P. Paetzold *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 211–213; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 201–202.
- [215] P. Paetzold, C. Pelzer, R. Boese *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 51–59.
- [216] D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 998–980; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 998–999.
- [217] S. Küpper, U. Englert, P. Paetzold *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 479–484.
- [218] E. Bulak, T. Varnah, P. Paetzold, U. Englert *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 3–5.
- [219] U. Braun, B. Böck, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3612–3628.
- [220] H. Nöth, S. Weber *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2144–2146.
- [221] H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4716–4724.
- [222] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216.
- [223] P. Paetzold, C. von Plotho, H. Schwan, H. U. Meier *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 610–614.
- [224] A. Brandl, H. Nöth *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3759–3770.
- [225] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Wuertenberg *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [226] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1724–1725.
- [227] K. H. von Bonn, T. Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. Von Plotho, P. Paetzold *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 61–68.
- [228] P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, W. Wojnowski, B. Dreczewski, Z. Pawelec, L. Walz *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1073–1078.
- [229] H. Nöth, S. Weber *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2554–2556.
- [230] H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 859–861.
- [231] A. Brandl, H. Nöth *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1371–1372.
- [232] B. Böck, H. Nöth, U. Wietelmann *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 659–670.
- [233] B. Böck, U. Braun, T. Habereeder, P. Mayer, H. Nöth *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 681–684.
-

- [234] P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 839–845.
- [235] K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2994–2999.
- [236] P. Paetzold, K. Delpy *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2552–2553.
- [237] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 964–965; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 958–959.
- [238] E. Bulak, P. Paetzold *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1277–1278.
- [239] C. A. Tolman *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [240] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 107–110.
- [241] A. Immirzi, A. Musco, B. E. Mann *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, L37–L38.
- [242] B. E. Mann, A. Musco *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 776–785.
- [243] H. Wu *Bericht zum Forschungspraktikum*, Universität Würzburg, **2008**.
- [244] E. Nakamura, I. Kuwajima *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 539; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 498–499.
- [245] H. Braunschweig, M. Müller *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [246] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978–980; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [247] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872.
- [248] G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 81–88.
- [249] F. G. Bordwell, D. J. Algrim *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2964–2968.
- [250] F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 632–635.
- [251] T. B. T. Ha, J. P. Souchard, F. L. Wimmer, N. P. Johnson *Polyhedron* **1990**, *9*, 2647–2649.
- [252] J. Kroner, H. Nöth, K. Polborn, H. Stolpmann, M. Tacke, M. Thomann *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1995–2002.
- [253] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2422–2431.
- [254] H. Nöth, B. Wrackmeyer *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1978**.
- [255] A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
-

-
- [256] D. Männig, H. Nöth *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1689–1692.
- [257] J. D. Basil, A. A. Aradi, N. K. Bhattacharyya, N. P. Rath, C. Eigenbrot, T. P. Fehlner *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1260–1270.
- [258] D. J. Elliot, C. J. Levy, R. J. Puddephatt, D. G. Holah, A. N. Hughes, V. R. Magnuson, I. M. Moser *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5014–5015.
- [259] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744–11750.
- [260] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi *Chem. Lett.* **2000**, 58–59.
- [261] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1769–1772; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1727–1730.
- [262] H. Nakazawa, M. Ohba, M. Itazaki *Organometallics* **2006**, *25*, 2903–2905.
- [263] H. Nakazawa, M. Itazaki, M. Ohba *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 201–207.
- [264] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [265] J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. G. Stone *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1006–1009.
- [266] N. A. Jasim, R. N. Perutz *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685–8693.
- [267] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2018–2027.
- [268] A. Y. Timoshkin, A. V. Suvorov, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer III *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5687–5699.
- [269] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [270] C. R. Kinney, D. F. Pontz *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 197.
- [271] A. Sporzynski, H. Szatyłowicz *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 31–33.
- [272] M. Periasamy, M. Seenivasaperumal, S. Sivakumar *Sci. Synth.* **2004**, *6*, 301–320.
- [273] A. L. Korich, P. M. Iovine *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1423–1431.
- [274] W. P. Sholette, R. F. Porter *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 177–182.
- [275] S. K. Wason, R. F. Porter *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1443–1447.
- [276] L. Barton, S. K. Wason, R. F. Porter *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3160–3164.
- [277] L. Barton, F. A. Grimm, R. F. Porter *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2076–2078.
- [278] G. J. Mains *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5089–5096.
-

- [279] M. Alberti, R. Sayos, A. Sole, A. Aguilar *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 1057–1068.
- [280] M. Alberti, A. Sole, A. Aguilar *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 37–44.
- [281] M. T. Nguyen, P. J. Groarke, T. K. Ha *Mol. Phys.* **1992**, 75, 1105–1121.
- [282] M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, M. Sana, G. Leroy *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5224–5227.
- [283] Q. Peng, Y. Wang, B. Suo, Q. Shi, Z. Wen *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 778–782.
- [284] N. J. DeYonker, S. Li, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, T. D. Crawford, R. A. King, K. A. Peterson *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 234316.
- [285] J. D. Larkin, K. L. Bhat, G. D. Markham, T. D. James, B. R. Brooks, C. W. Bock *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 8446–8454.
- [286] M. Farber *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 661–664.
- [287] M. Farber *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1101–1103.
- [288] D. L. Hildenbrand, L. P. Theard, A. M. Saul *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1973–1978.
- [289] H. Bock, L. Cederbaum, W. Von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki *Angew. Chem.* **1989**, 101, 77–78; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 88–90.
- [290] A. M. McAnoy, S. Dua, D. Schröder, J. H. Bowie, H. Schwarz *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1181–1187.
- [291] A. M. McAnoy, S. Dua, D. Schröder, J. H. Bowie, H. Schwarz *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2426–2430.
- [292] N. L. Garland, C. T. Stanton, H. H. Nelson, M. Page *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2511–2515.
- [293] H. J. Zhai, S. D. Li, L. S. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9254–9255.
- [294] P. E. Blackburn, A. Buchler, J. L. Stauffer *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2469–2474.
- [295] K. A. Gingerich, C. Pupp *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 3713–3716.
- [296] C. Pupp, K. A. Gingerich *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 3380–3384.
- [297] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1648–1658.
- [298] H. J. Zhai, L. M. Wang, S. D. Li, L. S. Wang *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1030–1035.
- [299] S. D. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2573–2579.
- [300] K. Kawaguchi, Y. Endo, E. Hirota *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, 93, 381–388.
-

-
- [301] Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, E. Hirota *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 441–445.
- [302] Y. Kawashima, K. Kawaguchi, Y. Endo, E. Hirota *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2006–2009.
- [303] Y. Kawashima, Y. Endo, E. Hirota *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *133*, 116–127.
- [304] Y. Kawashima, K. Kawaguchi, E. Hirota *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 205–208.
- [305] D. W. Boyer *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1980**, *24*, 269–282.
- [306] E. R. Lory, R. F. Porter *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6301–6302.
- [307] A. Snelson *High Temp. Sci.* **1972**, *4*, 318–325.
- [308] A. Snelson *High Temp. Sci.* **1972**, *4*, 141–146.
- [309] B. S. Ault *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 547–551.
- [310] L. Andrews, T. R. Burkholder *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8554–8560.
- [311] D. V. Lanzisera, L. Andrews *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1482–1487.
- [312] H. F. Bettinger *Organometallics* **2007**, *26*, 6263–6267.
- [313] P. Paetzold, P. Bohm, A. Richter, E. Scholl *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 754–764.
- [314] R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, H. R. Snyder *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3053–3059.
- [315] D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3748–3758.
- [316] B. Pachaly, R. West *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2987–2988.
- [317] S. Channareddy, B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, S. W. Helm *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1119–1125.
- [318] M. Ito, N. Tokitoh, R. Okazaki *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4451–4454.
- [319] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1904–1910.
- [320] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe *Science* **2004**, *305*, 1755–1757.
- [321] P. P. Power *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503.
- [322] M. Groteklaes, P. Paetzold *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 809–810.
- [323] P. Paetzold, S. Neyses, L. Geret *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 732–736.
- [324] D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4566–4567.
-

- [325] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [326] F. A. Cotton *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 1–28.
- [327] *Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Vol. 2*, Wiley, New York, **1977**.
- [328] *Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Vol. 1*, Wiley, New York, **1968**.
- [329] H. Werner *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109–1121; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077–1089.
- [330] K. R. Dunbar, R. A. Heintz *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391.
- [331] R. S. Mulliken *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 259–294.
- [332] R. D. Srivastava, M. Farber *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 627–638.
- [333] P. Rosmus *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1376–1377; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1329–1330.
- [334] E. Wiberg, U. Krueker *Z. Naturforsch. B* **1953**, *8*, 610–611.
- [335] E. Wiberg, W. Sutterlin *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *222*, 92–97.
- [336] E. Wiberg, H. Smedsrud *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *225*, 204–208.
- [337] R. H. Vaz, R. M. Silva, J. H. Reibenspies, O. A. Serra *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 82–87.
- [338] F. Yamashita, H. Kuniyasu, J. Terao, N. Kambe *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1399–1404.
- [339] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **1979**.
- [340] I. Krossing, I. Raabe *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017–5030.
- [341] I. Krossing *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [342] S. D. Li, G. M. Ren, C. Q. Miao *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 259–261.
- [343] J. M. Burke, M. A. Fox, A. E. Goeta, A. K. Hughes, T. B. Marder *Chem. Commun.* **2000**, 2217–2218.
- [344] A. Tippe, W. C. Hamilton *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 464–470.
- [345] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273–275.
- [346] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [347] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
-

-
- [348] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600–2604.
- [349] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [350] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [351] J. J. Eisch, J. H. Shah, M. P. Boleslawski *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 11–21.
- [352] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700.
- [353] S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1989–2000.
- [354] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas *Chem. Commun.* **1999**, 1807–1808.
- [355] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein *Organometallics* **2008**, *27*, 2293–2299.
- [356] B. Zhuang, H. Sun, L. He, Z. Zhou, C. Lin, K. Wu, Z. Huang *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 233–238.
- [357] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8276–8283.
- [358] A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212.
- [359] A. G. Massey, A. J. Park *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [360] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [361] G. Erker *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890.
- [362] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [363] W. Haubold, U. Kraatz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421*, 105–110.
- [364] S. Aldridge, R. J. Calder, M. H. Cunningham, K. M. A. Malik, J. W. Steed *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 188–194.
- [365] A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler, J. Souter *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2293–2303.
- [366] J. H. Teuben, H. J. Liefde Meijer *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 87–93.
- [367] R. T. Price, R. A. Andersen, E. L. Muetterties *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 407–417.
- [368] T. Yoshida, S. Otsuka *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 101–107.
-

- [369] S. Tanaka, M. Takashina, H. Tokimoto, Y. Fujimoto, K. Tanaka, K. Fukase *Synlett* **2005**, 2325–2328.
- [370] E. W. Abel, G. R. Willey *J. Chem. Soc.* **1964**, 1528–1530.
- [371] R. Ahlrichs, F. Furche, C. Hättig, W. M. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Turbomole ver. 5.9*, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **2006**.
- [372] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [373] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [374] A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [375] Basissätze wurden der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database (Version 02/25/04) entnommen; entwickelt und vertrieben von der Molecular Science Computing Facility des Environmental and Molecular Sciences Laboratory, welches Teil des Pacific Northwest Laboratory (P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA) ist und vom U.S. Department of Energy finanziert wurde.
- [376] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.0*, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**.
- [377] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *TopMoD package*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **2010**.
- [378] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel 4.0*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, **2000**.
- [379] G. M. Sheldrick *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112–122.

Istud, quod tu summum putas, gradus est.

LUCIUS ANNAEUS SENECA

