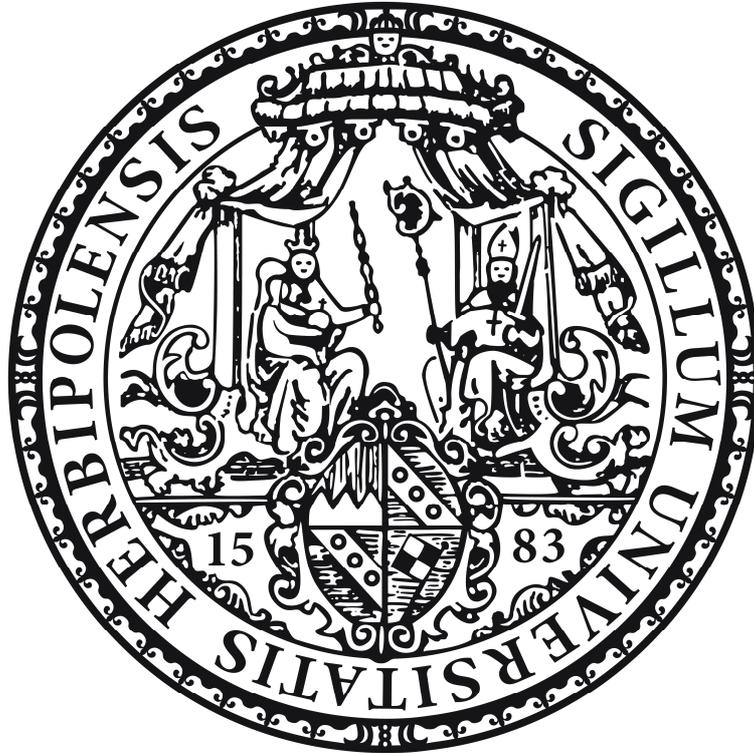


JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG



**REAKTIVITÄT VON DIBORANEN(4)
GEGENÜBER METALLISCHEN UND
NICHT-METALLISCHEN
LEWIS-BASEN**

Dissertation

Alexander Damme

Würzburg 2013

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**REAKTIVITÄT VON DIBORANEN(4)
GEGENÜBER METALLISCHEN UND
NICHT-METALLISCHEN
LEWIS-BASEN**

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

Angefertigt am Institut für Anorganische Chemie
im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Braunschweig

vorgelegt von Alexander Damme
aus München

Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 28.01.2013

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr. Anke Krüger
4. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
5. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Seibel
6. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 08.05.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2010 bis Januar 2013 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:

Thermodynamic Control of Oxidative Addition and Reductive Elimination Processes in *cis*-Bis(dimethoxyboryl)bis(tricyclohexylphosphine)platinum(II)

H. Braunschweig, A. Damme

2013, eingereicht.

Stereoselective Boron Carbon Bond Formation

H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer

2013, eingereicht.

A Dinuclear Platinum Complex Featuring the Diboran(4)yl Ligand in a 2-Bridging Coordination Mode

H. Braunschweig, R. Bertermann, A. Damme, T. Kupfer

2013, angenommen.

The Opposite of Activation: π -Backbonding Can Strengthen Bonds

H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas

Nature Chem. **2012**, DOI:10.1038/NCHEM.1520.

Evidence for a strong *trans*-influence of the Diboran(4)yl ligand

H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer

Chem. Eur. J. **2012**, *18*, 15927–15931.

Phosphine Adducts of *1,2*-Dibromo-*1,2*-dimesityldiborane(4): Between Bridging Halides and Rearrangement Processes

H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki

Angew. Chem. **2012**, *124*, 6372–6376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271.

Unexpected Bonding Mode of the Diboran(4)yl Ligand: Combining the Boryl Motif with a Dative Pt–B Interaction

H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer

Angew. Chem. **2011**, *123*, 7317–7320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179–7182.

Novel [2]Boraferrocenophane and Diferrocenyldiborane(4) Derivatives

H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer

Eur. J. Inorg. Chem. **2010**, 4423–4426.

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)diborane(4)

H. Braunschweig, A. Damme

Acta Cryst. **2010**, E66, o3367.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Holger Braunschweig*, der es mir ermöglichte, in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen – samt neuer Laborausstattung – meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen. Besonders angenehm ist dabei seine stets offene Tür, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und Begeisterung für die Chemie, welche mich in besonderem Maße motiviert haben und immer wieder neue Impulse zu dieser Arbeit gaben. Auch möchte ich mich für die Möglichkeit zur Teilnahme an internationalen Konferenzen wie denen in Kanada oder die USA bedanken. *Danke Holger.*

Meinen beiden Laborkollegen *Dr. Thomas Kupfer* und *Philipp Bissinger* gilt ein ganz besonderer Dank. *Thomas*, der uns beide in seinem Labor aufgenommen hat und von Anfang an mit Rat und Tat zur Seite stand, jederzeit zu Diskussionen bereit war und mit einem außergewöhnlichen Ehrgeiz gemeinsame Veröffentlichungen vollendete. Des Weiteren für die Vermessung meiner ersten Einkristalle. *Philipp*, der mich seit Schulzeiten verfolgt, für ein funktionierendes produktives Labor, für seine guten Ansätze bei synthetischen Problemen und seine Edelmetall-Reduktionsmitteln. Des Weiteren möchte ich mich bei *Euch beiden* für die gute Stimmung und den ausgewogenen Musikgeschmack im Labor bedanken.

Bei *Dr. Krzysztof Radacki* möchte ich mich für sein Vertrauen bedanken, dass er mich an „seinen“ heiligen Röntgendiffraktometer eingelernt hat und mir beim Lösen meiner kristallographischen Probleme jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Des Weiteren hat er immer wieder dafür gesorgt, dass alle Geräte zügig einsatzbereit waren. Des Weiteren möchte ich mich auch bei ihm bedanken, dass er den Cluster ständig am Laufen hält und bei der Auswertung und Ansetzung meiner quantenchemischen Untersuchungen gute Hinweise parat hatte bzw. das *Manual* mit der richtigen Seite.

Die Anfertigung und Auswertung der Quantenchemie wäre ohne den fachkundigen Rat von *Dr. Jose Oscar Carlos Jimenez-Halla*, *Dr. Krzysztof Radacki*, *Dr. Thomas Kupfer* und *Dr. Jürgen Bauer* nicht möglich und ihnen gilt für ihre Hilfsbereitschaft und routiniertes Auge ein großer Dank.

Bei *Dr. Alfredo Vargas* möchte ich mich für die Berechnung an den Diboren-Komplexen bedanken.

Für die zahlreichen Platin-haltigen Diskussionen gilt mein Dank *Dr. Peter Brenner* und *Dr. Jürgen Bauer*.

Mein weiterer Dank gilt all den X-Minions, *Christian Hörl*, *Florian Hupp* und *Thomas Kramer*, die dafür sorgten, dass mein Verständnis für kristallographische Probleme ständig geschult wurde.

Dr. Ivo Krummenacher gilt mein Dank für die Anfertigung der CV-Messungen und *Dr. Daniela Gamon* für die unendliche Geduld UV/Vis-Spektren mit mir aufzunehmen. Bei *Kai Hammond* möchte ich mich für die zahlreichen Anfertigungen von DSC-Analysen und Hilfe bei GC/MS-Analysen bedanken.

Bei *Marie-Luise Schäfer* und *Dr. Rüdiger Bertermann* möchte ich mich für das große Engagement bei der NMR-spektroskopischen Vermessung meiner verschiedenen isomeren Verbindungen mittels Tief- und Hochtemperatur- sowie Festkörper-NMR-Experimente bedanken.

Zudem möchte ich *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für das Anfertigen zahlreicher hochprozentig-halogenhaltiger Elementaranalysen meinen Dank aussprechen.

Ebenfalls gilt mein Dank *Alfred Schertzer*, *Wolfgang Obert* und *Manfred Reinhart* für diverse Reparaturen und Wartungen notwendiger Arbeitsgeräte und Bereitstellen von Arbeitsmaterial. *Berthold Fertig* gilt mein Dank für das schnelle zur Verfügung stellen von gewünschten und zu Bruch gegangener Glasgeräte.

Für die kritische und gründliche Korrektur des Manuskripts möchte ich *Dr. Thomas Kupfer*, *Dr. Jürgen Bauer* und *Philipp Bissinger* danken.

Darüber hinaus danke ich allen Mitgliedern des *Arbeitskreises Braunschweig* für die gute Stimmung in der Gruppe, das produktive Arbeitsumfeld, die gemeinsamen Fussballaktivitäten und das gelegentlich Bowling-Spielen. Der Mensa-Truppe der letzten drei Jahre danke ich für die erholsamen Minuten um die Mittagszeit.

Zuletzt möchte ich noch all denen danken, die mich in irgendeiner Weise während des Studiums und der Promotion begleitet oder unterstützt haben und damit ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere meiner *Familie* und *Julia*.

Abkürzungsverzeichnis

&	= und	<i>i</i>	= iso
Å	= Ångström	ICy	= 1,3-Dicyclohexylimidazol-2-ylid
Ar ^F	= 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl	IRC	= intrinsic reaction coordinate
br	= breit / broad	J	= Joule
Bu	= Butyl	<i>J</i>	= Kopplungskonstante
bzw.	= beziehungsweise	k	= kilo
cal	= Kalorien	K	= Kelvin
Cat	= Catechol	L	= Ligand
CCDC	= Cambridge Crystallographic Data Centre	λ	= Wellenlänge
CIF	= Crystallographic Information File	LUMO	= Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Cp	= Cyclopentadienyl	m	= Multipllett
Cy	= Cyclohexyl	M.P.	= Schmelzpunkt
d	= Dublett	Me	= Methyl
δ	= chemische Verschiebung	Mes	= 1,3,5-Trimethylbenzol
Δ	= Delta, Differenz	MHz	= Megahertz
DCPE	= 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan	min	= Minute
DCPM	= 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino) methan	mol	= Mol
ΔE_{Disp}	= Dispersionsenergie	MOLP	= Metal Only Lewis Pair
ΔE_{SCF}	= SCF-Energie	<i>n.d.</i>	= nicht detektiert
ΔE_{Solv}	= Solvatationsenergie	NBO	= Natural Bond Orbital
DFT	= Dichtefunktionaltheorie	NHC	= N-Heterocyclisches Carben
ΔG	= Gibbs-Energie	NMR	= Nuclear Magnetic Resonance
ΔG^{\ddagger}	= Aktivierungsbarriere	<i>nPen</i>	= <i>neo</i> -Pentyl
ΔG_{Corr}	= thermischer Korrekturterm der Gibbs-Energie	Ph	= Phenyl
ΔG_{Total}	= $\Delta E_{\text{SCF}} + \Delta G_{\text{Corr}} + \Delta E_{\text{Solv}} + \Delta E_{\text{Disp}}$	Pin	= Pinakol
ΔH	= Enthalpie	pm	= Pikometer
DPPB	= 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan	ppm	= parts per million
ΔS	= Entropie	Pr	= Propyl
DSC	= Differential Scanning Calorimetrie	q	= Quartett
Dur	= 1,2,4,5-Tetramethylbenzol	R	= beliebiger Rest
El. Anal.	= Elementaranalyse	RT / rt	= Raumtemperatur
eq.	= Äquivalent	s	= Singulett
Et	= Ethyl	SCF	= Self Consistent Field
FWHM / HwB	= Halbwertsbreite	SOMO	= Highest Single-Occupied Molecular Orbital
g	= Gramm	STQN	= Synchronous Transition-Guided Quasi-Newton
°	= Grad	t	= Triplet
h	= Stunde	vbr	= sehr breit
Hal / X	= Halogen	vgl.	= vergleiche
HMBC	= Heteronuclear Multiple Bond Coherence	VT	= Variable Temperatur
HOMO	= Highest Occupied Molecular Orbital	WBI	= Wiberg Bond Index
HV	= Hochvakuum	Σ_{E}	= Winkelsumme um Element
Hz	= Herz	z.B.	= zum Beispiel
		~	= ungefähr

Verzeichnis Nummerierter Verbindungen

Nr.	Verbindung
1a	$B_2(NMe_2)_2Cl_2$
1b	$B_2(NMe_2)_2Br_2$
1c	$B_2(NMe_2)_2I_2$
2a	$B_2Mes_2Cl_2$
2b	$B_2Mes_2Br_2$
2c	$B_2Mes_2I_2$
3a	$B_2Dur_2Cl_2$
3b	$B_2Dur_2Br_2$
4	$[Pt(PiPr_3)_2]$
5	<i>trans</i> - $[(iPr_3P)_2Pt(Br)\{B(NMe_2)B(NMe_2)Br\}]$
6	<i>trans</i> - $[(iPr_3P)_2Pt(I)\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$
7	$[Pt(PEt_3)_3]$
8	<i>trans</i> - $[(Et_3P)_2Pt(I)\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$
9	$[Pt(PCy_3)_2]$
10	<i>trans</i> - $[(Et_3P)_2Pt(Cl)\{BMesBMesCl\}]$
11	<i>trans</i> - $[(Et_3P)_2Pt(Br)\{BMesBMesBr\}]$
12	<i>trans</i> - $[(Et_3P)_2Pt(I)\{BMesBMesI\}]$
13	<i>trans</i> - $[(Et_3P)_2Pt(Cl)\{BDurBDurCl\}]$
14	<i>trans</i> - $[(Et_3P)_2Pt(Br)\{BDurBDurBr\}]$
15	<i>trans</i> - $[\{Et_3P\}_2Pt(I)]_2\{\mu_2\text{-}I, 2\text{-}B_2(NMe_2)_2\}]$
16	<i>cis</i> - $[(Ph_3P)_2Pt\{BPin\}_2]$
17	<i>cis</i> - $[(Ph_3P)_2Pt\{BCat\}_2]$
18	<i>cis</i> - $[(Ph_3P)_2Pt\{BCat'\}_2]$
19	$B_2(OMe)_4$
20	<i>cis</i> - $[(Cy_3P)_2Pt\{B(OMe)_2\}_2]$
21	<i>cis</i> - $[(Cy_3P)_2Pt\{BCat\}_2]$
22	<i>cis</i> - $[(Cy_3P)_2Pt\{BCat'\}_2]$
23	<i>cis</i> - $[\{(CyCH_2)_3P\}_2Pt\{BCat\}_2]$
24	<i>cis</i> - $[(Et_3P)_2Pt\{\eta^2\text{-}B_2Dur_2\}]$
25	<i>cis</i> - $[(Et_3P)_2Pt\{\eta^2\text{-}B_2Mes_2\}]$
26	$\{Et_3P \cdot B(Mes)\}_2$
27	<i>trans</i> - $[(iPr_3P)_2Pt\{B(NMe_2)B(NMe_2)Br\}][BAR^F_4]$
28	<i>trans</i> - $[(iPr_3P)_2Pt\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}][BAR^F_4]$
29	<i>cis</i> - $[(DCPM)Pt\{B(NMe_2)Br\}_2]$
30	$Cy_2PCH_2PCy_2$, DCPM
31	<i>cis</i> - $[(DCPE)Pt\{B(NMe_2)Br\}_2]$
32	$Cy_2PCH_2CH_2PCy_2$, DCPE
33	<i>cis</i> - $[(DCPE)PtI\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$
34	PEt_3
35	$PMeCy_2$
36a	$Et_3P \cdot B_2Mes_2Cl_2$
36b	$Et_3P \cdot B(Cl)_2\text{-}BMes_2$
37a	$Et_3P \cdot B_2Mes_2Br_2$
37b	$Et_3P \cdot B(Br)_2\text{-}BMes_2$
38a	$Et_3P \cdot B_2Mes_2I_2$
38b	$Et_3P \cdot B(I)_2\text{-}BMes_2$
39a	$Cy_2MeP \cdot B_2Mes_2Cl_2$
39b	$Cy_2MeP \cdot B(Cl)_2\text{-}BMes_2$
40a	$Cy_2MeP \cdot B_2Mes_2Br_2$
40b	$Cy_2MeP \cdot B(Br)_2\text{-}BMes_2$
41a	$Cy_2MeP \cdot B_2Mes_2X_2$
41b	$Cy_2MeP \cdot B(I)_2\text{-}BMes_2$

42a	Et ₃ P·B ₂ Mes ₂ Cl ₂
43a	Et ₃ P·B ₂ Mes ₂ Br ₂
44	NEt ₃
45	{(Et ₂ NCH ₂ CH ₂)B ₂ Mes ₂ I}
46	F ₂ B–BDur ₂
47	B ₂ (NMe ₂) ₂ Tip ₂
48	[Fe(η ⁵ -C ₅ H ₄)–BMes–BMes–(η ⁵ -C ₅ H ₄)]
49	[Fe(η ⁵ -C ₅ H ₄)–B(NMe ₂)–B(NMe ₂)–(η ⁵ -C ₅ H ₄)]
50	B ₂ (NMe ₂) ₂ Fc ₂
51_{OPT}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ Pt(Br){BMesB(NMe ₂)Br}]
52_{OPT}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ Pt(Br){BMesB(NCH)(Mes)Br}]
53_{OPT}	B ₂ Cat ₂
54_{OPT}	<i>trans</i> -[{Me ₃ P) ₂ Pt(I)} ₂ {μ ₂ -1,2-B ₂ (NH ₂) ₂ }]
55a_{OPT}	B ₂ Mes ₂ Br ₂
55b_{OPT}	Br ₂ B–B(Mes) ₂
56a_{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ F ₂
56b_{OPT}	F ₂ B–B(NMe ₂) ₂
57a_{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ Cl ₂
57b_{OPT}	Cl ₂ B–B(NMe ₂) ₂
58a_{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ Br ₂
58b_{OPT}	Br ₂ B–B(NMe ₂) ₂
59a_{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ I ₂
59b_{OPT}	I ₂ B–B(NMe ₂) ₂
60a_{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ F ₂
60b_{OPT}	F ₂ B–B(<i>t</i> Bu) ₂
61a_{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ Cl ₂
61b_{OPT}	Cl ₂ B–B(<i>t</i> Bu) ₂
62a_{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ Br ₂
62b_{OPT}	Br ₂ B–B(<i>t</i> Bu) ₂
63a_{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ I ₂
63b_{OPT}	I ₂ B–B(<i>t</i> Bu) ₂
64a_{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ F ₂
64b_{OPT}	F ₂ B–B(Mes) ₂
65a_{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ Cl ₂
65b_{OPT}	Cl ₂ B–B(Mes) ₂
66a_{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ I ₂
66b_{OPT}	I ₂ B–B(Mes) ₂
67a_{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ F ₂
67b_{OPT}	F ₂ B–B(Dur) ₂
68a_{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ Cl ₂
68b_{OPT}	Cl ₂ B–B(Dur) ₂
69a_{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ Br ₂
69b_{OPT}	Br ₂ B–B(Dur) ₂
70a_{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ I ₂
70b_{OPT}	I ₂ B–B(Dur) ₂

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1.	Diboran(4)-Verbindungen	1
2.	Übergangsmetall-Komplexe mit borhaltigen Liganden	4
3.	sp^2 - sp^3 -Diboran-Verbindungen	11
II	Experimentelle Ergebnisse	15
1	Platin-Diboran(4)yl-Komplex Verbindungen	15
1.1	Oxidative Addition von $B_2(NMe_2)_2X_2$	16
1.2	Oxidative Addition von $B_2(Mes)_2X_2$	21
1.3	Oxidative Addition von $B_2(Dur)_2X_2$	25
1.4	Doppelte Oxidative Addition von $B_2(NMe_2)_2I_2$	28
1.5	Oxidative Addition von $B_2(OMe)_4$	32
2	Reaktivität der Platin-Diboran(4)yl-Komplexe	37
2.1	Reduktion von Platin-Diboran(4)yl-Komplexen	37
2.2	Salzeliminierungsreaktionen an 5 und 6	43
2.3	<i>trans-cis</i> -Isomerisierung von <i>trans</i> -Diboran(4)yl-Komplexen	46
3	Diboran-Phosphan-Addukt Verbindungen	51
3.1	Reaktion von PEt_3 mit $B_2Mes_2X_2$	51
3.2	Reaktion von $PMeCy_2$ mit $B_2Mes_2X_2$	55
3.3	Kristallstrukturen der $Et_3P \cdot B_2Dur_2X_2$ Addukten	60
4	Reaktivität von $B_2Mes_2I_2$ gegenüber NEt_3	63
5	Synthese von Diboranen(4)	67
5.1	Synthese von $B_2Dur_2Br_2$	67
5.2	Kristallstrukturen von Diboranen(4)	68
6	Synthese des [2]Boraferrocenophans 48	71
III	Quantenchemische Ergebnisse	75
1	Die dative $Pt \rightarrow B_2$ -Wechselwirkung in <i>trans</i> -Diboran(4)yl-Komplexen	75
2	Die Bildung von <i>cis</i> -Bis(boryl)platin-Komplexen	79
3	Untersuchung des dinuklearen Platindiyl-Komplexes	83
4	1,2-Umlagerung in sp^2 - sp^3 -Diboranen	87

5	Symmetrie in Diboranen(4)	91
IV	Zusammenfassung.....	95
V	Summary	103
VI	Experimenteller Teil	109
1	Allgemeines	109
1.1	Arbeitstechnik	109
1.2	Analytik.....	109
1.3	Ausgangsverbindungen	110
2	Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten.....	111
2.1	Diborane(4)	111
2.2	[2]Boraferrocenophan, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-B}(\text{Mes})\text{-B}(\text{Mes})\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ (48)	113
2.3	<i>trans</i> -Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen	113
2.4	Synthese des dinuklearen Bis-Platin Komplexes, <i>trans</i> - $[\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\{\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\}]$ (15)	119
2.5	Salzeliminierungsreaktion der <i>trans</i> -Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen .	120
2.6	Reaktionen der <i>trans</i> -Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen mit den Chelatphosphanen DCPE und DCPM.....	121
2.7	Reduktion von <i>trans</i> -Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen.....	123
2.8	Diboran(4)-Phosphan-Addukte	124
2.9	Reaktion von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{I}_2$ mit Triethylamin (45).....	132
3	Quantenchemische Methoden	135
3.1	Allgemeine Ausführungen	135
3.2	Absolute Energien der berechneten Verbindungen.....	137
4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	141
4.1	Allgemeine Ausführungen	141
4.2	Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung	142
VII	Literatur	153

I Einleitung

Im Periodensystem der Elemente nimmt Bor eine Sonderstellung innerhalb der 13. Gruppe und der ersten Achterperiode ein. So gehört es als einziges Element der 13. Gruppe nicht zu den Metallen, sondern ist als Halbmetall einzustufen. Zudem bildet es innerhalb der ersten Achterperiode den Übergang von den Metallen Lithium und Beryllium zu den Nichtmetallen Kohlenstoff und Stickstoff. Aufgrund seiner Eigenschaften ähnelt es jedoch eher den vierwertigen Silicium und Kohlenstoff, wie beispielsweise in seiner Neigung kovalente Bindungen einzugehen, als dem Metall Beryllium. So bilden weder das Element Bor noch Silicium unter natürlichen Bedingungen Kationen. Mit seinen drei Valenzelektronen weist das Bor-Atom einen Elektronenmangel auf, der stetig kompensiert werden muss. Dies spiegelt sich bereits in der einfachen Verbindung BH_3 wieder, welche nur ein Elektronensextett ausbilden kann. Aus diesem Grund liegt BH_3 als das dimere Diboran(6)-Molekül B_2H_6 vor, welches durch Ausbildung von Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen ein Elektronenoktett erreicht.^[1] In der Hauptgruppenelementchemie des Bor-Atoms sind aufgrund des Elektronenmangels eine Vielzahl von Strukturmotiven bekannt (Abbildung 1).^[2] Für die Untersuchung der Bindungssituation in Borhydriden und deren Strukturaufklärung mittels Einkristall-Röntgenstruktur-Analyse erhielt *William Lipscomb, Jr.* den Nobelpreis im Jahr 1976.

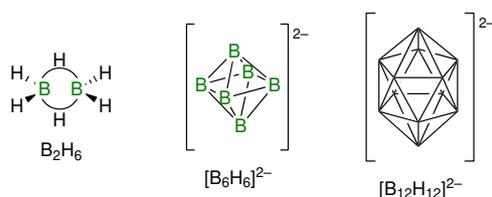


Abbildung 1. Beispiele für Bor-Wasserstoffverbindungen und deren mögliche Strichformeln (rechts: jede Ecke stellt ein Bor-Atom da).

1. Diboran(4)-Verbindungen

Eine zentrale Rolle bei der Synthese von Diboranen(4) spielt die B–B-Bindungsknüpfung. Die ersten bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse stellen die Tetrahalogen-substituierten Diborane(4) dar. So konnten bereits 1925 Verbindungen des Typs B_2X_4 ($\text{X} = \text{F}$,^[3] Cl ,^[4-7] Br ^[4]) spektroskopisch charakterisiert werden. Die Knüpfung der B–B-Bindung gelang anfangs durch elektrische Glimmentladung^[4, 8] sowie generelle nasschemische Verfahren.^[4, 9-10] Im weiteren Verlauf konnte eine zur *Wurtz-Fittig-Reaktion*^{[11-}

^{14]} analoge Darstellungsmethode entwickelt werden, wobei $B_2(OMe)_4$ (**1**) durch Reduktion von $ClB(OMe)_2$ mit Natriumamalgam erhalten wurde.^[15] Diese Arbeiten ebneten den Weg zur weiteren Diboran(4)-Chemie und finden heute Anwendung für diverse Borhalogenide des Typs X_2BY und XY_2 ($X = Cl, Br$; $Y = NR_2, OR, Alkyl, C_6H_5$).^[16-17] Durch Verwendung von geeigneten Reduktionsmitteln (Na, K, Na/K-Legierung) konnte erstmals die symmetrischen Diborane(4) B_2Y_4 synthetisiert werden, deren Substituenten zum Teil freie Elektronenpaare aufweisen, welche eine Orbitalwechselwirkung mit dem leeren p_z -Orbital des Bor-Atoms ermöglichen. Hieraus eröffnet sich ein Zugang zu stabilen Diboranen(4). Des Weiteren kann durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie *tert*-Butyl (*t*Bu) oder *neo*-Pentyl (*n*Pen) der Elektronenmangel durch eine hinreichende Abschirmung kompensiert werden, weshalb auch Tetraalkyl-substituierte Diborane(4) zugänglich sind (Abbildung 2).^[16-18] Diborane(4) ohne ausreichende Stabilisierung neigen zu Zersetzung unter anderem durch Disproportionierung. So bildet sich aus dem instabilen und nicht isolierbaren B_2Me_4 unter anderem das Zerfallsprodukt BMe_3 (Me = Methyl).

Diborane(4) $B_2(NR_2)_4$ erweisen sich als besonders geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung weiterer zahlreicher Diborane(4), was vor allem auf deren guten Zugang (Ausbeute für $B_2(NMe_2)_4$: 85%) und deren Stabilität zurückzuführen ist. So hydrolysiert $B_2(NMe_2)_4$ an Luft nur langsam zur Hypoborsäure, wobei die Reaktion im sauren Milieu oder mit Alkoholen wesentlich schneller verläuft.^[18] Diese Eigenschaft wird bei der Synthese von $B_2(NMe_2)_4$ zu den kommerziell erhältlichen Catechol- oder Pinakol-Diboranen(4) (z.B.: B_2Cat_2 , B_2Pin_2) genutzt, welche eine entscheidende Rolle in zahlreichen Katalyse-Zyklen spielen, wie zum Beispiel als Reagenz in metallkatalysierten Diborierungsreaktionen von ungesättigten Substraten.^[19-22]

Der gute Zugang zu $B_2(NMe_2)_4$ ermöglicht die Funktionalisierung von Diboranen(4) (Abbildung 2). So können durch Umsetzung mit BX_3 ($X = Cl, Br, I$) die entsprechenden Vertreter des Typs $B_2(NMe_2)_2X_2$ isoliert werden, welche auf Grund der starken B–N- π -Wechselwirkung ebenfalls stabil sind.^[18] Die Halogen-funktionalisierten Diborane(4) können in nachfolgenden Reaktionen zur Funktionalisierung des Bor-Zentrums unter Salzeliminierung eingesetzt werden, wodurch die Einführung von Alkyl- und Aryl-Gruppen, wie *tert*-Butyl-, Mesityl- und Duryl- ermöglicht wird. Die so erhaltenen Diborane(4) $B_2(NMe_2)_2R_2$ ($R = Alkyl, Aryl$) können unter sauren Bedingungen in ihr Methoxy-Derivat $B_2(OMe)_2R_2$ überführt werden. Sowohl die Diborane(4) $B_2(NMe_2)_2R_2$, als auch $B_2(OMe)_2R_2$

reagieren mit den Trihalogenboranen BX_3 ($X = Cl, Br, I$) unter Abspaltung der Amino- bzw. Methoxy-Gruppe, was den Zugang zu 1,2-Dihalogendiboranen(4) des Typs $B_2R_2X_2$ eröffnet. Da die Methoxy-Funktion nahezu quantitativ abgespalten werden kann, stellt dies hierbei jedoch die bevorzugte Syntheseroute dar (Abbildung 2).^[23-27]

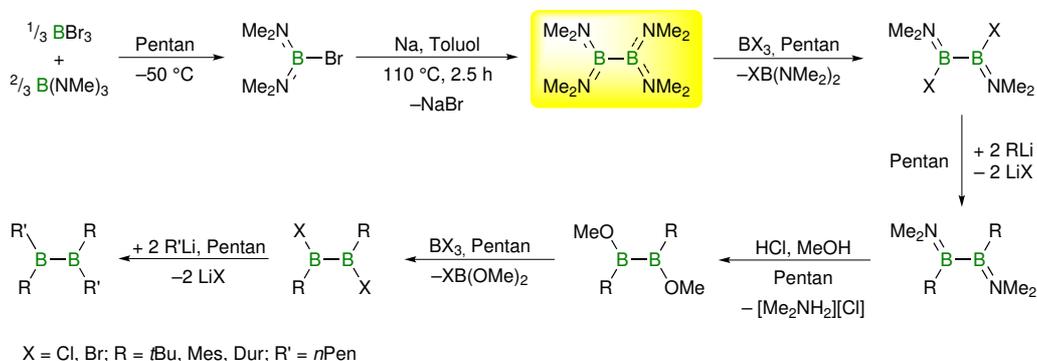


Abbildung 2. Synthese des Diborans(4) $B_2(NMe_2)_4$ und dessen Funktionalisierung.

Bis zu diesem Zeitpunkt weisen alle bekannten Diborane(4) ein symmetrisches Substitutionsmuster auf. Erst in den letzten Jahren gelang es auch, unsymmetrische Vertreter wie beispielsweise $B_2(tBu)(Ph)Cl_2$ darzustellen.^[28] Der Zugang zu 1,2-Dihalogendiboranen(4) $B_2R_2X_2$ ermöglicht zudem, durch Einführung weiterer sperriger Alkyl-Gruppen Tetraalkyldiborane(4) darzustellen.^[29] Hierbei wird meist von einem *tert*-Butyl-Grundgerüst ausgegangen und das Bor-Zentrum durch weitere Alkyl-Substituenten (*t*Bu, *n*Pen, Me) substituiert. Aufgrund von sterischer Überfrachtung ist es schlicht nicht möglich, vier *tert*-Butyl-Substituenten einzuführen. Die Stabilität der Tetraalkyldiborane(4) beruht auf der kinetischen Hemmung der Disproportionierung durch eine ausreichende starke Abschirmung der reaktiven Bor-Atome. Wird der sterische Anspruch der Substituenten verringert wie in den Diboranen(4) B_2Et_4 (Et = Ethyl) und B_2iPr_4 (*i*Pr = *iso*-Propyl) ist eine Isolierung und Charakterisierung der Verbindungen nur noch bei tiefen Temperaturen möglich.^[29-30]

2. Übergangsmetall-Komplexe mit borhaltigen Liganden

Dem bekannten Elektronenmangel borhaltiger Verbindungen kann auch durch Koordination an ein Übergangsmetall entgegen gewirkt werden. Hierbei ist in den letzten Jahren ein breites Spektrum an Komplex-Verbindungen mit verschiedenen Strukturmotiven realisiert worden.^[31-33] Diese werden zum einen nach der Anzahl der Substituenten am Bor-Atom und zum anderen anhand der Anzahl der Metall-Bor-Bindungen klassifiziert (Abbildung 3).^[32-34] In Borankomplexen (Typ **I**) bildet das als Lewis-Base fungierende Übergangsmetallfragment ein Addukt mit einer Lewis-sauren Boranverbindung, welches auch als *Metal-Only Lewis Pair* (MOLP) bezeichnet wird.^[32-33, 35-37] MOLPs sind auch für andere Lewis-saure Hauptgruppenelemente (z.B. Al, Ga und Sn) bekannt.^[38] Borylkomplexe (Typ **II**) sind die am besten untersuchte Substanzklasse der Metall-zentrierten Bor-Komplexverbindungen. Sie zeichnen sich durch zwei Substituenten am Bor-Atom aus, was zu einem koordinativ ungesättigten Strukturmotiv führt.^[31-33, 39-40] Diese Darstellung folgt im Allgemeinen zwei grundsätzlichen Synthesemethoden, der Salz-Metathese Reaktion eines Metallat-Komplexes mit einem Halogenboran^[41] beziehungsweise der oxidativen Addition von B-H-, B-B- und B-E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement, speziell Halogene) an niedervalente Metallverbindungen.^[33] Hierdurch ist eine Vielzahl verschiedenster Borylkomplexe zugänglich, welche häufig auch strukturell charakterisiert wurden. Die Gruppe der terminalen Borylen-Komplexe (Typ **III**) weist einen elektronisch und koordinativ stark ungesättigten Bor-Liganden auf. Sie zeichnen sich durch eine starke σ -Bindung zu dem Übergangsmetallfragment aus. Ferner können sie zwei zueinander orthogonale π -Akzeptorwechselwirkungen mit dem Übergangsmetall sowie den Substituenten am Bor-Atom ausbilden.^[33, 42-45]

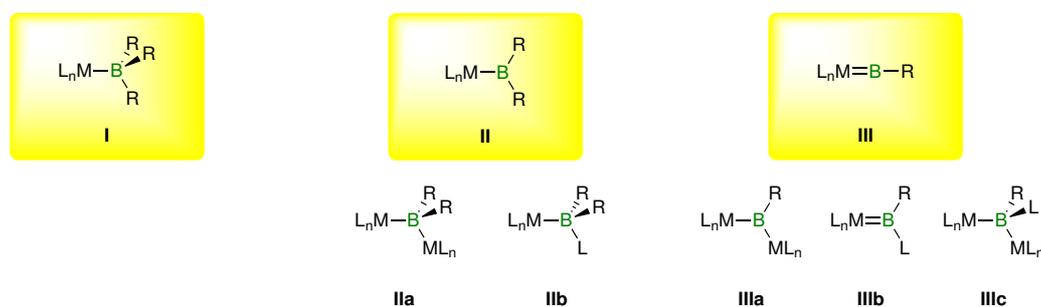


Abbildung 3. Bindungsmodi Bor-zentrierter Liganden.

Neben den drei Haupttypen **I–III** wurden in der Literatur vereinzelt auch weitere Vertreter beschrieben. So sind Komplexe mit einem verbrückenden Bor-Atom (**IIa**, **IIIa**),^[32, 46] sowie einfache Addukte (**IIb**, **IIIb**) mit Lewis-Basen der Hauptgruppenelemente (z.B. Stickstoff-

Basen, wie Pyridin) bekannt.^[32, 47-50] Eine weitere Basenstabilisierung von verbrückten Borylenkomplexen resultiert in der Klasse des Typs **IIIc**.^[51]

Die Stabilität der Übergangsmetallkomplexe vom Typ **II** und **III** hängt stark von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Bor-Atom sowie am Metall ab. Die Substituenten am Bor-Liganden müssen sterischen anspruchsvoll sein ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, *t*Bu, Mes, Dur) oder eine gute π -Donorfähigkeit aufweisen (NR_2 , R = Me, *i*Pr, Cy).^[33, 52] Dem Metall-Zentrum stehen zwei bindende Wechselwirkungen zum Bor-Atom zur Verfügung (Abbildung 4). Den stärksten Bindungsanteil hat hierbei die σ -Hinbindung eines sp^2 -hybridisierten Boratom-Orbitals zu einem unbesetzten Orbital des Zentralmetalls, während die π -Rückbindung am Metall-Zentrum in das freie p_z -Orbital des Bor-Atoms in direkter Konkurrenz zur Ausbildung von π -Bindungen zu diesem anderen Substituenten steht und somit eine eher untergeordnete Rolle einnimmt.^[41, 53-57]

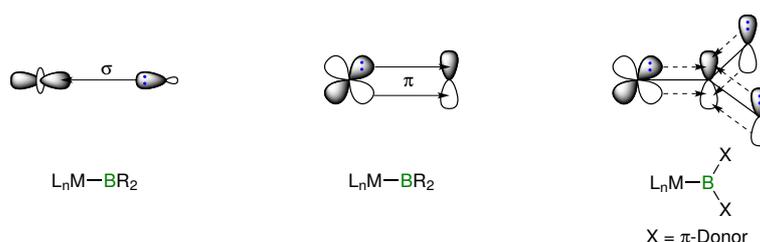


Abbildung 4. σ -Hinbindung des Bor-Liganden (links) und π -Rückbindung des Zentralmetalls in das unbesetzte p_z -Orbital des Bor-Atoms (mitte). Die π -Rückbindung des Metalls tritt in Konkurrenz zur π -Bindung der Substituenten am Bor-Atom (rechts).

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen Verbindungen die auf der Verbindungsklasse des Typs **II** basieren. Hierbei eröffnet die oxidative Addition von B–X-Bindungen (X = Halogen) an niedervalente Übergangsmetall-Komplexe, im speziellen die des Platins, einen zentralen Zugang zu dieser Substanzklasse. Es gelang bereits ausführlich anhand einer Reihe von Borylplatin-Komplexen deren Eigenschaften experimentell^[54] sowie theoretisch^[55] zu untersuchen (Abbildung 5, Abbildung 6).

Die Bindungsstärke eines metall-zentrierten Liganden lässt sich anhand der Schwächung der *trans*-ständigen Metall–Ligand-Bindung quantifizieren.^[58] Die Stärke des *trans*-Einflusses (im thermodynamischen Produkt) steht in einem direkten Zusammenhang mit den σ -Donor- und π -Akzeptor-Fähigkeit des Liganden. Einen besonders großen *trans*-Einfluss besitzen hierbei Liganden mit einer hohen σ -Donorkapazität. Vor allem σ -Bindungen mit einem hohen p-Charakter erweisen sich als besonders stark. Für Boryl-Liganden kann dies durch

Einführung von elektropositiveren Resten an das Bor-Zentrum erreicht werden, da diese Gruppen zur Ausbildung von Bindungen mit einem Hybridorbital hohen s-Charakters fähig sind.^[59]

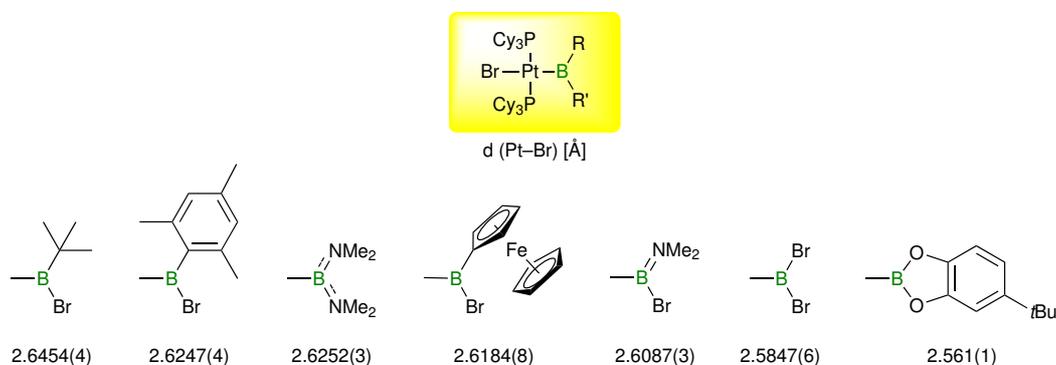


Abbildung 5. Einordnung des *trans*-Einflusses von Boryl-Liganden anhand des Pt–Br-Abstandes in den Systemen *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{BRR}'\}$] in absteigender Ordnung von links nach rechts.^[54]

Für die genaue Bestimmung des *trans*-Einflusses wurden zum Einen theoretische Studien an dem System *trans*-[(Me_3P) $_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{L})$] (z.B. $\text{L} = \text{Boryl}, \text{SnMe}_3, \text{Me}, \text{SiCl}_3$)^[55] und zum Anderen experimentelle Untersuchungen von *trans*-[(Cy_3P) $_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{L})$]-Komplexen ($\text{L} = \text{Boryl}$, Abbildung 5) durchgeführt.^[54] Der Vergleich von verschiedener Boryl-Liganden belegt, dass der Catechol-substituierte Boryl-Ligand den schwächsten *trans*-Einfluss ausübt. Im Vergleich zu $-\text{BBr}(t\text{Bu})$ mit einem besonders hohen *trans*-Einfluss zeichnet sich dieser Ligand durch die Gegenwart stark elektropositiver Substituenten (Sauerstoff) aus (Abbildung 5). Nichtsdestotrotz nimmt der *trans*-Einfluss auch für das Catechol-System eine entscheidende Rolle ein und bestimmt die Konfiguration in der Ligandensphäre des Metallzentrums, so dass sich nur eine *trans*-Konfiguration beobachtet wurde.^[54] Die systematische Untersuchung durch quantenchemische Methoden basierend auf der Dichtefunktional-Theorie (DFT) am System *trans*-[(Me_3P) $_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{L})$] zeigt, dass ein hoher *trans*-Einfluss von guten σ -Donoren aber auch von starken π -Akzeptoren ausgeübt wird. Hierbei erwies sich der Boryl-Rest BMe_2 als der Ligand mit dem stärksten *trans*-Einfluss, wohingegen eine Hydrido- oder eine Methyl-Gruppe einen eher schwachen *trans*-Einfluss ausüben (Abbildung 6).

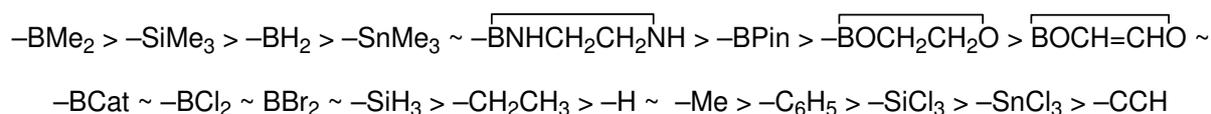
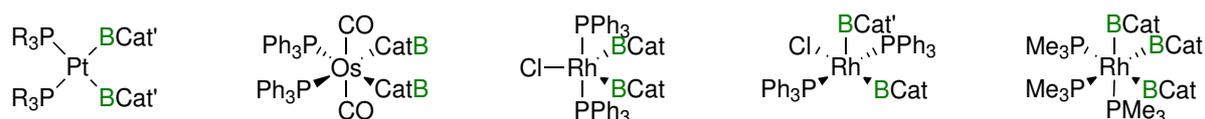


Abbildung 6. Einordnung der Stärke des *trans*-Einflusses im theoretischen Modell *trans*-[(Me_3P) $_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{L})$] in absteigender Reihenfolge.

Neben der oxidativen Addition von B–X- und B–H-Bindungen erlaubt auch die oxidative Addition von B–B-Bindungen den Zugang zu Boryl-substituierten Übergangsmetallkomplexen. Durch Einsatz von Diboranen(4) werden Bis(boryl)-Metall-Komplexe gebildet, wobei das Zentralmetall neben niedervalentem Platin,^[19, 60-64] auch Osmium^[65] und Rhodium^[66-69] sein kann (Abbildung 7). Die entstehenden Bis(boryl)platin-Komplexe zeigen hierbei immer *cis*-Konfiguration, was auf dem hohen *trans*-Einfluss des Boryl-Liganden zurückzuführen ist, welcher im Allgemeinen einen schwachen *trans*-ständigen Partner aufweist, in diesem Falle ein Phosphan-Ligand (s. Pt, Os, Rh; Abbildung 7). Als ideal erweist sich ein unbesetztes Orbital als *trans*-ständiger Partner wie im unsymmetrischen Bis(boryl)rhodium-Komplex in Abbildung 7 gezeigt.^[69] Neben Bis(boryl)-Komplexen gelang auch die gezielte Synthese von Tris(boryl)rhodium- und Iridium-Komplexen.^[68, 70] Hierbei wurde *fac*-[(Ph₃P)₂(CO)Ir(BF₂)₃] durch Umsetzung von *trans*-[(Ph₃P)₂(CO)IrCl] mit B₂F₄ generiert.



R = Cy, Ph, CH₂Cy
 Cat' = Cat, 4-*t*Bu-Cat

Abbildung 7. Bis(boryl)- und Tris(boryl)-Metall-Komplex.

Die *cis*-Konfiguration der Liganden ist ein entscheidender Faktor für katalytische Prozesse, wie zum Beispiel durch den Mechanismus der *Suzuki-Miyaura*-Diborierung gezeigt.^[19, 21] In diesem Katalyse-Zyklus wird zunächst die aktive Spezies der Platin(0)-Vorstufe durch Abspaltung eines Liganden erzeugt und anschließend findet die oxidative Addition einer B–B-Bindung an das Metallzentrum unter Bildung einer *cis*-Bis(boryl)-Spezies statt. Anschließend wird durch Dissoziation eines Phosphans eine freie Koordinationsstelle am Platin geschaffen, was die *side-on*-Koordinierung eines Alkins ermöglicht. Darauf folgt die *syn*-selektive Insertion des Alkins in die Pt–B-Bindung. Abschließend erfolgt aus der *cis*-Konfiguration eine reduktive Eliminierung des Bis(boryl)-Alkens am quadratisch-planaren Metall-Zentrum, wodurch der Katalyse-Zyklus und die Regeneration des aktiven Platin(0)-Katalysators geschlossen wird (Abbildung 8).^[19, 62-63, 71-72]

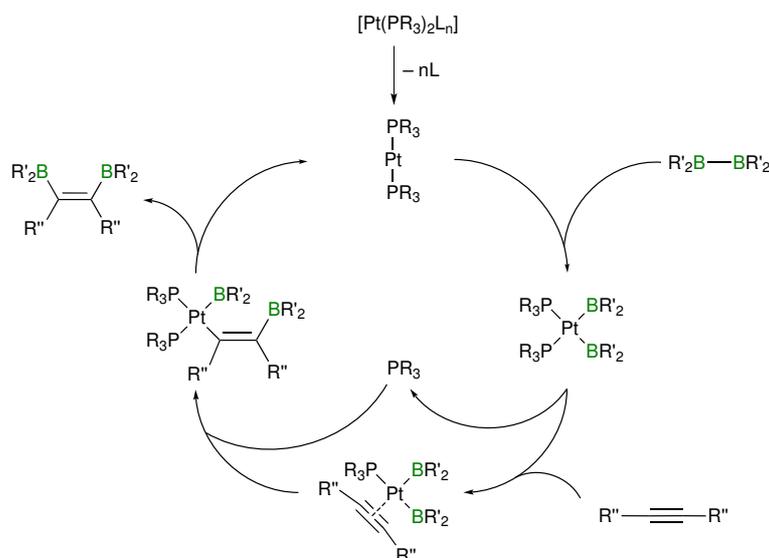


Abbildung 8. Mechanismus nach Suzuki-Miyaura für die Platin-vermittelte Diborierung.

Bislang stellte die oxidative Addition der B–B-Bindung den einzigen beschriebenen Pfad für die Reaktion von Diboranen(4) des Typs R_2B-BR_2 mit niedervalenten Metallzentren dar. Durch Einsatz von 1,2-Dihalogendiboranen(4) ergibt sich zudem die Möglichkeit der oxidativen Addition der B–X-Bindung ($X = \text{Halogen}$), welche somit in direkter Konkurrenz zur oxidativen Addition der B–B-Bindung steht. Eine erste Untersuchung eines solchen Diborans(4) wurde von *N. Norman* und *A. Orpen* im Jahr 1999 veröffentlicht. Demnach verläuft die Reaktion von $[(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ mit $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ uneinheitlich und nicht quantitativ.^[73] Neben *trans*- $[(Ph_3P)_2Pt(H)(Cl)]$ und dem Mono(boryl)-Komplex *trans*- $[(Ph_3P)_2Pt(Cl)\{B(NMe_2)Cl\}]$ konnte auch der *cis*-Bis(boryl)platin-Komplex *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt\{B(NMe_2)Cl\}]$ isoliert werden. Es wurden jedoch keine Hinweise auf die Existenz eines Diboran(4)yl-Platin-Komplexes mit einer intakten B–B-Bindung durch einfache oxidative Addition der B–Cl-Bindung erhalten (Abbildung 9).

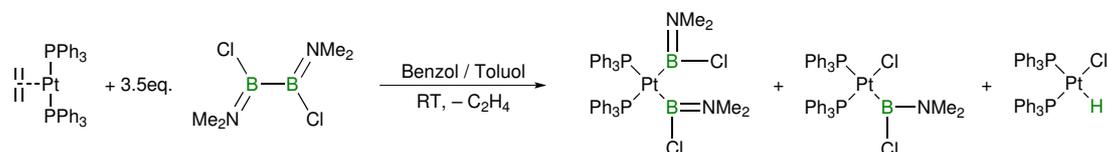


Abbildung 9. Produktgemisch bei der Reaktion von Pt(0) mit $B_2(NMe_2)_2Cl_2$.

Die Umsetzung von B_2F_4 mit niedervalenten Platin-Spezies führt ebenfalls selektiv zur oxidativen Addition der B–B-Bindung und resultiert in den *cis*-konfigurierten symmetrischen Bis(boryl)-Verbindungen *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(BF_2)_2]$ und *cis*- $[(dppb)_2Pt(BF_2)_2]$ (*dppb* = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan).^[70, 74]

Ein weiterer Anwendungsbereich für Diborane(4) $B_2(NMe_2)_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) liegt in der Salz-Metathese Reaktion mit Metallaten (Abbildung 10). Die anionischen Komplexe des Typs $Na[M(Cp)(CO)_n]$ ($M = Fe, n = 2$; $M = W, n = 3$; $Cp = Cyclopentadienyl$) reagieren selektiv mit $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ unter Erhalt der B–B-Bindung und bilden Chlordiboran(4)yl-Metall-Komplexe (Metall = Fe, W).^[75] Für die Umsetzung der Molybdän- und Ruthenium-Spezies $K[M(Cp)(CO)_3]$ wird das reaktivere $B_2(NMe_2)_2Br_2$ eingesetzt und es werden selektiv die entsprechenden Bromdiboran(4)yl-Komplexe erhalten.^[76] Eine stöchiometrische Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2I_2$ mit $K[M(Cp)(CO)_3]$ ($M = Mo, W$) führt ebenfalls zu den einfachen Ioddiboran(4)yl-Metall-Komplexen (Abbildung 10).^[77-78]

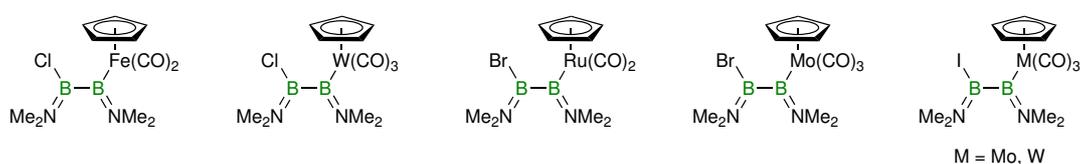


Abbildung 10. Durch Salz-Metathese-Reaktionen dargestellten Diboran(4)yl-Halbsandwich-Metall-Komplexe.

Im Verlauf der Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2I_2$ mit zwei Äquivalenten $K[M(Cp)(CO)_3]$ ($M = Cr, Mo, W$) wird hingegen zunächst ein Bis(oxycarbin)-Komplex erhalten (Abbildung 11), welcher durch Angriff eines Sauerstoff-Atoms an das Bor-Zentrum des Diborans(4) unter Eliminierung von Kaliumiodid gebildet wurde und somit das kinetisch bevorzugte Produkt liefert. Innerhalb von sieben Tagen wird bei Raumtemperatur eine Umlagerung der Molybdän- und Wolfram-Derivate zum Mono(oxycarbin)-Komplex beobachtet. Die Bildung des Mono(oxycarbin)-Komplex erfolgt vermutlich durch eine 1,3-Umlagerung eines Bor-Atoms auf ein Metall-Zentralatom und stellt das thermodynamische Produkt da. Zugabe eines weiteren Äquivalents an Diboran(4) zum Mono(oxycarbin)-Komplex resultiert erneut unter Bildung der einfachen Ioddiboran(4)yl-Komplexe. Eine zweite Umlagerung wurde aus sterischen Gründen nicht beobachtet.^[77-78]

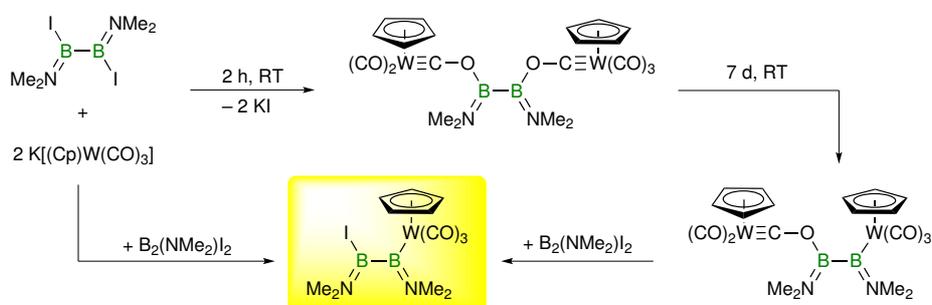


Abbildung 11. Umlagerung des Oxycarbin-Wolfram-Komplexes zum Ioddiboran(4)yl-Komplex.

Des Weiteren lassen sich die Chlordiboran(4)yl-Eisen und Bromdiboran(4)yl-Molybdän-Komplexe mit Methanol beziehungsweise Ethanol unter Abspaltung von HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), zu den Methoxy- und Ethoxydiboran(4)yl-Derivaten umsetzen.^[79] Bestrahlung des Bromdiboran(4)yl-Molybdän-Komplexes in Gegenwart von PEt_3 führt indes um selektiven Austausch eines Carbonyl-Ligand am Metallzentrum unter Erhalt der Diboran(4)yl-Einheit.^[79]

3. sp^2 - sp^3 -Diboran-Verbindungen

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, ist die Boryl-Gruppe bedeutender Baustein in der organischen Synthesechemie, wie beispielsweise in der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung,^[19, 80] da eine weiterführende Funktionalisierung der Substrate unter Bildung von Alkenen, Alkoholen und Ketonen relativ einfach möglich ist. Hierbei bietet die klassische Hydroborierung^[20, 81] und Diborierung einen guten Zugang.^[21, 63] In den letzten Jahren wird dabei ein besonderes Augenmerk auf die Diborierung ungesättigter organischer Substrate gelegt, da diese die Generierung zweier reaktiver Zentren ausgehend von kommerziell erhältlichen Diboranen(4) (B_2Cat_2 und B_2Pin_2) erlaubt.^[19, 21, 31, 82-84] Entscheidend hierbei war bisher die Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators. Nur wenige Ausnahmen sind bekannt, welche jedoch die Verwendung hochreaktiver Diborane(4) voraussetzen. So reagiert B_2Cl_4 bereits bei -80 °C spontan mit Ethylen und bildet das Bis(boryl)alkan $Cl_2B(C_2H_4)BCl_2$, was zudem das erste Beispiel einer Diborierungsreaktion darstellt (Abbildung 12).^[85-86]



Abbildung 12. Spontane Reaktion von B_2Cl_4 mit Ethylen.

Neuerdings konzentriert sich die Forschung auf die Entwicklung metallfreier katalytischer Diborierungsprozesse. Hierbei wird sich zu Nutze gemacht, dass Diborane(4) jeweils ein freies p_z -Orbital am Bor-Atom besitzen und durch Umsetzung mit einer geeigneten Base in aktivierte sp^2 - sp^3 -konfigurierte Diborane überführt werden können. Erste Erfolge konnten bereits *Hoveyda et al.* unter Verwendung von *N*-Heterocyclischen Carbenen (NHC) als Base erzielen. Die resultierenden sp^2 - sp^3 -Diborane erweisen sich als aktiv bei der katalytischen β -Borierung von α,β -ungesättigten Ketonen.^[87] Eine systematische Untersuchung dieser organischen Katalysatoren ermöglichte die Entwicklung weiterer metallfreier Systeme auf der Grundlage neutraler^[88-90] und anionischer^[91-93] sp^2 - sp^3 -Diborane (Abbildung 13).

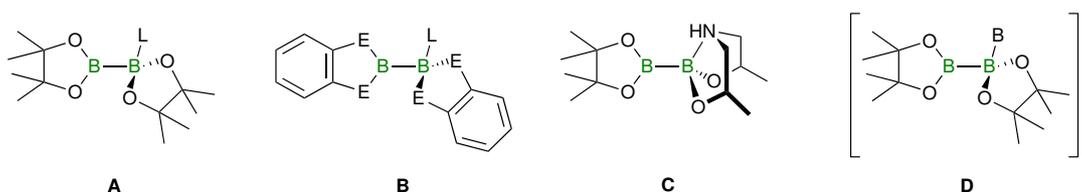


Abbildung 13. Beispiele bekannter sp^2 - sp^3 -Diborane (L = Neutralligand; B = Anionischer Ligand).

So gelang es der Gruppe um *Marder* erstmals, eine katalytisch aktive Spezies des Typs A (L = ICy; ICy = 1,3-Dicyclohexylimidazol-2-ylid) vollständig in Lösung sowie im Festkörper

zu charakterisieren.^[88] Die Isolierung verwandter anionischer sp^2 - sp^3 -Diborane ($B = OMe^-$, $OrBu^-$, $4-tBu-C_6H_4O^-$, F^- ; Abbildung 13) des Typs **D** gelang *Kleeberg et. al.*^[94] Ein weiteres vielversprechendes Reagenz für die Kupfer-katalysierte β -Borylierung α,β -ungesättigter Substrate ist zudem Pinacolato-Diisopropanolaminato-Diboran (Typs **C**), welches eine intramolekulare Stabilisierung durch die Lewis-basische Aminofunktion erfährt (Abbildung 14).^[95] Es sollte zudem erwähnt werden, dass vergleichbare sp^2 - sp^3 -Diborane bereits früher untersucht wurden, wenn diese auch nicht auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht wurden. Diese Studien beschäftigten sich mit der Reaktivität von B_2Cat_2 und $B_2(I,2-S_2C_6H_4)_2$ gegenüber Stickstoff- und Phosphorbasen. Es gelang dabei die Mono- und Bisaddukte $B_2(I,2-E_2C_6H_4)_2 \cdot L$ ($E = O, S$; $L = 4$ -Picolin, PMe_2Ph , PEt_3 ; Typ **B**, Abbildung 13) beziehungsweise $B_2(I,2-E_2C_6H_4)_2 \cdot L_2$ zu isolieren.^[96-98]

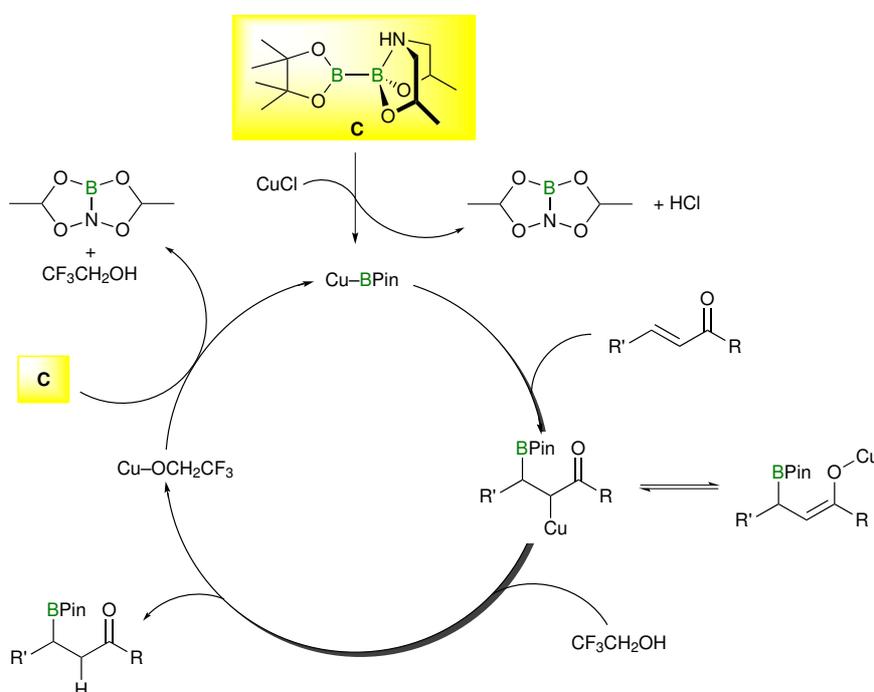


Abbildung 14. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Kupfer-katalysierte β -Borylierung.

Wie in der Abbildung 14 gezeigt, ermöglicht die intramolekulare Aktivierung des Diborans **C** die Umsetzung mit $CuCl$ und generiert das Borylierungsreagenz $Cu-BPin$ mit einer sp^2 -Boryl-Einheit. Anschließend folgt die Insertion des Alkins in die $Cu-B$ -Bindung, wobei sich eine durch Keto-Enol-Tautomerie stabilisierte Spezies bildete. Dieses wird protisch durch Methanol und Trifluoressigsäure unter Bildung des borylierten Produktes geformt. Das entstandene Kupfer-Alkoholat kann wiederum mit dem Diboran **C** zum Borylierungsreagenz reagieren und den Zyklus fortsetzen.^[95, 99-101]

Motivation dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit stellt die systematische Untersuchung von 1,2-dihalogenierten Diboranen(4) dar. Dabei sollen Diborane(4) mit verschiedenen Halogenen (Cl, Br, I) am Bor-Atom auf ihre Fähigkeit zur oxidativen Addition der B–X- beziehungsweise B–B-Bindung untersucht werden. Von besonderem Interesse sind hierbei auch die beobachteten Selektivitäten und der Einfluss sterischer und elektronischer Faktoren. Des Weiteren sollen die Eigenschaften und Reaktivität der erhaltenen Komplex-Verbindungen aufgeklärt werden.

Aufgrund vielversprechender Eigenschaften von sp^2 – sp^3 -Diboranen werden im Rahmen dieser Arbeit auch Diborane(4) ohne π -Stabilisierung des Substituenten auf ihre Reaktivität gegenüber Lewis-Basen hin untersucht.

II Experimentelle Ergebnisse

1 Platin-Diboran(4)yl-Komplex Verbindungen

Wie in der Einleitung diskutiert sind zahlreiche Beispiele für die Synthese von Boryl- und Bis(boryl)-Komplexe durch oxidative Addition einer B–X- oder B–B-Bindung bekannt. Der *trans*-Einfluss des Boryl-Liganden wurde anhand der strukturellen Parameter der *trans*-Boryl(halogen)platin-Komplexe experimentell bestimmt. Auch die Reaktivität dieser Spezies wurde detailliert untersucht. So ist eine Halogenabstraktion an der Pt–X-Bindung (X = Halogen) unter Bildung kationischer T-förmiger Komplexe möglich, welche nachfolgend durch Basen stabilisiert werden können (Abbildung 15).^[56, 102] Des Weiteren können die *trans*-Komplexe mit Hilfe von Chelatphosphanen wie Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (DCPE) in ihre *cis*-Konfiguration umgelagert werden (Abbildung 15).^[103] Wie am Beispiel von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(I)(BI₂)] beschrieben, ist auch die Dissoziation eines Phosphan-Liganden unter Bildung eines zweikernigen Komplexes mit verbrückenden Iod-Atomen möglich (Abbildung 15).^[104]

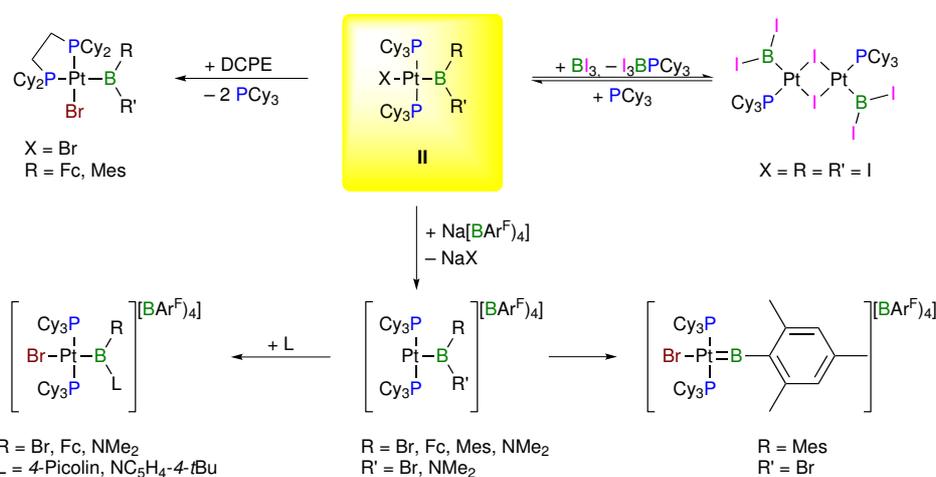


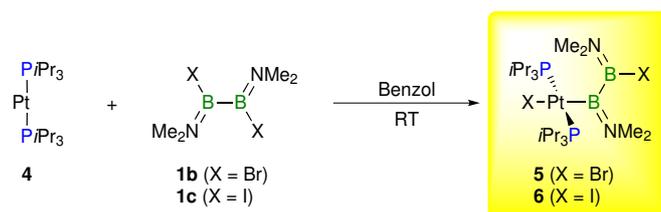
Abbildung 15. Ausgewählte Beispiele für Boryl-Platin-Komplexe und deren Reaktivität.

Eine Übertragung dieser Reaktivität auf die Chemie der Diborane(4) ist naheliegend, wobei als Ausgangs-Diborane(4) zunächst die durch einen π -Donor stabilisierten Diborane(4) B₂(NMe₂)₂X₂ (**1b**: X = Br; **1c**: X = I) gewählt wurden. Da Studien an dem Chlor-Derivat (**1a**) eine unselektive Reaktivität offenbarten, lassen sich nachfolgende Studien auf die Br- und I-substituierten Diborane(4) beschränken.^[73] Des Weiteren kommen auch Diborane(4) ohne π -Donoren zum Einsatz, wobei die sterisch gut abgeschirmten Mesityl- und Duryl-Derivate

$B_2R_2X_2$ (R = Mes, X = Cl (**2a**), Br (**2b**), I (**2c**); R = Dur, X = Cl (**3a**), Br (**3b**)) von besonderem Interesse waren. Insgesamt kann eine oxidative Addition dieser 1,2-Dihalogendiborane(4) an drei unterschiedlichen Positionen stattfinden, an der B–B-Bindung beziehungsweise den zwei B–X-Bindungen, welche in direkter Konkurrenz zueinander stehen. Die Untersuchungen fokussieren sich zudem auf die Reaktivität gegenüber niedervalenten Bisphosphanplatin(0) Verbindungen.

1.1 Oxidative Addition von $B_2(NMe_2)_2X_2$

Erste Untersuchungen greifen die Ergebnisse von N. Norman und A. Orpen auf, wobei anstelle der Platin(0)-Spezies $trans-[(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ der Komplex $trans-[Pt(PiPr_3)_2]$ (**4**) verwendet wurde. Dieser wird aus $[Pt(PiPr_3)_3]$ durch Entfernen eines $PiPr_3$ Liganden im Hochvakuum bei 55 °C erhalten.^[105-107] Die Umsetzung äquivalenter Mengen von **4** mit $B_2(NMe_2)_2X_2$ (**1b**: X = Br; **1c**: X = I) in Benzol bei Raumtemperatur resultiert innerhalb weniger Minuten bei quantitativem Umsatz in der Bildung der *trans*-Diboran(4)yl-Platin-Komplexe $trans-[(iPr_3P)_2Pt(Br)\{B(NMe_2)B(NMe_2)Br\}]$ (**5**) und $trans-[(iPr_3P)_2Pt(I)\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$ (**6**) (Schema 1).^[108-109]



Schema 1. Synthese der Diboran(4)yl-Platin-Komplexe **5** und **6**.

Die Synthese verläuft selektiv unter oxidativer Addition einer B–X-Bindung. Spektroskopische Hinweise auf die oxidative Addition der B–B-Bindung oder der zweiten B–X-Bindung können nicht erhalten werden. Langsames Verdampfen der Benzol-Reaktionsmischung bei Raumtemperatur liefert **5** und **6** als farblose kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 72%. Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **5** in C_6D_6 zeigt aufgrund der unsymmetrischen Umgebung im Diboran(4)yl-Komplex zwei Signale bei δ 50.8 und 41.4 ppm. Dies ist für das Platin-gebundene Bor-Atom im Vergleich zum symmetrischen Edukt **1b** (δ 37.7 ppm) um 13.1 ppm tieffeldverschoben.^[28] **6** weist ebenfalls zwei $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale bei δ 51.8 und 38.4 ppm auf (vgl. $B_2(NMe_2)_2I_2$: δ 35.6 ppm).^[109] In Übereinstimmung mit den ^{11}B -NMR-Daten werden auch in den 1H -NMR-Spektren von **5** und **6** aufgrund der unsymmetrischen Umgebung im Vergleich zu den Diboranen(4) nicht zwei

Signale für die Methyl-Gruppen am Stickstoff (**1b**: δ 2.62, 2.47 ppm; **1c**: δ 2.67, 2.46 ppm), sondern jeweils vier Singulett-Signale (**5**: δ 3.21, 2.95, 2.83, 2.53 ppm; **6**: δ 3.10, 3.07, 2.94, 2.57 ppm) detektiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führt die oxidative Addition des Diborans(4) an das Pt(0)-Zentrum zu einer Hochfeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von ca. 35–40 ppm, wobei für **5** und **6** jeweils ein Signal bei δ 34.1 bzw. 30.5 ppm mit den typischen Platin-Satelliten beobachtet wird. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{P-Pt}}$ ist hierbei mit 3118 (**5**) bzw. 3106 Hz (**6**) in einem typischen Bereich für *trans*-Platin-Komplexe, und ist um etwa 1000 Hz kleiner als in der Platin(0)-Vorstufe (δ 70.7, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4104$ Hz).^[54, 106]

5 und **6** kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit sehr ähnlichen Zellparametern (Abbildung 16, Tabelle 1).

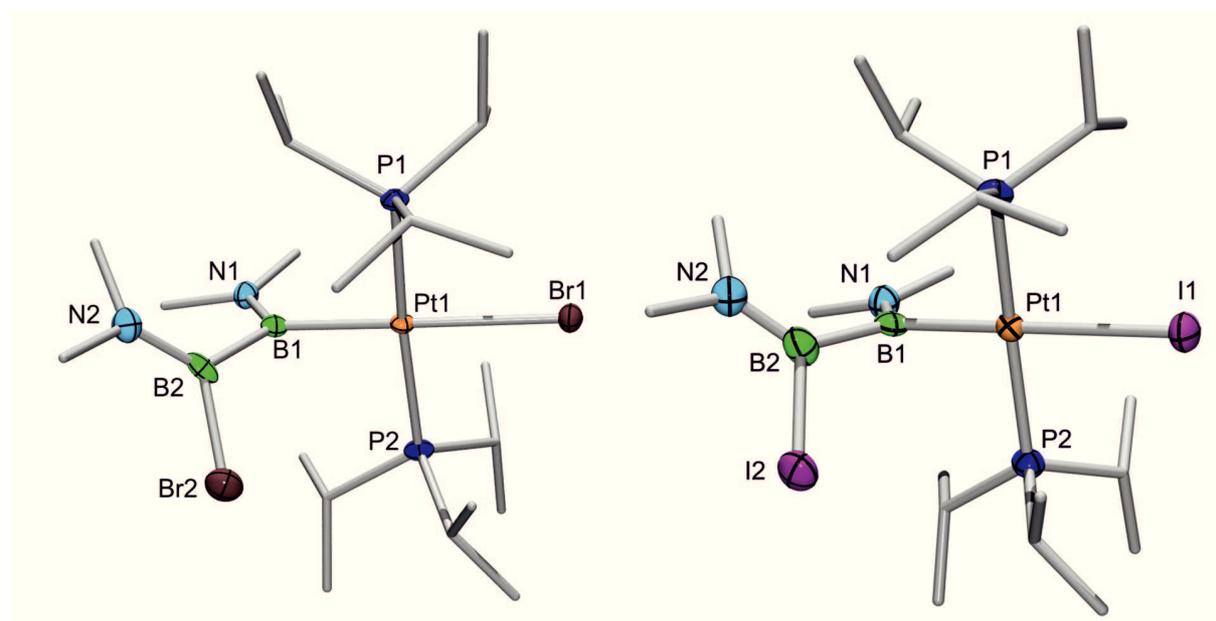
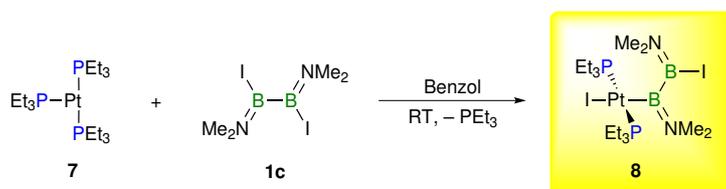


Abbildung 16. Molekülstrukturen von *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt(Br){B(NMe₂)B(NMe₂)Br}] (**5**, links) und *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)I}] (**6**, rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 angegeben.

Die B–B-Bindung in **5** (1.742(8) Å) und **6** (1.738(6) Å) ist durch die oxidative Addition der B–X-Bindung um circa 6 pm länger als in freien Diboranen(4) **1b** (1.68(2) Å)^[28] bzw. **1c** (1.684(6) Å, *s.* Tabelle 1),^[109] was auf die π -Rückbindung des Platin-Zentrums zurückzuführen ist. Die Pt–B-Bindungslänge ist in beiden Komplexen vergleichbar (**5**: 2.073(5) Å; **6**: 2.087(4) Å). Der Pt–X-Abstand (**5**: 2.6470(5) Å; **6**: 2.8226(3) Å), der auch das

Ausmaß des *trans*-Einflusses des Diboran(4)yl-Liganden ausdrückt, ist in beiden Fällen 4 pm größer als in vergleichbaren Borylenkomplexen *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br){B(NMe₂)Br}] (**XX**: 2.6087(3) Å, s. Abbildung 5)^[54] bzw. *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(I){BI₂}] (2.7813(7) Å).^[104] Somit weist der Diboran(4)yl-Ligand einen stärkeren *trans*-Einfluss auf als die Borylgruppe und zeigt deshalb den bislang stärksten *trans*-Einfluss überhaupt. Das Platin-Zentrum ist in beiden Komplexen leicht verzerrt quadratisch-planar umgeben (**5**, **6**: Σ_{Pt} = 360.7°). Die Abweichung von der idealen quadratisch-planaren Ligandensphäre spiegelt sich in den X1–Pt1–B1- und P1–Pt1–P2-Winkeln wider, die geringfügig von 180° abweichen (**5**: Br1–Pt1–B1 173.8(2)°, P1–Pt1–P2 171.75(4)°; **6**: I1–Pt1–B1 173.2(1)°, P1–Pt1–P2 172.21(3)°). Der Pt1–B1–B2-Winkel (**5**: 119.4(3)°; **6**: 120.6(3)°) belegt, dass die B1-Umgebung immer noch einem sp²-hybridisierten Bor-Atom entspricht (Tabelle 1).

Nachfolgend wurden der elektronische und sterische Einfluss des Platin-Reagenzes untersucht und anstatt [Pt(PiPr₃)₂] (**4**) der Komplex [Pt(PEt₃)₃] (**7**) verwendet, welcher sich durch eine stärkere σ-Bindung des kleineren Triethylphosphan-Liganden auszeichnet. Die Synthese verläuft analog zu **5** und **6**. Äquivalente Mengen an [Pt(PEt₃)₃] (**7**) und B₂(NMe₂)₂I₂ (**1c**) werden bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt. Nach zehn Minuten ist die Reaktion vollständig abgelaufen und alle flüchtigen Bestandteile werden von der roten Lösung im Vakuum entfernt. Aufgrund der hohen Löslichkeit kann *trans*-[(Et₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)I}] (**8**) (Schema 2) nach Kristallisation lediglich in Ausbeuten von 39% isoliert werden. Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **8** in C₆D₆ belegt erneut die selektive oxidative Addition einer B–I-Bindung und somit werden für den Diboran(4)yl-Ligand zwei Signale bei δ 57.5 und 39.6 ppm beobachtet. Somit ist das Signal des Platin-gebundenen Bor-Atoms im Vergleich zum Tris(*iso*-propyl)-substituierten *trans*-Komplex **6** um weitere 6 ppm tieffeldverschoben, während das zweite Bor-Atom in einem ähnlichen Bereich aufgefunden wird (vgl. **6**: δ 51.8 und 38.4 ppm). Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt für **8** ein Signal bei 11.6 ppm mit einer P–Pt-Kopplungskonstante ¹J_{P–Pt} von 3066 Hz. Das ³¹P-NMR-Signal erfährt somit wie bei **6** eine Tieffeld-Verschiebung von 30 ppm im Vergleich zur Pt(0)-Vorstufe (δ 41.95 ppm, 4200 Hz). da.^[105] Die ¹J_{P–Pt}-Kopplungskonstante belegt wiederum die Gegenwart eines *trans*-Platin(II)-Komplexes.



Schema 2. Synthese des Diboran(4)yl-Platin-Komplexes **8**.

8 kristallisiert bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 17) und besitzt wie **6** ein quadratisch-planares Platin-Zentrum. Die Verzerrung ist jedoch größer als in **6**, wie die kleineren I1–Pt1–B1- und P1–Pt1–P2-Winkeln zeigen ($171.5(2)^{\circ}$, $169.95(6)^{\circ}$). Dies spiegelt sich auch im Pt–B1–B2-Winkel wider. Auch das Bor-Atom weicht stark von der trigonal-planaren Konformation eines sp^2 -hybridisierten Bor-Atoms ab (Pt1–B1–B2: $112.0(5)^{\circ}$).

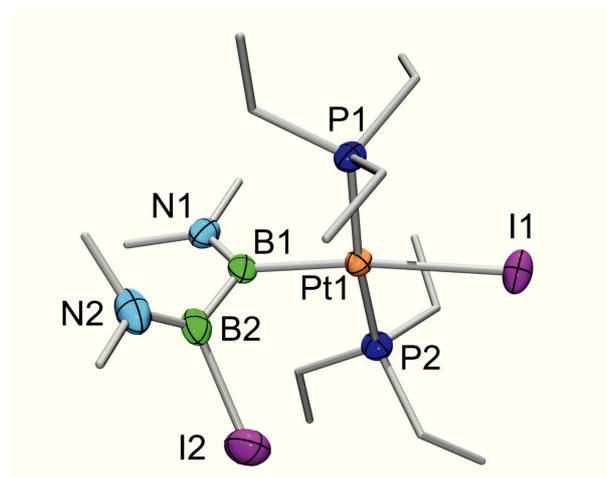


Abbildung 17. Molekülstruktur von $trans\text{-}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{I}\}]$ (**8**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 1 angegeben.

Die PEt_3 -Liganden sind in **8** ($2.304(2)\text{ \AA}$, $2.329(2)\text{ \AA}$) um 3 pm näher an das Platin-Zentrum gebunden als die $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Liganden in **6** (Tabelle 1), was die gute σ -Donorfähigkeit von PEt_3 zum Ausdruck bringt. Trotz einer kürzeren Pt1–B1-Bindung ($2.069(7)\text{ \AA}$) verringert sich der *trans*-Einfluss auf den Iod-Liganden und die Pt1–I1-Bindung ist etwas verkürzt ($2.799(2)\text{ \AA}$). Dementsprechend verlängert sich die B1–B2-Bindung ($1.72(1)\text{ \AA}$) nach oxidativer Addition des Diborans(4) nicht so stark wie für **6**.

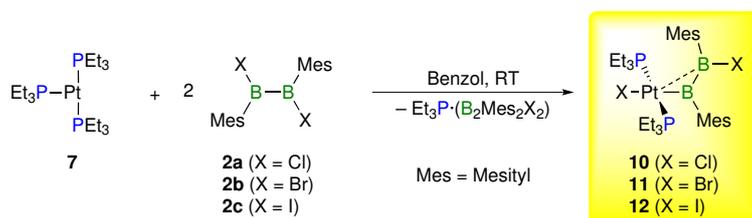
Tabelle 1. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **5**, **6** und **8** (Vergleich Diboran(4)-Edukte, s. Tabelle 13 & Tabelle 14 in Kapitel II. 5).

X = Br, I	5	6	8
Pt1–B1	2.073(5)	2.087(4)	2.069(7)
Pt1–X1	2.6470(5)	2.8226(3)	2.799(2)
Pt1–P1	2.345(1)	2.356(1)	2.304(2)
Pt1–P2	2.314(1)	2.324(1)	2.329(2)
B1–B2	1.742(8)	1.738(6)	1.72(1)
B2–X2	1.963(6)	2.234(4)	2.242(8)
B1–N1	1.412(7)	1.399(5)	1.40(1)
B2–N2	1.412(7)	1.388(5)	1.404(9)
Pt1–B1–B2	119.4(3)	120.6(3)	112.0(5)
X1–Pt1–B1	173.8(2)	173.2(1)	171.5(2)
P1–Pt1–P2	171.75(4)	172.21(3)	169.95(6)

1.2 Oxidative Addition von $B_2(Mes)_2X_2$

Um den sterischen und elektronischen Einfluss der Diboran(4)-Liganden auf die oxidative Addition zu untersuchen, werden als nächstes Diborane(4) des Typs $B_2Mes_2X_2$ ($X = Cl$ (**2a**), Br (**2b**), I (**2c**)) eingesetzt, die im Vergleich zu $B_2(NMe_2)_2X_2$ (**1b**, **1b**) keine π -Stabilisierung durch ein freies Elektronenpaar des Stickstoffes erfahren. Stabilisiert werden die Diborane(4) **2** hingegen durch die sterische Abschirmung ausgehend vom sperrigen Mesityl-Substituenten (2,4,6-Trimethylphenyl).

Die Reaktion von $[Pt(PCy_3)_2]$ (**9**) und $[Pt(PiPr_3)_2]$ (**4**) mit **2** führt in allen Fällen zu *trans*-Mono(boryl)(halogen)-Komplexen des Platins. Erst durch Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen $[Pt(PEt_3)_3]$ (**7**) gelingt die Isolierung der *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe *trans*- $[(Et_3P)_2Pt(Cl)\{BMesBMesCl\}]$ (**10**), *trans*- $[(Et_3P)_2Pt(Br)\{BMesBMesBr\}]$ (**11**) und *trans*- $[(Et_3P)_2Pt(I)\{BMesBMesI\}]$ (**12**). In allen drei Fällen wird **7** mit zwei Äquivalenten Diboran(4) **2** umgesetzt. Das als Nebenprodukt gebildete Diboran-Phosphan-Addukt fällt im Verlauf der Reaktion in Pentan als farbloser Feststoff aus und kann durch Filtration abgetrennt werden. Kristallisation aus Pentan bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ liefert die Platin-Spezies **10–12** analytisch rein in Ausbeuten von 24% (**10**), 28% (**12**) bzw. 55% (**11**) (Schema 3).



Schema 3. Synthese der *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe **10–12**.

Die geringen Ausbeuten bei der Synthese von **10** und **12** sind einmal auf ihre gute Löslichkeit, als auch die Bildung der Diboran-Phosphan-Addukte zurückzuführen. Alle drei Platin-Komplexe lassen sich durch Multikern-NMR-Spektroskopie zweifelsfrei identifizieren und charakterisieren. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **10–12** im Vergleich zu den Diboran(4) Edukten **2** eine Aufspaltung der aromatischen C–H-Protonen sowie der Methyl-Gruppen am Mesityl-Substituenten. Die Singulett-Signale der einzelnen Methyl-Gruppen zeigen in C_6D_6 hierbei zum Teil eine starke Tieffeld-Verschiebung von bis zu $\Delta\delta$ 1.36 ppm (z.B. **12**: δ 3.57, 3.42, 3.03, 2.31, 2.12, 2.05 ppm) im Vergleich zum entsprechenden Diboran(4) (**2c**: δ 2.21, 2.08 ppm).^[25] Diese Separierung belegt zum einen eine unsymmetrische Umgebung und wird ebenfalls für die am Platin gebundenen PEt_3 -Liganden detektiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

sind für alle drei Spezies Signale zu erkennen, die ein *ABX*-Spin-System vermuten lassen und zudem um $\Delta\delta \sim 30$ ppm zur Pt(0)-Vorstufe **7** (δ 42.1 ppm; $^1J_{\text{P-Pt}} = 4216$ Hz) verschoben sind.^[110] So zeigt **10** Signale bei δ 11.4 und 8.06 ppm mit Kopplungskonstanten $^1J_{\text{P-Pt}} = 2916$ bzw. 2972 Hz, welche die *trans*-Position der Phosphan-Liganden hervorhebt, und $^2J_{\text{P-P}} = 327$ Hz. Für die Komplexe **11** und **12** werden ähnliche Signalsätze beobachtet, wobei die Signale hierbei im Vergleich zu **10** hochfeld-verschoben auftreten (**11**: δ 8.58, 5.32 ppm; **12**: δ 2.48, 1.82 ppm). Zudem wird eine Vergrößerung der $^2J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstante von 327 Hz (**10**), über 333 Hz (**11**) auf 335 Hz (**12**) bzw. einer Verkleinerung der $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante nach 2862 und 2919 Hz (**11**) bzw. 2812 und 2837 Hz (**12**) aufgefunden. Die Aufspaltung der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum spiegelt zudem erneut die unsymmetrische Anordnung der Komplexe wieder. Auch im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale detektiert – eines für das am Platin gebundene Bor-Atom und eines für das verbleibende Bor-Atom der B–B-Einheit. Die sehr breiten Signale der Pt–B-Bindungen werden im Vergleich zu den Diboranen(4) (**2a**: δ 85; **2b**: δ 86; **2c**: δ 89 ppm)^[25, 27] stark tieffeldverschoben bei δ 105 (**10**), 108 (**11**) und 106 ppm (**12**) beobachtet. Das Signal des zweiten Bor-Atoms zeigt hingegen ein für eine Diboran(4)-Einheit untypisches hochfeldverschobenes Signal bei δ 59.9 (**10**), 56.5 (**11**) bzw. 50.0 ppm (**12**). Die beobachteten NMR-Signale in Lösung stehen im Einklang mit den Festkörperstrukturen von **10**, **11** und **12**, welche alle eine dative β -Wechselwirkung des Platins mit dem zweiten Bor-Atom des Diboran(4)yl-Liganden offenbaren (Abbildung 18). Dieser Effekt ist hierbei für die Iodsubstituierte Spezies **12** am stärksten ausgeprägt und nimmt in der Reihenfolge I→Br→Cl ab.

10–12 kristallisieren orange-rot in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (s. Abbildung 18, Tabelle 2). Wie auch in Lösung zeigen alle drei Spezies im Festkörper eine dative β -Wechselwirkung des Platins mit dem zweiten Bor-Atom der Diboran(4)yl-Einheit (Pt1→B2). Die Pt1–B2-Bindungsabstände betragen hierbei 2.570(2) (**10**), 2.531(3) (**11**) und 2.504(4) Å (**12**). Verknüpfung des Bor-Atoms mit dem schwächeren σ -Donor Iod bewirkt im Vergleich zum Chlor somit eine Verkürzung der dativen Pt1–B2-Bindung, was auch in den spitzen Bindungswinkeln Pt1–B1–B2 zum Ausdruck kommt. Diese nehmen in der Reihe der Substituenten Chlor (87.4(1)°), Brom (86.0(1)°) und Iod (84.2(2)°) immer weiter ab, während der B1–Pt1–B2-Winkel in den drei Verbindungen mit 40.2–40.9° sehr ähnlich ist. Die Pt1–B1-Bindungen liegen im typischen Bereich einer einfachen Platin-Boryl Spezies und zeigen vergleichbare Abstände (**10**: 2.036(2) Å; **11**: 2.038(3) Å; **12**: 2.057(4) Å). Die Pt1–B2-Bindung ist im Vergleich zur jeweiligen Pt1–B1-Bindung um 26% (**10**), 24% (**11**) bzw. 22%

(**12**) aufgeweitet. Die Atome Pt1, B1, P1, P2 und X1 bilden eine nahezu reguläre quadratische Grundfläche (**10**: $\Sigma_{\text{Pt}} = 359.69^\circ$, **11**: $\Sigma_{\text{Pt}} = 360.12^\circ$, **12**: $\Sigma_{\text{Pt}} = 360.05^\circ$) mit einer nur geringen Abweichung des Platin-Atoms von dieser Ebene ($\Delta d = 0.054\text{--}0.078 \text{ \AA}$).

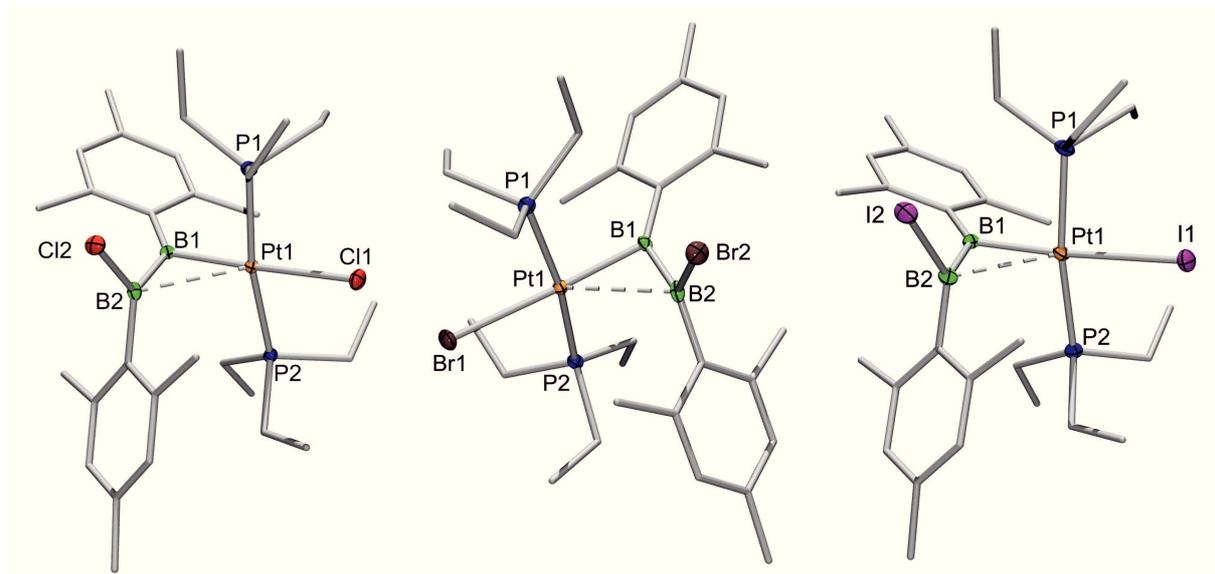


Abbildung 18. Molekülstrukturen von *trans*-[(Et₃P)₂Pt(X){BMesBMesX}] (**10**: X = Cl, **11**: X = Br, **12**: X = I) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 2 angegeben.

Das Platin-Atom weist hierbei aufgrund der β -Wechselwirkung mit dem B2-Atom eine verzerrt quadratisch-pyramidale Ligandensphäre auf. Dabei befindet sich das B2-Atom in apikaler Position zur Pt1–B1–P1–P2–X1-Ebene, wobei das apikale B2 stark von einer idealen Position abweicht. Dies ist auf die geometrische Gegebenheit und den sterischen Anspruch des Diboran(4)yl-Liganden zurückzuführen und wird auch in den X1–Pt1–B2-Winkeln von $138.60(5)^\circ$ (**10**), $138.65(6)^\circ$ (**11**) und $138.5(1)^\circ$ (**12**) deutlich. Die Diboran(4)yl-Einheit erfährt durch die oxidative Addition einer B1–X1-Bindung keine wesentlichen Änderungen der Strukturparameter. So wird jeweils nur eine geringfügige Verkürzung der B1–B2-Bindungen um etwa (**10**: $1.661(3) \text{ \AA}$; **11**: $1.649(4) \text{ \AA}$; **12**: $1.649(6) \text{ \AA}$) im Vergleich zu den Diboranen(4) B₂Mes₂Cl₂ ($1.680(2) \text{ \AA}$; **2a**), B₂Mes₂Br₂ ($1.673(6) \text{ \AA}$; **2b**) und B₂Mes₂I₂ ($1.664(9) \text{ \AA}$; **2c**) beobachtet. Die verbleibende B2–X2-Bindung erfährt aufgrund der dativen Wechselwirkung des Platin-Atoms mit dem Bor-Atom B2 indes eine Aufweitung um 10–15 pm (**10**: $1.852(2) \text{ \AA}$, **2a**: 1.77 \AA ; **11**: $2.027(3) \text{ \AA}$, **2b**: 1.93 \AA ; **12**: $2.260(4) \text{ \AA}$, **2c**: 2.16 \AA ; exakte Werte s. auch II. 4 Tabelle 13). Der *trans*-Einfluss der Diboran(4)yl-Liganden kann durch Vergleich der Pt1–X1-Bindung mit bekannten

Monoboryl-Platin-Komplexen abgeschätzt werden. So ist der Pt1–Cl1-Abstand in **10** (2.5016(5) Å) vergleichbar zu dem des Monoboryl-Komplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Cl){BMesCl}] (2.5019(4) Å),^[111] jedoch wesentlich länger als in den Komplexen *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Cl){BCl₂}] (2.441(2) Å)^[112] und *trans*-[R₃P)₂Pt(Cl){BCl₂}] (R = Ph, 2.4368(8) Å; R₃ = Ph₂Me, 2.4461(8) Å; R₃ = PhMe₂, 2.438(2) Å).^[113]

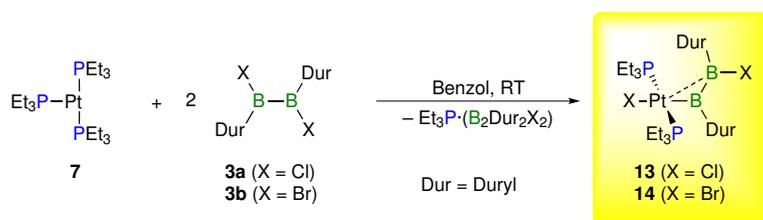
Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen der Verbindungen **10**, **11** und **12** (Vergleich Diboran(4)-Edukte, s. Tabelle 13 & Tabelle 14 in Kapitel II. 5).

X = Cl, Br, I	10	11	12
Pt1–B1	2.036(2)	2.038(3)	2.057(4)
Pt1→B2	2.570(2)	2.531(3)	2.504(4)
Pt1–X1	2.5016(5)	2.6210(4)	2.7827(3)
Pt1–P1	2.3208(5)	2.3208(7)	2.3258(9)
Pt1–P2	2.3507(5)	2.3618(7)	2.3668(9)
B1–B2	1.661(3)	1.649(4)	1.649(6)
B2–X2	1.852(2)	2.027(3)	2.260(4)
B1–C1	1.567(3)	1.571(4)	1.561(5)
B2–C2	1.573(3)	1.571(4)	1.580(6)
Pt1–B1–B2	87.4(1)	86.0(1)	84.2(2)
X1–Pt1–B1	176.5(1)	176.28(8)	175.4(1)
X1–Pt1–B2	138.60(5)	138.64(6)	138.5(1)
P1–Pt1–P2	170.25(1)	169.94(2)	168.70(3)
B1–Pt1–B2	40.22(8)	40.5(1)	40.9(2)

Analog liegen die Pt1–Br1-Abstände in **11** (2.6210(4) Å) und der verwandten Monoboryl-Spezies *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br){B(R)Br}] (R = NMe₂, 2.6087(3) Å; R = Mes, 2.6247(4) Å; R = *t*Bu, 2.6454(4) Å) in der gleichen Größenordnung (vgl. Kapitel I. 2, Abbildung 5),^[54] wohingegen der Pt1–Br1-Abstand in **11** um 2 pm geringer ist als in **5** (2.6470(5) Å). Diese Befunde belegen den starken *trans*-Einfluss der Bromdiboran(4)yl-Einheit, deuten jedoch an, dass dieser in Amino-substituierten Diboran(4)yl-Komplexen etwas stärker ausgeprägt ist. **12** (2.7827(3) Å) zeigt eine ähnliche Pt1–I1-Bindungslänge wie der Monoboryl-Komplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(I){BI₂}] (2.7813(7) Å), was einen Vergleich des *trans*-Einflusses erlaubt, der hier wiederum etwas schwächer einzuschätzen ist als der in **6** (2.8226(3) Å) und **8** (2.799(2) Å).^[104, 108]

1.3 Oxidative Addition von $B_2(Dur)_2X_2$

Nach den vielversprechenden Ergebnissen der Mesityl-substituierten 1,2-Dihalogendiborane(4) werden nachfolgend die chemisch sehr ähnlichen Duryl-substituierten Vertreter $B_2Dur_2X_2$ (**3a**: X = Cl; **3b**: X = Br; Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) auf ihre Reaktivität gegenüber dem niedervalenten Platin(0)-Komplex $[Pt(PEt_3)_3]$ (**7**) untersucht, wodurch eine Abschätzung des sterischen Einflusses ermöglicht werden soll. Da in der Literatur bisher nur das Chlor-Derivat **3a** bekannt ist,^[27] wurde zudem eine Synthese für das Brom-Derivat **3b** entwickelt (Synthese und Festkörperstruktur s. Kapitel II. 4 Diborane(4)). Die Reaktion von **3a** und **3b** mit **7** führt erneut zur Bildung von zwei Produkten mit hoher Selektivität. Es können lediglich *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe *trans*- $[(Et_3P)_2Pt(X)\{BDurBDurX\}]$ (**13**) und *trans*- $[(Et_3P)_2Pt(Br)\{BDurBDurBr\}]$ (**14**)^[114] sowie die entsprechenden Phosphan-Diboran-Addukte nachgewiesen werden. Nach Aufarbeitung können **13** und **14** in Ausbeuten von 49% und 54% isoliert werden (Schema 4).



Schema 4. Synthese der *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe **13** und **14**.

Durch Multikern-NMR-Spektroskopie können die Verbindungen **13** und **14** zweifelsfrei charakterisiert werden. Die selektive Bindung der *trans*-konfigurierten Komplexe wird durch alle $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale (CD_2Cl_2) belegt, welche die typischen $^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten aufweisen. Erneut wird ein *ABX*-Spin-System in den ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet, wobei **13** Signale bei δ 11.2 und 7.69 ppm ($^1J_{P-Pt}$: 2929, 2984 Hz; $^2J_{P-P}$: 326 Hz) und **14** Signale bei δ 8.52 und 5.21 ppm ($^1J_{P-Pt}$: 2873, 2931 Hz; $^2J_{P-P}$: 327 Hz) zeigen. Das Auftreten von zwei ^{31}P -NMR-Signalen ist wie schon zuvor ein klarer Hinweis für eine unsymmetrische Ligandensphäre der Platin-Zentren. Dieser Befund spiegelt sich auch in den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten von **14** und **13** wider. Im Vergleich zu den Diboranen(4) **3** (**3a**: δ 87, **3b**: δ 86.5 ppm)^[27]^[114] bedingen die entstehenden *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe je ein Signal bei tieferem Feld für das am Platin gebundene Bor-Atom (**13**: δ 109; **14**: δ 109 ppm) und eines bei höherem Feld für die verbleibende B–X-Einheit (**13**: δ 57.7; **14**: δ 53.6 ppm). Letztere sind gegenüber **10** und **11** lediglich 2–3 pm verschoben, was auch für **13** und **14** eine dative Pt–B2-Wechselwirkung nahelegt. Dieser Befund wird durch die Bestimmung der Kristallstruktur

weiter belegt. Die orange-roten Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei **14** als Zwillingsstruktur vorliegt (Abbildung 19). Das wichtigste Strukturmotiv stellt die β -Wechselwirkung des Platins mit dem B2-Atom dar. Die Pt1–B2-Abstände (**13**: 2.547(3) Å; **14**: 2.506(8) Å) sind hierbei erneut deutlich länger als die Pt1–B1-Abstände (**13**: 2.038(7) Å; **14**: 2.027(9) Å).

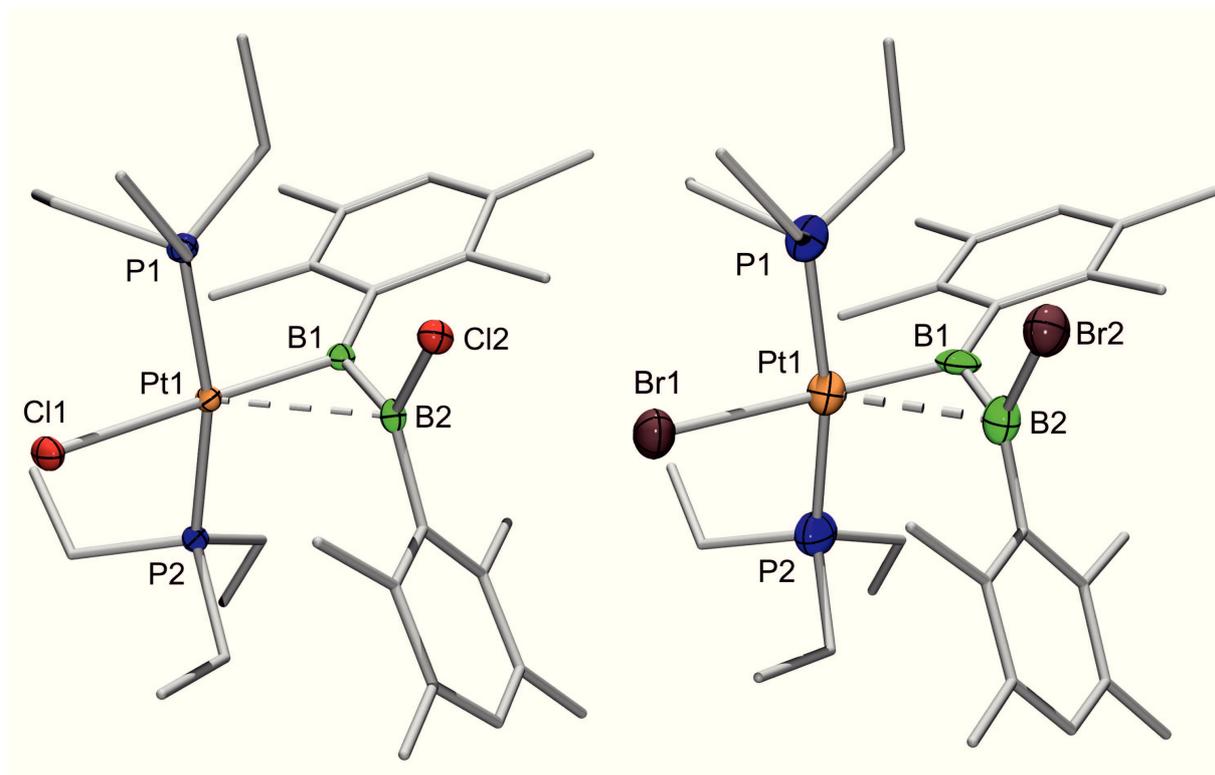


Abbildung 19. Molekülstrukturen von $trans\text{-}[(Et_3P)_2Pt(X)\{BDurBDurX\}]$ (**13**: X = Cl; **14**: X = Br) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 3 angegeben.

Der Austausch des Bor-gebundenen Mesityl-Liganden in **10** und **11** gegen Duryl-Substituenten resultiert demnach in einer Verkürzung der Pt1–B2-Bindung in **13** und **14** (vgl. **10**: 2.570(2) Å; **11**: 2.531(3) Å), was auf eine stärkere dative Wechselwirkung hindeutet. Analog zu **10–12** weisen **13** und **14** eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur auf, wobei sich die Atome X1, P1, P2, B1 in einer nahezu quadratisch-planaren Anordnung um das Platin-Zentrum befinden (X1–Pt1–B1: 172.9(1) (**13**), 174.3(2) (**14**); P1–Pt1–P2: 166.35(2) (**13**), 167.78° (**14**)). Das B2-Atom befindet sich mit X1–Pt1–B2-Winkeln von 133.47(6) (**13**) bzw. 133.3(2)° (**14**) über dieser Ebene. Die verbrückende Anordnung des B2-Atoms wird auch in den B1–Pt1–B2- (**13**: 40.25(9); **14**: 41.7(3)°), sowie Pt1–B1–B2-Winkeln (**13**:

86.7(1)°; **14**: 84.7(5)°) deutlich. Die strukturellen Parameter des Diboran(4)yl-Ligands werden durch die oxidative Addition der B–X-Bindung hingegen nur wenig beeinflusst. So ist die B1–B2-Bindung in **13** (1.648(4) Å) und **14** (1.67(1) Å) vergleichbar zu der in **3a** (1.690(4) Å) und **3b** (1.668(4) Å), und die B–X-Bindung ist wie in **10–12** deutlich um etwa 7 pm im Vergleich zum Diboran(4) (**3a**: ~1.77 Å; **3b**: ~1.94 Å) verlängert.

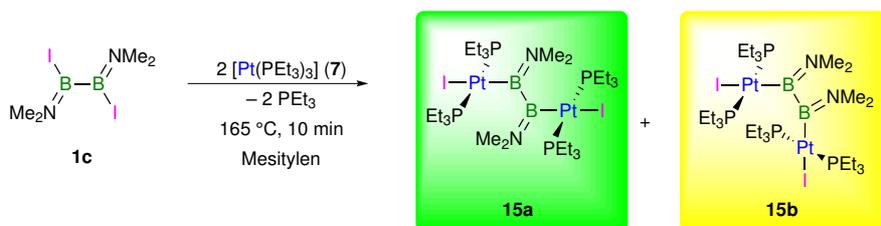
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **13** und **14** (Vergleich Diboran(4)-Edukte, s. Tabelle 13 & Tabelle 14 in Kapitel II. 5).

X = Cl, Br, I	13, Cl	14, Br
Pt1–B1	2.038(7)	2.027(9)
Pt1→B2	2.547(3)	2.506(8)
Pt1–X1	2.5044(6)	2.6276(8)
Pt1–P1	2.3161(6)	2.319(2)
Pt1–P2	2.3478(6)	2.345(2)
B1–B2	1.648(4)	1.67(1)
B2–X2	1.853(3)	2.016(9)
B1–C1	1.579(3)	1.58(1)
B2–C2	1.581(3)	1.57(1)
Pt1–B1–B2	86.7(1)	84.7(5)
X1–Pt1–B1	172.9(1)	174.3(2)
X1–Pt1–B2	133.47(6)	133.3(2)
P1–Pt1–P2	166.35(2)	167.78(7)
B1–Pt1–B2	40.25(9)	41.7(3)

Die Stärke des *trans*-Einflusses des Diboran(4)yl-Ligands kann erneut durch Untersuchung der Pt1–X1-Bindungslängen in *trans*-Position (**13**: 2.5044(8) Å; **14**: 2.6276(8) Å) abgeschätzt werden. Somit unterscheidet sich dieser kaum von dem Mesityl-substituierten Diboran(4)yl-Liganden (**10**: 2.5016(5); **11**: 2.6210(4) Å.)

1.4 Doppelte Oxidative Addition von $B_2(NMe_2)_2I_2$

Die selektive oxidative Addition nur einer B–X-Bindung wird sowohl für die von Dimethylamino-substituierten (**1b**, **1c**), als auch Mesityl- (**2**) bzw. Duryl-substituierten (**3**) 1,2-Dihalogendiboranen(**4**) beobachtet, auch bei Verwendung eines Überschusses an Pt(0)-Reagenz (**4**, **7**). Erst durch drastische Erhöhung der Reaktionstemperatur und die geeignete Kombination der Reaktionspartner gelingt die oxidative Addition der zweiten B–X-Bindung. Die Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2I_2$ (**1c**) mit zwei Äquivalenten $[Pt(PEt_3)_3]$ (**7**) in Mesitylen bei 160 °C führt demnach innerhalb von zehn Minuten zum vollständigen Verbrauch von **7** und der Bildung des dinuklearen *trans*-konfigurierten Komplexes *trans*- $[\{Et_3P\}_2Pt(I)\}_2\{\mu_2-1,2-B_2(NMe_2)_2\}]$ (**15**) in Ausbeuten von 30% (Schema 5). Nach Entfernen des überschüssigen freigebliebenen PEt_3 kann **15** ausschließlich durch Kristallisation aus der tief roten Reaktionsmischung bei –25 °C in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Der kristalline Feststoff ist nahezu unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln (Pentan, Hexan) und mäßig löslich in Benzol, Toluol und DCM. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur entstehen neben dem Hauptprodukt **15** noch weitere Platin(II)-haltige Komplexe, von denen *trans*- $[(Et_3P)_2Pt(H)(I)]$ (δ 0.65; $^1J_{P-Pt} = 2273$ Hz)^[115] und $[(Et_3P)_2Pt(I)_2]$ (δ 19.7; $^1J_{P-Pt} = 2650$ Hz)^[116] durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie identifiziert werden können.^[115-117] Die Natur der Zersetzungsprodukte des Diborans(**4**) **1b** kann nicht aufgeklärt werden. NMR-Spektroskopie (VT NMR, Festkörper NMR), Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegen jedoch eindeutig die Bildung von **15**.



Schema 5. Synthese des dinuklearen Platin-Diboran(4)yl-Komplexes **15**.

Verbindung **15** liegt bei Raumtemperatur in Lösung (CD_2Cl_2 , C_6D_6 , C_7D_8) laut 1H -NMR- und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie in Form zweier Isomere **15a** und **15b** vor (Schema 5), wobei **15b** durch Rotation um die B–B-Achse gebildet wird. Bei Raumtemperatur sind im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei breite Signale bei δ 6.40 ($^1J_{P-Pt} = 3417$ Hz) für **15a** und δ 5.33 ($^1J_{P-Pt} = 3238$ Hz) für **15b** in einem Verhältnis von 62:38 unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel zu beobachten. Abkühlen einer Lösung von **15** in Toluol liefert deutlich schärfere Signale, wobei bei –50 °C der statische Punkt des Gleichgewichts **15a**/**15b** mit

einem Isomerenverhältnis von 73:27 erreicht wird. Durch Erhitzen der Probe kann die Koaleszenz-Temperatur $T_c = 45\text{ °C}$ bestimmt werden und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur noch ein Signal für das Isomergemisch bei $\delta 5.72$ (FWHW = 231 Hz) (Abbildung 20, links). Diese Daten erlauben eine Abschätzung der freien Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger = 15\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($62\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für den Isomerisierungs-Prozess von **15a**→**15b** durch Verwendung der Eyring-Gleichung.

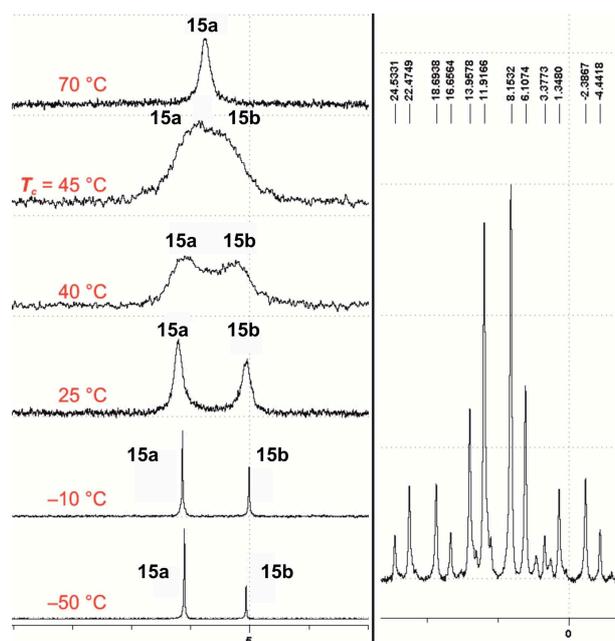


Abbildung 20. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur zwischen -50 °C und 70 °C (links; T_c = Koaleszenz-Temperatur) und Beobachtung des ABX-Spin-Systems im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -VPAC/MAS-NMR-Spektrum im Festkörper (rechts).

Weiteres Erhitzen der Probe auf 80 °C resultiert in einer schärferen Resonanz für **15** ($\delta 5.75$; $^1J_{\text{P-Pt}} = 3444\text{ Hz}$). Im Vergleich zu *trans*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{I}\}]$ (**8**; $\delta 11.6\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3066\text{ Hz}$) ist das ^{31}P -NMR-Signal von **15** somit leicht zu höherem Feld verschoben, wobei jedoch immer noch eine Kopplungskonstante im Bereich eines *trans*-konfigurierten Bisphosphanplatin(II)-Komplexes detektiert wird. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** zeigt auf Grund der großen Halbwertsbreite und ähnlicher chemischer Verschiebungen für die verbrückenden Bor-Atome sowie der symmetrischen Umgebung lediglich ein einziges Signal bei $\delta 55.6\text{ ppm}$. Dieses ist im Vergleich zum Diboran(4) **1b** ($\delta 35.6\text{ ppm}$) um etwa $\Delta\delta = 20\text{ ppm}$ zu tieferem Feld verschoben und liegt in einem ähnlichen Bereich wie das ^{11}B -NMR-Signal des Platin-gebundenen Bor-Atoms in **8** ($\delta 57.5\text{ ppm}$).^[109]

Untersuchung von kristallinem **15** mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -VCAP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie beweist eindeutig, dass im Festkörper nur das Isomer **15a** vorliegt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -VCAP/MAS-NMR-Spektrum zeigt demnach ein Aufspaltungsmuster, das durch ein *ABX*-Spin-System mit zwei Dubletts bei δ 7.32 und δ 12.7 ppm und Kopplungskonstanten $^1J_{\text{P-Pt}} = 3412$ Hz ($^2J_{\text{P-P}} = 326$ Hz) und $^1J_{\text{P-Pt}} = 3416$ Hz ($^2J_{\text{P-P}} = 326$ Hz) beschrieben werden kann (Abbildung 20, rechts). Dieser Befund im Festkörper wird durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestätigt und im Kristall wird nur das Isomer **15a** aufgefunden. **15a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form farbloser Kristalle mit einem Inversions-Zentrum auf der B–B-Bindung (Abbildung 21). Die Pt-Fragmente sind in einer *trans*-Konfiguration angeordnet und werden durch die Diboran(4)-1,2-diyl-Einheit verbrückt, welche eine planare Anordnung besitzt. Die Phosphan-Liganden an den Platin-Zentren sind senkrecht zu der I–Pt–B(NMe₂)–B(NMe₂)–Pt–I-Ebene angeordnet.

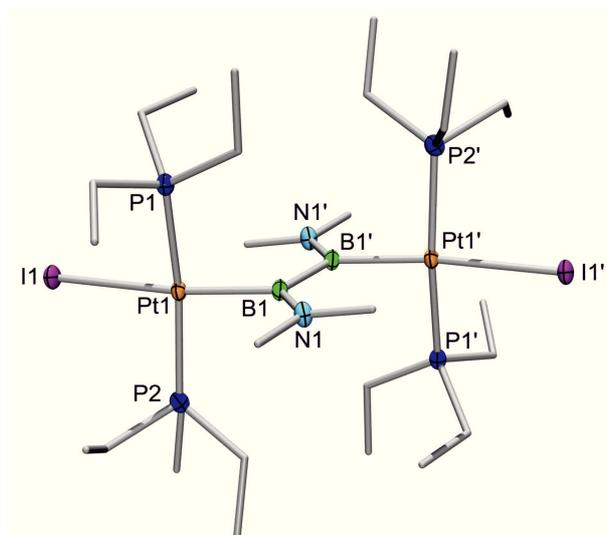
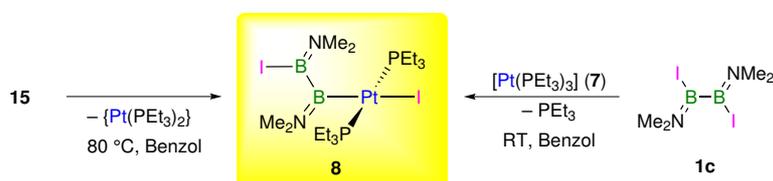


Abbildung 21. Molekülstruktur des dinuklearen Komplexes *trans*-[$\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\}_2\{\mu_2\text{-}1,2\text{-B}_2(\text{NMe}_2)_2\}$] (**15**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Die B–B-Bindung in **15a** ist mit 1.783(7) Å im Vergleich zu $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$ (1.684(6) Å) oder **8** (1.72(1) Å) stark aufgeweitet, wobei ein klarer Trend zur Verlängerung der B–B-Bindung im Verlauf der einfachen beziehungsweise doppelten oxidativen Addition und somit zunehmendem sterischen Anspruch zu beobachten ist. Auch die Pt–B-Bindung in **15a** (2.091(4) Å) ist länger als in **8** (2.069(7) Å), wohingegen die B–N-Bindungen in **15a** (1.40(1) Å, 1.404(9) Å) verkürzt sind (**8**: 1.424(5) Å; **1b**: 1.463(4) Å, 1.473(4) Å). Die Pt–P-Bindungen werden von der zweiten oxidativen Addition kaum beeinflusst (**15a**:

2.2998(8) Å, 2.3006(9) Å; **8**: 2.304(2) Å, 2.329(2) Å). Der Pt–I-Abstand ist erneut von besonderem Interesse, da dieser den *trans*-Einfluss des Platin-substituierten Diboran(4)yl-Liganden widerspiegelt. Demnach scheint der *trans*-Einfluss im Vergleich zu der mononuklearen Spezies **8** (2.799(2) Å) durch das zweite Platin-Fragment noch einmal verstärkt zu werden, da die Pt–I-Bindung in **15a** 2.8260(4) Å beträgt.

Erhitzen einer Probe von **15** in Benzol über einen längeren Zeitraum (ca. drei Tage) auf 80 °C deutet im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die selektive Bildung des – auch direkt zugänglichen – mononuklearen Komplexes **8** unter formalem Verlust eines $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Fragments an. Dieses kann durch ein charakteristisches ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 11.6$ ppm zweifelsfrei identifiziert werden (Schema 6). Die Reaktion verläuft selektiv und ohne Bildung von Nebenprodukten.



Schema 6. Reaktivität des dinuklearen Platin-Komplexes **15**.

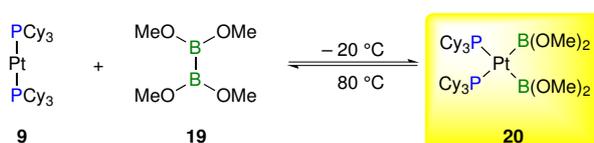
Trotz fehlender Hinweise für den exakten Mechanismus dieser Umlagerung, stellt sie das erste Beispiel einer reduktiven Eliminierung eines Halogenborans ($-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{I}$) aus einer *trans*-Konfiguration da, auch wenn hierbei eine lange Reaktionszeit und eine hohe Temperatur notwendig sind.

1.5 Oxidative Addition von $B_2(OMe)_4$

Die Aktivierung von E–E-Bindungen durch Übergangsmetall-Zentren ist ein entscheidender Bestandteil für die Bildung essentieller Zwischenstufen in katalytischen Prozessen später Übergangsmetalle. Der Einsatz von Diboranen(4) zur Einführung von Boryl-Einheiten auf organische Substrate ist hierbei weit verbreitet. Ein Beispiel für einen solchen Katalyse-Zyklus stellt die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion zur selektiven Diborierung von Alkinen dar (s. Abbildung 8),^[19, 21] wobei insbesondere zwei Schritte im Katalyse-Zyklus von entscheidender Bedeutung sind: Die einleitende oxidative Addition der B–B-Bindung des Diborans(4) und die reduktive Eliminierung des Bis(boryl)-Alkens.^[19, 21, 62-63, 71-72] Die oxidative Addition der B–B-Bindung von Diboranen(4) (B_2F_4 ,^[70, 74] $B_2(NMe_2)_2Cl_2$,^[73] B_2Cat_2 ,^[60-64, 73] B_2Pin_2 ^[62]) an niedervalente Bis(phosphan)platin-Komplexe resultiert ausschließlich in der Bildung von *cis*-Bis(boryl)-Komplexen, was mit dem hohen *trans*-Einfluss des Boryl-Liganden erklärt werden kann.^[54-55, 58, 109] Auf Grund dessen ist bis heute kein Bis(boryl)-Komplex bekannt, der eine *trans*-Konfiguration aufweist (vgl. Abbildung 7). Diese *cis*-Konfiguration ermöglicht zudem erst eine reduktive Eliminierung. Die direkte reduktive Eliminierung des Diborans(4) aus dem Bis(boryl)-Intermediat selbst steht zudem in Konkurrenz zur Substratfunktionalisierung und würde den katalytischen Zyklus entscheidend behindern. Bis heute wurde eine solche Reaktivität für Bis(boryl)-Komplexe jedoch noch nicht nachgewiesen. Alle von *cis*-Bis(boryl)platin-Komplexen ausgehenden Reaktionen setzen immer voraus, dass für das entstehende Pt(0)-Fragment ein geeigneter Reaktionspartner zur Stabilisierung vorhanden ist. So liefert die Umsetzung von *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt\{BPin\}_2]$ (**16**) mit B_2Cat_2 selektiv *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt\{BCat\}_2]$ (**17**) und freies Diboran(4) B_2Pin_2 .^[63] Analog reagiert **16** auch mit weiteren Substraten ($L = CO, PPh_3, SnMe_3$) unter Bildung von *cis*- $[(Ph_3P)_2PtL_2]$.^[63] Zudem führt die Reaktion von *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt\{BCat'\}_2]$ (**18**) mit B_2Cat_2 zu einem Gemisch aus **18**, *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt\{BCat\}_2]$ (**17**) und $B_2Cat'_2$.^[62] Die Notwendigkeit eines geeigneten „Abfangreagenzes“ wird auch in mechanistischen Studien zur reduktiven Eliminierung von Alkylboranen aus *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(Me)\{BCat\}]$ und der Platin-vermittelten Dehydro-Kupplung von Catecholboran zum Diboran(4) B_2Cat_2 bestätigt.^[61] Sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen weisen darauf hin, dass der Prozess der reduktiven Eliminierung an solchen quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexen über einen sechsfach-koordinierten Übergangszustand verlaufen muss und somit ein weiteres Substrat zwingend erforderlich

ist.^[61] In dieser Arbeit wird die Reaktivität von Tetramethoxydiboran(4), $B_2(OMe)_4$ (**19**), gegenüber dem niedervalenten Platin(0)-Komplex $[Pt(PCy_3)_2]$ (**9**) untersucht.

Die Reaktion von **9** mit einem Überschuss an **19** führt bei tiefen Temperaturen zur selektiven oxidativen Addition der B–B-Bindung an das Pt(0)-Zentrum unter Bildung von *cis*- $[(Cy_3P)_2Pt\{B(OMe)_2\}_2]$ (**20**) (Schema 7). **20** kann nach Aufarbeitung in Form farbloser Kristalle in quantitativer Ausbeute isoliert werden und ist bei Raumtemperatur als Feststoff stabil. Die Charakterisierung von **20** gelingt durch Multikern-NMR-Spektroskopie einer kristallinen Probe bei tiefen Temperaturen und die Zusammensetzung wird durch Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestätigt.



Schema 7. Gleichgewicht der Reaktion von **9** und **19** zu **20** bei verschiedenen Temperaturen.

Während das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur mehrere Resonanzen aufweist, offenbaren erst VT-NMR-Studien bei tiefen Temperaturen die genaue Natur von **20**. Der *cis*-Bis(boryl)-Komplex **20** liegt in Lösung im Gleichgewicht mit seinen Edukten **9** und **19** vor, dessen Lage temperaturabhängig ist. So zeigt das 1H -NMR-Spektrum (Toluol- d^8) von **20** bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zwei separierte Signale (δ 4.26, 3.76 ppm) für die Methyl-Substituenten am Bor-Atom, welche im Vergleich zum freien Diboran(4) **19** (δ 3.54 ppm) zu tiefem Feld verschoben sind. Dementsprechend können auch zwei Signale im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum für die Methyl-Gruppen (δ 53.6, 50.0 ppm) detektiert werden, wohingegen bei tiefen Temperaturen keine Resonanz im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden kann. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum belegt jedoch eindeutig das Vorliegen eines *cis*-Bis(phosphan)platin-Komplexes mit einer Resonanz bei 32.8 ppm und einer charakteristischen $^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstante von 1460 Hz (vgl. Tabelle 4). Das Signal von **20** erscheint hierbei im Vergleich zu **9** (δ = 62.0 ppm) um 30 ppm zu höherem Feld verschoben.^[105] Langsames Erwärmen der Probe führt zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Edukten und Produkten, welches bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig auf der Seite der Edukte liegt (Abbildung 22). Diese Befunde deuten an, dass eine reduktive Eliminierung des Diborans(4) **19** aus dem *cis*-Bis(boryl)platin-Komplexes **20** zu dem freien Diboran(4) **19** involviert sein muss, welche auch in Abwesenheit eines weiteren Substrates ablaufen kann.

Die VT-NMR-Studien belegen demnach, dass bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausschließlich **20** und bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur die Edukte vorliegen.

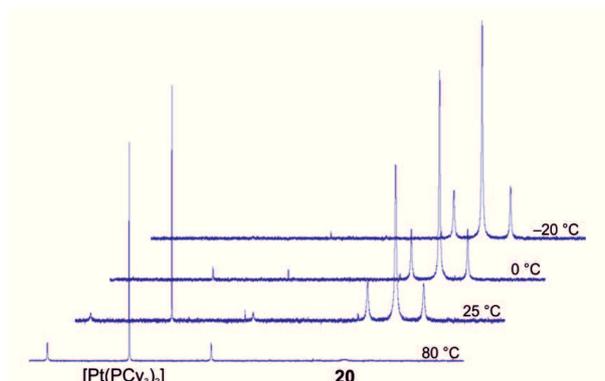


Abbildung 22. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie von **20** bei variabler Temperatur.

Die reduktive Eliminierung von $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ findet im Gegensatz zur Eliminierung von $\text{Me-BCat}'$ aus $\text{trans}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Me})\{\text{BCat}'\}]$, welche vier Wochen bei einer Temperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigt, innerhalb weniger Minuten statt.^[60]

Vergleich der NMR-Daten von **20** bei Raumtemperatur mit anderen *cis*-Bis(boryl)platin-Komplexen (s. Tabelle 4) zeigt, dass die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von **20** (δ 33.7 ppm) durch Austausch einer BCat-Einheit (**21**: δ 35.4; **22**: δ 35.6 ppm) gegen $\{\text{B}(\text{OMe})_2\}$ -Liganden um circa 2 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Auffallend ist hierbei die deutliche Verkleinerung der Phosphor–Platin-Kopplungskonstante in **20** um 180–240 Hz im Vergleich zu BCat-haltigen Platin-Spezies (**18**: 1621 Hz; **17**: 1639 Hz; **21**: 1675 Hz; **22**: 1683 Hz).

Tabelle 4. Ausgewählte NMR-Parameter von *cis*-Bis(boryl)platin(II)-Komplexen bei Raumtemperatur (BCat' = Cat-4-*t*Bu).

Nr.	Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	$^1J_{\text{P-Pt}}$ [Hz]	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]
20	<i>cis</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}_2]$	33.7	1442	45.8
18	<i>cis</i> - $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCat}'\}_2]$	29.0	1621	50.1
17	<i>cis</i> - $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCat}\}_2]$	28.7	1639	47.0
21	<i>cis</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCat}\}_2]$	35.4	1675	49.7
22	<i>cis</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{BCat}'\}_2]$	35.6	1683	49.9
23	<i>cis</i> - $[\{(\text{CyCH}_2)_3\text{P}\}_2\text{Pt}\{\text{BCat}\}_2]$	9.8	1567	49.4

Die chemische Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals von **20** bei Raumtemperatur (δ 45.8 ppm) ist im Vergleich zu **19** (δ 31.2 ppm) zu tieferem Feld und im Vergleich zu den verwandten *cis*-Bis(catecholboryl)platin-Komplexen (δ ~50 ppm) zu höherem Feld

verschoben.^[118] Bei tiefen Temperaturen ($\leq -20\text{ °C}$) kann **20** selektiv in Form farbloser Kristalle isoliert werden, welche sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen (Abbildung 23). Das Platin-Zentrum in **20** weist eine quadratisch-planare Koordinationssphäre auf ($\Sigma_{\text{Pt}} = 361.08^\circ$). Die Pt–B-Bindungen (2.093(5), 2.108(5) Å) sind um 5 pm länger als in den vergleichbaren Catechol-substituierten Bis(boryl)-Komplexen **17–23** (vgl. Tabelle 5), was auf die verminderte Interaktion der freien Elektronenpaare am Sauerstoff mit den Methyl-Substituenten im Vergleich zu dem Aryl-Rückgrat im CatB-Liganden zurückgeführt werden kann.

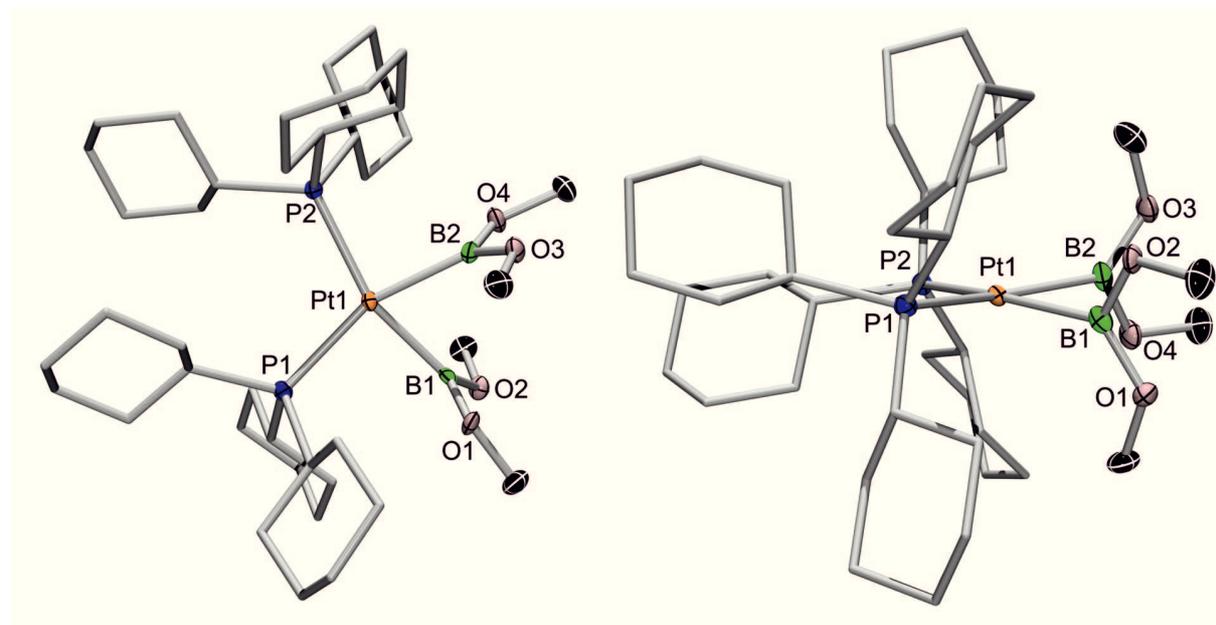


Abbildung 23. Molekülstruktur von *cis*-[(Cy₃P)₂Pt{B(OMe)₂}]₂ (**20**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 5 angegeben.

Andere Strukturparameter wie die P1–Pt1–P2- (**20**: 109.58(4)°) und B1–Pt1–B2-Winkel (71.3(2)°) sowie die Pt–P-Abstände (2.372(1) Å) unterscheiden sich nur unwesentlich von vergleichbaren BCat- (**21**: 2.388 Å) und BCat'-Spezies (**22**: 2.393 Å) (s. Tabelle 5).

Variation der Phosphan-Liganden am Platin-Zentrum führt hingegen zu einer Verkürzung der Pt–P-Bindungen (PPh₃-Ligand in **17**: 2.354(2) Å, 2.346(2) Å; **18**: 2.344(3) Å, 2.353(3) Å) und P(CH₂Cy)₃-Ligand in **23**: 2.340 Å, 2.347 Å).^[60-62] Der B–B-Bindungsabstand in **20** (2.451 Å) ist zudem deutlich größer als der in **21** (2.356 Å), **22** (2.356 Å) und **23** (2.309 Å), wobei die Gegenwart einer B–B-Bindung jedoch ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 5. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in *cis*-Bis(boryl)platin(II)-Komplexen (Erläuterungen der Zuordnung s. Tabelle 4).

	Pt1–B1	Pt1–B2	Pt1–P1	Pt1–P2	P1–Pt1–P2	B1–Pt–B2
20	2.093(5)	2.108(5)	2.372(1)	2.372(1)	109.58(4)	71.3(2)
18	2.04(1)	2.04(1)	2.344(3)	2.353(3)	104.3(1)	77.2(4)
17	2.040(6)	2.058(6)	2.354(2)	2.346(2)	107.14(4)	77.1(2)
21	2.039(5)	2.060(5)	2.384(1)	2.390(1)	109.11(4)	70.1(2)
22	2.044(3)	2.047(3)	2.397(1)	2.388(1)	110.29(4)	72.1(1)
23	2.045(4)	2.049(4)	2.3473(8)	2.3408(8)	102.56(3)	76.0(1)

2 Reaktivität der Platin-Diboran(4)yl-Komplexe

2.1 Reduktion von Platin-Diboran(4)yl-Komplexen

Wie bereits diskutiert, weisen die *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe mit einem Bor-gebundenem Aryl-Substituenten eine dative β -Pt-B-Wechselwirkung auf (**10–14**) und stellen somit geeignete Ausgangsverbindungen zur Realisierung von π -Diboren-Komplexen dar. Dies beruht darauf, dass sowohl die Pt-X-, als auch die B-X-Bindung (X = Halogen) ein potenzieller Angriffspunkt für eine Reduktion sind, und eine B-B-Bindung durch die β -Wechselwirkung bereits korrekt auf das Platin-Zentrum ausgerichtet ist. Cyclovoltammetrische Befunde an **11** und **14** lassen jeweils irreversible Reduktionsprozesse erkennen, wobei die erste Reduktion bei $E^{0}_{1/2} = -2.589$ V bzw. $E^{0}_{1/2} = -2.649$ V und die zweite Reduktion bei $E^{0}_{1/2} = -3.414$ V (**11**) bzw. und bei $E^{0}_{1/2} = -3.355$ V (**14**) beobachtet wird (Abbildung 24). Zur chemischen Reduktion von **11**, **12** und **14** wurden deshalb KC_8 , *Ti(III)* ($[\text{Ti(III)}\{\text{NPh}(t\text{Bu})\}_3]$)^[119] und das dimere *Mg(I)* ($[(^{\text{Mes}}\text{Nacnac})\text{Mg(I)}]_2$; R = MesNacnac = $[(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]$, Mes = Mesityl) eingesetzt.^[120] Die Reduktion verläuft in allen Fällen vollständig.

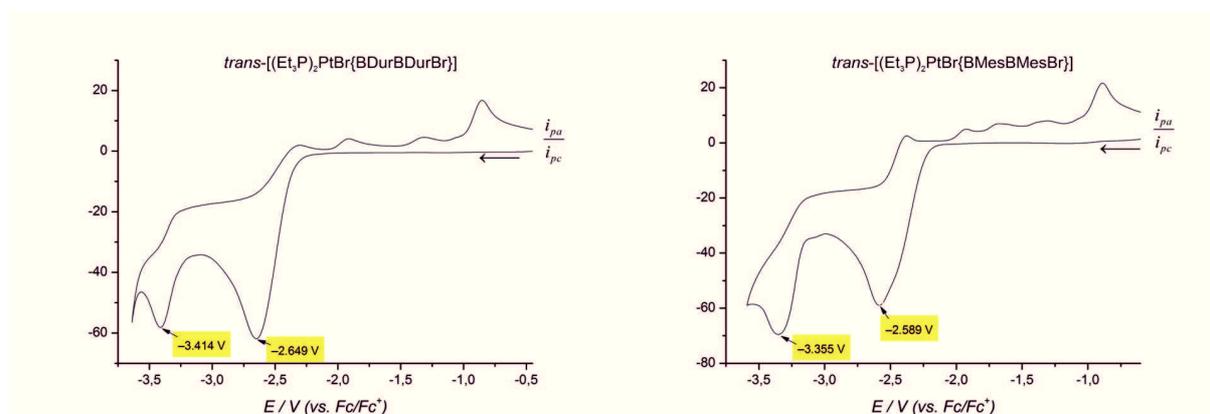
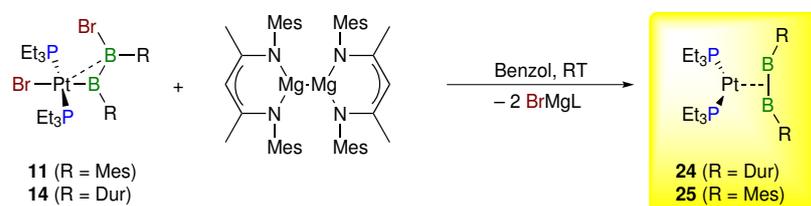


Abbildung 24. Cyclovoltammogramm von **14** (links) und **11** (rechts) ($[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in $\text{DCM}/0.1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Scan-Rate $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc^+ als internen Standard kalibriert.

Die stöchiometrische Umsetzung mit *Ti(III)*, welches ein Einelektronen-Reduktionsmittel ist, führt hierbei nur zu halbem Umsatz an Diboran(4)yl-Komplex, was daraufhin deutet, dass das Produkt der Einelektronen-Reduktion unter diesen Bedingungen nicht zugänglich ist. Das dimere *Mg(I)*, welches ein Zweielektronen-Reduktionsmittel ist und daher in äquimolaren Mengen eingesetzt werden kann, hat sich als das geeignete Reduktionsmittel erwiesen. Der Vorteil hierbei ist, dass das Mg-haltige Nebenprodukt im Verlauf der Aufarbeitung relativ einfach abgetrennt werden kann, wohingegen die Titan-haltigen Nebenprodukte sehr gut

löslich und daher nicht abtrennbar sind. Die Reduktion von **14** mit $Mg(I)$ verläuft in Benzol bei Raumtemperatur hochselektiv und ist mit einer Farbänderung der Benzollösung nach lila und der Bildung eines farblosen Niederschlags ($Mg(II)BrR$) begleitet. Nach zehn Minuten werden unlösliche Bestandteile abgetrennt, das lila Filtrat eingefroren und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Hierdurch gelingt die Isolierung des lilafarbenen π -Diboren-Platin Komplexes cis - $[(Et_3P)_2Pt\{\eta^2-B_2Dur_2\}]$ (**24**) in einer Ausbeute von 99% (Schema 8). Reaktion von **11** bzw. **12** mit $Mg(I)$ erfolgt analog und liefert nach Kristallisation den Mesityldiborenplatin-Komplex cis - $[(Et_3P)_2Pt\{\eta^2-B_2Mes_2\}]$ (**25**) mit Ausbeuten bis zu 38% (Schema 8).



Schema 8. Reduktion der Komplexe **14** und **11** mit $Mg(I)$ zu den π -Diboren-Platin-Komplexen **24** und **25**.

Die Identität von **24** und **25** kann zweifelsfrei durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

Beide Spezies zeigen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Signal bei δ 48.6 ppm (**24**, $^1J_{P-Pt}$: 1726 Hz) bzw. δ 50.7 ppm (**25**, $^1J_{P-Pt}$: 1714 Hz). Somit sind die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale von **24** und **25** im Vergleich zu den Halogendiboran(4)ylplatin-Komplexen **11**, **12** und **14** um 37–47 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das ABX -Spin-System der Edukt-Komplexe wird durch die symmetrische Umgebung in **24** und **25** aufgehoben, weshalb jeweils nur ein Signal im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen ist. Die $^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten von 1714 bzw. 1726 Hz sind zudem wesentlich größer als die der verwandten cis -Mono(boryl)- und Bis(boryl)-Komplexe (~1000–1600 Hz; vgl. Tabelle 4), während sie im Vergleich zu den analogen π -Komplexen cis - $[(Et_3P)_2Pt\{\pi\text{-Alken}\}]$ (~3460–3663 Hz) und cis - $[(Et_3P)_2Pt\{\pi\text{-Alkin}\}]$ (~3160–3443 Hz) wesentlich kleiner sind.^[121] Aufgrund der höheren Symmetrie der Produkte **24** und **25** zeigen die $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren in beiden Fällen nur ein Signal, welche deutlich zu tieferem Feld verschoben (**24**: δ 130 ppm; **25**: δ 132 ppm) und zudem sehr breit sind (HwB **24**: 1290 Hz). Die chemische Verschiebung liegt somit eher im Bereich der Borylen-Komplexe $[(OC)_3Fe(BDur)\{B(NSiMe_3)_2\}]$ (δ 129 ppm)^[122] und $trans$ - $[(Me_3P)(OC)_3Fe\{BDur\}]$ (δ 146 ppm).^[52]

24 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und **25** in der orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$ mit acht Molekülen (Abbildung 25).

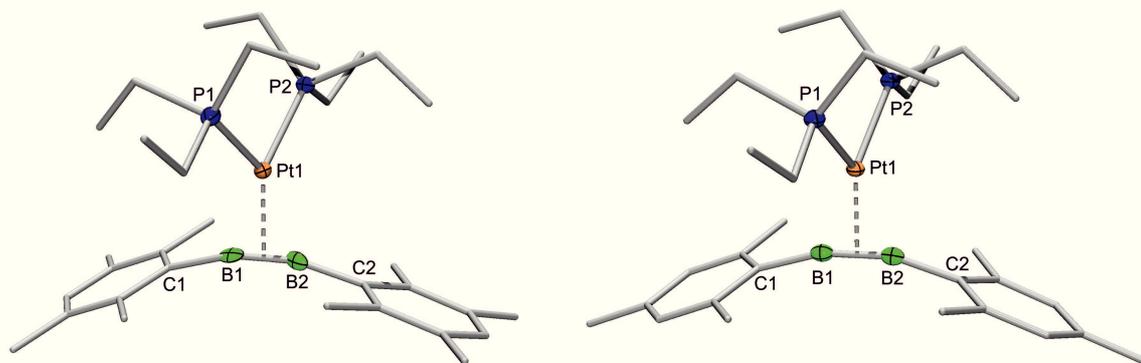


Abbildung 25. Molekülstrukturen von *cis*-[(Et₃P)₂Pt{η²-B₂Dur₂}] (**24**, links) und *cis*-[(Et₃P)₂Pt{η²-B₂Mes₂}] (**25**, rechts; B₂, C₂ (Mes²) und P₂ (P²Et₃) Symmetrie-erzeugt) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 angegeben.

Das Strukturmotiv ist für beide Spezies **24** und **25** sehr ähnlich (vgl. Tabelle 6). So weist das {(Et₃P)₂Pt}-Fragment eine *cis*-Konfiguration der Phosphan-Liganden auf, wie aus P1–Pt1–P2-Winkeln von 97.68(8)° (**24**) bzw. 97.47(3)° (**25**) hervorgeht. Des Weiteren steht das {(Et₃P)₂Pt}-Fragment jeweils senkrecht zur B–B-Bindungsachse (**24**: P1–Pt1–B1–B2 92.5(6)°; **25**: P1–Pt1–B1–B2 94.2(2)°) und die Aryl-Substituenten der Diboren-Einheit liegen etwas außerhalb der ideal-planaren Aryl–B–B–Aryl-Ebene und weisen vom Platin-Zentrum weg (Dur: –22.1°; Mes: –14.9°). Beide Molekülstrukturen zeigen zudem vergleichbare Pt–P- (~2.31 Å) und Pt–B-Abstände (2.069–2.076 Å). Das Hauptaugenmerk liegt in beiden Verbindungen auf dem kurzen B–B-Bindungsabstand von 1.51(1) Å (**24**) und 1.553(6) Å (**25**), welcher wesentlich kürzer ist als in den entsprechenden Diboranyl-Komplexen (1.648–1.661 Å, vgl. Tabelle 2 und Tabelle 3) sowie den bekannten Basen-stabilisierten Diborenen IDip→B(H)=B(H)←IDip (1.56(2) Å; IDip = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)^[123] und IDip→B(Br)=B(Br)←IDip (1.546(6) Å).^[124] Die B–B-Bindung in **24** und **25** ist jedoch erwartungsgemäß länger als in dem Diborin IDip→BB←IDip mit einer Bor–Bor-Dreifachbindung (1.449(3) Å).^[124]

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen der Verbindungen **24** und **25**.

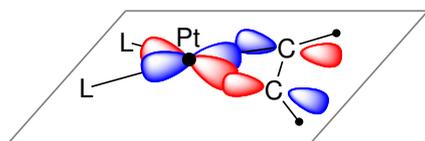
	24	25
Pt1···B1	2.069(9)	2.076(3)
Pt1···B2	2.072(9)	–
B1–B2	1.51(1)	1.553(6)
Pt1–P1	2.302(2)	2.3145(7)
Pt1–P2	2.317(29)	–
B1–C1 /	1.56(1)	1.530(4)
B2–C2	1.57(1)	–
B1–Pt1–B2	42.8(4)	43.9(2)
P1–Pt1–P2	97.68(8)	97.47(3)
P1–Pt1–B1	131.9(3)	133.57(7)
P1–Pt1–B2	120.8(3)	122.28(7)
C1–B1–B2–C2	–22.1	–14.9
P1–Pt1–B1–B2	92.5(6)	94.2(2)

Um die Bindungssituation in den Molekülen **24** und **25** aufzuklären, wurden von *Dr. Alfredo Vargas* in der Arbeitskreisgruppe Braunschweig quantenchemische Untersuchungen an den vereinfachten $M(0)\text{-}\pi$ -Diboren-Komplexen $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{M}\{\eta^2\text{-B}_2\text{Ph}_2\}]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) auf dem OLYP/TZP-Niveau mit dem ADF-Programm durchgeführt.^[114] Die Ergebnisse zeigen, dass eine Rückbindung in allen Fällen aus dem besetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Metalls in das unbesetzte π -Orbital des π -Diborens erfolgt. Aus dieser Wechselwirkung ergibt sich zwangslos die orthogonale Anordnung des Diboren-Liganden in Bezug auf die P–Pt–P-Ebene. Da die analoge Wechselwirkung mit Alkinen auf das π^* -Orbital der C–C-Dreifachbindung gerichtet ist wird in π -Alkin-Komplexen eine parallele Ausrichtung aufgefunden. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass eine Drehung des Diboren-Ligands im Model $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2\text{-B}_2\text{Ph}_2\}]$ um 90° ein energetisch um circa $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstigerer Komplex entsteht (Abbildung 26). Ein weiterer Unterschied in der Natur der Metall $\rightarrow\pi$ -Ligand-Bindung besteht darin, dass freie π -Diborene einen *Triplet*-Grundzustand mit zwei entarteten und jeweils einfach-besetzten SOMOs (*single occupied molecular orbitals*) besitzen, die für eine Bindung zur Verfügung stehen. π -Rückbindungen von Metall erfolgt demnach in die bindende SOMOs der Diborens, wodurch die Bindungsordnung weiter erhöht und der B–B-Abstand gleichzeitig verkürzt wird (B_2Ph_2 : 1.520 \AA). Dieser Befund wird ebenfalls durch die Molekülstruktur **24** ($1.51(1) \text{ \AA}$) bestätigt, welche eine kurze B–B-Bindung

offenbart. Bei den analogen π -Alkin-Metall-Komplexen ist die π -Rückbindung hingegen in das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital (LUMO) des Alkins gerichtet und somit werden antibindende Orbitale besetzt und die C–C-Bindungsordnung herabgesetzt (Abbildung 27).^[114]

Alkine und Alkene:

co-planare Rückbindung des besetzten Pt $d_{x^2-y^2}$ → leeres C–C π^*



Diborene:

orthogonale Rückbindung des besetzten Pt $d_{x^2-y^2}$ → leeres B–B π

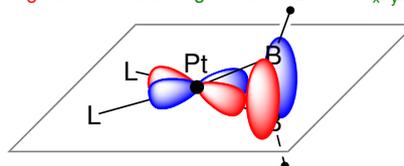


Abbildung 26. Verschieden π -Rückbindungssituationen in π -Alkin- (links) und π -Diboren-Platin-Komplexen (rechts).^[114]

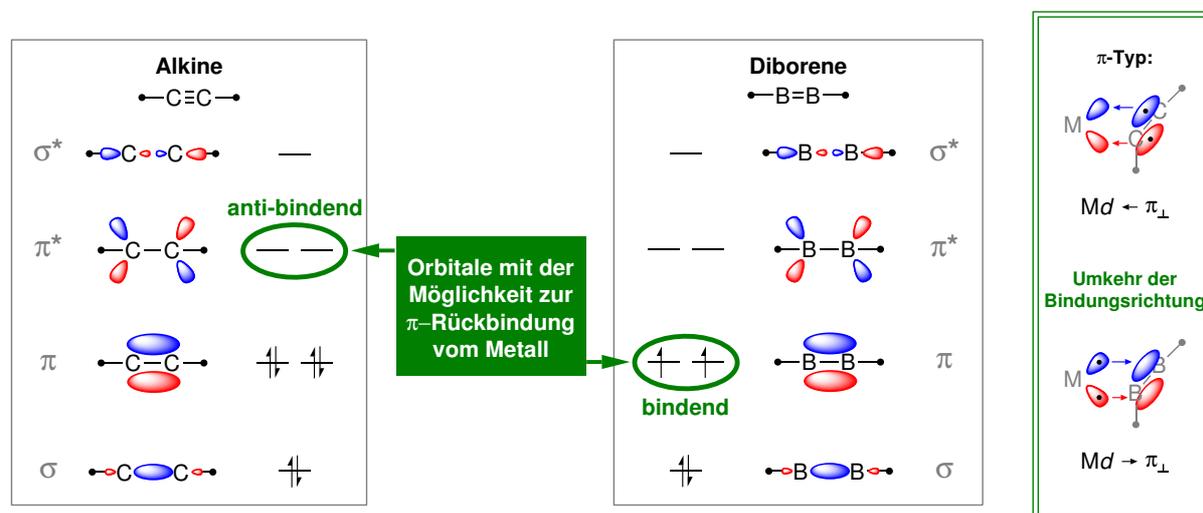


Abbildung 27. Beteiligte Orbitale bei der Metall- π -Rückbindung in π -Alkinen und π -Diborenen.^[114]

Der π -Diboren-Komplex **25** ist thermisch nicht stabil. Dessen DSC-Analyse lässt exotherme Zersetzungsprozesse bei 123.5 °C und 152.2 °C sowie zwei endotherme Prozesse bei 290.4 °C und 354.9 °C (Abbildung 29) erkennen. Durch Erhitzen von **25** im Feststoff auf 150 °C und gleichzeitiges Abfangen aller flüchtigen Bestandteile in einer gekühlten Lösung PMe_3 in Pentan wird versucht, eventuelle Zersetzungsprodukte wie eine freie Diboren-Spezies abzufangen. Es können jedoch nur freies PMe_3 und PEt_3 NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Auch in Lösung sind **24** und **25** nicht stabil und zersetzen sich innerhalb weniger Stunden. Beide π -Diboren-Komplexe sind jedoch im Feststoff ohne Zersetzung lagerbar. Als eines der Zersetzungsprodukte konnte das Phosphan-stabilisierte Diboren $\{\text{Et}_3\text{P} \rightarrow \text{B}(\text{Mes})\}_2$ (**26**) kristallographisch identifiziert werden (Abbildung 28). **26** kristallisiert in der triklinen

Raumgruppe $P\bar{1}$. Die B=B-Bindungslänge beträgt 1.564(4) Å und ist damit vergleichbar mit den bekannten Basen-stabilisierten Diborenen $IDip \rightarrow B(H)=B(H) \leftarrow IDip$ (1.56(2) Å)^[123] und $IDip \rightarrow B(Br)=B(Br) \leftarrow IDip$ (1.546(6) Å).^[124]

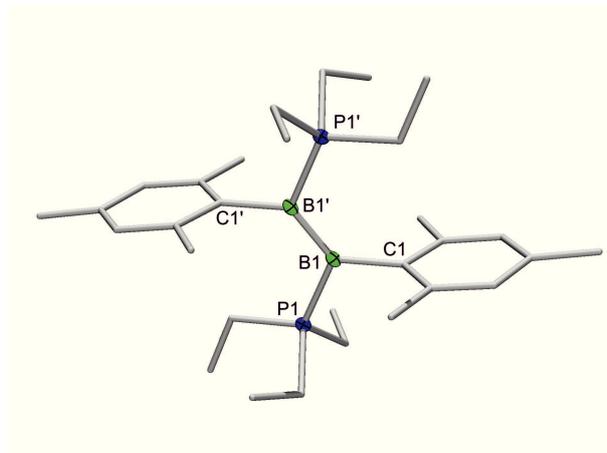


Abbildung 28. Molekülstruktur von $\{Et_3P \rightarrow B(Mes)\}_2$ (**26**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.564(4), B1–P1 1.902(3), B1–C1 1.602(3), B1'–B1–P1 119.9(2), B1'–B1–C1 128.3(2), P1–B1–C1 111.7(2), C1–B1–B1'–C1' 180.0, P1–B1–B1'–P1' 180.0.

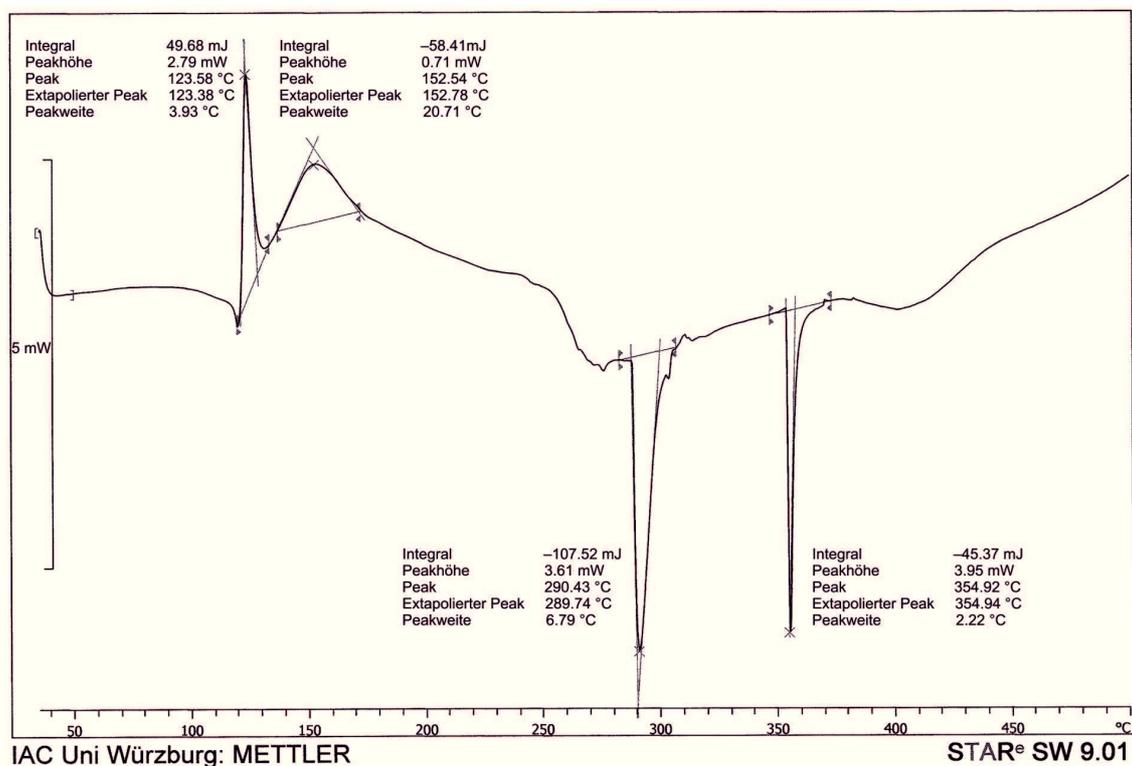
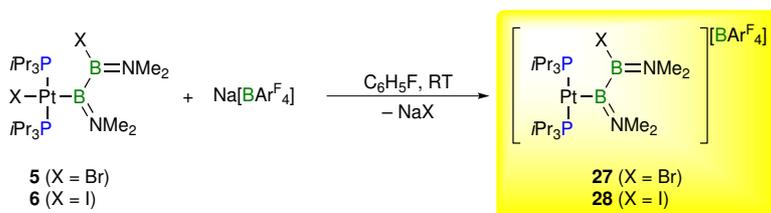


Abbildung 29. DSC-Analyse von **24** (2.80 mg).

2.2 Salzeliminierungsreaktionen an **5** und **6**

Der Diboran(4)yl-Ligand übt wie der Boryl-Ligand einen starken *trans*-Einfluss aus, was mit einer Schwächung der Metall–Ligand-Bindung des *trans*-ständigen Bindungspartners verbunden ist. Dies führt dazu, dass die *trans*-ständigen Halogene unter milden Bedingungen relativ einfach durch eine Salzeliminierungsreaktion zugänglich sind.^[54, 109]

Die stöchiometrische Umsetzung von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ mit **5** oder **6** in Fluorbenzol führt zur umgehenden Bildung eines NaX -Niederschlags ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) und der Bildung der kationischen T-förmigen Diboran(4)yl-Komplexe $\text{trans}-[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**27**) und $\text{trans}-[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{I}\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**28**), welche nach Kristallisation in Form gelber Feststoffe in einer Ausbeute von 79% bzw. 57% isoliert werden können (Schema 9). Die Charakterisierung von **27** und **28** gelingt eindeutig mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.



Schema 9. Synthese von **27** und **28**.

Während im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **27** lediglich ein einziges breites Signal bei δ 36.4 ppm (B–Br) zu erkennen ist, zeigt **28** zwei getrennte Resonanzen (B–Pt: δ 39.5; B–I: 32.8 ppm). Aufgrund der Ladung der Komplexe bzw. dem Fehlen des *trans*-ständigen Bindungspartners kann das ^{11}B -NMR-Signal der Pt–B-Bindung entweder gar nicht (**27**) oder im Vergleich zu **6** (δ 51.8 ppm) Tieffeld-verschoben (**28**, δ 39.5 ppm) detektiert werden. Die chemische Verschiebung der ^{11}B -NMR-Signale der B–X-Einheit ändert sich gegenüber den Edukten **5** (δ 41.1 ppm) und **6** (δ 38.4 ppm) kaum. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eine typische Resonanz eines kationischen Bis(phosphan)platin-Komplexes.^[54] Das Signal von **5** (δ 34.1 ppm) erfährt durch die Halogenabstraktion unter Bildung von **27** (δ 57.7 ppm) eine deutliche Verschiebung zu tieferem Feld um $\Delta\delta$ 23.6 ppm. Somit ist die chemische Verschiebung von **27** zwischen der von $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**4**: δ 74.0 ppm) und der von **5**.^[110] Dieser Sachverhalt wird auch für die ^{31}P -Resonanz von **28** (δ 57.1 ppm) aufgefunden (vgl. **6**: δ 30.5 ppm). Die T-förmige Struktur von **27** und **28** wird durch die $^1J_{\text{P-Pt}}$ -

Kopplungskonstanten beschrieben, welche sich im selben Bereich befinden (**27**: 3118 Hz; **28**: 3112 Hz) wie in den Edukten (**5**: 3118 Hz; **6**: 3106 Hz).

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an **27** und **28** bestätigen die T-förmigen Molekülstruktur und die NMR-spektroskopischen Befunde (Abbildung 30, Tabelle 7). Demnach ist die Abstraktion des Platin-gebundenen Halogen-Atoms in beiden Fällen mit einer Kontraktion aller vom Metall-Zentrum ausgehender Bindungen im Vergleich zu den quadratisch-planaren Edukten **5** und **6** verbunden. So ist die Pt1–B1-Bindung (**27**: 2.026(3) Å; **28**: 2.030(4) Å) beispielsweise um etwa 5 pm kürzer als in den Edukten (**5**: 2.073(3) Å; **6**: 2.087(4) Å).

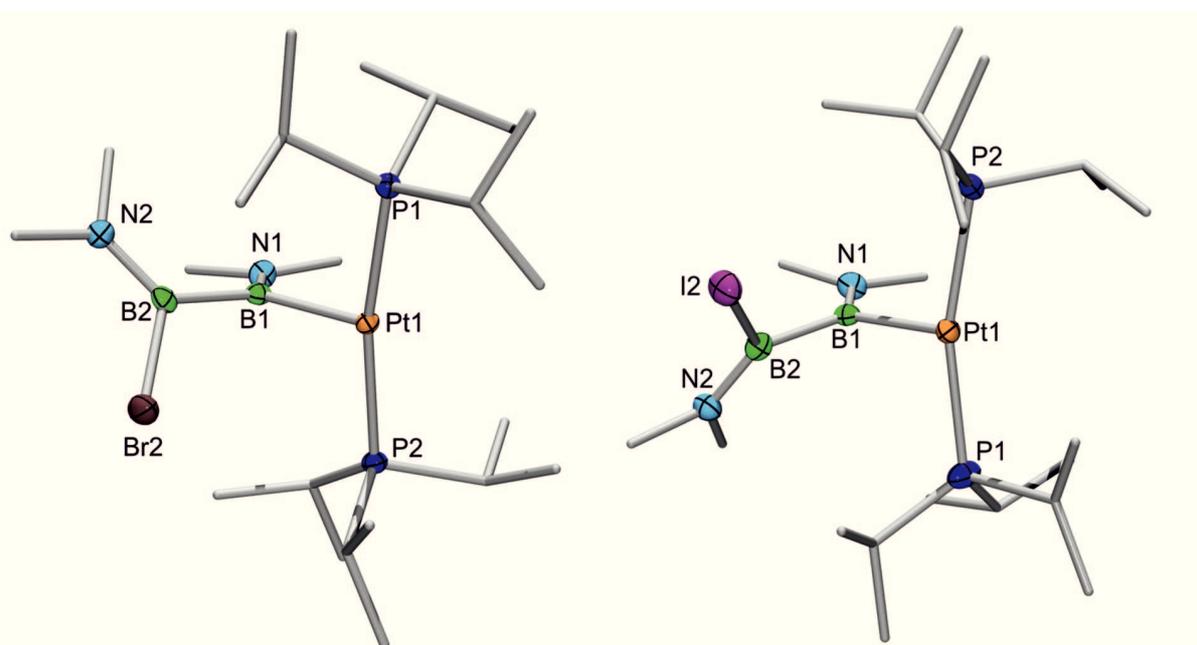


Abbildung 30. Molekülstrukturen von *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt{B(NMe₂)B(NMe₂)Br}][BARF₄] (**27**, links) und *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt{B(NMe₂)B(NMe₂)I}][BARF₄] (**28**, rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind das jeweilige Gegenion [BARF₄], die Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 angegeben.

Auch die B1–B2-Bindung (**27**: 1.708(4) Å; **28**: 1.708(5) Å) und die P1–Pt1–P2-Winkel (**27**: 168.15(2)°; **28**: 163.88(3)°) nehmen in **27** und **28** kleinere Werte ein als in **5** (B1–B2: 1.742(8) Å; P1–Pt1–P2: 171.75(4)°) und **6** (B1–B2: 1.738(6) Å; P1–Pt1–P2: 172.21(3)°) (s. Tabelle 7). Die Phosphan-Liganden neigen sich hierbei in Richtung der freien Koordinationsstelle am Metall-Zentrum, behalten jedoch ihre *trans*-Position zueinander bei, was in dem T-förmigen Strukturmotiv resultiert. Die B–X-Bindung zeigt hingegen ein uneinheitliches Verhalten. So ist die B–Br-Bindung in **27** (1.974(3) Å) länger als in **5**

(1.963(6) Å), während die B–I-Bindung in **28** (2.201(4) Å) kürzer ist als in **6** (2.234(4) Å). Neben dem P1–Pt1–P2-Winkel wird auch der Pt1–B1–B2-Winkel des Diboran(4)yl-Liganden verkleinert und beträgt in **27** und **28** nur noch 111.8(2)° bzw. 109.9(2)° (vgl. **5**: 119.4(3)°; **6**: 120.6(3)°).

Der starke *trans*-Einfluss des Diboran(4)yl-Liganden ermöglicht somit eine einfache Halogenabstraktion am Platin-Zentrum unter milden Bedingungen.

Tabelle 7. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **5** und **6** im Vergleich mit den kationischen Komplexen **27** und **28**.

X = Br, I	5	27	6	28
Pt1–B1	2.073(5)	2.026(3)	2.087(4)	2.030(4)
Pt1–X1	2.6470(5)	–	2.8226(3)	–
Pt1–P1	2.345(1)	2.3159(69)	2.356(1)	2.3062(9)
Pt1–P2	2.314(1)	2.3350(6)	2.324(1)	2.3269(8)
B1–B2	1.742(8)	1.708(4)	1.738(6)	1.708(5)
B2–X2	1.963(6)	1.974(3)	2.234(4)	2.201(4)
B1–N1	1.412(7)	1.392(3)	1.399(5)	1.386(4)
B2–N2	1.412(7)	1.375(4)	1.388(5)	1.380(5)
Pt1–B1–B2	119.4(3)	111.8(2)	120.6(3)	109.9(2)
X1–Pt1–B1	173.8(2)	–	173.2(1)	–
P1–Pt1–P2	171.75(4)	168.15(2)	172.21(3)	163.88(3)
N1–B1–B2–N2	–54.3(6)	–53.1(4)	–56.1(6)	57.5(5)

2.3 *trans-cis-Isomerisierung von trans-Diboran(4)yl-Komplexen*

In der Literatur sind bis heute verschiedene Typen von *cis*-Mono(boryl)- und Bis(boryl)platin-Komplexen beschrieben (Abbildung 31). Die Darstellung der *cis*-Bis(boryl)platin-Komplexe des Typs **A** und **B** erfolgt hierbei immer aus symmetrischen Diboranen(4) (z. B.: B₂Cat₂, B₂Pin₂, B₂F₄).^[63-64, 70, 73-74, 82, 125] *Cis*-Mono(boryl)platin-Komplexe des Typs **C** werden hingegen im Allgemeinen aus ihren *trans*-konfigurierten Analoga durch Austausch zweier Phosphan-Liganden durch ein Chelatphosphan erhalten.^[103]

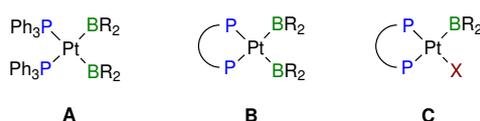
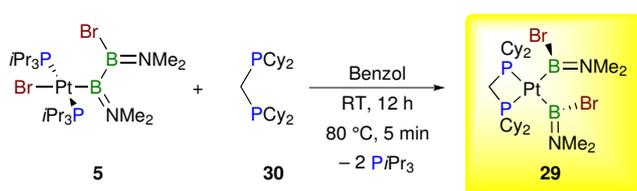


Abbildung 31. Mögliche Typen von *cis*-Bis(boryl)platin- oder *cis*-Mono(boryl)platin-Komplexen (vgl. **A**, **B**: R = Cat, Pin oder **C**: R = Mes/Br, Fc/Br, Pip/Br; X = Br).

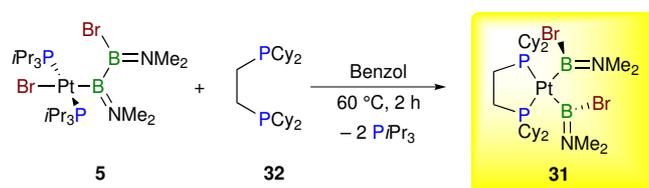
Die Darstellung von *cis*-[(DCPM)Pt{B(NMe₂)Br}₂] (**29**) gelingt durch stöchiometrische Umsetzung von **5** mit dem Chelatphosphan Bis(dicyclohexyl)phosphinomethan (**30**, DCPM) bei 80 °C in Benzol, wobei der Austausch der beiden *Pi*Pr₃-Liganden durch **30** mit hoher Selektivität verläuft. Die Reaktion verläuft formal über die reduktive Eliminierung des Diborans(4), Substitution der Phosphane und oxidative Addition der B–B-Bindung des Diborans(4), wobei bislang keine mechanistischen Details erhältlich sind. Besonders bemerkenswert ist dabei, dass die oxidative Addition hierbei nicht erneut an der B–Br-Bindung unter Bildung einer Spezies von Typ **C** erfolgt, sondern zum Typ **B**-Komplex **29** führt. Die Umsetzung ist bei Raumtemperatur nur sehr langsam, während bei 80 °C bereits nach fünf Minuten vollständiger Umsatz erzielt wird. **29** wird nach Kristallisation aus Benzol/Pentan bei –25 °C in einer Ausbeute von 46% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (Schema 10).



Schema 10. Synthese des *cis*-Bis(boryl)-Komplexes *cis*-[(DCPM)Pt{B(NMe₂)Br}₂] (**29**).

Analog zur Synthese von **29** kann auch **31** durch Umsetzung von **5** mit Bis(dicyclohexyl)phosphinoethan (**32**, DCPE) erhalten werden. In diesem Fall ist eine Reaktionsdauer von zwei Stunden bei 60 °C notwendig, um vollständigen Umsatz zu *cis*-[(DCPE)Pt{B(NMe₂)Br}₂] (**31**) zu erzielen. **31** wird durch Kristallisation analytisch rein

in einer Ausbeute von 55% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert (Schema 11), wobei erneut eine Spezies mit dem Strukturmotiv **B** erhalten wird.



Schema 11. Synthese von *cis*-[(DCPE)Pt{B(NMe₂)Br}₂] (**31**).

Die oxidative Addition der B–B-Bindung und die symmetrische Natur von **29** und **31** werden durch NMR-spektroskopische Studien belegt. So zeigt das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **29** und **31** nicht mehr zwei ¹¹B-Signale wie in **5** (B–Pt: δ 50.8; B–Br: δ 41.1 ppm) sondern jeweils nur ein Signal (B–Pt) für die beiden Bor-Atome (**29**: δ 47.0 ppm; **31**: δ 55.4 ppm). Die *cis*-Konfiguration von **29** und **31** ist eindeutig aus den ¹J_{P–Pt}-Kopplungskonstanten von 983 Hz bzw. 1301 Hz ersichtlich (vgl. *trans*-Konfig. in **5**: 3118 Hz), welche in einem vergleichbaren Bereich liegen wie die in den bekannten *cis*-Mono(boryl)platin-Komplexen (1047–1187 Hz).^[103] Die ³¹P{¹H}-NMR-Signale werden hierbei bei δ –10.5 ppm (**29**, DCPM) und δ 71.7 ppm (**31**, DCPE) detektiert, was eine deutliche Verschiebung gegenüber dem *trans*-Komplex **5** (δ 34.1 ppm) darstellt.

Beide Komplexe **29** und **31** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* (Abbildung 32, Tabelle 8), wobei die asymmetrische Einheit von **29** ein Molekül Benzol enthält, welches sowohl durch Elementaranalyse, als auch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. In Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten sind **29** und **31** dem symmetrischen Strukturmotiv **B** zuzuordnen. DCPM mit einem im Vergleich zu DCPE kleineren Bisswinkel, führt erwartungsgemäß zu einer gespannteren Struktur. Diese weicht für **29** deutlich von der idealen quadratisch-planaren Anordnung ab, wie aus den spitzeren P1–Pt1–P2-Winkel von 72.77(3)° (**29**) hervorgeht (**31**: 86.39(2)°). Als direkte Folge hiervon ist der B1–Pt1–B2-Winkel in **29** (86.7(2)°) im Vergleich zu **31** (81.6(1)°) etwas aufgeweitet, was zudem in deutlich unterschiedlichen B···B-Abständen resultiert (**29**: ~2.83 Å; **31**: ~2.72 Å). Die Pt–B-Bindungen unterscheiden sich sowohl untereinander (**29**: 2.060(4), 2.059(4) Å; **31**: 2.089(3), 2.071(3) Å), als auch im Vergleich zum *trans*-Diboran(4)ylplatin-Komplex **5** kaum (2.073(5) Å). Auch die Pt–P-Bindungen sind in allen Fällen sehr ähnlich und liegen im Bereich von 2.31–2.35 Å. Die B–N- und B–Br-Bindungen werden durch die Chelatisierung hingegen deutlich beeinflusst und **29**

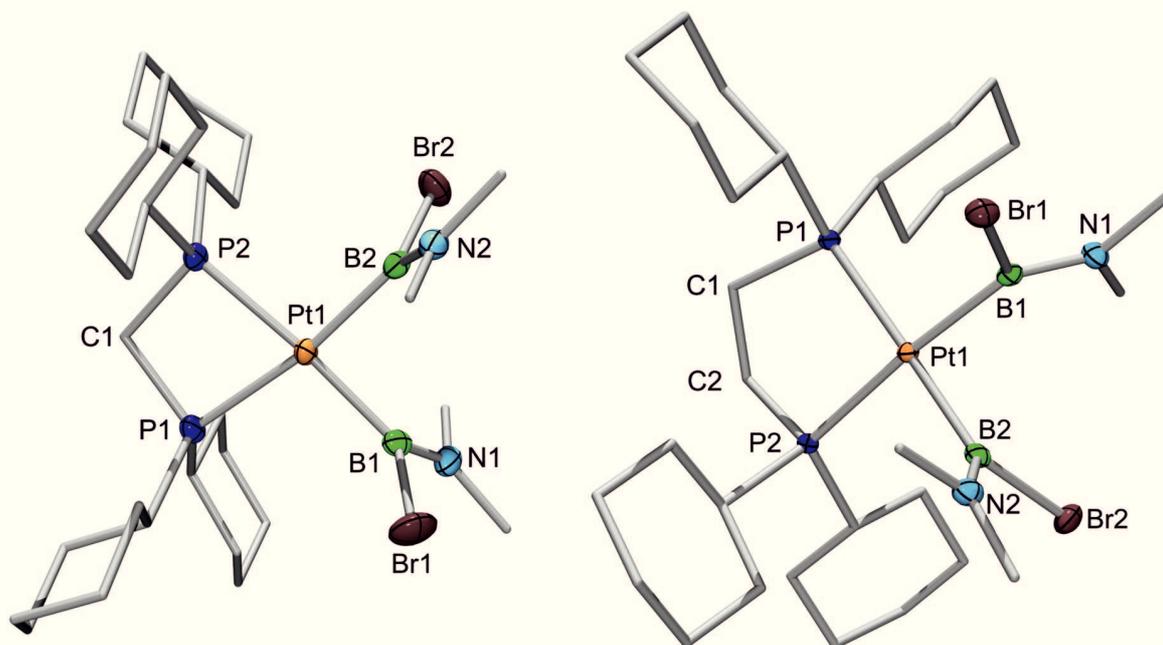


Abbildung 32. Molekülstrukturen von *cis*-[(DCPM)Pt{B(NMe₂)Br₂}] (**29**, links) und *cis*-[(DCPE)Pt{B(NMe₂)Br₂}] (**31**, rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **29** enthält zudem ein Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome ebenfalls nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 8 angegeben.

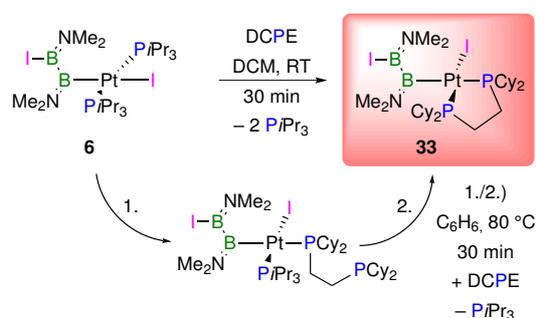
Tabelle 8. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **29** und **31**.

	29	31
Pt1–B1	2.060(4)	2.089(3)
Pt1–B2	2.059(4)	2.071(3)
Pt1–P1	2.3596(9)	2.3237(7)
Pt1–P2	2.322(1)	2.3216(6)
B1···B2	2.829	2.721
B1–Br1	2.033(5)	2.033(3)
B2–Br2	2.038(4)	2.028(3)
B1–N1	1.394(5)	1.392(4)
B2–N2	1.394(5)	1.393(4)
B1–Pt1–B2	86.7(2)	81.6(1)
P1–Pt1–P2	72.77(3)	86.39(2)
P1–Pt1–B1	102.1(1)	97.61(8)
P2–Pt1–B2	98.3(1)	94.49(8)
P2–Pt1–P1–C1	2.9(1)	7.24(7)

und **31** weisen kürzere B–N- (1.39 Å) bzw. längere B–Br-Bindungen (2.02–2.04 Å) auf als **5** (B–N: 1.412(7) Å; B–Br: 1.963(6) Å). Die verzerrt quadratisch-planare Anordnung von **29** und **31** spiegelt sich in den Torsionswinkeln P2–Pt1–P1–C1 = 2.9(1)° für den vier-gliedrigen Ring in **29** bzw. P2–Pt1–P1–C1 = 7.24(7)° für den fünf-gliedrigen Ring in **31** wider.

Diese Reaktivität hebt somit die hohe Bevorzugung zur oxidativen Addition der B–B- anstatt der B–Br-Bindung in *cis*-konfigurierten Pt(II)-Komplexen mit chelatisierenden Phosphanliganden hervor.

Der Ioddiboran(4)yl-Komplex **6** hingegen zeigt einen anderen Reaktionsverlauf bei Umsetzung mit dem Chelatphosphanen DCPE. Die Reaktion verläuft in diesem Fall wesentlich schneller und ist in einem polaren Lösungsmittel wie CH₂Cl₂ bereits nach 30 Minuten bei Raumtemperatur vollständig abgeschlossen. In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol ist hierzu eine thermische Aktivierung (80 °C) notwendig. Es sollte zudem erwähnt werden, dass die Umsetzung von **5** Dichlormethan ausschließlich zu Zersetzung von **5** führt. Verfolgung der Reaktion von **6** mit DCPE in CD₂Cl₂ mittels NMR-Spektroskopie belegt eindeutig die Bildung von *cis*-[(DCPE)Pt{B(NMe₂)B(NMe₂)I}] (**33**) unter Erhalt der B–B-Bindung und oxidativer Re-Addition der B–I-Bindung. Demnach zeigt das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum zwei getrennte Signale (B_{Pt}: δ 66.5 ppm; B_I: δ 35.5 ppm). Auch das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum lässt eine unsymmetrische Umgebung um das Platin vermuten und es werden ebenfalls zwei Signale detektiert, wobei eines dem Phosphor-Atom in *trans*-Position zum Iod-Liganden (δ 55.0 ppm, ¹J_{P–Pt} = 4284 Hz) und eines dem in *trans*-Position zum Diboran(4)yl-Liganden (δ 62.1 ppm, ¹J_{P–Pt} = 1058 Hz) zugeordnet werden kann. Die NMR-Daten liegen zudem in einem Bereich der auch für andere bekannten *cis*-Mono(bromboryl)platin-Komplexe beobachtet wurde.^[103]



Schema 12. Reaktionsverlauf der Umsetzung von **6** mit DCPE.

Im Verlauf der Umsetzung von **6** mit DCPE in Benzol bei 80 °C ersetzt das Chelatphosphan nach 30 Minuten zunächst nur einen $PiPr_3$ -Liganden. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum weist hierbei mehrere Signale auf: (1) Platin-gebundener $PiPr_3$ -Ligand (δ 31.0 ppm, $^1J_{P-Pt} = 3800$ Hz, $^3J_{P-P} = 34$ Hz), (2) freies $PiPr_3$ (δ 19.1 ppm) in Lösung, (3) einfach Platin-gebundenes DCPE (δ 25.1 ppm, $^1J_{P-Pt} = 2720$ Hz) und (4) freies DCPE (δ 2.2 ppm). Nach weiteren 30 Minuten bei 80 °C verschwinden die Signale bei δ 31.0 ppm und 2.2 ppm und die Reaktion verläuft bis zum vollständigen Umsatz.

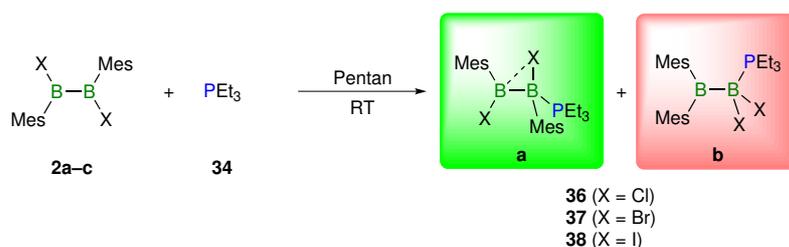
33 ist eine ölige Substanz, die nicht weiter durch Umkristallisation aufgereinigt werden kann, weshalb eine vollständige Charakterisierung von **33** nicht möglich ist.

3 Diboran-Phosphan-Addukt Verbindungen

Da bei der Synthese der *trans*-Halogendiboran(4)yl-Komplexe **10–14** jeweils ein Äquivalent Phosphan-Diboran-Addukt als Nebenprodukt entsteht, werden diese nachfolgend genauer untersucht. Zu Beginn wurde das Koordinationsverhalten der Phosphane PEt_3 (**34**) und PMeCy_2 (**35**) gegenüber den Lewis-aciden Diboranen(4) hinterfragt. Um die Lewis-Acidität der Diborane(4) (**2**) gegenüber Phosphan-Basen zu untersuchen, wurde hierzu ihre Reaktivität gegenüber dem kleinem PEt_3 - (**34**) und dem sterisch anspruchsvollerem PMeCy_2 -Phosphan (**35**) untersucht.

3.1 Reaktion von PEt_3 mit $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$

Die Reaktion eines Äquivalents oder eines Überschusses an PEt_3 (**34**) mit $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$ (**2**) liefert immer ein Mono-Addukt. Obwohl zwei unbesetzte p_z -Orbitale zur Verfügung, gelingt es nicht, beide Lewis-aciden Bor-Zentren durch Adduktbildung abzusättigen. Die Umsetzungen verlaufen in Pentan innerhalb von zehn Minuten quantitativ bei Raumtemperatur, wobei die $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$ -Addukte (**36**: $\text{X} = \text{Cl}$; **37**: $\text{X} = \text{Br}$; **38**: $\text{X} = \text{I}$) in Form farbloser Niederschläge anfallen. Diese können nach Aufarbeitung als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 76% (**36**), 82% (**37**) und 62% (**38**) isoliert werden (Schema 13). Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können geeignete Kristalle durch Verdampfen einer Benzol- (**37**, **38**) oder Hexan-Lösung (**36**) bei Raumtemperatur oder durch Kristallisation aus einer Dichlormethan-Lösung (**36**) bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.



Schema 13. Synthese der Et_3P -Diboran-Addukte **36–38**.

Die Elementaranalyse spricht in allen Fällen für eine Zusammensetzung $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$. Während die Kristallisation jeweils nur Einkristalle einer Verbindung liefert (Typ **a**, s. unten), deutet die NMR-spektroskopische Untersuchung des anfangs erhaltenen Pulvers auf eine komplizierte Zusammensetzung hin. Eine genaue Analyse der 1D- und 2D-NMR-spektroskopischen Parameter lässt die Gegenwart von jeweils zwei Isomeren **36a/36b**, **37a/37b** und **38a/38b** vermuten (Schema 13). Den Isomeren des Typs **a**, welche das

Hauptprodukt darstellen, kann hierbei eine normale Phosphan-Addukt-Struktur der *1,2*-Dihalogen-*1,2*-bis(mesityl)diborane(4) zugewiesen werden. Die vom Typ **b** weisen hingegen eine andere Konfiguration auf und werden durch eine *1,2*-Umlagerung eines Mesityl- und einem Halogen-Substituenten gebildet. Das relative Verhältnis der Isomere kann durch Integration der ^1H -NMR-Signale der Mesityl- und/oder Phosphan-Protonen bestimmt werden. Die Untersuchung der drei Verbindungen in C_6D_6 sowie CD_2Cl_2 zeigt, dass für das Isomerenverhältnis eine geringfügige Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Tabelle 9). So ist der Anteil an Verbindungen des Typs **a** in unpolaren Lösungsmitteln höher als in polaren Lösungsmitteln. Es zeigt sich zudem, dass vor allem das Iod-substituierte Addukt **38** besonders anfällig für eine *1,2*-Umlagerung unter Bildung von **38b** ist, was auch von polarem Medium weiterhin deutlich gefördert wird. VT-NMR-Studien belegen indes, dass die Gleichgewichtslage temperatur-unabhängig ist. Auch Variation der Reaktionsführung (Synthese bei $80\text{ }^\circ\text{C}$, bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Auftauen) führt zu keiner anderen Produktverteilung.

Tabelle 9. Bestimmung der Isomerenverhältnisse mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Parameter in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität [Jeweils in 0.6 mL Lösungsmittel in einem *J.-Young*-NMR-Rohr; *n.d.* = nicht detektiert].

[ppm]	Solvens (Masse)	[a : b]	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (a)	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (b)
Et₃P·B₂Mes₂Cl₂	C_6D_6 (27.5 mg)	93:7	81.0, -2.50	<i>n.d.</i>
	CD_2Cl_2 (27.5 mg)	87:13	75.4, -2.77	94.6, <i>n.d.</i>
Et₃P·B₂Mes₂Br₂	C_6D_6 (20.5 mg)	90:10	58.1, -1.62	91.0, -7.87
	CD_2Cl_2 (20.0 mg)	85:15	51.5, 0.31	92.3, -7.12
Et₃P·B₂Mes₂I₂	C_6D_6 (13.4 mg)	87:13	37.1, 2.30	90.0, <i>n.d.</i>
	CD_2Cl_2 (13.9 mg)	72:27	37.1, 4.70	90.3, -20.4

Die Koordination des Phosphans jeweils an ein Bor-Atom wird eindeutig durch die hochfeldverschobenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale belegt, welche im typischen Bereich vierfach-substituierter Bor-Zentren liegen (**36a**: $\delta = -2.50$ ppm; **37a**: $\delta = -1.62$ ppm; **38a**: $\delta = 2.30$ ppm). Somit werden diese im Vergleich zu den freien Diboranen(4) (**2a**: δ 85; **2b**: δ 86; **2c**: δ 89 ppm)^[25, 27] um 86–109 ppm zu höherem Feld verschoben beobachtet. Das zweite Bor-Atom zeigt hingegen ein uneinheitliches und komplexes Verhalten. Während dieses $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal in **36a** (δ 81.0 ppm) eine ähnliche chemische Verschiebung aufweist wie im Edukt (**2a**: δ 85 ppm), sind diese im Brom- (**37a**) und insbesondere Iod-

Derivat (**38a**) Hochfeld-verschoben (**37a**: δ 58.1 ppm; **38a**: δ 37.1 ppm). Diese Befunde deuten darauf hin, dass das zweite Bor-Zentrum in **38a** und **37a** deutlicher von einer idealen sp^2 -Konfiguration mit drei Substituenten am Bor-Atom abweicht als in **36a**. Dieses Verhalten konnte erst durch die Bestimmung der Molekülstrukturen von **36a**, **37a** und **38a** eindeutig geklärt werden, welche die Gegenwart einen verbrückenden Halogens belegen. Demnach ist die chemische Verschiebung vom Grad der Verbrückung abhängig, wobei die stärkste Wechselwirkung im Iod-Derivat **38a** aufgefunden wird. Die ^{11}B -NMR-Parameter für die Isomere Typ **b** sind hingegen eindeutig und in Übereinstimmung mit dem Vorliegen je eines dreifach- (**36b**: δ = 94.6 ppm; **37b**: δ = 92.3 ppm; **38b**: δ = 90.3 ppm) und eines vierfach-koodinierten Bor-Zentrums (**36b**: δ = *n.d.*; **37b**: δ = -7.12 ppm; **38b**: δ = -20.4 ppm). Der starke Tieffeld-Shift der sp^2 -hybridisierten Bor-Zentren steht hierbei im Zusammenhang mit der zweifachen Arylsubstitution. Die Auswertung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten ist weit weniger aussagekräftig, da die Signale breit sind und teilweise überlagern. Alle ^{31}P -NMR-Signale sind im Vergleich zum freien Phosphan **34** (δ 19.0 ppm) um 20 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Isomere des Typs **a** zeigen jeweils ein ^{31}P -NMR-Signal bei δ 3.64 (**36a**), 0.19 (**37a**), -2.24 ppm (**38a**), während den Isomeren **b** Signale bei δ 2.11 (**36b**), -0.25 (**37b**), -3.36 ppm (**38b**) zugeordnet werden können. Während somit das Verhalten von **36**, **37** und **38** in Lösung geklärt zu sein scheint, ist deren exakte Zusammensetzung im Festkörper noch unklar. Bisher konnten nur von den Isomeren **a** Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Da bei der Kristallisation jedoch auch amorpher Feststoff zu beobachten ist, kann eine Existenz der Isomere **b** im Festkörper weder belegt noch ausgeschlossen werden. Pulverdiffraktometrie-Experimente an einer festen Probe von **37** zeigen zwar Reflexe für das Isomer **37a**, jedoch kann der amorphe Bereich erwartungsgemäß nicht eindeutig **37b** zugeordnet werden.

Die Isomere **36a**, **37a** und **38a** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 33, Tabelle 10). Das charakteristische Merkmal der Molekülstrukturen dieser Spezies ist die dative X2 \rightarrow B1-Bindung, die sich in Bindungslängen von 2.443(2) Å (**36a**), 2.437(2) Å (**37a**) und 2.586(2) Å (**38a**) widerspiegelt. Diese ist erwartungsgemäß deutlich länger als die zweite von B1 ausgehende ‚normale‘ B1-X1-Bindung (**36a**: 1.817(2) Å; **37a**: 2.004(2) Å; **38a**: 2.249(2) Å). Die an der B1-X2-B2-Brücke beteiligte B2-X2-Bindung ist im Vergleich hierzu leicht aufgeweitet (**36a**: 1.975(2) Å; **37a**: 2.178(2) Å; **38a**: 2.398(2) Å), was zwangsläufig auf die zusätzliche dative Wechselwirkung von X2 mit dem Bor-Zentrum B1 zurückzuführen ist.

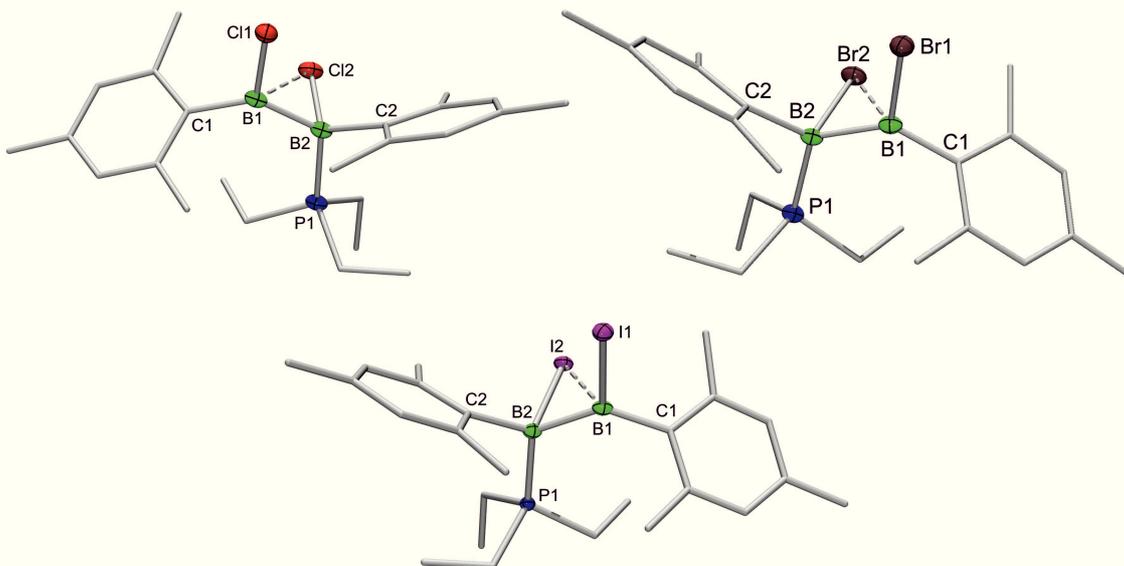


Abbildung 33. Molekülstrukturen der Phosphan-Diboran-Addukte $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ (**36a**, links oben), $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$ (**37a**, rechts oben) und $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{I}_2$ (**38a**, unten mitte) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Das Solvens-Molekül (Benzol) in **38a** ist ebenfalls nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 angegeben.

Im Vergleich zur einfachen B1–X1-Bindung sind die B2–X2-Bindungen demnach um 8.6% (**36a**), 8.6% (**37a**) bzw. 6.6% (**38a**) und die dativen X2→B1-Bindungen sogar um 34.4% (**36a**), 21.6% (**37a**) bzw. 14.9% (**38a**) verlängert. Der dative Bindungscharakter nimmt vom Chlor-Derivat über das Brom-Derivat bis zum Iod-Derivat stark zu. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten in Lösung. Je geringer die Verlängerung der dativen X2→B1-Bindung im Vergleich zur B2–X2-Bindung ausfällt, desto stärker ist das ^{11}B -NMR-Signal des B1-Atoms zu höherem Feld verschoben. Dieser Befund zeigt sich auch in den Winkeln um die B–B-Bindung. So bedingt eine ausgeprägte dative X2→B1-Wechselwirkung beim Verlauf von Cl zu I spitzere B1–X2–B2- (**36a**: 44.09(6)°; **37a**: 43.06(9)°; **38a**: 39.93(6)°) und größere B1–B2–X2-Winkel (**36a**: 82.62(9)°; **37a**: 76.5(1)°; **38a**: 75.96(8)°). Die B–B- (~1.71 Å) und die B–P-Bindungen (~1.99 Å) sind in allen drei Spezies nahezu identisch und unabhängig vom Halogen-Substituenten. Die B–C-Bindung zu den Mesityl-Substituenten ist in allen Fällen länger als im entsprechendem Diboran(4) (**2**: 1.55–1.56 Å), wobei die B1–C1-Bindung (~1.59 Å) weniger stark verlängert ist als die B2–C2-Bindung (~1.62 Å) des vierfach-koordinierten Bor-Zentrums.

Tabelle 10. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **36a**, **37a** und **38a**·C₆H₆.

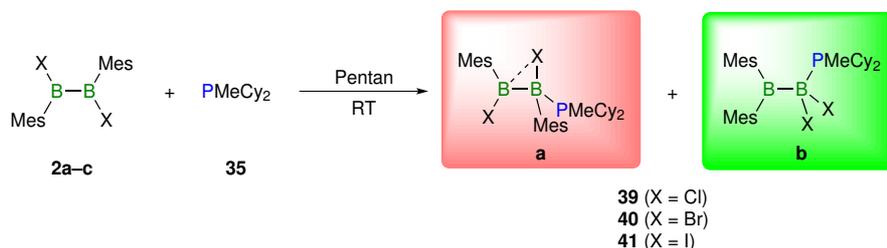
X = Cl, Br, I	36a	37a	38a ·C ₆ H ₆
B1–B2	1.715(3)	1.711(3)	1.711(2)
X2→B1	2.443(2)	2.437(2)	2.586(2)
B1–X1	1.817(2)	2.004(2)	2.249(2)
B2–X2	1.975(2)	2.178(2)	2.398(2)
B2–P1	1.989(2)	1.996(2)	1.990(2)
B1–C1	1.588(2)	1.591(3)	1.594(2)
B2–C2	1.625(2)	1.618(3)	1.622(2)
B1–X2–B2	44.09(7)	43.06(9)	39.93(6)
B1–B2–X2	82.62(9)	76.5(1)	75.96(8)
B2–B1–X2	53.29(8)	60.3(1)	64.11(8)
B1–B2–P1	118.8(1)	119.2(2)	118.3(1)
X1–B1–B2–P1	172.1(2)	–171.9(1)	–165.39(7)
X1–B1–B2–X2	–87.9(1)	92.5(1)	99.08(8)
C1–B1–B2–C2	–160.4(2)	158.9(2)	159.2(2)

3.2 Reaktion von PMeCy₂ mit B₂Mes₂X₂

Da das Isomerenverhältnis der PEt₃-Diboran-Addukte **36**, **37** und **38** nicht durch die Reaktionsführung beeinflusst werden kann, soll nachfolgend der sterische Einfluss der Lewis-Base durch Verwendung von PMeCy₂ (**35**) auf die Gleichgewichtslage hin untersucht werden. Wie die vergleichbare chemische Verschiebung der ³¹P-NMR-Signale von PEt₃ und PMeCy₂ andeuten (δ 19 ppm), sollten die Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften eher gering sein.

Die Synthese der PMeCy₂-Diboran Addukte Cy₂MeP·B₂Mes₂X₂ (**39**: X = Cl; **40**: X = Br; **41**: X = I) erfolgt analog zu Et₃P·B₂Mes₂X₂ (**36–38**) (Schema 14). Während die Umsetzung von B₂Mes₂I₂ (**2c**) mit PMeCy₂ (**35**) innerhalb von zehn Minuten unter Bildung eines farblosen Niederschlages von Cy₂MeP·B₂Mes₂I₂ (**41**) verläuft, kann das Addukt von **40** erst nach Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur als kristalliner Feststoff erhalten werden. Zur Synthese und Isolierung von **39** ist das Abkühlen der Reaktionslösung von **2a** und **35** auf –25 °C über Nacht notwendig. Alle Umsetzungen liefern erneut ein Mono-Addukt, wobei in Lösung NMR-spektroskopischen Studien zufolge wiederum zwei Isomere des Typs **a** bzw. dem Typ **b** vorliegen. In diesem Fall stellt jedoch das Isomer **b** der 1,2-

Umlagerung das Hauptprodukt dar (Schema 14, rechts), welches jeweils durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden kann. Elementaranalysen bestätigen zudem eine Zusammensetzung $\text{Cy}_2\text{MeP} \cdot \text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$.



Schema 14. Synthese der Cy_2MeP -Diboran-Addukte **39–41**.

Die Isomerenverhältnisse können erneut durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. So beträgt das Verhältnis **39a**/**39b** in Lösung (C_6D_6) 33:66. Das Verhältnis **40a**/**40b** liegt noch weiter auf der Seite des *1,2*-Umlagerungsprodukts (15:85), während eine Lösung des Iod-Derivats **41** neben den beiden Isomeren auch freies Diboran(4) **2c** und freies Phosphan **35** in einem relativen Verhältnis von 5:82:12 (**41a**/**41b**/**2c** + **35**) aufweist. Trotz der unterschiedlichen Gleichgewichtslage im Vergleich zur Umsetzung mit PEt_3 , belegen die Isomerenverhältnisse den gleichen Trend. So steigt auch bei den Addukten von **34** Anteil an *1,2*-Umlagerungsprodukt in der Reihe der Chlor-, Brom- und Iod-Derivate (**34**-Addukte: 7% (**36b**), 10% (**37b**), 13% (**38b**)). Obwohl eine Lösung vom **39** einen Anteil von 33% an **39a** aufweist, gelingt dessen Isolierung und kristallographische Charakterisierung nicht. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **39** zeigt nur ein Signal bei $\delta -2.26$ ppm für beide Isomere **39a** und **39b**. Wohingegen für **40** und **41** beide Isomere getrennte Signale bilden (**40a**: δ 1.45 ppm; **40b**: δ -4.76 ppm; **41a**: δ -4.28 ppm; **41b**: δ -8.93 ppm). In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigt sich ein klarer Trend für die Isomere vom Typ **b** und zwar in einer Zunahme der chemischen Verschiebung in der Reihe Chlor < Brom < Iod. So werden die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **39b–41b** für das B1-Atom (BP) bei $\delta -1.02$, -6.74 und -20.8 ppm und die des Aryl-substituierten B2-Atoms bei δ 93.6 (**39b**), 95.5 (**40b**) und 88.6 ppm (**41b**) beobachtet. Im Fall von **39** und **40** können in Lösung auch die weniger bevorzugten Isomere **39a** und **40a** im ^{11}B -NMR-Spektrum bei δ 80.8 und -1.02 ppm bzw. δ 60.3 und -0.43 ppm detektiert werden. Die ^{11}B -NMR-Resonanz des Brom-Derivats **40a** bei δ 60.3 ppm deutet wieder auf die Gegenwart einer dativen Brom-Bor-Bindung hin.

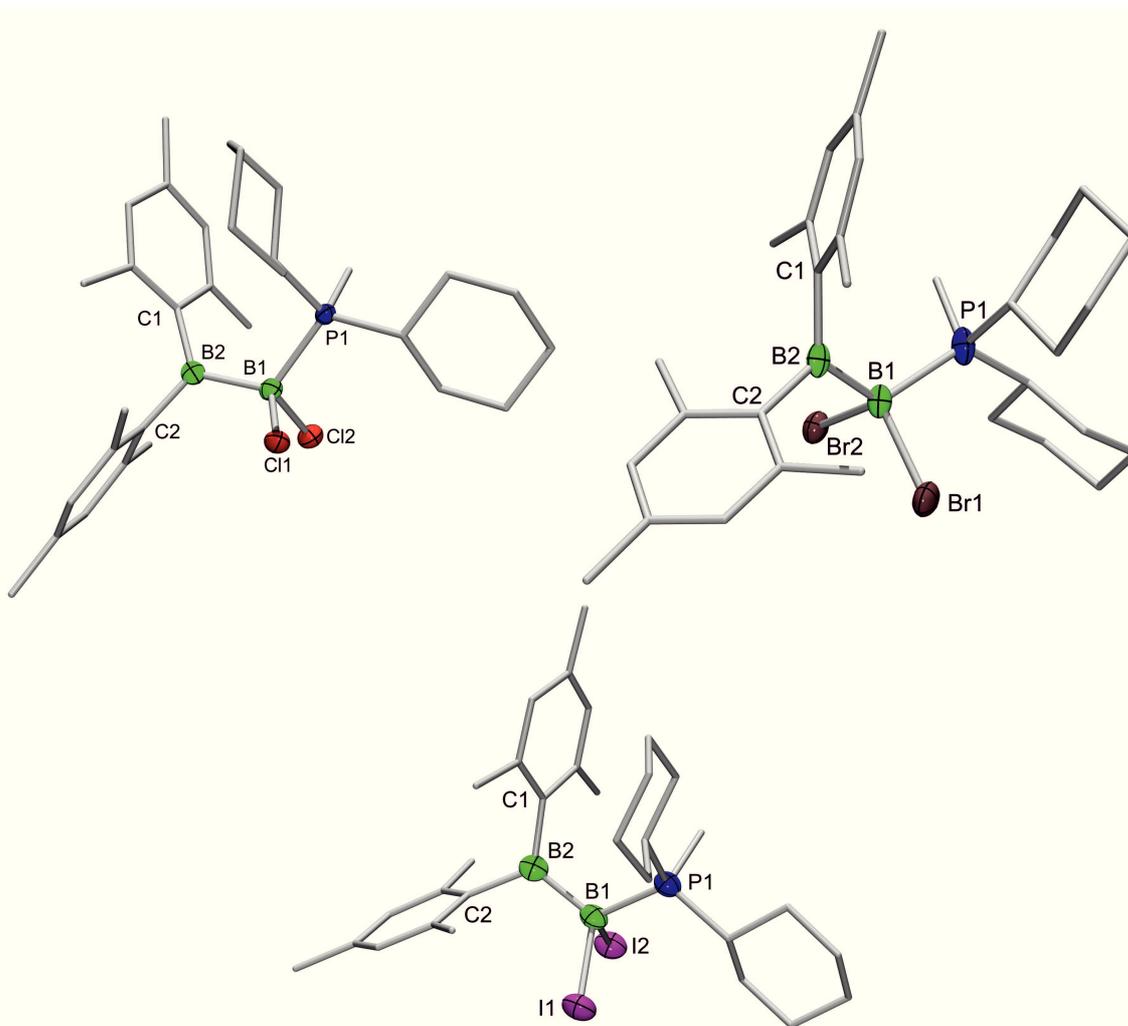


Abbildung 34. Molekülstrukturen der Phosphan-Diboran-Addukte $\text{Cy}_2\text{MeP}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ (**39b**, links oben), $\text{Cy}_2\text{MeP}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$ (**40b**, rechts oben) und $\text{Cy}_2\text{MeP}\cdot\text{B}_2\text{Mes}_2\text{I}_2$ (**41b**, unten mitte) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 angegeben.

Die Hauptisomere **39b–41b** können in Form farbloser kristalliner Feststoffe erhalten werden. Alle drei Spezies kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$ (**41b**) (Abbildung 34, Tabelle 11). Während die B–B-Bindung in **36a–38a** (~ 1.71 Å) mit einer B–X–B-Brücke bereits 3–5 pm länger ist als in den Diboran(4)-Edukten **2** (vgl. Tabelle 13), führt die 1,2-Umlagerung in den PMeCy_2 -Diboran-Addukten **39b–41b** (**39b**: 1.755(5) Å; **40b**: 1.749(3) Å; **41b**: 1.772(7) Å) zu einer weiteren B–B-Bindungsverlängerung von 4–6 pm. Die B–X-Bindungsabstände befinden sich in einem normalen Bereich und liegen zwischen den B1–X1- und B2–X2-Bindungslängen in **36a–38a** (vgl. Tabelle 10 und Tabelle 11). Die Länge der P–B-Bindung wird durch den sterischen Einfluss des Phosphans bzw. dem

Strukturmotiv der Addukte nicht beeinflusst und ist nahezu identisch mit den in **36a–38a** gefundenen Werten.

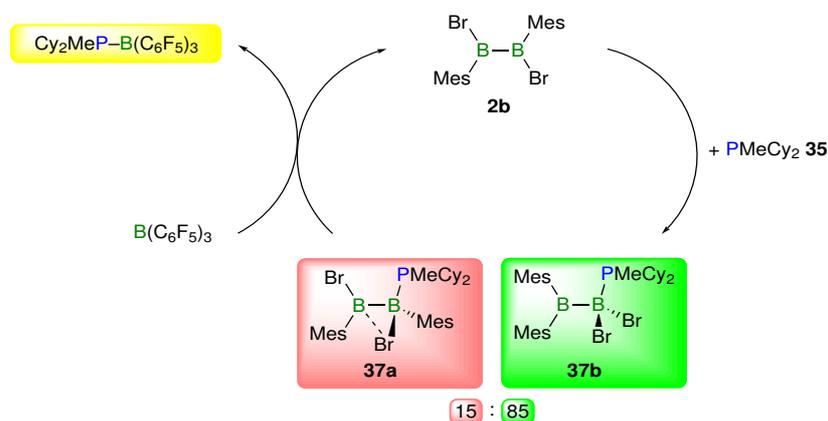
Während die sp^2 -hybridisierten B2-Atome eine nahezu idealst trigonal-planare Geometrie aufweisen (B2–B1–X1: **39b**: 114.8(2)°; **40b**: 116.0(1)°; **41b**: 118.9(3)°; B2–B1–P1: **39b**: 116.6(2)°; **40b**: 117.4(2)°; **41b**: 116.9(3)°), liegen die vierfach-koordinierten B1-Atome in einer deutlich verzerrten tetraedrischen Anordnung vor (X1–B1–X2: **39b**: 105.8(2)°; **40b**: 104.7(1)°; **41b**: 102.6(2)°; B2–B1–X2: **39b**: 107.7(2)°; **40b**: 103.8(1)°; **41b**: 102.5(2)°) (Tabelle 11).

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **39b**, **40b** und **41b**.

X = Cl, Br, I	39b	40b	41b
B1–B2	1.755(5)	1.749(3)	1.772(7)
B1–X1	1.886(4)	2.053(2)	2.281(5)
B1–X2	1.901(4)	2.067(2)	2.294(4)
B1–P1	1.975(4)	1.988(2)	1.967(5)
B2–C1	1.602(4)	1.602(3)	1.629(6)
B2–C2	1.588(5)	1.595(3)	1.587(6)
X1–B1–X2	105.8(2)	104.7(1)	102.6(2)
B2–B1–X1	114.8(2)	116.0(1)	118.9(3)
B2–B1–X2	107.7(2)	103.8(1)	102.5(2)
B2–B1–P1	116.6(2)	117.4(2)	116.9(3)
B1–B2–C1	121.3(3)	119.4(2)	120.9(4)
B1–B2–C2	115.4(3)	119.8(2)	119.4(3)
C1–B2–C2	123.3(3)	122.6(2)	119.7(4)
X1–B1–B2–C1	146.0(2)	141.7(2)	148.6(3)
C1–B2–B1–P1	28.1(4)	17.3(2)	22.0(5)
C2–B2–B1–P1	–152.9(2)	–164.0(1)	–158.6(3)

Zur Untersuchung der Stabilität des Adduktes **37** wird zunächst aus äquimolaren Mengen **2b** und **35** dessen Isomerengemisch **37a|37b** in Lösung (CD_2Cl_2) generiert und anschließend mit einem Äquivalent der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ umgesetzt (Schema 15). Die Zugabe ist mit der sofortigen Bildung des Phosphan-Boran Addukts $Cy_2MeP \cdot B(C_6F_5)_3$ verbunden. Dieser Ansatz bildet somit die Möglichkeit, dass bislang unbekannte unsymmetrische Diboran $Mes_2B–BBr_2$ freizusetzen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird jedoch kein Hinweis für eine $Mes_2B–BBr_2$ Spezies detektiert, sondern lediglich ein Signal des symmetrischen Diborans(4)

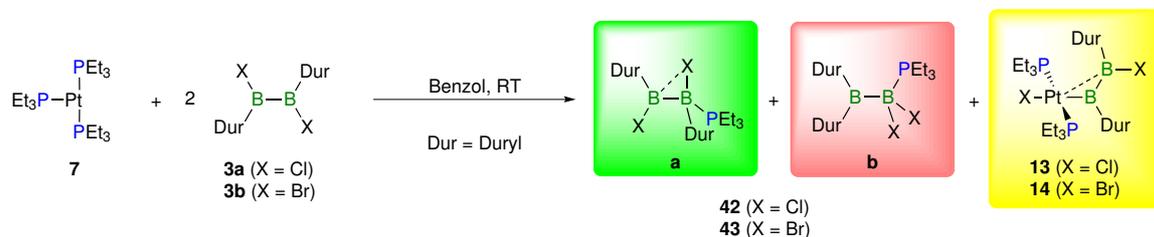
2b sowie von $\text{Cy}_2\text{MeP}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\delta -13.8$ ppm, $^1J_{\text{B-P}} = 73.8$ Hz). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird auch nur ein Signal für das Phosphan-Addukt bei $\delta 4.12$ ppm beobachtet. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eignet sich somit zwar für die Abstraktion des Phosphans von **37** unter Rückbildung des Ausgangsedukts **2b**, während die intermediär anzunehmende Spezies $\text{Mes}_2\text{B}-\text{BBr}_2$ nicht zugänglich ist.



Schema 15. Rückreaktion des Adduktes **37** zum Diboran(4) **2b** durch Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Bildung des stabilen Adduktes $\text{Cy}_2\text{MeP}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

3.3 Kristallstrukturen der $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Dur}_2\text{X}_2$ Addukten

Das im Verlauf der Synthese der *trans*-Halogendiboran(4)yl-Platin-Komplexe **13** und **14** frei werdende Phosphan **7** bildet in Lösung umgehend ein Addukt (**42**, **43**) mit den Diboranen(4) **3a** und **3b** (Schema 16).



Schema 16. Darstellung der $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Dur}_2\text{X}_2$ Addukte (**42**: X = Cl; **43**: X = Br) bei der Synthese der *trans*-Diboran(4)yl-Platin-Komplexe **13** und **14** (s. Kapitel II. 1.3).

42 und **43** kristallisieren aus der Reaktionslösung in Form farbloser Feststoffe, während die Komplex-Verbindungen **13** und **14** eine orange-rote Farbe besitzen. Die röntgenographische Untersuchung dieser farblosen Kristalle zeigt, dass die Addukte im Festkörper als Isomer des Typs **a** mit einer Halogen-Brücke über beiden Bor-Atomen vorliegen. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse dieser farblosen Kristalle belegt die Bildung der Addukte **42a** und **43a** als Isomere des Typs **a** mit einer B–X–B-Brücke (Abbildung 35, Tabelle 12).

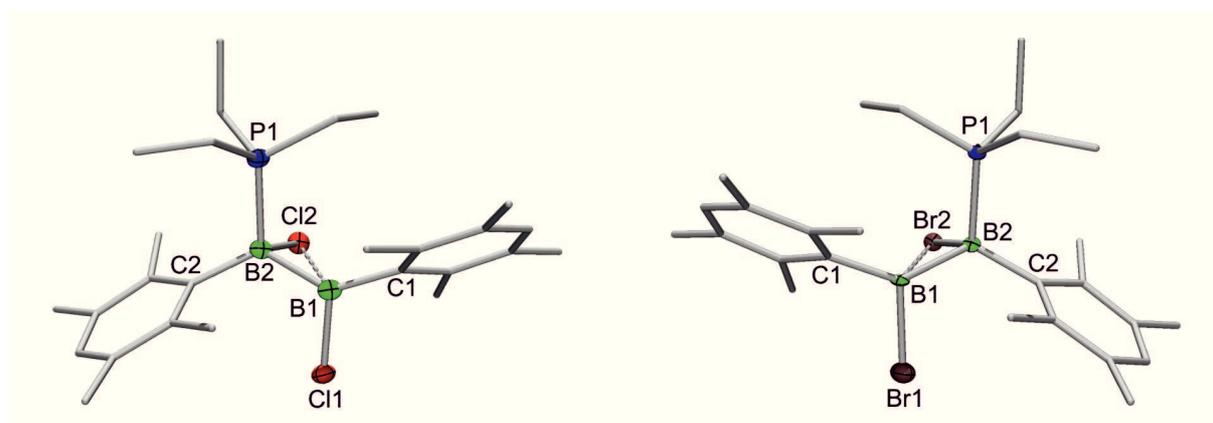


Abbildung 35. Molekülstrukturen der Phosphan-Diboran-Addukte $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2$ (**42a**, links) und $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$ (**43a**, rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 10 angegeben.

Die Phosphan-Diboran-Addukte $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}_2\text{Dur}_2\text{X}_2$ zeigen wie ihre Mesityl-Analoga **36a** und **37a** einen sehr spitzen, nahezu identischen B1–X2–B2-Winkel von $44.22(9)^\circ$ (**42a**) und $42.7(2)^\circ$ (**43a**) und weisen somit auch eine dative Halogen→Bor-Bindung auf, welche erneut

im Brom-Derivat **43a** stärker ausgeprägt ist als im Chlor-Derivat **42a**. So ist die dative X2→B1-Bindung im Vergleich zur einfachen B1–X1-Bindung in **42a** um 33.0% und in **43a** nur um 25.6% verlängert (**42a**: 1.833(2), 2.439(2) Å; **43a**: 1.972(4), 2.477(5) Å). Die absoluten X2–B1-Abstände unterscheiden sich hierbei kaum von den in **36a** (2.443(2) Å) und **37a** (2.437(2) Å) gefundenen Werten. Die Gegenwart einer B–X–B-Brücke zeigt sich auch in den anderen Strukturparametern der involvierten Atome. Sowohl die B–B-Bindung (**42a**: 1.716(3) Å; **43a**: 1.715(6) Å) als auch die B1–X1- (**42a**: 1.833(2) Å; **43a**: 1.972(4) Å) bzw. B2–X2-Bindungen (**42a**: 1.977(2) Å; **43a**: 2.166(4) Å) sind in **42a** und **43a** im Vergleich zu den Diboranen **3a** und **3b** (Tabelle 13) verlängert. Die spitzen Bindungswinkel B1–B2–X2 (**42a**: 82.3(1)°; **43a**: 78.4(2)°) und B2–B1–X2 (**42a**: 53.4(1)°; **43a**: 58.9(2)°) unterstreichen die Strukturparameter weiter und belegen zudem die stärkere dative Wechselwirkung des Brom-Derivats **43a**.

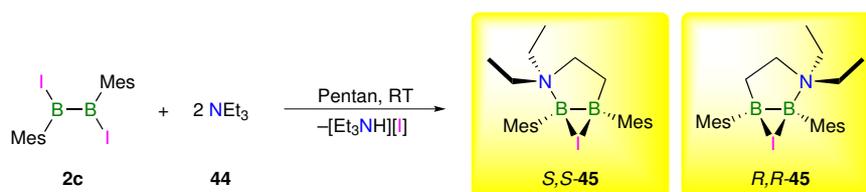
Tabelle 12. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **42** und **43**.

X = Cl, Br	42	43
B1–B2	1.716(3)	1.715(6)
X2→B1	2.439(2)	2.477(5)
B1–X1	1.833(2)	1.972(4)
B2–X2	1.977(2)	2.166(4)
B2–P1	1.996(2)	1.984(5)
B1–C1	1.584(3)	1.598(6)
B2–C2	1.634(3)	1.629(6)
B1–X2–B2	44.22(9)	42.7(2)
B1–B2–X2	82.3(1)	78.4(2)
B2–B1–X2	53.4(1)	58.9(2)
B1–B2–P1	116.6(2)	116.9(3)
X1–B1–B2–P1	170.7(1)	–170.0(2)
X1–B1–B2–X2	–90.0(1)	93.2(2)
C1–B1–B2–C2	–162.9(2)	162.2(4)

Die PEt₃-Liganden nehmen annähernd eine ‚*trans*‘-Konfiguration zu den X1-Substituenten ein (X1–B1–B2–P1: ~170°) und weisen B1–P1-Abstände (**42a**: 1.996(2) Å; **43a**: 1.984(5) Å) auf, welche vergleichbar zu den in den Mesityl-Derivaten gefundenen Werten sind.

4 Reaktivität von $B_2Mes_2I_2$ gegenüber NEt_3

Da die elektrophilen Diborane(4) des Typs $B_2Mes_2X_2$ (**2**) eine außergewöhnliche Reaktivität gegenüber Phosphanen zeigen, wird nachfolgend der elektronische Einfluss der Lewis-Base auf den Reaktionsverlauf untersucht. Hierzu wird das Koordinationsverhalten der Stickstoffbase NEt_3 (**44**) gegenüber $B_2Mes_2I_2$ (**2c**) im Detail betrachtet, wobei überraschenderweise ein komplett anderer Reaktionspfad beobachtet werden kann. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit PEt_3 bleibt der Reaktionsverlauf nicht auf der Stufe eines sp^2 - sp^3 -Diboran-Phosphan Addukts stehen, sondern schreitet unter Verbrauch zweier Äquivalenten NEt_3 voran. Dieses ist mit der formalen Eliminierung von HI und der Knüpfung einer neuen B–C-Bindung verbunden. Die Reaktion verläuft hierbei mit hoher Selektivität. Die Triebkraft für diesen ungewöhnlichen Reaktionsverlauf liegt vermutlich auch in der Entstehung des farblosen $[Et_3NH][I]$ begründet, welches aus der Reaktionsmischung ausfällt.^[126] Nach Aufarbeitung kann 2,2-Diethyl-1,5-dimesityl-6-iodonia-2-aza-1,5-diborabicyclo[3.1.0]hexan-1,5-diuid (**45**) in Form eines hellgelben kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 54% isoliert werden (Schema 17). Durch Knüpfung der B–C-Bindung erhält die Diboran-Spezies **45** eine bicyclische Struktur mit einer B1–I–B2-Brücke und einem fünfgliedrigem B1–B2–N–C–C-Ring. Zudem wird eine hohe Stereoselektivität beobachtet, da die B–C-Bindung nur auf der Seite der B–N-Bindung geknüpft werden kann. Demnach resultiert die Umsetzung in der Bildung von den Isomeren *R,R*-**45** und *S,S*-**45**. Ein einfaches Addukt wird jedoch nicht beobachtet.



Schema 17. Synthese des Racemats **45**.

Die eindeutige Charakterisierung von **45** gelingt mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementar-Analyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die chirale Umgebung der stereogenen Bor-Zentren in **45** spiegelt sich in allen NMR-Spektren wieder (CD_2Cl_2). So zeigt jedes Wasserstoff-Atom der CH_2 -Gruppen ein eigenes Multiplett im 1H -NMR-Spektrum. Die am Bor-Atom fixierte CH_2 -Einheit (δ 2.14, 1.70 ppm) wird hierbei im Vergleich zu den anderen CH_2 -Gruppen der Ethyl-Gruppen (δ 3.83, 3.60, 3.50, 3.34, 3.20, 3.00 ppm) bei deutlich höherem Feld beobachtet. Des Weiteren liefern die CH-Einheiten (δ 6.89, 6.75 ppm)

sowie CH₃-Gruppen (δ 2.55, 2.23, 2.20, 2.09, 1.98 ppm) beider Mesityl-Substituenten separierte ¹H-NMR-Signale. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **45** werden zwei Signale detektiert, eines für das Stickstoff gebundene Bor-Atom (B1, δ 30.7 ppm) und eines für das Kohlenstoff-verbrückte Bor-Atom (B2, δ 41.5 ppm). Die chemische Verschiebung dieser Signale ist für vierfach-koordinierte Bor-Zentren eher ungewöhnlich, wobei deren Tieffeld-Shift wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Gegenwart eines verbrückenden Iod-Liganden steht. Erwartungsgemäß ist das ¹¹B-NMR-Signal des Stickstoff-gebundenen B1-Atoms bei höherem Feld aufzufinden als das CH₂-substituierte Bor-Zentrum B2.

45 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form gelber Einkristalle. Die Analyse der Molekülstruktur offenbart eine racemische Mischung von *R,R*-**45** und *S,S*-**45** im Festkörper. Demnach besitzt **45** einen planaren fünf-gliedrigen Heterocyclus (N1–B1–B2–C3 4.3(2)°) und einen hierzu senkrecht angeordneten drei-gliedrigen B₂I-Ring (I1–B1–N1 102.3(2)°; I1–B2–C3 99.7(2)°).

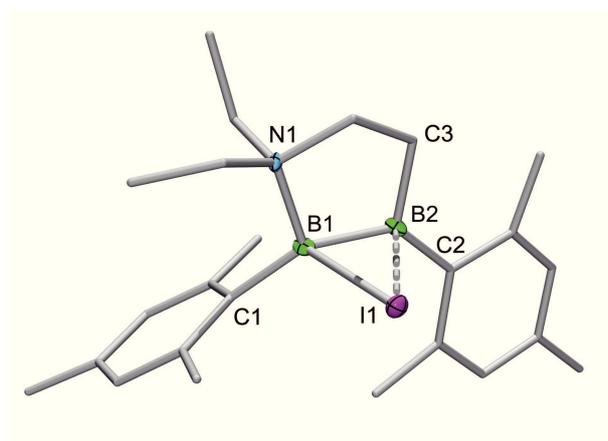


Abbildung 36. Molekülstruktur von *R,R*-**45** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind das Isomere *S,S*-**45**, Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.710(4), B1–N1 1.666(3), B1–C1 1.608(4), B1–I1 2.501(3), B2–I1 2.645(3), B2–C2 1.611(4), B2–C3 1.612(4), B1–I1–B2 38.7(9), B1–B2–I1 66.1(1), B2–B1–I1 75.2(1), I1–B1–N1 102.3(2), I1–B2–C3 99.7(2), C1–B1–B2 135.8(2), N1–B1–B2–C3 4.3(2).

Das interessanteste Strukturmerkmal des Bicyclus **45** ist hierbei die B₂I-Einheit, welche im Vergleich zu **1b** (B1–I1: 2.165(6) Å; B2–I2: 2.158(7) Å) eine stark verlängerte B–I-Bindungen (B1–I1: 2.501(3) Å; B2–I1: 2.645(3) Å) aufweist. Der Vergleich der B–I-Bindungslängen in **45** belegt die bevorzugte Koordination des Iod-Atoms mit dem B1-Zentrum, welche sich auch in den Bindungswinkeln (B1–B2–I1: 66.1(1)°; B2–B1–I1: 75.2(1)°; B1–I1–B2: 38.7(9)°) widerspiegelt. Die Strukturparameter der Bor-Atome deuten

zudem darauf hin, dass die Eliminierung von HI von der B2–I2-Bindung ausgeht. So ist das B1 stark verzerrt tetraedrisch umgeben, während B2 eine planare Anordnung aufweist, welche eine größtmögliche Wechselwirkung des leeren p_z -Orbital mit dem Iod-Liganden erlaubt. Die B1–B2- (B1–B2: 1.710(4) Å) sowie Bor-Mesityl B–C-Bindungen (B1–C1: 1.608(4) Å; B2–C2: 1.611(4) Å) sind in **45** länger als in $B_2Mes_2I_2$ (B1–B2: 1.664(9) Å; B1–C1: 1.558(8) Å; B2–C2: 1.548(8) Å).

Die B_2I -Einheit in **45** kann mit der B–I–B-Brücke in **38a** verglichen werden. In beiden Fällen werden spitze B–X–B-Winkel (**38a**: 39.93(6)°; **45**: 38.7(9)°) beobachtet und die kürzere B–I-Bindung geht vom Lewis-Basen-stabilisiertem Bor-Zentrum aus (**45**: B1–I1: 2.501(3) Å; B2–I1: 2.645(3) Å; **38a**: B1–I2: 2.398(2) Å; B2–I2: 2.586(2) Å). Die kürzeren B–I-Abstände in **38a** deuten auf eine stärkere dative Wechselwirkung in dieser Spezies hin. Die einzige weitere bekannte charakterisierte Verbindung in der Literatur mit einer dativen Bor-Halogen-Wechselwirkung ist *cis*-3,4-Bis(diiodoboryl)hex-3-en (B–I: 2.383(4) Å) (Abbildung 37). Eine effektive dative Wechselwirkung beruht hier auf der vorgegebenen Geometrie des *cis*-Alkens und der Gegenwart eines konjugierten π -Systems.^[127] Im Gegensatz dazu kann die dative Wechselwirkung des Iod-Liganden in **45** und **38a** als geometrisch ungezwungen angesehen werden.

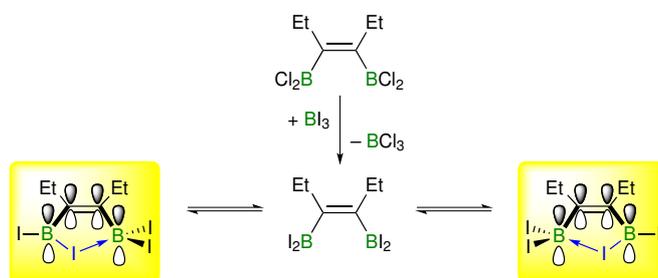
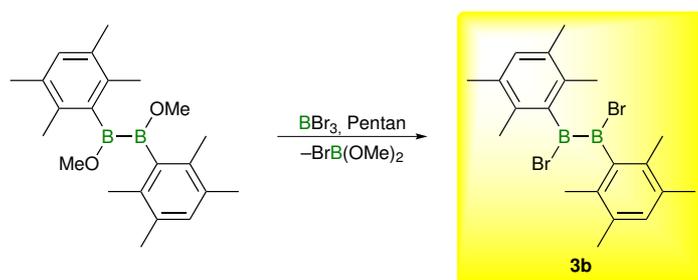


Abbildung 37. Dative Wechselwirkung und Bildung von *cis*-3,4-Bis(diiodoboryl)hex-3-en.

5 Synthese von Diboranen(4)

5.1 Synthese von $B_2Dur_2Br_2$

Die Synthese der Mesityl-Derivate der 1,2-Dihalogendiborane(4) ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Da die B–Br-Bindung über die oxidative Addition einen guten Zugang zu Boryl- und Diboran(4)yl-Komplexen erlaubt, wird das bislang nicht beschriebene $B_2Dur_2Br_2$ (**3a**) in Analogie zur Synthese von $B_2Mes_2Br_2$ (**2b**) und $B_2Dur_2Cl_2$ (**3a**) dargestellt.^[25, 27] Durch Umsetzung von $B_2Dur_2(OMe)_2$ mit BBr_3 wird hieraus das 1,2-Dibromo-1,2-bis(Duryl)diboran(4) (**3b**) in Ausbeuten von 71% durch Kristallisation aus Hexan bei -30 °C in Form eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten (Schema 18).^[114] $B_2Dur_2Br_2$ (**3a**) kann wie **2** und **3a** bei -25 °C ohne Anzeichen an Zersetzung als Feststoff gelagert werden. Die Charakterisierung erfolgt eindeutig durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.



Schema 18. Darstellung des Diborans(4) $B_2Dur_2Br_2$ (**3b**).

Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **3b** zeigt ein breites Signal bei δ 86.5 ppm ($\Omega_{1/2} = 1125$ Hz), welches gegenüber $B_2Dur_2(OMe)_2$ (δ 61 ppm) erwartungsgemäß zu tieferem Feld verschoben ist, jedoch hierbei eine vergleichbare Verschiebung aufweist wie das Chlor-Analogon **3a** (δ 87 ppm).^[27] Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **3b** werden je zwei Singulett-Signale für die Methyl-Substituenten der Duryl-Gruppe (δ 18.9, 20.0 ppm) und der Duryl-Gruppe selbst beobachtet (δ 131.2, 134.4 ppm). Der am Bor-gebundenen Kohlenstoff (δ 142.9 ppm) zeigt auf Grund des Quadrupolmoments des Bor-Kerns ein relativ breites Signal. In Übereinstimmung hiermit werden im 1H -NMR-Spektrum von **3b** zwei Signale für die Methyl-Gruppen (δ 1.93, 2.11 ppm; 12H) und ein Signal im aromatischen Bereich für die beiden C–H-Einheiten der Duryl-Reste (δ 6.79 ppm; 2H) beobachtet.

3b kristallisiert aus Hexan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form gelber Einkristalle (Abbildung 38, Tabelle 14). Der sterische Anspruch der Duryl-Reste führt hierbei zu einer

Verdrehung um die B–B-Bindung, wie aus den Torsionswinkeln Br–B–Br ($84.2(2)^\circ$) und C–B–B–C ($80.2(4)^\circ$) hervorgeht. Die Duryl-Gruppen verschiedener Diborane(4) ordnen sich hierbei im Kristallgitter seitlich verschoben parallel zueinander mit einem Abstand von 3.80–4.40 Å an.

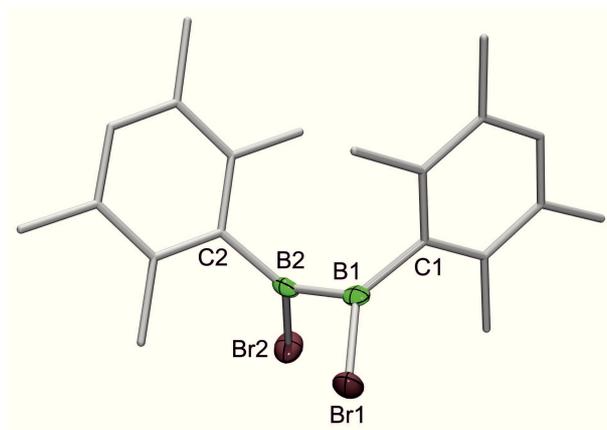


Abbildung 38. Molekülstruktur von $B_2Dur_2Br_2$ (**3b**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Während die B–B-Bindung in **3b** ($1.668(4)$ Å) im Vergleich zum Mesityl-Analogen **2b** ($1.673(6)$ Å) geringfügig kürzer ist, sind alle anderen von den Bor-Zentren ausgehenden Bindungen in **3b** etwas verlängert (vgl. Tabelle 14)

5.2 Kristallstrukturen von Diboranen(4)

Im Verlauf dieser Arbeit ist es auch gelungen, die Literatur-bekanntes Diborane(4) $B_2(NMe_2)_2I_2$ (**1c**),^[109] $B_2Dur_2Cl_2$ (**3a**), $F_2B-BDur_2$ (**46**) und $B_2(NMe_2)_2Tip_2$ (**47**)^[27, 128] durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Abbildung 39). Die Verbindungen **1c**, **3a**, **46** und **47** liegen alle in Form farbloser Feststoffe vor. Während **47** nahezu luftstabil und inert gegenüber etherischer HCl und Methanol ist, müssen die Halogendiborane(4) unter Inertgasbedingungen gehandhabt werden. Von besonderem Interesse ist hierbei $F_2B-BDur_2$ (**46**), welches im Gegensatz zu den anderen 1,2-Dihalogendiboranen(4) je eine ungewöhnliches 1,1'-Substitutionsmuster aufweist. **46** verhält sich somit analog dem Literatur-bekanntem Mesityl-Derivat $F_2B-BMes_2$.^[27] Im Einklang hiermit zeigt **46** in Lösung zwei Signale im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei δ 28 (BF_2) und 87 ppm ($BDur_2$).^[27] Die Synthese erfolgt aus dem Diboran **3a**, durch Umsetzung mit LiF in Diethylether, was zu einer 1,2-Umlagerung eines Duryl-Substituenten führt. Nach sieben Tagen kann das

thermodynamisch stabile Produkt *1,1'*-Difluor-2,2'-bis(duryl)diboran(4) (**46**) isoliert werden. (Abbildung 39).

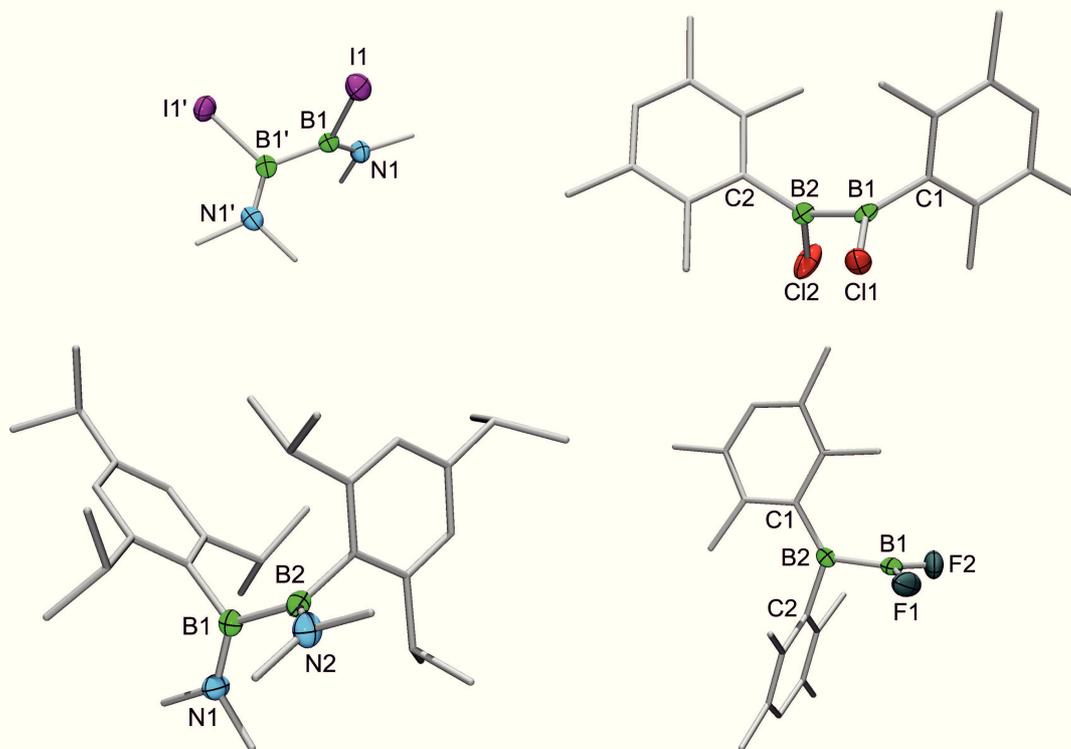


Abbildung 39. Molekülstrukturen der Diborane(4) $B_2(NMe_2)_2I_2$ (**1c**, links oben), $B_2(NMe_2)_2Tip_2$ (**47**, links unten), $B_2Dur_2Cl_2$ (**3a**, rechts oben) und $F_2B-BDur_2$ (**46**, rechts unten) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 angegeben.

Die B–B-Bindungsabstände in **1c**, **3a**, **46** und **47** liegen alle in einem engen Bereich von 1.66 Å bis 1.73 Å (Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: s. Tabelle 13 & Tabelle 14), während das Diboran(4) **47** ohne Halogen-Substituenten die längste B–B-Bindung (1.731(2) Å) aufweist. Allgemein ist anzumerken, dass die B–B-Abstände bei den Mesityl-Derivaten in der Reihe Fluor (**46**: 1.699(3) Å) > Chlor (**2a**: 1.680(2) Å) > Brom (**2b**: 1.673(6) Å) > Iod (**2c**: 1.664(9) Å) (**2**) abnehmen. Dies gilt auch für die Duryl- (**3a**: 1.690(4) Å; **3b**: 1.668(4) Å) und die Bis(dimethylamino)-Derivate (**1b**: 1.68(2) Å; **1c**: 1.684(6) Å). Die Halogen–Bor-Bindungen der Duryl-Derivate (**3a,b**) sind nur geringfügig um etwa 1 pm länger als die der Mesityl-Derivate (**2a,b**), bzw. 3 ppm kürzer als in den Bis(dimethylamino)-Diboranen(4) **1b** und **1c**. Der größere sterische Anspruch des Duryl-

Substituenten im Vergleich zum Mesityl-Substituenten spiegelt sich besonders in den Torsions-Winkeln X1–B1–B2–X2 wider. Während die der Mesityl-Spezies **2** Winkel von 71–73° aufweisen, zeigen die Duryl-Analoga **3** wesentlich größere Werte (**3a**: 99.4(2)°; **3b**: 84.2(2)°).

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] der Festkörperstrukturen von **1b**,^[28] **1c**,^[109] **2a-c**,^[25] **3a**, **3b**,^[114] **46** und **47**.^[128]

Nr.		B1–B2	B1–X1	B2–X2	B1–C1/N1	B2–C2/N2
1b	B₂(NMe₂)₂Br	1.68(2)	1.97(1)	1.98(1)	1.37(1)	1.34(1)
1c	B₂(NMe₂)₂I₂	1.684(6)	2.194(3)	2.194(3)	1.374(4)	1.374(4)
46	F₂B–BDur₂	1.699(3)	1.332(3)	B1–F2 1.331(3)	B2–C1 1.55(1)	1.594(2)
3a	B₂Dur₂Cl₂	1.690(4)	1.777(3)	1.761(4)	1.561(4)	1.564(3)
2a	B₂Mes₂Cl₂	1.680(2)	1.770(5)	1.774(5)	1.551(5)	1.558(6)
3b	B₂Dur₂Br₂	1.668(4)	1.939(3)	1.943(3)	1.565(4)	1.557(4)
2b	B₂Mes₂Br₂	1.673(6)	1.928(4)	1.932(4)	1.557(5)	1.560(5)
2c	B₂Mes₂I₂	1.664(9)	2.165(6)	2.158(7)	1.558(8)	1.548(8)
47	B₂(NMe₂)₂Tip₂	1.731(2)	1.599(2)	1.594(2)	1.401(2)	1.400(2)

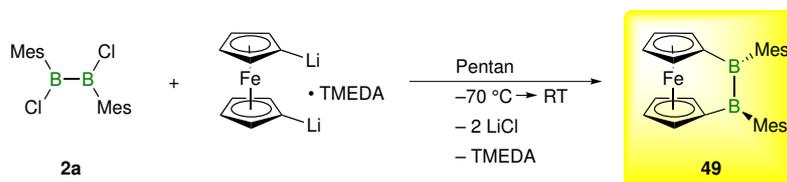
Tabelle 14. Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Festkörperstrukturen von **1b**,^[28] **1c**,^[109] **2a-c**,^[25] **3a**, **3b**,^[114] **46** und **47**.^[128]

Nr.		B1–B2–X2	B1–B2–N2/C2	X1–B1–B2–X2	C1/N1–B1–B2–N2/C2
1b	B ₂ (NMe ₂) ₂ Br	113.1(6)	127.4(9)	–	–
1c	B ₂ (NMe ₂) ₂ I ₂	114.3(2)	125.5(2)	114.3(2)	77.0(6)
46	F ₂ B–BDur ₂	B2–B1–F1 123.5(2)	105.3(1)	F1–B1–B2–C1 83.2(2)	F2–B1–B2–C2 88.0(2)
3a	B ₂ Dur ₂ Cl ₂	116.2(2)	126.5(2)	99.4(2)	97.4(3)
2a	B ₂ Mes ₂ Cl ₂	–	–	73.4	–
3b	B ₂ Dur ₂ Br ₂	116.4(2)	126.9(2)	84.2(2)	80.2(4)
2b	B ₂ Mes ₂ Br ₂	–	–	71.6	–
2c	B ₂ Mes ₂ I ₂	–	–	71.5	–
47	B ₂ (NMe ₂) ₂ Tip ₂	118.5(1)	123.7(1)	55.0(2)	60.4(2)

6 Synthese des [2]Boraferrocenophans **48**

Im Rahmen der Synthese neuer Diborane(4) wurde auch versucht, einen verbrückenden Ferrocenylrest einzuführen, was gleichbedeutend mit der Synthese eines gespannten [2]Boraferrocenophans (**48**) ist. Gespannte [*n*]Metallarenophane werden seit Jahren wegen ihren vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten und interessanten Reaktivitäten intensiv untersucht.^[129-135] Die *ansa*-Brücke der [2]Metalloarenophane zeigt eine ausgeprägte Reaktivität der E–E-Bindung. Bislang ist es gelungen, [2]Metalloarenophane mit Bor,^[136-143] Kohlenstoff,^[144-146] Silicium,^[142, 147-149] Germanium,^[150-151] Zinn^[143, 152] und Phosphor in verbrückender Position darzustellen.^[153-154] Bereits 1997 berichten *Herberhold* und *Wrackmeyer* über die Isolierung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ (**49**) und damit erstmals über die Realisierung einer Bor-haltigen, zweikernigen *ansa*-Brücke.^[138] Nachfolgend können auch weiterer Vertreter basierend auf anderen Sandwich-Komplexen verwirklicht werden.^[136-137, 139, 142-143] Die gespannte B–B-Bindung in [2]Borametalloarenophanen erlaubt die oxidative Addition an niedervalente Übergangsmetalle, wie beispielsweise Platin,^[84, 136-137, 143] wodurch eine stöchiometrische beziehungsweise katalytische Funktionalisierung von organischen Substraten wie Alkinen, Isocyaniden oder Diaza-Verbindungen ermöglicht wird.^[84, 142, 155-156] Das Substitutionsmuster der Bor-Atome in den [2]Borametalloarenophanen ist bislang jedoch auf die NMe₂-Gruppe beschränkt.

Die Darstellung des [2]Boraferrocenophans $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-BMes-BMes-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ (**48**) gelingt in Anlehnung an die Synthese von **49** durch Umsetzung von *1,1'*-Dilithioferrocen mit B₂Mes₂Cl₂ (**2a**) unter doppelter Salz-Metathese (Schema 19). Nach Aufarbeitung kann **48** in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 37% isoliert werden.^[157]



Schema 19. Synthese des [2]Boraferrocenophans $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-BMes-BMes-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ (**48**).

NMR-spektroskopische Studien an **48** bestätigen den gespannten Charakter des *ansa*-Komplexes. So zeigen die Ring-Protonen der Cyclopentadienyl-Reste (Cp) im ¹H-NMR-Spektrum von **48** ein typisches Aufspaltungsmuster (δ 4.89, 4.36, 4.18, 3.70 ppm). Die ¹H-NMR-Resonanzen der Mesityl-Substituenten werden im Vergleich zu **2a** bei tieferem Feld beobachtet (δ 6.86 (*CH*_{arom.}), 2.67 (*o*-CH₃), 2.16 ppm (*p*-CH₃)). Aufgrund der

symmetrischen Umgebung liefert das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **48** ein einzelnes Signal bei δ 66 ppm, welches im Vergleich zu $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ (δ 87 ppm),^[27] um 21 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Im Vergleich zu dem *ansa*-Komplex **49** mit Amino-Substituenten am Bor-Atom (δ 44 ppm) wird hingegen ein Tieffeld-Shift von 22 ppm aufgefunden.^[138, 141]

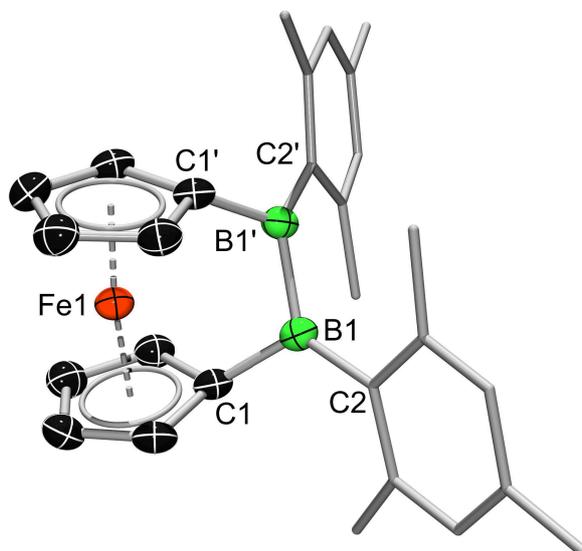


Abbildung 40. Molekülstruktur des von **48** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Mesityl-Gruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B1' 1.698(4), B1–C1 1.581(3), B1–C2 1.574(3), C1–B1–B1' 107.2(1), C2–B1–B1' 129.5(2), C1–B1–B1'–C1' 63.0(2), C2–B1–B1'–C2' 99.7(3).

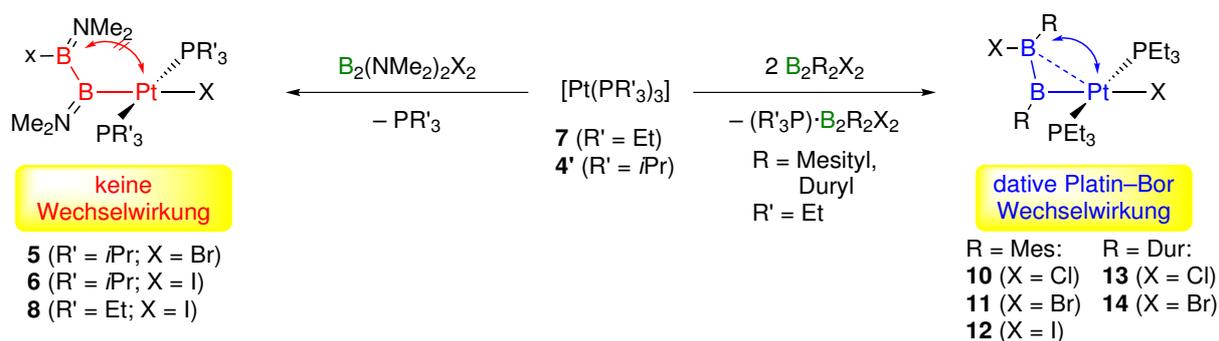
48 kristallisiert dabei in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form roter Einkristalle (Abbildung 40). Die B–B-Bindung in **48** (1.698(4) Å) ist im Vergleich zu $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ (**2a**, 1.680(2) Å) geringfügig länger, während sie gegenüber den ungespannten Diboranen(4) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Fc}_2$ (**50**, 1.719(2) Å; Fc = Ferrocenyl) und $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Tip}_2$ (**47**, 1.731(2) Å) leicht verkürzt ist. Der B1–C1-Abstand in **48** (1.581(3) Å) ist vergleichbar zu den anderen [2]Borametalloarenophanen.^[84, 136-143, 147, 158-161] Die gespannte Natur von **48** spiegelt sich in der Abweichung der Cp-Ringe von einer idealen co-planaren Anordnung wider, was auch durch den tilt-Winkel $\alpha = 10.5(2)^\circ$ verdeutlicht wird. Somit ist **48** im Vergleich zu **49** ($12.8(2)^\circ$) weniger stark gespannt. Andere zur Beschreibung der Ringspannung in *ansa*-Komplexen verwendete Parameter wie die Winkel $\beta = 25.3^\circ$ ($\text{C1}-\text{Cp}_{\text{Centroid1}}-\text{Cp}_{\text{Centroid1'}}-\text{C1}'$), $\gamma = 63.0(2)$ ($\text{C1}-\text{B1}-\text{B1}'-\text{C1}'$) und $\delta = 173.4^\circ$ ($\text{Ebene}_{\text{Cp1}}-\text{Fe}-\text{Ebene}_{\text{Cp2}}$) bestätigen diesen Befund. So sind die Winkel in **49** wesentlich kleiner ($\gamma = 42.2(2)$, $\delta = 170.1^\circ$).^[141] Die geringere Moleküldeformation in **48** ist auch aus der

UV/Vis-Spektren ersichtlich. Die für Metallocene charakteristischen Absorptionsbanden ist für **48** in Benzol bei 453 nm zu beobachten und ist demnach im Vergleich zum stärker gespannten **49** (441 nm) rot-verschoben und gegenüber dem ungespannten $B_2(NMe_2)_2Fc_2$ (**50**, 465 nm) blau-verschoben.^[138, 141, 157] Die Umsetzung von **48** mit $[Pt(PEt_3)_3]$ (**7**) führt im Gegensatz zu **49** jedoch nicht zum erwarteten Insertionsprodukt durch oxidative Addition der B–B-Bindung an das Platin-Zentrum.^[84]

III Quantenchemische Ergebnisse

1 Die dative Pt→B₂-Wechselwirkung in trans-Diboran(4)yl-Komplexen

Die experimentelle Untersuchung der oxidativen Addition der 1,2-Dihalogendiborane(4) an die Bisphosphanplatin-Komplexe **4** und **7** zeigt unter Standardbedingungen in allen Fällen eine Selektivität zur oxidativen Addition einer B–X-Bindung. Die daraus resultierenden *trans*-Diboran(4)yl-Platin-Komplexe (**5**, **6**, **8**, **10**, **11**, **12**, **13** und **14**) zeigen unterschiedliche strukturelle Eigenschaften, welche im Zusammenhang mit dem Substitutionsmuster an den Bor-Zentren stehen. Während die Diborane(4) **1b** und **1c** mit einem π -Donor-NMe₂-Liganden in Komplexe ohne eine zusätzliche dative Pt1–B2- β -Wechselwirkung überführt werden, bedingt der Elektronenmangel der Bor-Zentren in den Diboranen(4) **2** und **3** deren Stabilisierung durch eine β -Wechselwirkung in den entsprechenden Diboran(4)yl-Komplexen (Schema 20, rechts).



Schema 20. Übersicht über mögliche Reaktionen der 1,2-Dihalogendiborane(4) mit den Pt(0)-Komplexen **4** und **7**.

Nachfolgend wird versucht diesen dativen Bindungscharakter mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau zu quantifizieren. Zunächst wurden die Brom-substituierten *trans*-Komplexe untersucht. Zum einen wurden *single-point* Rechnungen (**11_{CS}**) auf der Basis der Kristallstruktur von **11** und zum anderen wurden die Geometrie von **11** (**11_{OPT}**) ohne Symmetrieeinschränkung optimiert (Abbildung 41). Zudem wurden zwei Modellsysteme analysiert, in denen das unbesetzte p_z-Orbital an B2 entweder durch Substitution der Mesityl-Liganden gegen den π -Donor NMe₂ (**51_{OPT}**) bzw. durch Adduktbildung mit den Lewis-Basen HCN (**52_{OPT}**) besetzt wird. Während Ersteres unter Beibehaltung der sp²-Konfiguration an B2 verläuft, ist die Adduktbildung mit einer Umhybridisierung zu sp³ verbunden. In beiden

Modellen ist somit eine dative Wechselwirkung mit dem Platin-Zentrum unterbunden (Abbildung 41). Frequenzanalysen bestätigen das Vorliegen von Grundzuständen (keine negative Frequenz bei den Molekülschwingungen) in den berechneten Verbindungen (**OPT**). Die berechneten *Wiberg bond indices* (WBI) für die Pt1–B2-Bindung geben hierbei eindeutig Aufschluss über die relative Stärke der Bindung (WBI, Tabelle 15). Während die WBIs der B1–B2- und Pt1–B1-Bindungen in allen Komplexen ähnlich sind, zeigen die WBIs der Pt1–B2-Bindung erhebliche Unterschiede. Erwartungsgemäß ist der WBI der Pt1–B2-Bindung (0.2384) für die Festkörperstruktur (**11_{CS}**) größer als für die optimierte Struktur **11_{OPT}** (0.1652) in der Gasphase.^[162-163] Beide Werte deuten jedoch eindeutig auf eine dative Wechselwirkung in **11_{CS}** und **11_{OPT}** hin. Im Vergleich dazu findet sich für die Pt1–B2-Bindung in den Modellkomplexen **51_{OPT}** (WBI: 0.0404) und **52_{OPT}** (WBI: 0.0214) kein Hinweis für eine derartige Wechselwirkung.

Tabelle 15. Berechnete WBI von **11_{CS}**, **11_{OPT}**, **51_{OPT}** und **52_{OPT}**.

Nr.	Pt1–B1	Pt1–B2	B1–B2
11_{CS}	0.6163	0.2384	1.1457
11_{OPT}	0.6730	0.1652	1.1082
51_{OPT}	0.7566	0.0404	1.0156
52_{OPT}	0.7830	0.0214	0.9168

Neben den WBIs belegt auch die berechnete Ladungsverteilung die Gegenwart einer dativen Pt1–B2-Bindung (Abbildung 41), wobei diese bei **11_{CS}** erneut stärker ausgeprägt ist als in **11_{OPT}**. So lässt die geringere positive Ladung an B2 in **11_{CS}** (+0.19092) einen stärkeren Ladungsübertragung vom elektronenreichen Platin-Zentrum auf das elektropositive Bor-Atom B2 vermuten als in **11_{OPT}** (+0.26975). In den Modellverbindungen **51_{OPT}** und **52_{OPT}** kann die Stärke einer eventuellen dativen Pt1–B2-Wechselwirkung aus der Ladung am Platin-Zentrum abgeleitet werden. In **11_{CS}** und **11_{OPT}**, welche eindeutig eine dative Wechselwirkung aufweisen, beträgt diese etwa +0.13, wohingegen das Platin-Atom in **51_{OPT}** (+0.10591) und **52_{OPT}** (+0.09847) wesentlich stärker negativ polarisiert ist. Dieser Befund deutet darauf hin, dass hier die Elektronendichte am Platin nicht so effektiv auf das B2-Atom übertragen werden kann, da das p_z-Orbital bereits durch den π-Donor (**51_{OPT}**) bzw. die Base (**52_{OPT}**) besetzt wird.

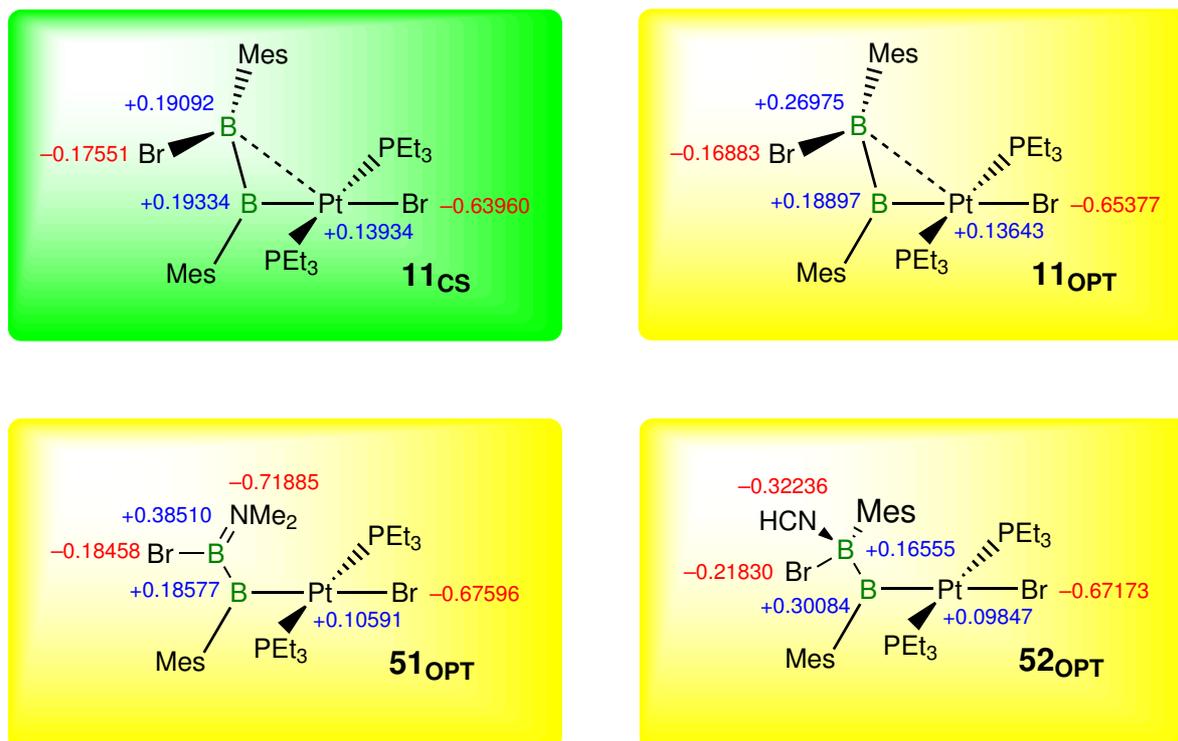


Abbildung 41. Natürliche Ladung der Komplexe **11_{CS}**, **11_{OPT}**, **51_{OPT}** und **52_{OPT}**.

Somit ist es möglich, die dative Pt1–B2-Bindung theoretisch zu quantifizieren, weshalb nachfolgend auch die Chlor- (**10_{CS}**) und Iod-Derivate (**12_{CS}**) durch *single-point* Rechnungen untersucht wurden (Tabelle 16). Demnach nimmt der dative Bindungscharakter in der Reihe **10_{CS}** (0.2208), **11_{CS}** (0.2384) und **12_{CS}** (0.2533) stetig zu, wie aus den WBIs der Pt1–B2-Bindung hervorgeht.

Tabelle 16. Berechnete WBIs von **10_{CS}**, **11_{CS}**, **11_{OPT}** und **12_{CS}**.

Nr.	Pt1–B1	Pt1–B2	B1–B2
10_{CS}	0.6422	0.2208	1.1234
11_{CS}	0.6163	0.2384	1.1457
11_{OPT}	0.6730	0.1652	1.1082
12_{CS}	0.5688	0.2533	1.1729

2 Die Bildung von *cis*-Bis(boryl)platin-Komplexen

Die Umsetzung der Diborane(4) B_2Cat_2 (**53**) und $B_2(OMe)_4$ (**19**) mit $[Pt(PCy_3)_2]$ (**9**) führt zur selektiven oxidativen Addition der B–B-Bindung und zur Bildung der *cis*-Bis(boryl)-Komplexe *cis*- $[(Cy_3P)_2Pt\{B(OMe)_2\}_2]$ (**20**) und *cis*- $[(Cy_3P)_2Pt\{BCat\}_2]$ (**21**) (s. Kapitel II. 1.5). Interessanterweise steht **20** hierbei bei Raumtemperatur in Lösung im Gleichgewicht mit seinen Edukten. Dieser Befund ist erstaunlich, da ein derartiges Gleichgewicht für **21** nicht beobachtet werden kann. Zur Aufklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens wurden quantenchemische DFT-Untersuchungen auf dem PBE-Niveau angefertigt. Hierzu wurden die Geometrien von **20** und **21** sowie deren Edukte ohne Symmetrieeinschränkung optimiert (**9_{OPT}**, **19_{OPT}**, **53_{OPT}**). Die Übergangszustände (**20_{TS}**, **21_{TS}**) zur Bildung von **20** und **21** wurden mittels des *Synchronous-Guided Quasi-Newton-Ansatzes* (Gaussian09) lokalisiert.^[164] Die den Übergangszuständen vorgelagerten Addukte **20_{ADD}** und **21_{ADD}** wurden mittels *IRC*-Methoden (*intrinsic reaction coordinate*) entlang des Reaktionspfades ausgehend vom jeweiligen Übergangszustand bestimmt und deren Geometrie anschließend optimiert.^[165-166] Das Vorliegen von Grundzuständen (**OPT**) bzw. Übergangszuständen (**TS**) wurde durch Frequenzanalysen belegt. Zur Bestimmung der Energiedifferenzen ΔG_{Total} (1 atm, 298 K) wurde die jeweilige Dispersion-Energie ΔE_{Disp} , die thermische Korrektur der Gibbs-Energie ΔG_{corr} sowie die Solvatationsenergie ΔE_{Solv} einbezogen ($\Delta G_{Total} = \Delta E_{SCF} + \Delta G_{corr} + \Delta E_{Disp} + \Delta E_{Solv}$).

Den Rechnungen zu Folge ist die Adduktbildung **20_{ADD}** und **21_{ADD}** für beide Diborane(4) (**19**, **53**) mit einem erheblichen Energiegewinn von $\Delta G = -15.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**20_{ADD}**) bzw. $\Delta G = -43.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**21_{ADD}**) sowie niedrigen Aktivierungsenergien ($\Delta\Delta G = 18.6$ (**20**), $16.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**21**)) verbunden. Während die Diboran-Einheit in **20_{ADD}** jedoch noch sehr weit vom Platin-Zentrum entfernt ist (Pt–B: $\sim 5.152 \text{ \AA}$; B–B: $\sim 1.731 \text{ \AA}$), kann in **21_{ADD}** bereits eine Wechselwirkung mit dem LUMO des Diborans(4) diskutiert werden (Pt–B: $\sim 2.260 \text{ \AA}$; B–B: $\sim 1.726 \text{ \AA}$). So ähnelt die Geometrie von **20_{TS}** (Pt–B: $\sim 2.689 \text{ \AA}$; B–B: 1.739 \AA) stark der des Adduktes **21_{ADD}** und dessen Bildung verläuft in Bezug auf die Edukte annähernd Energie-neutral ($\Delta G = 2.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im Gegensatz hierzu kann in **21_{TS}** bereits eine deutliche B–B-Bindungsweitung (B–B: $\sim 1.899 \text{ \AA}$) und verkürzte Platin–Bor-Abstände (Pt–B: $\sim 2.134 \text{ \AA}$) einhergehend mit einem deutlichen Energiegewinn ($\Delta G = -27.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) beobachtet werden. Obwohl die berechneten Geometrien der *cis*-Boryl-Komplexe **20_{OPT}** und **21_{OPT}** sehr ähnlich sind, ist ihre Bildung aus den Diboranen(4) **19** bzw. **53** und **9** mit

deutlichen Energieunterschieden verbunden. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ist die Bildung von **20**_{OPT} nur schwach exotherm ($\Delta G = -8.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und weist eine geringe Barriere zu **20**_{TS} ($\Delta G^\ddagger = 11.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf, wodurch eine Rückreaktion durch thermische Behandlung zugänglich erscheint. Die Bildung von **21**_{OPT} ist hingegen mit einem starken Energiegewinn ($\Delta G = -85.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einer großen Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion zu **21**_{TS} ($\Delta G^\ddagger = 58.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gepaart. Erwartungsgemäß können bislang auch keine experimentellen Hinweise für eine Gleichgewichtsreaktion erhalten werden. Unterschiede zeigen sich zudem in den B–B-Bindungslängen, welche sich im Verlauf der Reaktion von $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (1.727 Å) über **20**_{ADD} (1.731 Å) nach **20**_{TS} (1.739 Å) kaum verändern, während bei B_2Cat_2 (1.684 Å) eine deutliche Verlängerung über **21**_{ADD} (1.726 Å) nach **21**_{ADD} (1.899 Å) zu beobachten ist. Die berechneten Pt–B- und B–B-Bindungslängen in **20**_{OPT} und **21**_{OPT} untermauern den experimentellen Befund, dass der $\{\text{B}(\text{OMe})_2\}$ -Ligand (Pt–B: ~2.09 Å; B–B: 2.31 Å) schwächer an das Platin-Zentrum gebunden ist als der $\{\text{BCat}\}$ -Ligand (Pt–B: ~2.05 Å; B–B: 2.39 Å) und dass in beiden Fällen keine B–B-Wechselwirkung vorliegt. Die sehr ähnlichen Geometrien in **21**_{ADD} und **21**_{TS} und deren energetische Separierung entsprechen dem Prinzip des Hammond-Postulats für frühe Übergangszustände in exergonischen Prozessen.^[167-168] Im Gegensatz dazu ähnelt die Natur des Übergangszustanden **20**_{TS} dem Produkt **20**_{OPT}, was nach dem Prinzip des Hammond-Postulates auf einen späten Übergangszustand in endergonischen Prozessen hin deutet.^[167-168]

Die quantenchemischen Untersuchungen liefern somit einen guten Einblick in die Bildung der *cis*-Boryl-Komplexe **20** und **21** und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

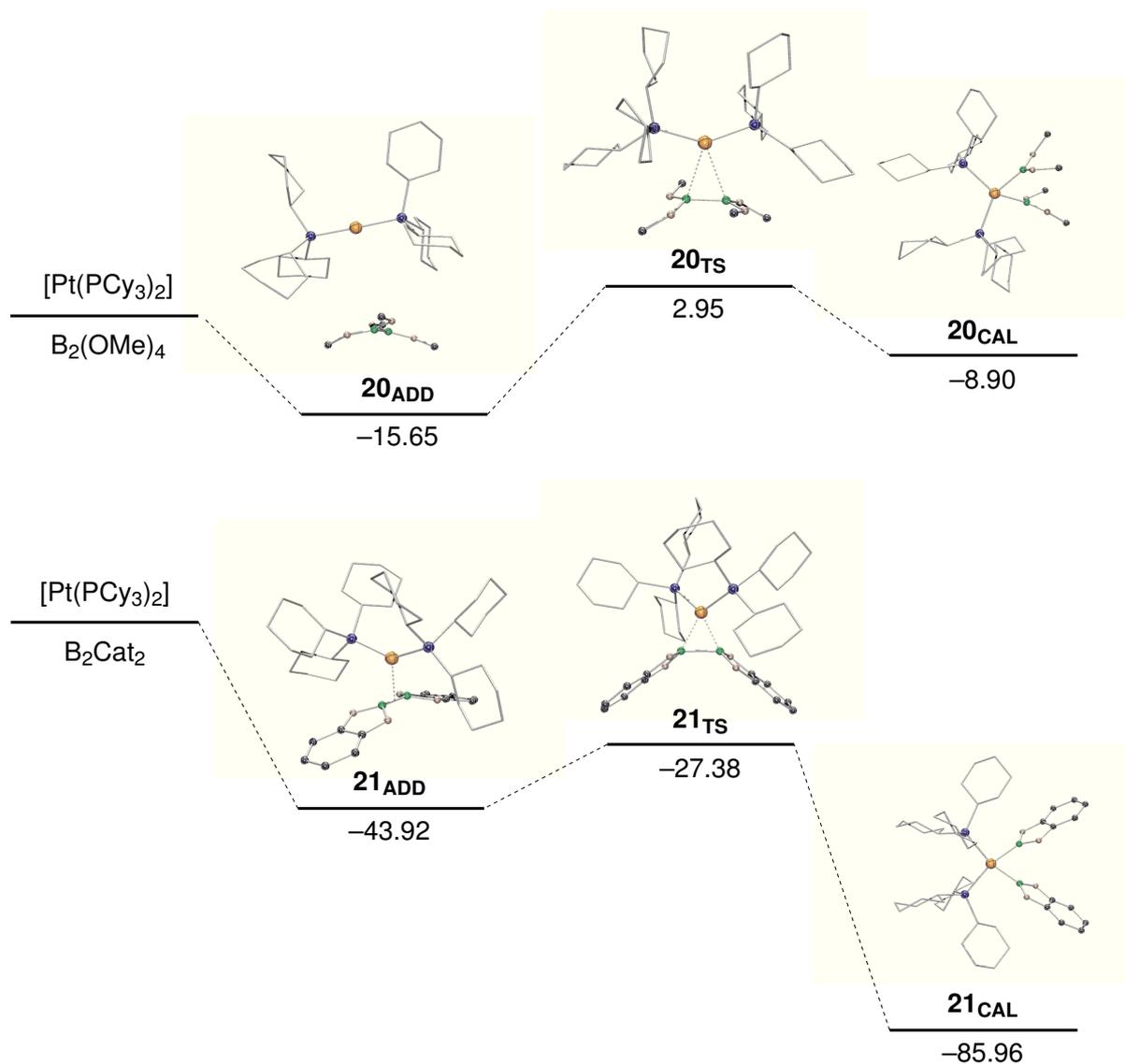
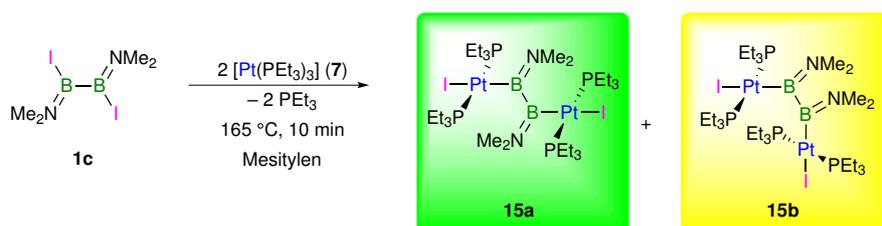


Abbildung 42. Reaktionsverlauf mit Übergangszustand **20_{TS}** und **53_{TS}** für die Reaktion von **9_{OPT}** mit den Diboranen(4) **19_{OPT}** und **53_{OPT}** zu den *cis*-Bis(boryl)-Komplexen **20_{OPT}** und **21_{OPT}**. Dargestellte Energiedifferenzen sind ΔG_{Total} -Energien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase.

3 Untersuchung des dinuklearen Platindiyl-Komplexes

Die Synthese des dinuklearen Diboran(4)-diyl-Komplexes **15** führt zur Bildung von zwei Isomeren **15a** und **15b** in Lösung (Schema 5), während im Festkörper lediglich das Isomer **15a** nachgewiesen werden kann. Die Aktivierungsbarriere des Isomerisierungsprozesses wurde mit Hilfe von VT-NMR-Spektroskopie auf $\Delta G^\ddagger = 15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bestimmt. Hierbei ist das co-planare Isomer **15a** gegenüber dem durch Rotation um die B–B-Achse gebildeten Isomers **15b** bevorzugt. Nachfolgend wird der Isomerisierungsprozess **15a**→**15b** durch quantenchemische Methoden noch näher untersucht



Schema 5. Synthese des dinuklearen Platin-Diboran(4)yl-Komplexes **15**.

Hierfür werden die Geometrien der Isomeren **15a_{OPT}** und **15b_{OPT}** sowie die vereinfachte Modell-Verbindung **54** (**54a_{OPT}** und **54b_{OPT}**), welche PMe_3 - und NH_2 -Gruppen anstelle von PEt_3 - und NMe_2 -Substituenten tragen, optimiert. Zur Bestimmung der Aktivierungsbarriere der Isomerisierung wird der Übergangszustand **54_{TS}** lokalisiert. Das Vorliegen von Grundzuständen bzw. eines Übergangszustandes wird zudem durch Frequenzanalysen belegt. DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau bevorzugen in der Gasphase das Isomer **15a_{OPT}** gegenüber **15b_{OPT}** ($\Delta G = 29.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abbildung 43).^[169-170]

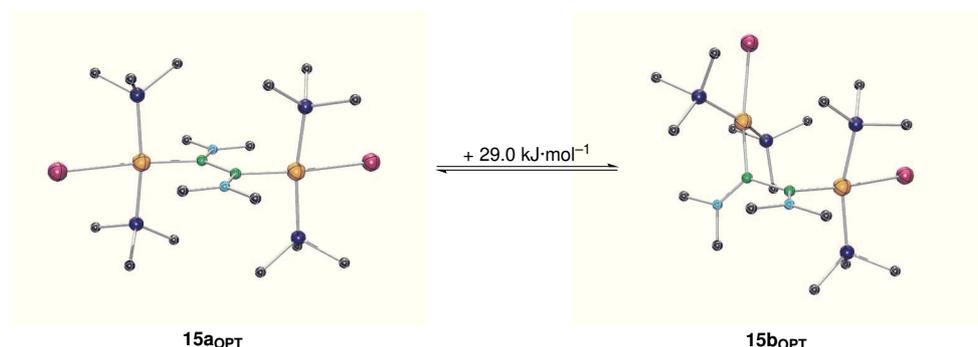


Abbildung 43. Isomerisierungsprozess **15a_{OPT}**→**15b_{OPT}** (vereinfachte Darstellung des PEt_3 -Liganden)

Die Geometrieoptimierung von **15b_{OPT}** geht hierbei von einem hypothetischen Isomer aus, welches aus einer 180° -Drehung um die B–B-Achse von **15a_{OPT}** resultiert. Die berechnete Struktur von **15b_{OPT}** zeigt demnach eine *cis*-Konfiguration der Platin-Atome und Amino-

Gruppen. Somit bestätigen die quantenchemischen Untersuchungen die experimentellen Befunde, dass das Isomer **15a** eigentlich bevorzugt ist.

Eine Analyse der an der B–B-Bindung beteiligten Orbitale zeigt, dass dem HOMO–1 der B–B-Bindung und dem LUMO+2 eine bindende π -Wechselwirkung zugewiesen werden kann (Abbildung 44).

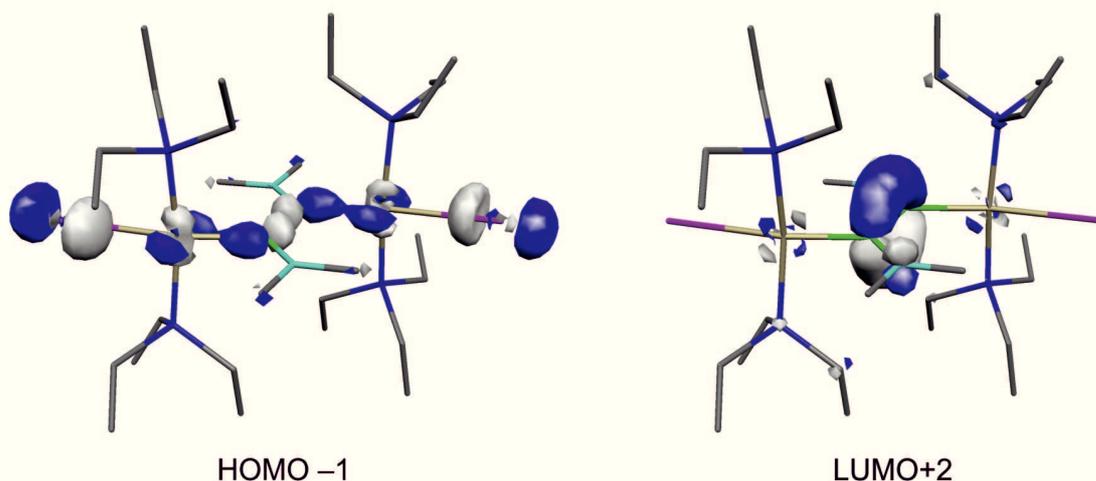


Abbildung 44. Darstellung der an der B–B-Bindung beteiligten Orbitale HOMO–1 und LUMO+2 mit Hilfe von Molekel.^[171]

Den Rechnungen zufolge ist die Reaktionsbarriere für den Isomerisierungsprozess **54b_{OPT}**→**54a_{OPT}** über den Übergangszustand **54_{TS}** eher gering ($\Delta G^\ddagger = +7.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abbildung 45). Der Übergangszustand des Isomerisierungsprozesses wurde für die vereinfachte Modellverbindung lokalisiert.^[164] Es zeigt sich zudem, dass das Isomer **54a_{OPT}** energetisch erneut gegenüber dem verdrehten Isomer **54b_{OPT}** bevorzugt ist ($\Delta G = 6.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Das Vorliegen beider Isomere in Lösung kann somit auf die geringe energetische Separierung der beiden Isomere **54a_{OPT}** und **54b_{OPT}** sowie auf die kleine Aktivierungsbarriere zurückgeführt werden.

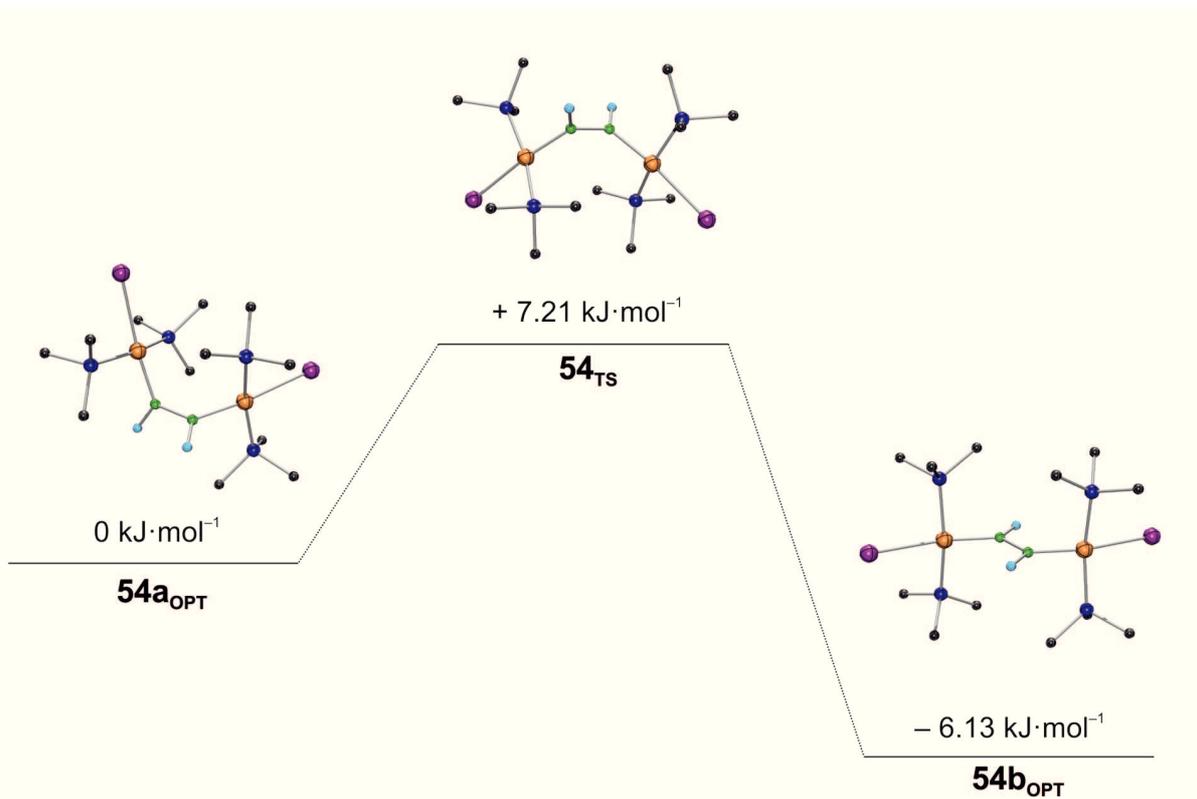


Abbildung 45. Isomerisierungsprozess $54a_{\text{OPT}} \rightarrow 54b_{\text{OPT}}$ und Struktur des Übergangszustandes 54_{TS} . Berechnete Gibbs-Energien (ΔG) in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4 1,2-Umlagerung in sp^2 - sp^3 -Diboranen

Experimente haben gezeigt, dass die Umsetzung von 1,2-Dihalogendiboranen(4) (**2a-c**) mit den Lewis-Basen PEt_3 oder PMeCy_2 zur Bildung isomerer sp^2 - sp^3 -Diborane führt. So werden in Lösung die ‚normalen‘ Mono-Addukte vom Typ **a** sowie die Produkte einer 1,2-Umlagerung (Typ **b**) beobachtet (Abbildung 46), deren relatives Verhältnis von der Natur der eingesetzten Lewis-Base abhängig ist. Mechanistische Details dieses Umlagerungsprozesses konnten jedoch nicht erhalten werden. Durch VT-NMR-Studien konnte lediglich eine vorgelagerte Umlagerung des Diborans(4) (**2b**) ausgeschlossen werden.

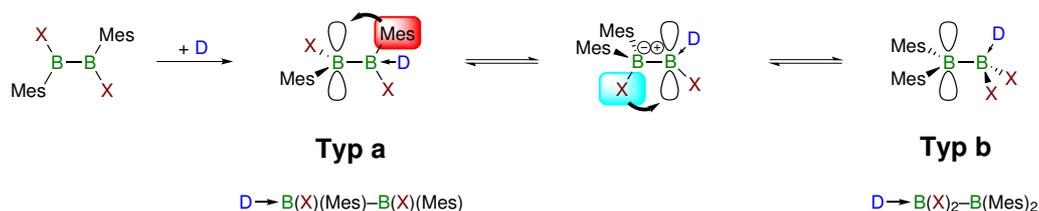


Abbildung 46. 1,2-Umlagerung am Diboran im Stil einer Wagner-Meerwein-Umlagerung (X = Cl, Br, I; D = PEt_3 , PMeCy_2 ; Mes = Mesityl).^[172-173]

Aus diesem Grund werden der Umlagerungsprozess und die Natur des Übergangszustandes mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf PBE-Niveau untersucht. Hierzu wurden die Geometrien der Brom-Derivate $(\text{Et}_3\text{P}) \cdot (\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2)$ (**37a_{OPT}**), $(\text{Et}_3\text{P}) \cdot (\text{Br}_2\text{B}-\text{BMes}_2)$ (**37b_{OPT}**), $(\text{Cy}_2\text{MeP}) \cdot (\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2)$ (**40a_{OPT}**), $(\text{Cy}_2\text{MeP}) \cdot (\text{Br}_2\text{B}-\text{BMes}_2)$ (**40b_{OPT}**) und deren Edukte $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$ (**55'a_{OPT}**), PEt_3 (**34_{OPT}**) und PMeCy_2 (**35_{OPT}**) sowie $\text{Br}_2\text{B}-\text{BMes}_2$ (**55'b_{OPT}**) optimiert. Zudem wurden mittels *STQN*-Methoden die entsprechenden Übergangszustände **37_{TS}** und **40_{TS}** lokalisiert. Das Vorliegen von Grundzuständen und Übergangszuständen wurde erneut durch Frequenzanalysen belegt. In allen Fällen ist die Bildung des Hauptisomers stark exotherm (**37a_{OPT}**: $\Delta G = 50.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **40b_{OPT}**: $\Delta G = 39.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) wobei PEt_3 die stabileren Addukte bildet (Abbildung 47 und Abbildung 48). Im Einklang mit dem Experiment ist für PEt_3 die ‚normale‘ Adduktstruktur (Typ **a**) gegenüber dem 1,1'-Umlagerungsprodukt energetisch bevorzugt ($\Delta G = 10.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und die Aktivierungsbarriere für die Umwandlung **37a_{OPT}** → **37b_{OPT}** ist sehr hoch ($\Delta G^\ddagger = 96.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ähnliches gilt auch für die PMeCy_2 -substituierten Derivate, nur dass hier das 1,1'-Umlagerungsprodukt **40b_{OPT}** bevorzugt gegenüber **40a_{OPT}** ist ($\Delta G = 16.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Umlagerungsbarriere **40b_{OPT}** → **40a_{OPT}** ist wiederum äußerst groß ($\Delta G^\ddagger = 96.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Die Einbeziehung einer vorgelagerten 1,2-Umlagerung des freien Diborans(4) ohne Beteiligung eines Phosphans bestätigt die experimentellen Befunde. Ein derartiger Reaktionspfad ist um $\Delta G = 69.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PEt_3) bzw. $\Delta G = 58.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PMeCy_2) energieaufwendiger.

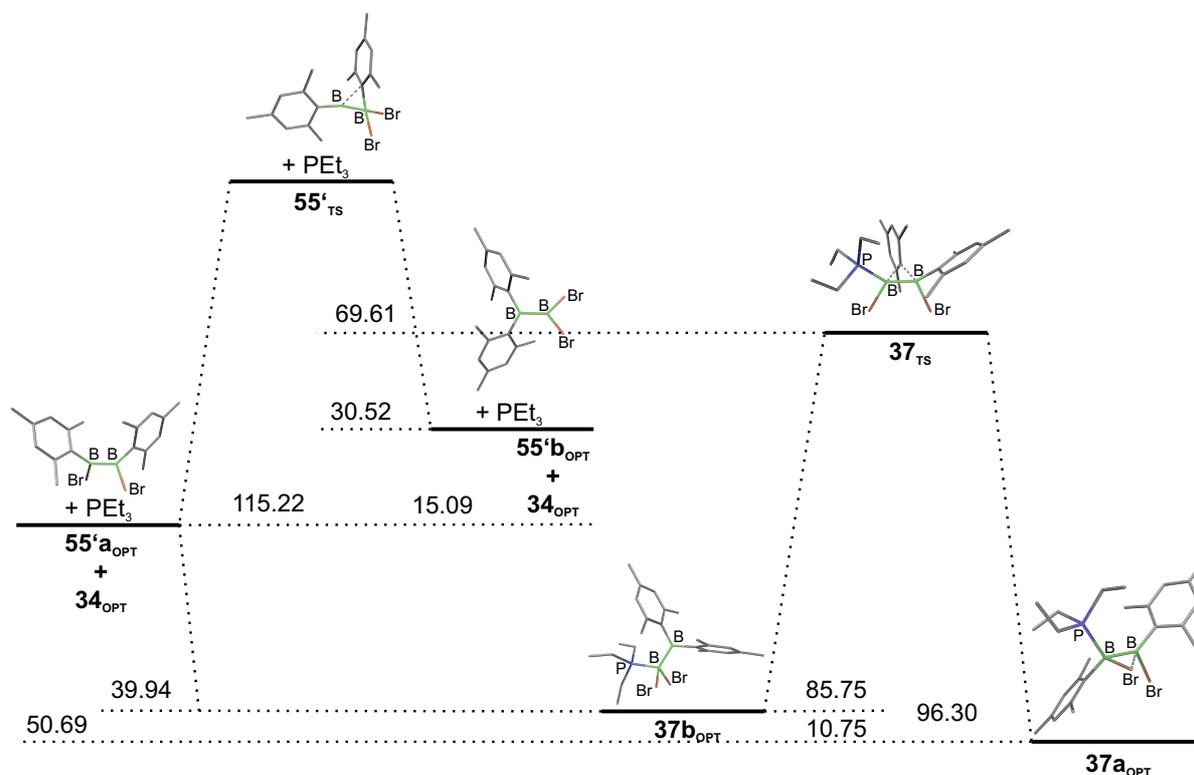


Abbildung 47. Mögliche Reaktionspfade für die Reaktion von $55'_{\text{OPT}}$ mit 34_{OPT} zum Produkt 37_{OPT} mit den lokalisierten Übergangszuständen $55'_{\text{TS}}$ und 37_{TS} (Alle absoluten Energieunterschiede ($\Delta G^{298} = \Delta E(\text{SCF}) + \Delta G_{\text{Corr}} + \Delta E_{\text{Disp}}$) sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf dem PBE-Niveau relativ zu den Edukten angegeben).

Die Analyse der Übergangszustände 37_{TS} und 40_{TS} deutet an, dass der 1,2-Umlagerungsprozess durch die Wanderung eines Mesityl-Liganden initiiert wird.

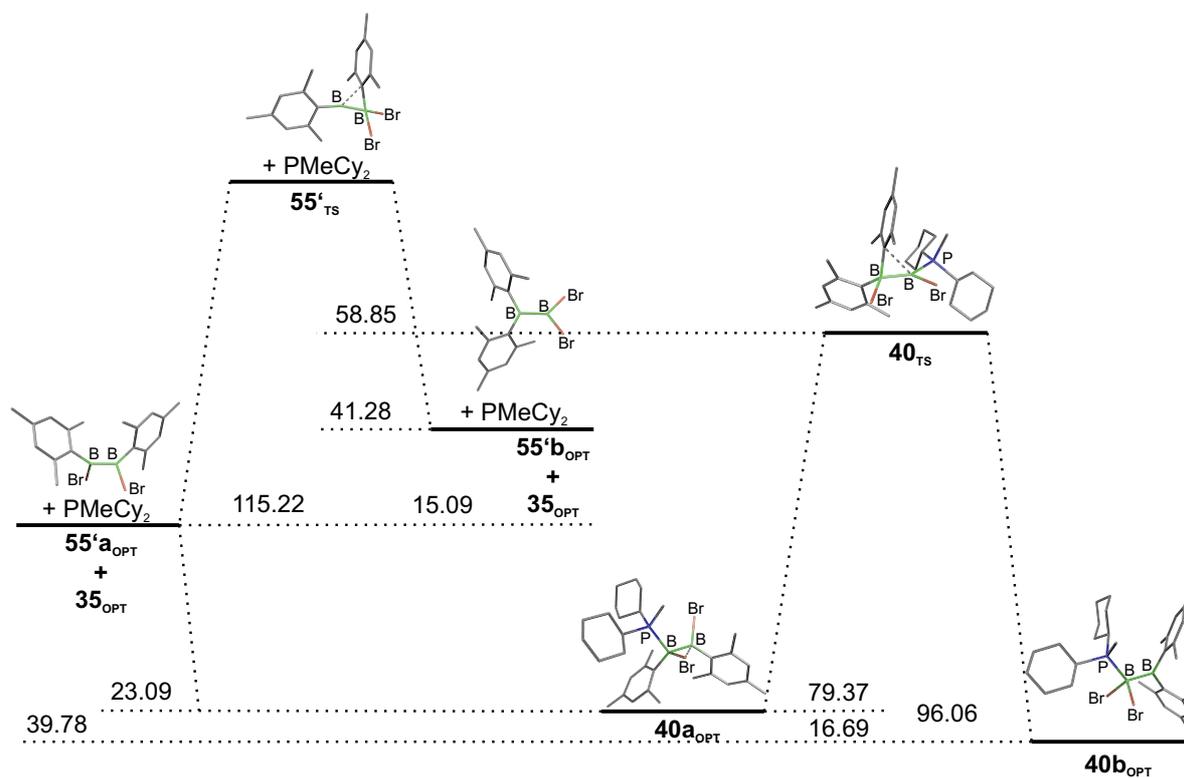


Abbildung 48. Mögliche Reaktionspfade für die Reaktion von $55'_{\text{OPT}}$ mit 35_{OPT} zum Produkt 40_{OPT} mit den lokalisierten Übergangszuständen $55'_{\text{TS}}$ und 40_{TS} (Bedingungen s. Abbildung 46).

5 Symmetrie in Diboranen(4)

Diborane(4) $B_2R_2X_2$ können prinzipiell in zwei verschiedenen Konstitutionen vorliegen: zum einem mit einer Inversions-symmetrischen Verteilung der Liganden in $X(R)B-B(R)X$ (Typ **a**, D_{2d}) bzw. mit einem $1,1'$ -Substitutionsmuster in X_2B-BR_2 (Typ **b**, C_{2v}), hierbei sind jedoch die $1,2$ -substituierten Derivate in den meisten Fällen deutlich bevorzugt. So zeigen die Diborane(4) $B_2(NMe_2)_2X_2$ ($X = Cl$ (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**)), $B_2(tBu)_2X_2$ ($X = Cl$ (**61**), Br (**62**)) $B_2Mes_2X_2$ ($X = Cl$ (**2a**), Br (**2b**), I (**2c**)) sowie $B_2Dur_2X_2$ ($X = Cl$ (**3a**), Br (**3b**)) sowohl in Lösung, als auch im Festkörper ausschließlich eine Typ a –Konfiguration. Einzig die zwei Fluor-substituierten Diborane(4) $F_2B-BMes_2$ und $F_2B-BDur_2$ (**46**, Molekülstruktur s. Kapitel II 5.2) weisen ein $1,1'$ -Substitutionsmuster vom Typ **b** auf.

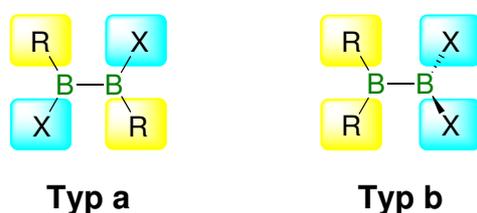


Abbildung 49. Mögliche Konfigurationen von Diboranen(4) $B_2R_2X_2$ ($X = \text{Halogen}$; $R = NMe_2, tBu, Mes, Dur$).

Tabelle 17. Berechnete Diborane(4) und deren Bezeichnung.

X	F	Cl	Br	I
$\{-B(NMe_2)X\}_2$	56a_{OPT}	57a_{OPT}	58a_{OPT}	59a_{OPT}
$X_2B-B(NMe_2)_2$	56b_{OPT}	57b_{OPT}	58b_{OPT}	59b_{OPT}
$\{-B(tBu)X\}_2$	60a_{OPT}	61a_{OPT}	62a_{OPT}	63a_{OPT}
$X_2B-B(tBu)_2$	60b_{OPT}	61b_{OPT}	62b_{OPT}	63b_{OPT}
$\{-B(Mes)X\}_2$	64a_{OPT}	65a_{OPT}	55a_{OPT}	66a_{OPT}
$X_2B-B(Mes)_2$	64b_{OPT}	65b_{OPT}	55b_{OPT}	66b_{OPT}
$\{-B(Dur)X\}_2$	67a_{OPT}	68a_{OPT}	69a_{OPT}	70a_{OPT}
$X_2B-B(Dur)_2$	67b_{OPT}	68b_{OPT}	69b_{OPT}	70b_{OPT}

Diese experimentellen Befunde werden im Folgenden durch quantenchemische Rechnungen evaluiert. Hierdurch soll der sterische und elektronische Einfluss der Substituenten auf die energetische Lage der beiden Konstitutionsisomere abgeschätzt werden, was eventuell Vorhersagen über die experimentelle Realisierbarkeit weitere $1,1'$ -substituierter Vertreter erlauben könnte. Hierzu werden die Geometrien der Diborane(4) $B_2R_2X_2$ ($R = NMe_2, tBu, Mes, Dur$; $X = F, Cl, Br, I$) sowohl in deren $1,2$ -Konfiguration (Typ **a**), als auch deren

Umlagerungsprodukt vom Typ **b** optimiert. (Abbildung 49, Exakte Verbindungen s. Tabelle 17).

Die Berechnungen zeigen, dass NMe₂- und *t*Bu-substituierte Diborane(4) ausnahmslos symmetrische 1,2-Substitutionsmuster (Typ **a**) bevorzugen und zwar unabhängig vom Halogen. Hierbei ist ein Trend zu beobachten, dass die energetische Separierung der beiden Konstitutionsisomere in der Reihe F < Cl < Br < I zunimmt.

Tabelle 18. Berechneter Energieunterschied ΔG zwischen dem 1,2-substituierten (Typ **a**) und 1,1'-substituierten Diboran(4) (Typ **b**) auf dem B3LYP-Niveau.

X	ΔG (X ₂ B–BR ₂ (b) – RXB–BXR (a))[kJ·mol ⁻¹]			
	R = NMe ₂	<i>t</i> Bu	Mes	Dur
F	45.5 (56 _{OPT})	11.8 (60 _{OPT})	-9.74 (64 _{OPT})	0.27 (67 _{OPT})
Cl	79.0 (57 _{OPT})	37.9 (61 _{OPT})	-14.9 (65 _{OPT})	37.0 (68 _{OPT})
Br	84.2 (58 _{OPT})	45.4 (62 _{OPT})	30.7 (55 _{OPT})	44.5 (69 _{OPT})
I	71.4 (59 _{OPT})	51.0 (63 _{OPT})	37.6 (66 _{OPT})	45.8 (70 _{OPT})

Dieser Trend ist auch für die Mesityl- und Duryl-substituierten Diborane(4) zu beobachten. Durch den Wegfall eines π -Donors (vgl. NMe₂) und dem Verringern des sterischen Anspruchs im Vergleich zur *tert*-Butyl-Gruppe scheint hierbei jedoch auch eine 1,1'-Anordnung zugänglich zu werden, zumindest für die Fluor-Derivate **64**_{OPT} und **67**_{OPT} sowie die Chlor-Spezies **65**_{OPT}. Während diese Befunde durch die experimentellen Arbeiten und die Isolierung von F₂B–BMes₂ (**64b**) und F₂B–BDur₂ (**46**) bestätigt werden, sind bislang keinerlei Hinweise auf die Existenz von Cl₂B–BMes₂ (**65b**) erhalten worden und B₂Mes₂Cl₂ (2a) liegt in der normalen 1,2-Konfiguration vor. Des Weiteren wurde für **64a**_{OPT} und **64b**_{OPT} die natürliche Ladungsverteilung berechnet (Abbildung 50). Das Fluor-substituierte Bor-Atom (+1.09270) weist hierbei erwartungsgemäß eine deutlich höhere positive Partialladung auf, als das Aryl-substituierte Bor-Atom (+0.42588). Im symmetrischen Diboran(4) **64a**_{OPT} besitzt das Bor-Atom eine Ladungsdichte, die mit +0.8146 zwischen denen von **64b**_{OPT} liegt.



Abbildung 50. Natürliche Ladungsverteilung in **64a_{OPT}** und **64b_{OPT}** (für Mesityl sowohl Gruppen- (schwarz oben) als auch C_{ipso}-Elektronegativität (rot unten)).

Abschließend wurde noch der Umlagerungsprozess **55'a_{OPT}** → **55'b_{OPT}** untersucht. Hierzu wurden *single-point* Rechnungen an **55'a_{OPT}** und **55'b_{OPT}** auf dem PBE-Niveau durchgeführt und der Übergangszustand **55'_{TS}** lokalisiert (Abbildung 51). Demnach ist für das Brom-Derivat **55'_{OPT}** das 1,2-Substitutionsmuster (Typ **a**) energetisch um $\Delta G^{298} = 26.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als **55b_{OPT}** und die Konstitutionsisomere sind durch eine hohe Aktivierungsbarriere voneinander getrennt ($\Delta G^{\ddagger 298} = 128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Struktur des Übergangszustandes **55'_{TS}** belegt, dass er 1,2-Umlagerungsprozess über die Wanderung eines Mesityl-Substituenten verläuft, welcher in **55'_{TS}** verbrückend über den beiden Bor-Atomen steht. In Übereinstimmung damit liefern VT-NMR-spektroskopische Experimente keine Hinweise auf eine Umlagerung zum ungünstigeren Diboran(4) des Typs **b**.

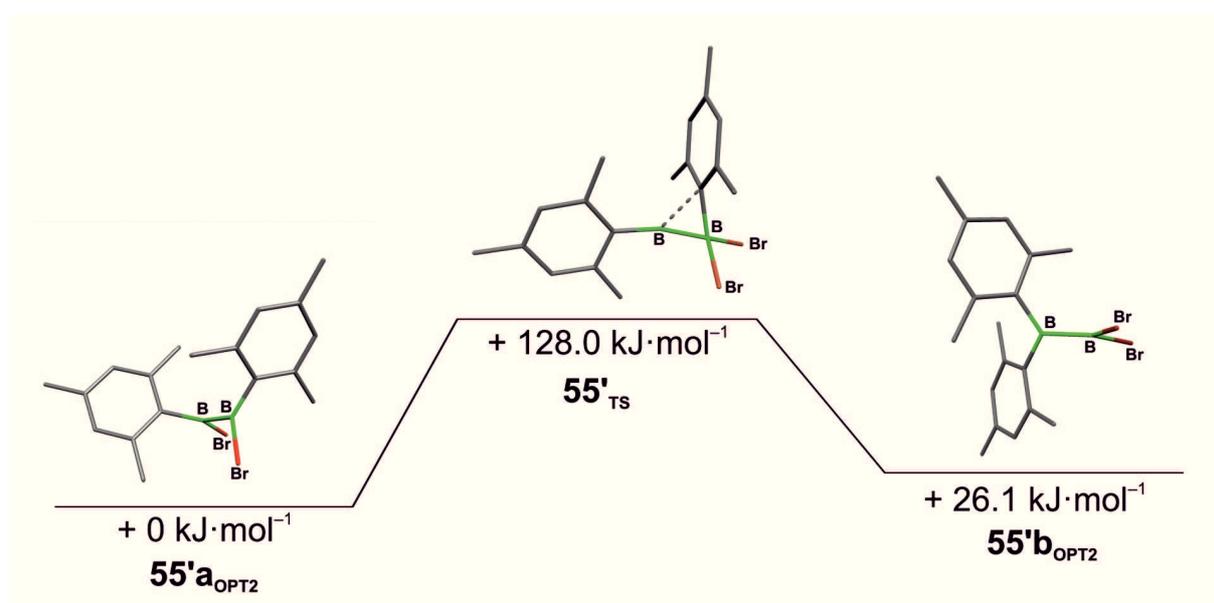
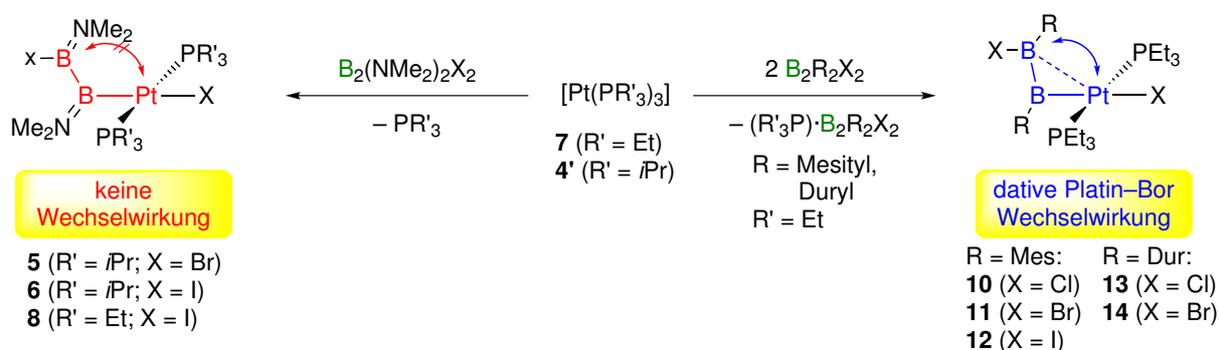


Abbildung 51. Umlagerungsprozess **55'a_{OPT}** → **55'b_{OPT}** über den lokalisierten Übergangszustand **55'_{TS}** auf dem PBE-Niveau (ΔG^{298} - und $\Delta G^{\ddagger 298}$ -Energien sind abgebildet).

IV Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zum Einem die oxidative Addition von 1,2-Dihalogendiboranen(4) an Bisphosphan-Platin(0)-Komplexe und zum Anderem das Koordinationsverhalten von Lewis-Basen an die Lewis-aciden Bor-Zentren von Diboranen(4) untersucht. Experimente zur oxidativen Addition haben gezeigt, dass die Umsetzung von Bisphosphan-Platin(0)-Komplexen mit 1,2-Dihalogendiboranen(4) bei Raumtemperatur in den meisten Fällen zur selektiven oxidativen Addition einer B–X-Bindung und demnach zur Bildung der entsprechenden *trans*-Halogendiboran(4)yl-Platin-Komplexe führt. Hierbei sind jedoch einige Einschränkungen in Bezug auf die Natur der Diborane(4) und des Platin(0)-Komplexes zu beachten. In der Reihe der Diborane(4) $B_2(NMe_2)_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) gehen nur das Brom- und Iod-Derivat eine selektive Reaktion mit $[Pt(PR_3)_2]$ unter Generierung von *trans*- $[(iPr_3P)_2PtBr\{B(NMe_2)B(NMe_2)Br\}]$ (**5**) und *trans*- $[(iPr_3P)_2PtI\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$ (**6**) ein. Analog gelingt ebenfalls die Darstellung von *trans*- $[(Et_3P)_2PtI\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$ (**8**). Das Chlor-Derivat $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ wurde ausführlich von *N. Norman* und *A. Orpen* untersucht, wobei neben Zersetzung auch die oxidative Addition der B–B-Bindung beobachtet wurde. Eine selektive Reaktion der Diborane(4) $B_2R_2X_2$ ($X = Cl, Br, R = Mes, Dur$; *Mes* = Mesityl, *Dur* = Duryl) ist hingegen von der Gegenwart eines kleinen Phosphans am Platin-Zentrum abhängig, da ein zu großer sterischer Anspruch die Bildung von *trans*-Mono(boryl)(halogen)platin-Komplexen zur Folge hat. Lediglich mit $[Pt(PEt_3)_3]$ kann eine hohe Selektivität bei der Darstellung der Diboran(4)yl-Komplexe *trans*- $[(Et_3P)_2PtX\{BMesBMesX\}]$ ($X = Cl$ (**10**), Br (**11**), I (**12**)) und *trans*- $[(Et_3P)_2PtX\{BDurBDurX\}]$ ($X = Cl$ (**13**), Br (**14**)) erreicht werden.



Schema 21. Reaktivität der 1,2-Dihalogendiborane(4) gegenüber den Pt(0)-Komplexen **7** und **4'**.

Die Besonderheit dieser Komplexe besteht in einer dativen Wechselwirkung des Platin-Zentrums zu dem Bor-Atom in β -Position. Diese β -Wechselwirkung wird nur in den

Diboran(4)yl-Platin-Komplexen mit Aryl-substituierten Bor-Atomen (Aryl = Mes, Dur) aufgefunden und geht mit ungewöhnlichen kurzen Pt1–B2-Abständen (2.50–2.57 Å) einher (Tabelle 19). Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die Aryl-Substituenten im Gegensatz zu den NMe₂-Einheiten keine stabilisierende π -Wechselwirkungen mit den unbesetzten p_z-Orbitalen der Bor-Atome eingehen können. Somit zeigen die Komplexe **5**, **6** und **8** auch keine Anzeichen für eine derartige β -Wechselwirkung. Die β -Wechselwirkung in **10–14** wird sowohl im Festkörper, als auch in Lösung beobachtet und kann weiterhin auch durch quantenchemische Untersuchungen an **11** belegt werden. So bestätigen die berechneten *Wiberg-Bond-Indices* (WBI) der Pt1–B2-Bindung eine hohe Ladungsdichte und somit auch eine Bindungsbeteiligung. Des Weiteren erlauben die strukturellen Studien eine Abschätzung des *trans*-Einflusses des Diboran(4)yl-Liganden durch Analyse der *trans*-ständigen Pt1–X1-Bindungslängen. Der Vergleich der Systeme mit gleichem Halogen-Substituenten zeigt, dass der –B(NMe₂)–B(NMe₂)(X)-Ligand den stärksten *trans*-Einfluss ausübt, wie aus den langen Pt1–X1-Bindungen im Vergleich zu den Aryl-substituierten Spezies hervorgeht (Tabelle 19).

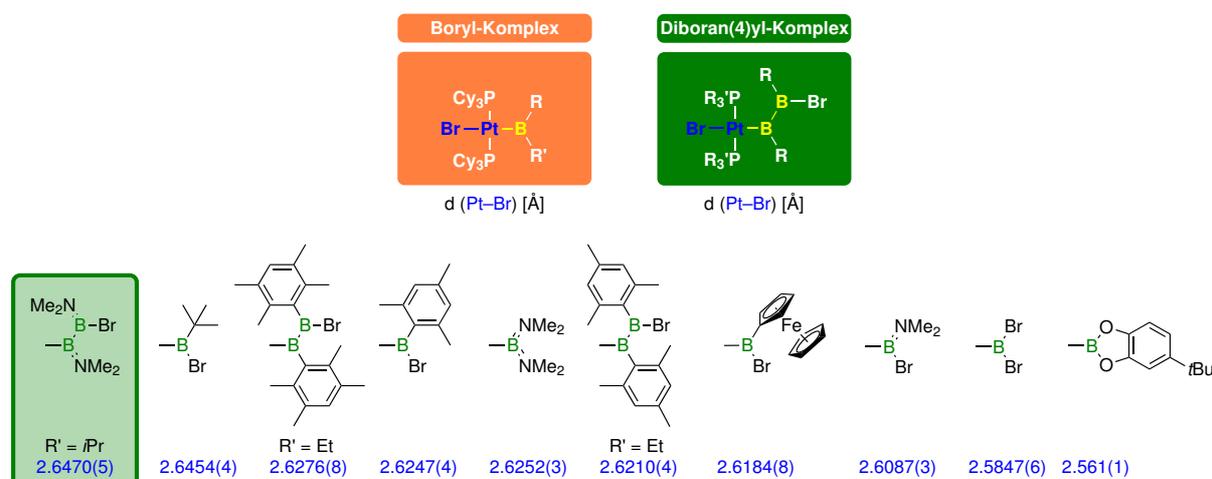


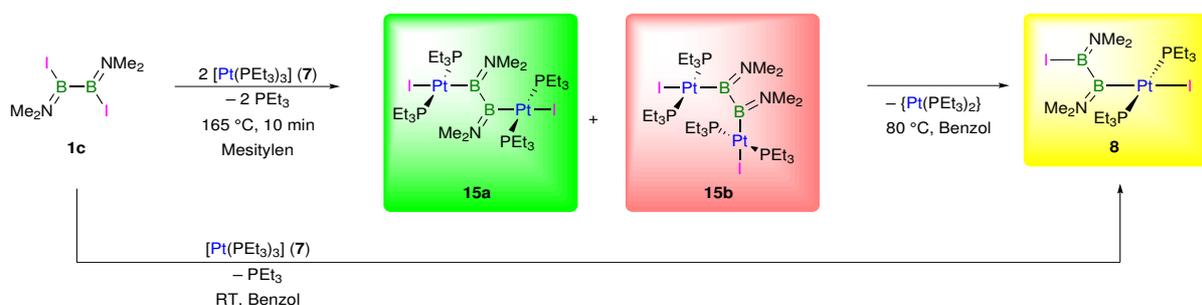
Abbildung 52. Vergleich des *trans*-Einflusses von Mono(boryl)- und Diboran(4)yl-Liganden in den entsprechenden *trans*-Platin-Brom-Komplexen.

Der Vergleich des Bromdiboran(4)yl-Liganden mit den zahlreichen gut untersuchten Mono(boryl)(halogen)platin-Komplexen belegt weiterhin einen starken *trans*-Einfluss, wobei dessen Stärke sogar die des Boryl-Liganden übersteigt. Dies liegt in der Natur des Diborans(4)yl-Liganden begründet, da dieser auch als ein Boryl-Ligand mit einem stark elektropositiven Substitutionsmuster beschrieben werden kann. Es zeigt sich nämlich, dass der *trans*-Einfluss in der Reihe der Boryl-Ligandensysteme besonders stark ausgeprägt ist, wenn elektropositive Substituenten (*t*Bu, Mes) vorhanden sind (Abbildung 52).

Tabelle 19. Übersicht über relevante Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in *trans*-Diboran(4)yl-Platin-Komplexen.

Nr. (X)	Pt1–X1	Pt1–B1	Pt1–B2	B1–B2	B2–X2	P1–Pt1–P2
10 (Cl)	2.5016(5)	2.036(2)	2.570(2)	1.661(3)	1.852(2)	170.25(1)
13 (Cl)	2.5044(6)	2.038(7)	2.547(3)	1.648(4)	1.853(3)	166.35(2)
5 (Br)	2.6470(5)	2.073(5)	–	1.742(8)	1.963(6)	171.75(4)
11 (Br)	2.6210(4)	2.038(3)	2.531(3)	1.649(4)	2.027(3)	169.94(2)
14 (Br)	2.6276(8)	2.027(9)	2.506(8)	1.67(1)	2.016(9)	167.78(7)
6 (I)	2.8226(3)	2.087(4)	–	1.738(6)	2.234(4)	172.21(3)
8 (I)	2.799(2)	2.069(7)	–	1.72(1)	2.242(8)	169.95(6)
12 (I)	2.7827(3)	2.057(4)	2.504(4)	1.649(6)	2.260(4)	168.70(3)
15a (I)	2.8260(4) Å	2.091(4) Å	–	1.783(7) Å	–	167.10(3)

Die oxidative Addition beider B–X-Bindungen kann nur unter drastischen Bedingungen und nur für das reaktive Diboran(4) $B_2(NMe_2)_2I_2$ verwirklicht werden. So benötigt die Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2I_2$ mit $[Pt(PEt_3)_3]$ eine Reaktionstemperatur von 160 °C für zehn Minuten, wobei der dinukleare Komplex *trans*- $[\{Et_3P\}_2Pt(I)]_2\{\mu_2\text{-}I,2\text{-}B_2(NMe_2)_2\}$ (**15**) in moderaten Ausbeuten von 30% erhalten werden kann (Schema 22). Der Platin-substituierte Diboran(4)-diyl-Ligand verursacht hierbei einen besonders starken *trans*-Einfluss, wie aus dem Pt–I-Abstand von 2.8260(4) Å im Festkörper hervorgeht.



Schema 22. Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2I_2$ mit $[Pt(PEt_3)_3]$ zu **15** und **8**. Reduktive Eliminierung von **15**.

Das System ist aus sterischen Gründen zudem stark aufgeweitet, wie aus den großen Pt–B- (2.091(4) Å) und B–B-Abständen (1.783(7) Å) ersichtlich ist. Somit weist **15** die bislang längste bekannte B–B-Bindung auf. Die Molekülstruktur von **15** offenbart eine weitere Besonderheit, während im Festkörper lediglich eine einzige Spezies mit einer co-planaren Anordnung I–Pt–B–B–Pt–I und einer orthogonalen Anordnung der Phosphan-Liganden vorliegt, sind in Lösung zwei Isomere zu beobachten: Zum Einem das ebenfalls im Festkörper zu findende Haupt-Isomer **15a** sowie zweitens das Isomer **15b**, welches durch Rotation um

die B–B-Achse entsteht. Dieser Befund wird durch Festkörper- und Lösungs-NMR-Spektroskopie sowie quantenchemischer Untersuchungen unterstützt. Diesen Studien zufolge ist das Isomer **15a_{OPT}** um $\Delta G = 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber **15b_{OPT}** bevorzugt. Überraschenderweise erlaubt die thermische Behandlung von **15** in Lösung erstmals die Beobachtung einer reduktiven Eliminierung einer B–Br-Bindung unter Erhalt der B–B-Bindung, was in der selektiven Bildung des *trans*-Diboran(4)yl-Komplexes **8** resultiert (Schema 22).

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung von $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ an $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ sowohl experimentell, als auch durch quantenchemische Rechnungen. Während die Umsetzung von $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ bei tiefen Temperaturen quantitativ den *cis*-Bis(boryl)platin-Komplex **20** liefert, wird bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht der Edukte mit **20** aufgefunden. Eine vollständige reduktive Eliminierung des Diborans(4) aus **20** kann zudem durch Erhitzen auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Interessanterweise wurde dieses Phänomen hier erstmals beobachtet, während es in der Literatur für entsprechende Catechol- oder Pinakol-Diborane(4) bis heute ausgeschlossen wurde. Die temperaturabhängige reduktive Diboran(4)-Eliminierung steht in direkter Konkurrenz zu einem effizienten Katalyse-Zyklus bei der Diborierung ungesättigter organischer Substrate, da die gebildeten *cis*-Bis(boryl)metall-Komplexe hierbei als Schlüsselintermediat fungieren.

Auch die Reaktivität der *trans*-Diboran(4)yl-Platin-Systeme wurde detailliert untersucht. So ist das *trans*-ständige Halogen-Atom in **5** und **6** einer Halogenid-Abstraktion zugänglich, wobei in Gegenwart schwach koordinierender Anionen ($[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$) kationische T-förmige *trans*-Diboran(4)yl-Komplexe gebildet werden. Des Weiteren können die Komplexe **5** und **6** durch Umsetzung mit Chelatphosphanen in die *cis*-Bis(boryl)platin-Komplexe *cis*- $[(\text{DCPM})\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}]$ (**29**) und *cis*- $[(\text{DCPE})\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}]$ (**31**) überführt werden. Diese Reaktivität verläuft vermutlich über eine reduktive Eliminierung der B–X-Bindung und nachfolgender oxidativer Addition der B–B-Bindung.

Reduktion der Pt–X- und B–X-Bindungen (X = Halogen) der Aryl-substituierten *trans*-Diboran(4)yl-Systeme (z.B.: **11**, **14**) liefert die präzedenzlosen η^2 -Diboren-Platin-Komplexe **24** und **25** mit einer am Platin *side-on*-koordinierten B–B-Doppelbindung. Wie quantenchemische Ergebnisse zeigen, besitzt der π -Diboren-Ligand in **24** und **25** einen

Triplett-Grundzustand, wodurch die zwei entarteten höchst-liegenden Orbitale (SOMO) jeweils einfach besetzt vorliegen. Somit erfolgt die π -Rückbindung des Platin-Zentrums in bindende π -Orbitale des Liganden, was in einer Stärkung und Verkürzung der B–B-Bindung resultiert. Dies stellt somit eine komplett neue Bindungssituation dar, welche im Gegensatz zu den Modellen verwandter π -Ligand-Komplexe von Alkenen und Alkinen steht. In diesem Fall führt die π -Rückbindung nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell zur Besetzung antibindender π^* -Orbitale des π -Liganden verbunden mit einer Schwächung und Aufweitung der entsprechenden Ligand-Bindung. Die Molekülstruktur der π -Diboren-Komplexe **24** und **25** ist hierbei in Übereinstimmung mit den theoretischen Bindungsmodellen und zeigt eine orthogonale Anordnung des π -Diboren-Liganden zur P1–Pt1–P2-Achse, während in π -Alkin-Komplexen eine parallele Anordnung vorgefunden wird.

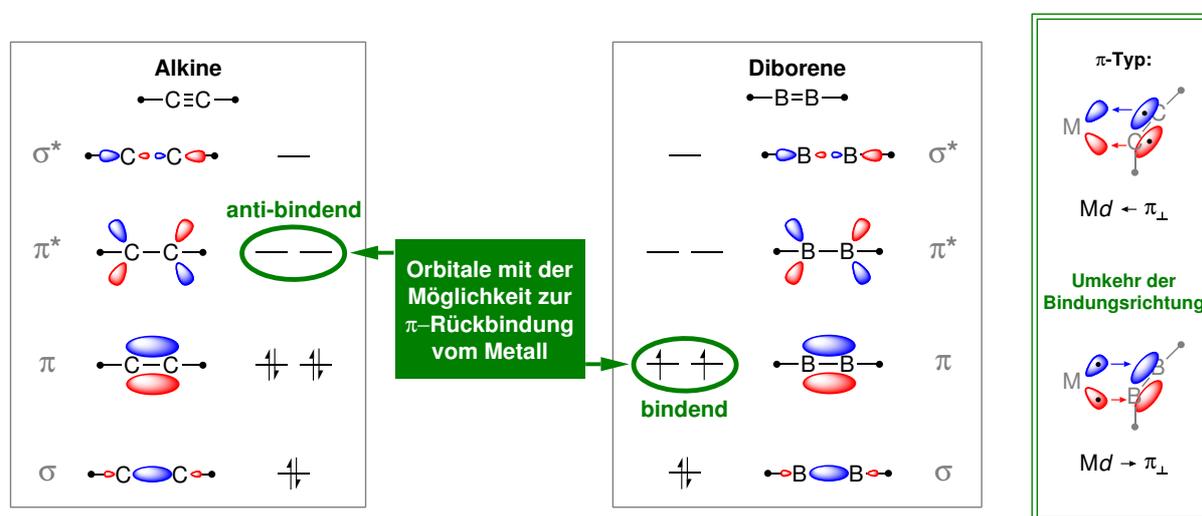


Abbildung 53. Beteiligte Orbitale bei der Metall- π -Rückbindung in π -Alkinen und π -Diborenen.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt lag auf der Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber Lewis-Basen, wobei das Koordinationsverhalten von NEt_3 , PET_3 und dem sterisch anspruchsvollem PMeCy_2 untersucht wurde. Die Umsetzung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$ mit NEt_3 liefert hierbei kein einfaches Addukt, sondern es wird die Bildung eines $\{\text{B}-\text{B}-\text{N}-\text{C}-\text{C}\}$ -fünf-Ringes unter formaler Eliminierung von HI als $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{I}]$ beobachtet. Diese Reaktivität stellt somit das erste Beispiel einer B–C-Bindungsknüpfung dar, welchen nicht auf Salz-Metathese-Reaktionen zurückzuführen ist. Zudem wird bei dieser Reaktion ein Bicyclus gebildet, der neben dem fünf-gliedrigem $\{\text{B}-\text{B}-\text{N}-\text{C}-\text{C}\}$ -Ring auch eine B_2I -Einheit mit verbrückendem Iod-Atom aufweist. Die Bildung der bicyclischen Spezies **45** verläuft hochselektiv, wobei auf Grund des doppelten Ringschlusses jedes Bor-Atom ein stereogenes Zentrum darstellt. Dies

spiegelt sich in der Molekülstruktur wider, in der das Produkt als Racemat *S,S*-**45** und *R,R*-**45** vorliegt.

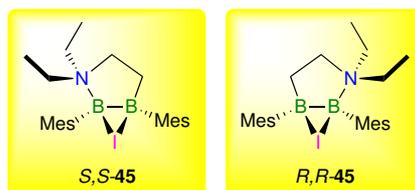


Abbildung 54. Das Racemat **45** nach B–C-Bindungsknüpfung mit einem verbrückenden Iod-Atom.

Die analoge Umsetzung von Amino-substituierten Diboranen(4) mit einfachen Phosphanen führt hingegen zu keinerlei Reaktion und es kann in keinem Fall ein Addukt beobachtet werden. Erst durch Verwendung der Aryl-substituierten Diborane(4) $B_2Mes_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) mit einem unbesetztem p_z -Orbital an den Bor-Zentren ist die Bildung von einfachen 1:1 Phosphan-Diboran-Addukten möglich. Hierbei sind jedoch elektronenreiche Phosphane wie PEt_3 und $PMeCy_2$ nötig und die gebildeten Addukte weisen eine sp^2-sp^3 -Konfiguration an den Bor-Zentren auf. Es werden zwei Isomere gebildet, welche sich grundlegend in der Anordnung der Substituenten an den Bor-Atomen unterscheiden. Während die Isomere des Typs **a** eine symmetrische Anordnung der Substituenten $R_3P \rightarrow B(X)(Mes) - B(X)(Mes)$ ($X = Cl, Br, I$) aufweisen, werden die Isomere von Typ **b** $R_3P \rightarrow B(X)_2 - B(Mes)_2$ durch eine *1,2*-Umlagerung je eines Mesityl- und eines Halogensubstituenten gebildet (Abbildung 55, unten). Das beobachtete Isomerenverhältnis zeigt hierbei eine starke Abhängigkeit von der Natur der Lewis-Base. So bildet das kleine Phosphan PEt_3 das Isomer Typ **a** als Hauptprodukt (87–93%), während für das sterisch anspruchsvollere Phosphan $PMeCy_2$ der Typ **b** bevorzugt ist (66–82%) (Abbildung 55, oben). Auch der sterische Anspruch der Halogene beeinflusst das Isomerenverhältnis in der Reihe der $PMeCy_2$ -Derivate, so dass sich das Gleichgewicht beim Übergang von $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ zunehmend in Richtung der Isomerie von Typ **b** verschiebt (Cl : 66%, Br : 85%; I : 82%). Wie aus theoretischen Untersuchungen hervorgeht, verläuft die *1,2*-Umlagerung vermutlich über die einleitende Umlagerung eines Mesityl-Substituenten über die Übergangszustände **37_{TS}** und **40_{TS}** (Abbildung 55, mitte). In diesen befindet sich der Mesityl-Rest jeweils verbrückend über beiden Bor-Atomen.

Zusammenfassung

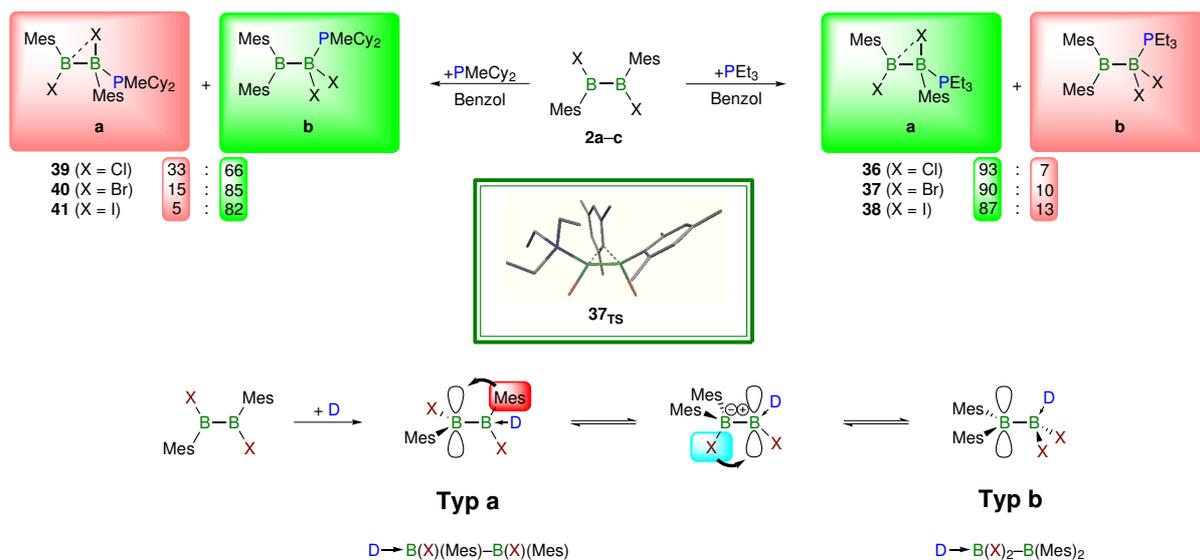
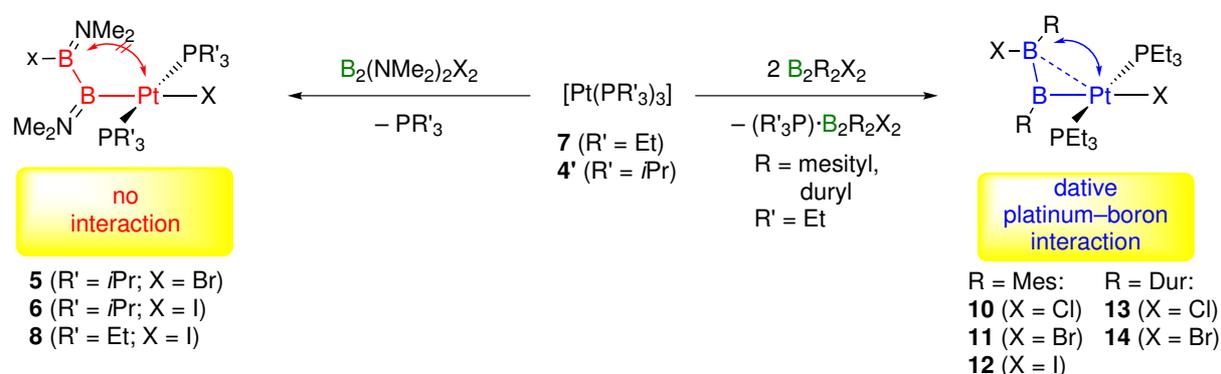


Abbildung 55. Bildung der sp^2 - sp^3 -konfigurierten Phosphan-Diboran-Addukte und beobachtete Isomerenverhältnisse in Lösung (oben). Möglicher 1,2-Umlagerungsprozess in einem *Wagner-Meerwein*-artigen Prozess (unten) und Übergangszustand **37_{TS}** (mitte) mit dem verbrückenden Mesityl-Substituenten.

V Summary

The present work focussed on two different reactivities of diboranes(4): (i) the oxidative addition of 1,2-dihalodiboranes(4) towards low-valent bis(phosphine)platinum precursors and (ii) the coordination behaviour of Lewis-bases to the Lewis-acidic boron centres of diboranes(4). Experiments on the oxidative addition have shown that the reaction of low-valent platinum species with 1,2-dihalodiboranes(4) results in the selective oxidative addition of one B–X bond in most cases, thus affording the corresponding *trans*-diboran(4)yl-platinum(II) complexes. However, some restrictions towards the choice of the reactants apply. Accordingly, only the bromine and iodine derivatives $B_2(NMe_2)_2X_2$ ($X = Br, I$) show a high selectivity in their reaction with $[Pt(PiPr_3)_2]$ yielding *trans*- $[(iPr_3P)_2PtBr\{B(NMe_2)B(NMe_2)Br\}]$ (**5**) and *trans*- $[(iPr_3P)_2PtI\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$ (**6**). Similarly, *trans*- $[(Et_3P)_2PtI\{B(NMe_2)B(NMe_2)I\}]$ (**8**) is available by reaction of $B_2(NMe_2)_2I_2$ with $[Pt(PEt_3)_3]$. By contrast, oxidative addition and decomposition was observed for the chlorine derivative $B_2(NMe_2)_2Cl_2$, as reported by *N. Norman* and *A. Orpen*. For diboranes(4) $B_2R_2X_2$ ($X = Cl, Br, R = Mes, Dur$; Mes = mesityl, Dur = duryl), a selective transformation is only realized by employing platinum precursors with small phosphine ligands, since a high steric demand of the platinum precursor was shown to generate *trans*-mono(boryl)(halide)platinum complexes through B–B bond rupture. Only $[Pt(PEt_3)_3]$ proved as a suitable reagent and its reaction selectivity affords *trans*- $[(Et_3P)_2PtX\{BMesBMesX\}]$ ($X = Cl$ (**10**), Br (**11**), I (**12**)) and *trans*- $[(Et_3P)_2PtX\{BDurBDurX\}]$ ($X = Cl$ (**13**), Br (**14**)).



Scheme 1. Reactivity of 1,2-dihalodiboranes(4) towards Pt(0)-precursors **4'** and **7**.

The most striking structural feature in this complexes is the presence of a dative β -interaction between the platinum centre and the boron atom B2 in β -position, which is only observed in

the diboran(4)yl complexes **10–14** featuring aryl substituents at boron (aryl = mesityl, duryl) (Table 1). Here, no electron donation to the p_z -orbital at boron is feasible, since aryl substituents lack of π -donation abilities that are present in the NMe_2 -substituted diboranes(4) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$. Consequently, **5**, **6** and **8** show no evidence for such a β -interaction. The dative Pt1-B2 interaction in **10–14** is obvious both in solution and in the solid state (short Pt1-B2 distances: 2.50–2.57 Å) and is further validated by quantum chemical calculations on **10–12**. Thus, the *Wiberg bond indices* (WBI) reveal a rather high electron density for the Pt1-B2 bonding axis, which confirms a dative bonding interaction. In addition, the molecular structures of all diboran(4)yl-platinum complexes enable an evaluation of the *trans*-influence of the diboran(4)yl ligand by analysis of the Pt1-X1 bond-length. Comparison with related systems suggest that the $-\text{B}(\text{NMe}_2)-\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{X})$ -ligand has to be considered the strongest *trans*-influence ligand realized so far, which is highlighted by long platinum-halide bonds. (Table 1). This is also evident in the comparison of the bromodiboran(4)yl ligand with the well-known mono(boryl)(halide)platinum complexes. Consequently, the *trans*-influence of the diboran(4)yl ligand is even stronger than that of the boryl ligand, which itself is considered as a strong *trans*-influence ligand. This behaviour is easily rationalized by treating the diboran(4)yl ligand as a boryl ligand bearing a strongly electropositive boron substituent. (Figure 1).

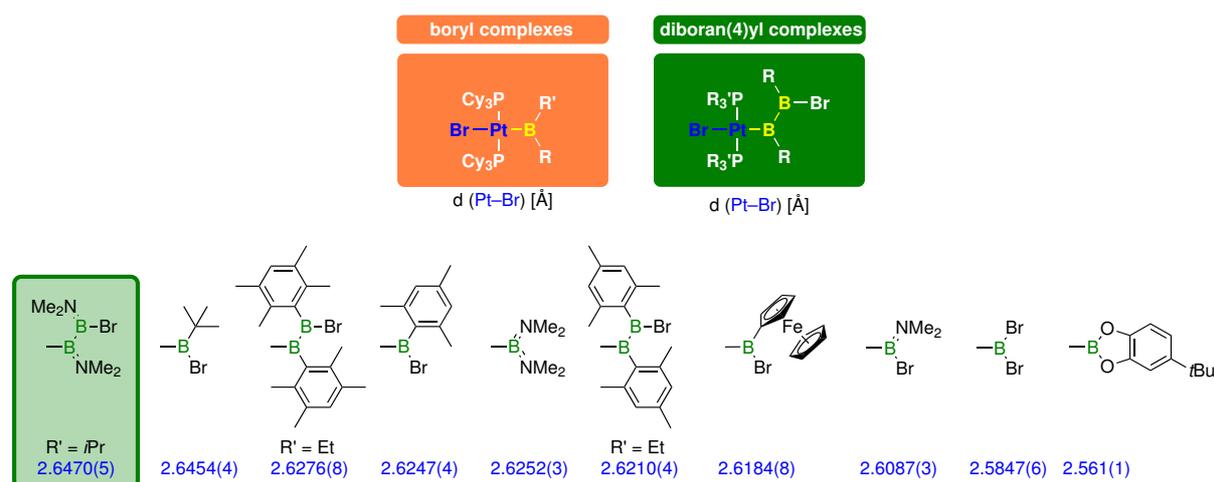
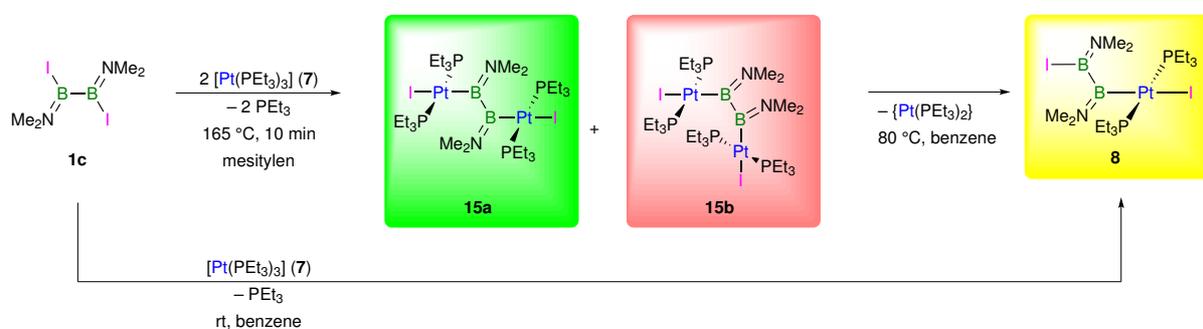


Figure 1. Comparison of the *trans*-influence of mono(boryl)- and diboran(4)yl(bromo)platinum complexes.

Table 1. Relevant bond lengths [Å] and angles [°] of *trans*-diboran(4)yl-platinum complexes.

Nr. (X)	Pt1–X1	Pt1–B1	Pt1–B2	B1–B2	B2–X2	P1–Pt1–P2
10 (Cl)	2.5016(5)	2.036(2)	2.570(2)	1.661(3)	1.852(2)	170.25(1)
13 (Cl)	2.5044(6)	2.038(7)	2.547(3)	1.648(4)	1.853(3)	166.35(2)
5 (Br)	2.6470(5)	2.073(5)	–	1.742(8)	1.963(6)	171.75(4)
11 (Br)	2.6210(4)	2.038(3)	2.531(3)	1.649(4)	2.027(3)	169.94(2)
14 (Br)	2.6276(8)	2.027(9)	2.506(8)	1.67(1)	2.016(9)	167.78(7)
6 (I)	2.8226(3)	2.087(4)	–	1.738(6)	2.234(4)	172.21(3)
8 (I)	2.799(2)	2.069(7)	–	1.72(1)	2.242(8)	169.95(6)
12 (I)	2.7827(3)	2.057(4)	2.504(4)	1.649(6)	2.260(4)	168.70(3)
15a (I)	2.8260(4) Å	2.091(4) Å	–	1.783(7) Å	–	167.10(3)

The reactive diborane(4) $B_2(NMe_2)_2I_2$ is available to the oxidative addition of both B–X bonds under more forcing reaction conditions. Thus, full conversion of $B_2(NMe_2)_2I_2$ and $[Pt(PEt_3)_3]$ proceeds by heating the reaction mixture at 160 °C for ten minutes to afford the dinuclear complex *trans*- $[\{Et_3P\}_2Pt(I)]_2\{\mu_2-I,2-B_2(NMe_2)_2\}$ (**15**) in moderate yields of 30% (Scheme 2). As expected, the platinum-substituted diboran(4)-diyl ligand reveals a remarkable strong *trans*-influence, as indicated by the long Pt–I distance of 2.8260(4) Å in the molecular structure of **15**.

**Scheme 2.** Conversion of $B_2(NMe_2)_2I_2$ with $[Pt(PEt_3)_3]$ to **8** and **15**. Reductive elimination of **15**

Bond-lengths are generally elongated in **15** due to steric pressure, exemplified by the Pt–B (2.091(4) Å) and B–B distances (1.783(7) Å). It should be highlighted here that the B–B bond in **15** represents the longest known so far. While in the solid state only one single species **15a** is present (X-ray, solid state NMR) two isomers **15a** and **15b** are observed in solution. The main isomer **15a** features a co-planar arrangement of I–Pt–B–B–Pt–I and an orthogonal arrangement of the phosphines. Whereas, the minor isomer **15b** is formed by rotation around the B–B axis. These findings are fully consistent with NMR-spectroscopic studies and are

further validated by theoretical calculations on **15**, which show that **15a_{OPT}** is about $\Delta G = 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lower in energy than **15b_{OPT}**. Surprisingly, reductive elimination of a B–Br bond while retaining the B–B linkage is observed for **15** in solution for the first time under thermal conditions, resulting in the selective formation of **8** (Schema 22).

A further focus of this work was put on mechanistic aspects of the reactivity of $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ towards $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ by experimental and quantum chemical methods. While at low temperature quantitative conversion of $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ and $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ to afford the *cis*-bis(boryl)platinum complex **20** is observed, an equilibrium mixture is present at ambient temperature. Complete reductive elimination of the diborane(4) from **20** can be achieved by heating a solution of **20** to 80 °C. Such a behaviour is without precedence, and not found for corresponding catecholato- and pinacolato-diboranes(4). The temperature-depending reductive elimination is in a direct competition to an efficient catalytic diboration process, since *cis*-bis(boryl) metal species are considered as key intermediates.

However, the reactivity of the *trans*-diboran(4)yl-platinum complexes was studied in detail. Thus, **5** and **6** were found available to halide abstraction in *trans*-position of the diboran(4)yl ligand in presence of a weakly coordinating anion ($[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$) to yield T-shaped cationic *trans*-diboran(4)yl complexes. Complexes **5** and **6** can also be converted to their corresponding *cis*-bis(boryl)-platinum analogues *cis*- $[(\text{DCPM})\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}]$ (**29**) and *cis*- $[(\text{DCPE})\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}]$ (**31**) upon reaction with chelating phosphines. This transformation most likely proceeds via reductive elimination of the B–X bond and subsequent oxidative addition of the B–B bond.

Reduction of the Pt–X and B–X bonds (X = halide) of the aryl-substituted *trans*-diboran(4)yl systems (*c.f.*: **11**, **14**) results in the selective formation of the unprecedented η^2 -diborene-platinum complexes **24** and **25**. The B–B double bond is coordinated to the Platinum centre in a η^2 -*side-on* bonding mode, similar to that observed for alkynes. Quantum chemical studies revealed that the π -diborene ligand in **24** and **25** features a *triplet*-ground-state with two degenerate single-occupied SOMOs (Figure 2). Thus, the bonding situation is clearly different from that of alkynes and alkenes, and represents a complete new bonding mode. Accordingly, π -backdonation from the platinum centre to the bonding π -orbitals of the boron ligand goes along with a shortened and strengthened B–B bond, which is in stark contrast to the *Dewar-Chatt-Duncanson* model. Usually, π -backdonation of a metal centre is directed to antibonding

π^* -orbitals, which weakens the involved E–E bond of the ligand. The molecular structure of **24** and **25** in the solid state is fully consistent with the theoretical results and reveals an orthogonal orientation of the π -diborene ligand to the P1–Pt1–P2 axis, while in π -alkyne-complexes a parallel orientation is favoured (Figure 2).

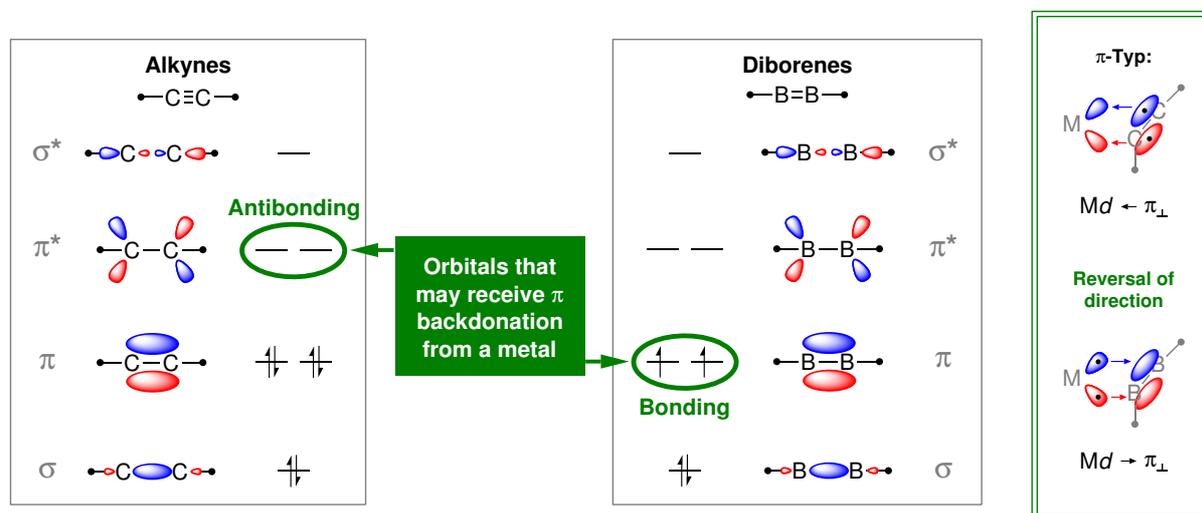


Figure 2. Orbitals involved in the π -backdonation of the metal in π -alkynes and π -diborenes.

Further studies were conducted to the coordination behaviour of Lewis-bases such as NEt_3 , PEt_3 and PMeCy_2 to diboranes(4). Thus, reaction of $\text{B}_2(\text{NMe})_2\text{I}_2$ with NEt_3 does not afford in a simple adduct, but instead a five-membered $\{\text{B}-\text{B}-\text{N}-\text{C}-\text{C}\}$ -ring is formed by formal elimination of HI as $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{I}]$. In addition, a second B_2I -ring is generated featuring with a bridging iodine atom. Formation of the bicyclic diborane **45** proceeds with high stereoselectivity, and a racemic mixture of *S,S*-**45** and *R,R*-**45** is observed (Figure 3).

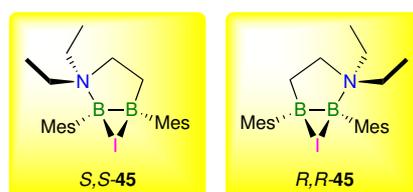


Figure 3. Racemic mixture of **45**.

A completely different reaction path is found for the reaction of aryl-substituted diboranes(4) $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with simple phosphines. Here, 1:1 phosphine-diborane adducts are easily formed, because the p_z -orbital at boron are not stabilized by π -interactions, thus retaining the high electrophilicity in $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$. Adduct formation requires electron rich phosphines such as PEt_3 and PMeCy_2 and results in the formation of sp^2 - sp^3 diboranes. Two isomers are found, which can be classified as type **a** with a symmetrical configuration of the

substituents $R_3P \rightarrow B(X)(Mes) - B(X)(Mes)$ ($X = Cl, Br, I$) and type **b** $R_3P \rightarrow B(X)_2 - B(Mes)_2$, which are generated by *1,2*-rearrangement of mesityl and halide substituents (Figure 4, bottom). The isomer ratio strongly depends on the nature of the Lewis-base. While the small phosphine PEt_3 affords the isomer type **a** as major product (87–93%), the sterically more demanding $PMeCy_2$ favours the type **b** isomer (66–82%) (Figure 4, top).

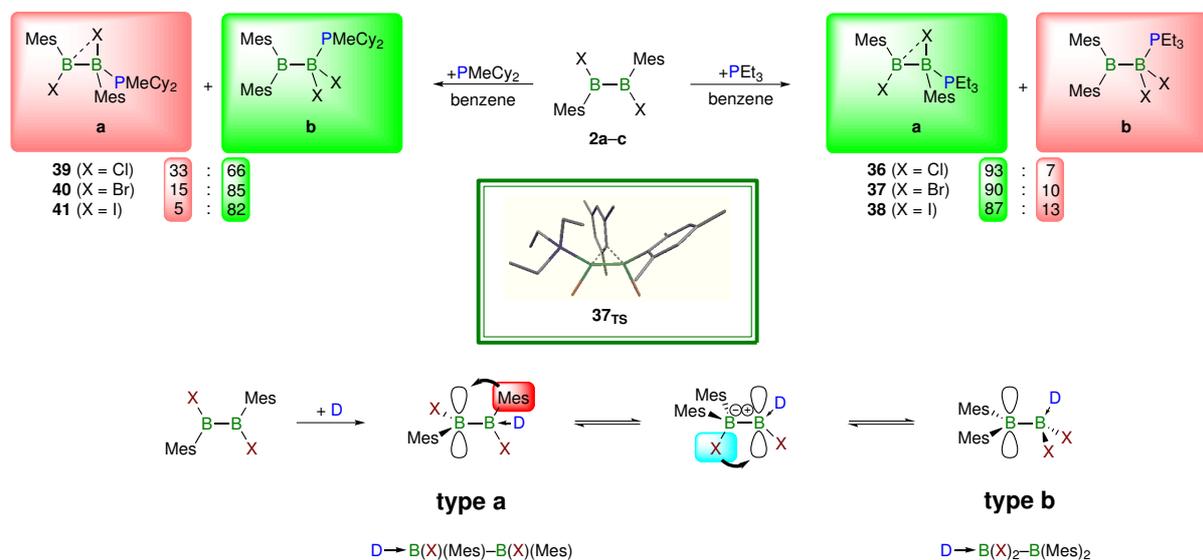


Figure 4. Formation of the sp^2-sp^3 phosphine-diborane adducts and observed isomer ratios in solution (top). Reasonable mechanism for the *1,2*-rearrangement via a *Wagner-Meerwein* process (bottom) and *transition state* 37_{TS} (middle) with a bridging mesityl ligand.

The size of the halide ligand is an important factor in determining the isomer ratio for the $PMeCy_2$ -derivatives. Thus, the ratio is significantly shifted towards the type **b** isomers in the series $Cl < Br < I$ (Cl: 66%, Br: 85%; I: 82%). A reasonable mechanism for the *1,2*-rearrangement involves the *transition-states* 37_{TS} and 40_{TS} (*c.f.*: Figure 4, middle), in which the mesityl is in a bridging position between both boron centres.

VI Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden fast alle Reaktionen unter einer inerten Argonatmosphäre und mit trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Glovebox-Techniken angewandt. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in aller Regel in *J.-Young*-NMR-Rohren durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert und über Molekularsieb geeigneter Größe (3 oder 4 Å) aufbewahrt: Benzol (Kalium); Mesitylen und Toluol (Natrium); Pentan, Hexan, Heptan, Tetrahydrofuran, Methyl-*tert*-butylether und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung); Dichlormethan (Phosphorpentoxid). Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , Toluol- d^8 , CD_2Cl_2 , $CDCl_3$, THF- d^8), Fluorbenzol, 1,2-Difluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol wurden durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å; CD_2Cl_2 , $CDCl_3$: 3 Å) getrocknet.

1.2 Analytik

NMR-spektroskopische Messungen in Lösung wurden an einem *Bruker Avance 200 Spektrometer* (1H : 200.1 MHz, $^{11}B\{^1H\}$: 64.2 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 81.0 MHz), *Avance 400 Spektrometer* (1H : 400.1 MHz, $^{11}B\{^1H\}$: 128.4 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 100.6 MHz, $^{19}F\{^1H\}$: 376.5 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162.0 MHz) und *Avance 500 Spektrometer* (1H : 500.1 MHz, $^{11}B\{^1H\}$: 160.5 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz, ^{15}N : $^{31}P\{^1H\}$: 202.5 MHz) angefertigt. NMR-spektroskopische Messungen im Festkörper wurden an einem *Bruker DSX-400* (^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 161.9 MHz; Rotationsgeschwindigkeit: ^{13}C : 11 kHz, ^{31}P : 15 kHz) durchgeführt. 50 mg einer Probe wurden in einem ZrO_2 -Rotator (Durchmesser 4 mm) vermessen.^[174] Die chemische Verschiebung wurde extern gegen Adamantan kalibriert. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich in Lösungsexperimenten jeweils auf TMS (1H , ^{13}C), $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B), CH_3NO_2 (^{15}N), Cl_3CF (^{19}F) oder 85% H_3PO_4 (^{31}P). Die Zuordnung der Signale wurde durch 2D-NMR-Experimente (1H , ^{13}C -HMQC, 1H , ^{13}C -HMBC, 1H , ^{15}N -HMQC) durchgeführt. Elementaranalysen wurden an einem *Elementar Vario MICRO cube instrument* (Elementar Analysensysteme GmbH) oder an einem *CHNS-932* (Leco)

angefertigt. GC-MS-Daten wurden auf einem *Agilent 7890A* Gas Chromatograph und einem *Agilent 5975* Massendetektor aufgenommen. DSC-Daten wurden auf einem *Mettler Toledo Differential Scanning Calorimeter 423* aufgenommen. UV-Vis-Spektren wurden an einem *JASCO-V660* UV-Vis-Spektrometer unter Schutzgasatmosphäre (Argon) aufgenommen. Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem *EG&G Potentiostat (PAR-model 263A)* und einer elektrochemischen Zelle unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Die Messapparatur bestand aus einer frisch polierten Platinscheibe als Messelektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einem Silberdraht als Referenzelektrode ($[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 M in Dichlormethan) als Elektrolyt). Die Redoxpotentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar kalibriert, welches ein Potential von $E^0_{1/2} = 0.352$ V vs. Ag/AgCl besitzt. Die Messungen wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: BI_3 ,^[175-177] $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$ (**1b**),^[23, 28] $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$ (**1c**),^[23] $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ (**2a**),^[25, 27] $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$ (**2b**),^[25] $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{I}_2$ (**2c**),^[25] $\text{B}_2\text{Dur}_2(\text{OMe})_2$,^[27] $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Cl}_2$ (**3a**),^[27] $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**9**),^[105-106, 110, 178] $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_3]$,^[105-107, 110] $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**4**),^[105-107, 110] $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$,^[110] $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (**7**),^[110] PMeCy_2 (**35**), $[\text{Fc}]\text{Li}_2 \cdot \text{TipLi}$, DurLi , MesLi ,^[179].

Die folgenden Verbindungen wurden durch Mitarbeiter des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt: $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$,^[18] $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ (**1a**),^[23] $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (**19**),^[118, 180] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, PEt_3 (**34**), PiPr_3 , PCy_3 ,^[181] DCPM (**30**), DCPE (**32**), $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$, $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$, $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$, $[\text{Mg}(I)]$,^[120] $[\text{Ti}(III)]$.^[119]

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

2 Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

2.1 Diborane(4)

2.1.1 1,2-Diiodo-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) (2c)

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diiododiboran(4), $B_2(NMe_2)_2I_2$ (**2c**) wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von H. Schick synthetisiert.^[23] Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Pentan-Lösung bei -25 °C erhalten.

1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 2.67$ (d, $^1J_{H-C} = 136.9$ Hz, 6 H; NCH_3), 2.46 ppm (d, $^1J_{H-C} = 136.8$ Hz, 6 H; NCH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 36.3$ (s, *BB*) ppm; ^{13}C NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 44.8$ (br, $^1J_{C-H} = 136.9$ Hz, 2C; NCH_3); 42.9 ppm (br, $^1J_{C-H} = 136.8$ Hz, 2C; NCH_3).

2.1.2 1,1'-Bis(duryl)-2,2'-difluorodiboran(4) (46)

1,1'-Bis(duryl)-1,1'-difluorodiboran(4), $F_2B-BDur_2$ (**46**) wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von R. Hunold synthetisiert.^[27, 182] Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse würden aus einer Pentan-Lösung bei -25 °C erhalten.

2.1.3 1,2-Dichloro-1,2-bis(duryl)diboran(4) (2a)

1,2-Dichloro-1,2-diduryldiboran(4), $B_2Dur_2Cl_2$ (**2a**) wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von R. Hunold synthetisiert. Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse würden aus einer Pentan-Lösung bei -25 °C erhalten.

2.1.4 1,2-Dibromo-1,2-bis(duryl)diboran(4) (3b)

Zu einer Lösung aus BBr_3 (1.42 g, 5.67 mmol, 2.5 eq.) in n-Hexan (30 mL) wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung aus 1,2-Bis(duryl)-1,2-dimethoxydiboran(4) (0.78 g, 2.24 mmol) in n-Hexan (30 mL) bei -20 °C getropft. Die erhaltene Suspension wurde auf 0 °C erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Nacht bei -30 °C gelagert. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung auf 30 mL eingengt. Das Produkt wurde aus dieser Lösung über Nacht bei -30 °C kristallisiert und nach Isolierung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt das Produkt 1,2-Dibromo-1,2-bis(duryl)diborane(4) (**3b**) in Form eines gelben kristallinen Feststoffen in einer Ausbeute von 71% (0.71 g, 1.59 mmol) nach stufenweisem Kristallisieren.

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.93 (s, 12H; *m*-CH₃), 2.11 (s, 12H; *o*-CH₃), 6.79 ppm (s, 2H; *p*-CH); **¹¹B{¹H} NMR** (128.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 86.5 ppm ($\Omega_{1/2}$ = 1125 Hz); **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 18.9 (s; CH₃), 20.0 (s; CH₃), 131.2 (s; CCH₃), 132.9 (s; *p*-CH), 134.4 (s; CCH₃), 142.9 ppm (s br; *i*-C). **El. Anal.** (%) ber. für C₂₀H₂₆B₂Br₂ (447.85 g·mol⁻¹): C 53.64, H 5.85; gef.: C 53.21 H 5.83.

2.1.5 *1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-diborane(4)* (**47**)

Zu einer Lösung von 2,4,6-triisopropylphenyllithium (**47**) (2.09 g, 7.34 mmol, 2.18 eq) in Et₂O (25 mL) wurde eine Lösung aus *1,2-bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiborane(4)* (0.908 g, 3.36 mmol) in Et₂O (15 mL) gegeben und anschließend für 16 h refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt *1,2-bis(dimethylamino)-1,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)diborane(4)* wurde in Form eines farblosen kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 60% (1.04 g, 2.01 mmol) erhalten

¹H NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 6.83–6.81 (m, 2H; CH_{arom.}), 6.65–6.62 (m, 2H; CH_{arom.}), 3.12 (s, 6H; NCH₃), 2.64 (s, 6H; NCH₃), 2.85–2.78 (m, 2H; CH), 2.78–2.70 (m, 2H; CH), 2.23–2.15 (m, 2H; CH), 1.22 (d, ³J_{H-H} = 6.85 Hz, 6H; CH₃), 1.18–1.12 (m, 18H; CH₃), 0.92 (d, ³J_{H-H} = 6.85 Hz, 6H; CH₃), 0.02 ppm (d, ³J_{H-H} = 6.70 Hz, 6H; CH₃); **¹¹B{¹H} NMR** (160.4 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 49.6 ppm; **¹³C{¹H} NMR** (125.7 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 149.1 (s, C_i), 148.1 (s, C_i), 146.6 (s, C_i), 142.0 (s, C_i), 120.1 (s, CH_{arom.}), 119.4 (s, CH_{arom.}), 43.9 (s; NCH₃), 42.3 (s; NCH₃), 34.3 (s; CH), 34.1 (s; CH), 34.0 (s; CH), 25.3 (s; CH₃), 25.2 (s; CH₃), 24.4 (s; CH₃), 24.1 (s; CH₃), 22.6 ppm (s; CH₃). **El. Anal.** (%) ber. für C₃₄H₅₈B₂N₂ (516.45 g·mol⁻¹): C 79.07, H 11.32, N 5.42; gef.: C 78.79, H 11.21, N 5.20.

2.1.6 *1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bisferrocenyldiboran(4)* (**50**)

Bei Raumtemperatur wurde zu einer Suspension aus Monolithiumferrocen (297 mg, 1.55 mmol) in Toluol (10 mL) *1,2-bis(dimethylamino)-1,2-dichlorodiboran(4)* (140 mg, 0.77 mmol) unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbte sich hierbei dunkelrot. Nach 18 h wurde das entstandene LiCl abfiltriert und mit Toluol extrahiert. Die erhaltene klare rote Lösung wurde bis zur Trockne eingengt und der rote Feststoff in Hexan aufgenommen. Das Rohprodukt wurde bei -30 °C kristallisiert, anschließend isoliert und mit kaltem Hexan bei -90 °C gewaschen. Man erhielt nach entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bisferrocenyldiboran(4) in einer Ausbeute von 46% (102 mg, 0.35 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.25$ (m, 8H; C_5H_4), 4.05 (s, 10H; C_5H_5), 2.97 (s, 6H; CH_3), 2.91 ppm (s, 6H; CH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 47.7$ ppm (br s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 75.4$ (s, 2C; C_5H_4), 75.1 (s, 2C; C_5H_4), 70.6 (s, 2C; C_5H_4), 70.5 (s, 2C; C_5H_4), 68.6 (s, 10C; C_5H_5), 45.8 (s, 2C; CH_3), 40.3 ppm (s, 2C; CH_3); $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 283.0$ ppm ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{N}_2$ (479.82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 60.08, H 6.30, N 5.84; gef.: C 59.21, H 6.34, N 6.28.

2.2 [2]Boraferrocenophan, [$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-B}(\text{Mes})\text{-B}(\text{Mes})\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$] (48)

Eine vorgekühlte Lösung aus $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ (0.48 g, 1.47 mmol) in Pentan (30 mL) wurde zu festem $[\text{Fc}]\text{Li}_2\cdot\text{tmeda}$ (0.45 g, 1.43 mmol) bei -70°C kanüliert und anschließend bis auf Raumtemperatur unter Rühren erwärmt. Nach 16 h Rühren wurde der Niederschlag von der roten Lösung abfiltriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der erhaltene rote Feststoff aus Pentan bei -30°C umkristallisiert. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde isoliert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt das [2]Boraferrocenophan **48** in einer Ausbeute von 37% (0.26 g, 0.58 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.86$ (s, 4H; Mes-CH), 4.89 (m, 2H; C_5H_4), 4.36 (m, 2H; C_5H_4), 4.18 (m, 2H; C_5H_4), 3.70 (m, 2H; C_5H_4), 2.67 (s, 12H; $o\text{-CH}_3$), 2.16 ppm (s, 6H; $p\text{-CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 66.0$ ppm (br s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 141.4$ (s, 4C; Mes-CH), 78.5 (s, 2C; C_5H_4), 78.1 (s, 2C; C_5H_4), 77.1 (s, 2C; C_5H_4), 69.7 (s, 2C; C_5H_4), 25.9 (s, 4C; $o\text{-CH}_3$), 21.3 ppm (s, 2C; $p\text{-CH}_3$); **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Fe}$ (444.00 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 75.74, H 6.81; gef.: C 74.56, H 7.21.

2.3 trans-Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen

2.3.1 Synthese von trans-[($i\text{Pr}_3\text{P}$) $_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{Br})\}]$ (5)

$[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_3]$ (51.0 mg, 0.07 mmol) wurde in einem *J.-Young*-NMR Rohr für eine Stunde auf 55°C erhitzt und dabei frei werdendes PiPr_3 im Vakuum entfernt. Zu dem entstandenen $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$ wurde $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$ (20.0 mg, 0.07 mmol) hinzugefügt und die Mischung in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Die Lösung verfärbte sich in Minuten von dunkelgelb nach orangefarben. Das Lösungsmittel wurde in der Glovebox bei Raumtemperatur abgedampft,

wobei *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt(Br){B(NMe₂)B(NMe₂)(Br)}] in Form farbloser Kristalle isoliert werden konnten. Nach Waschen mit Pentan (0.5 mL) und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man **5** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 72% (43.0 mg, 0.05 mmol).

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 293 K): δ = 3.21 (s, 3H; NMe₂), 2.95 (m br, 6H; PCH), 2.83 (s, 3H; NMe₂), 2.53 (s, 6H; NMe₂), 1.35 ppm (m, ²J_{H-P} = 32.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.00 Hz, 36H; PCCH₃); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 293 K): δ = 50.8 (br s; BPt), 41.1 ppm (br s; BBr); ¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 50.7 (s; NMe₂), 46.0 (s; NMe₂), 43.3 (s; NMe₂), 42.6 (s; NMe₂), 26.6 (d, ¹J_{C-P} = 27.4 Hz; CH), 20.9 (s; CHCH₃), 20.4 ppm (s; CHCH₃); ³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, C₆D₆, 293 K): δ = 34.1 ppm (s, ¹J_{P-Pt} = 3118 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₂₂H₅₄B₂Br₂N₂P₂Pt (785.13 g·mol⁻¹): C 33.65, H 6.93, N 3.57; gef.: C 33.88, H 6.88, N 3.70.

2.3.2 Synthese von *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)(I)}] (**6**)

Eine Probe von [Pt(PiPr₃)₃] (50.0 mg, 0.07 mmol) wurde in einem *J. Young* NMR Rohr für eine Stunde bei 55 °C geheizt und dabei frei werdendes PiPr₃ im Vakuum entfernt. Zu dem entstandenen [Pt(PiPr₃)₂] wurde B₂(NMe₂)₂I₂ (26.9 mg, 0.07 mmol) hinzugefügt und die Mischung mit C₆D₆ (0.6 mL) gelöst. Die Lösung verfärbte sich in Minuten von dunkelgelb nach orangefarben. Das Lösungsmittel wurde in der Glovebox bei Raumtemperatur abgedampft, wobei *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)(I)}] als farblose Kristalle isoliert werden konnten. Nach Waschen mit Pentan (0.5 mL) und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man **6** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 72% (46.5 mg, 0.05 mmol).

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 293 K): δ = 3.10 (s, 3H; NMe₂), 3.07 (m br, 6H; PCH), 2.94 (s, 3H; NMe₂), 2.91 (s, 3H; NMe₂), 2.57 (s, 3H; NMe₂), 1.36 ppm (m, ²J_{H-P} = 44.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.00 Hz, 36H; PCCH₃); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 293 K): δ = 51.8 (br; BPt), 38.4 ppm (br; BBr); ¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 296.1 K): δ = 50.5 (s; NMe₂), 48.6 (s; NMe₂), 46.9 (s; NMe₂), 45.2 (s; NMe₂), 28.1 (d, ¹J_{C-P} = 27.6 Hz; CH), 21.3 (s; CHCH₃), 20.8 ppm (s; CHCH₃); ³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, C₆D₆, 293 K): δ = 30.5 ppm (s, ¹J_{P-Pt} = 3106 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₂₂H₅₄B₂I₂N₂P₂Pt (879.13 g·mol⁻¹): C 29.99, H 6.41, N 3.18; gef: C 30.17, H 6.20, N 3.23.

2.3.3 Synthese von *trans*-[(Et₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)(I)}] (8**)**

[Pt(PEt₃)₄] (104 mg, 0.155 mmol) und B₂(NMe₂)₂I₂ (55.0 mg, 0.151 mmol) wurden in Benzol (1.5 mL) gelöst und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wurde der rote ölige Rückstand aus einem Toluol/Pentan-Gemisch (1:1, 1 mL) bei -25 °C kristallisiert. Der orange kristalline Feststoff wurde isoliert und mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt **8** als orangen Feststoff in einer Ausbeute von 39% (47.3 mg, 0.059 mmol).

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 2.94 (s, 6H; NCH₃), 2.73 (s, 3H; NCH₃), 2.57 (s, 3H; NCH₃), 2.34–2.18 (m, 6H; PCH₂), 2.02–1.82 (m, 6H; PCH₂), 1.07–0.95 ppm (m, 18 H; P(CH₂CH₃)₃); ¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 57.5 (br s; BBr), 39.6 ppm (br s; BPt); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 49.4 (s, ³J_{C-Pt} = 109.9 Hz; CH₃), 47.8 (s; CH₃), 45.5 (s, ³J_{C-Pt} = 60.6 Hz; CH₃), 44.1 (s; CH₃), 18.7 (t, ¹J_{C-P} = 17.1 Hz; PCH₂), 8.96 ppm (t, ²J_{C-P} = 15.7 Hz; PCH₂CH₃); ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 11.6 ppm (s, ¹J_{P-Pt} = 3066 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₁₆H₄₂B₂I₂N₂P₂Pt (794.97 g·mol⁻¹): C 24.17, H 5.33, N 3.52; gef.: C 24.55, H 5.41, N 3.60.

2.3.4 Synthese von *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Cl){B(Mes)B(Mes)(Cl)}] (10**)**

[Pt(PEt₃)₄] (150 mg, 0.22 mmol) wurde im Vakuum auf 55 °C erhitzt und frei werdendes PEt₃ entfernt. Zu dem roten öligen Rückstand von [Pt(PEt₃)₃] wurde eine Lösung aus B₂Mes₂Cl₂ (148 mg, 0.44 mmol) in Pentan (2 mL) gegeben. Nach 15 min Rühren wurde der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile der Lösung im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und mit Pentan zur Kristallisation bei -25 °C versetzt. Man erhält *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Cl){B(Mes)B(Mes)(Cl)}] (**10**) in einer Ausbeute von 24% (41.0 mg, 0.05 mmol).

¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 7.01 (s, 1H; CH), 6.98 (s, 1H; CH), 6.94–6.60 (br m, 2H; CH), 3.42 (s, 3H; CH₃), 3.09 (br s, 3H; CH₃), 2.54 (s, 3H; CH₃), 2.25 (s, 3H; CH₃), 2.24 (s, 3H; CH₃), 2.20–1.96 (m, 3H; P²CH₂), 1.80–1.58 (m, 3H; P²CH₂), 1.55–1.23 (m, 6H; P¹CH₂), 1.09–0.96 (br m, 9H; P²(CH₂CH₃)₃), 0.95–0.79 ppm (br m, 9H; P¹(CH₂CH₃)₃); ¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 105 (vbr s), 59.9 ppm (br s); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 146.3 (s; C_i), 144.7 (s; C_i), 142.9 (s; C_i), 140.2 (s; C_i), 139.8 (s; C_i), 139.0 (s; C_i), 129.8 (s; CH), 129.7 (s; CH), 128.3 (br s; CH), 29.8 (sv CH₃), 28.4 (s;

CH₃), 26.1 (br s; CH₃), 23.3 (br s; CH₃), 21.6 (s; CH₃), 21.1 (s; CH₃), 17.1–16.1 (m; PCH₂), 9.24–8.57 ppm (m; PCH₂CH₃); ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 11.42 (d, ¹J_{P-Pt} = 2916 Hz, ²J_{P-P} = 327 Hz), 8.06 ppm (d, ¹J_{P-Pt} = 2972 Hz, ²J_{P-P} = 327 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₃₀H₅₂B₂Cl₂P₂Pt (762.28 g·mol⁻¹): C 47.27, H 6.88; gef.: C 47.57, H 7.02.

2.3.5 Synthese von *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(Mes)B(Mes)(Br)}] (11)

[Pt(PEt₃)₄] (121 mg, 0.18 mmol) wurde im Vakuum auf 55 °C erhitzt und frei werdendes PEt₃ entfernt. Zu dem roten öligen Rückstand von [Pt(PEt₃)₃] wurde eine Lösung aus B₂Mes₂Br₂ (153 mg, 0.36 mmol) in Pentan gegeben. Nach 15 min Rühren wurde der entstandene farblose Niederschlag (B₂Mes₂Br₂·PEt₃) abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Pentan verbliebenes Diboran-Phosphan Addukt ausgefällt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel bei -25 °C verdampft. Man erhält *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(Mes)B(Mes)(Br)}] (11) in Form eines kristallinen orangen Feststoffs in einer Ausbeute von 55% (84.9 mg, 0.10 mmol).

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 283 K): δ = 6.98 (s, 1H; C²H), 6.93 (s, 1H; C²H), 6.90 (s, 1H; C¹H), 6.60 (s, 1H; C¹H), 3.60 (s, 3H; *m*-C¹H₃), 3.51 (s, 3H; *m*-C²H₃), 2.94 (s, 3H; *m*-C²H₃), 2.29 (s, 3H; *m*-C¹H₃), 2.12 (s, 3H; *o*-C¹H₃), 2.10 (br d, 6H, ²J_{H-P} = 370 Hz; P²CH₂), 2.05 (s, 3H; *o*-C²H₃), 1.52 (br d, 6H, ²J_{H-P} = 154 Hz; P¹CH₂), 0.95–0.86 (br m, 9H; P²(CH₂CH₃)₃), 0.83–0.62 ppm (br m, 9H; P¹(CH₂CH₃)₃), ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 283 K): δ = 108.0 (br; BPt), 56.5 ppm (br; BBr); ¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 147.0 (br s, 1C; C_{arom.}), 144.7 (br s, 1C; C_{arom.}), 142.9 (s, 1C; C_{arom.}), 138.4 (s, 1C; C_{arom.}), 130.4 (br s, 1C; C¹_{arom.}H), 130.1 (s, 1C; C²_{arom.}H), 129.8 (s, 1C; C²_{arom.}H), 128.5 (br s, 1C; C¹_{arom.}H), 29.9 (s, 1C; *m*-C²H₃), 29.7 (s, 1C; *m*-C²H₃), 27.2 (br s, 1C; *m*-C¹H₃), 23.8 (br s, 1C; *m*-C¹H₃), 21.4 (s, 1C; *o*-C²H₃), 21.0 (s, 1C; *o*-C¹H₃), 17.6 (dd, ¹J_{C-P} = 47.7 Hz, ¹J_{C-H} = 4.29 Hz; P²CH₂), 17.4 (dd, ¹J_{C-P} = 45.9 Hz, ¹J_{C-H} = 4.30 Hz; P¹CH₂), 9.29 (d, 3C, ¹J_{C-H} = 4.31 Hz; P¹(CH₂CH₃)₃), 9.12 ppm (d, 3C, ¹J_{C-H} = 3.93 Hz; P²(CH₂CH₃)₃); ³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, C₆D₆, 283 K): δ = 8.58 (d, ¹J_{P-Pt} = 2862 Hz, ²J_{P-P} = 333 Hz; P²Et₃), 5.32 ppm (d, ¹J_{P-Pt} = 2919 Hz, ²J_{P-P} = 333 Hz; P¹Et₃); **El. Anal.** (%) ber. für C₃₀H₅₂B₂Br₂P₂Pt (851.18 g·mol⁻¹): C 42.33, H 6.16; gef.: C 42.17, H 6.12.

2.3.6 Synthese von *trans*[(Et₃P)₂Pt(I){B(Mes)B(Mes)(I)}] (12)

[Pt(PEt₃)₄] (102 mg, 0.15 mmol) wurde im Vakuum auf 55 °C erhitzt und frei werdendes PEt₃ entfernt. Zu dem roten öligen Rückstand von [Pt(PEt₃)₃] wurde eine Lösung aus B₂Mes₂I₂ (160 mg, 0.31 mmol) in Pentan (1.0 mL) gegeben. Nach 15 min Rühren wurde der entstandene farblose Niederschlag (B₂Mes₂I₂·PEt₃) abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Pentan verbliebenes Diboran-Phosphan Addukt ausgefällt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel bei -25 °C verdampft. Man erhält *trans*-[(Et₃P)₂Pt(I){B(Mes)B(Mes)(I)}] (12) in Form eines kristallinen rot-orangen Feststoffs in einer Ausbeute von 28% (42.0 mg, 0.04 mmol).

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 6.94 (s, 2H; *m*-CH), 6.86 (s, 1H; *m*-CH), 6.59 (s, 1H; *m*-CH), 3.57 (s, 3H; CH₃), 3.42 (s, 3H; CH₃), 3.03 (s, 3H; CH₃), 2.31 (s, 3H; CH₃), 2.12 (s, 3H; CH₃), 2.05 (s, 3H; CH₃), 2.31 (m, ¹J_{H-P} = 304 Hz, 6H; PCH₂), 2.01–1.14 (br m, 6H; PCH₂), 0.97–0.82 (m, 9H; PCH₂CH₃), 0.69 ppm (m, 9H; PCH₂CH₃); ¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 106 (vbr s), 50.0 ppm (br s). ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 147.4 (s; C_i), 145.0 (s; C_i), 143.1 (s; C_i), 140.7 (s; C_i), 138.8 (s; C_i), 138.3 (s; C_i), 135.0 (s; C_i), 130.8 (s; *m*-CH), 130.1 (s; *m*-CH), 129.8 (s; *m*-CH), 127.8 (s; *m*-CH), 32.1 (s; CH₃), 29.9 (s; CH₃), 28.7 (s; CH₃), 24.1 (s; CH₃), 21.4 (s; CH₃), 21.0 (s; CH₃), 19.7–18.3 (m; PCH₂), 10.2–9.27 ppm (m; PCH₂CH₃). ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 2.48 (d, ¹J_{P-Pt} = 2812 Hz, ²J_{P-P} = 335 Hz), 1.82 ppm (d, ¹J_{P-Pt} = 2837 Hz, ²J_{P-P} = 335 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₃₀H₅₂B₂I₂P₂Pt (945.19 g·mol⁻¹): C 38.12, H 5.55; gef.: C 38.61, H 5.66.

2.3.7 Synthese von *trans*[(Et₃P)₂Pt(Cl){B(Dur)B(Dur)(Cl)}] (13)

[Pt(PEt₃)₄] (148 mg, 0.22 mmol) wurde im Vakuum auf 55 °C erhitzt und frei werdendes PEt₃ entfernt. Zu dem roten öligen Rückstand von [Pt(PEt₃)₃] wurde eine Lösung aus B₂Dur₂Cl₂ (160 mg, 0.44 mmol) in Pentan (5.0 mL) gegeben. Nach 15 min Rühren wurde der entstandene farblose Niederschlag (B₂Dur₂Cl₂·PEt₃) abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Pentan verbliebenes Diboran-Phosphan Addukt ausgefällt. Die Lösung wurde nach einer Stunde bei -25 °C filtriert und das Lösungsmittel bei -25 °C verdampft. Man erhält *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Cl){B(Dur)B(Dur)(Cl)}] (13) in Form eines kristallinen rot-orangen Feststoffs in einer Ausbeute von 49% (87.0 mg, 0.11 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 7.28$ (s, 1H; Dur¹, CH), 6.94 (s, 1H; Dur², CH), 3.44 (br s, 3H; Dur¹, CH₃), 3.08 (s, 3H; Dur², CH₃), 2.54 (br s, 3H; Dur¹, CH₃), 2.31 (s, 3H; Dur¹, CH₃), 2.25 (s, 3H; Dur², CH₃), 2.09 (s, 3H; Dur¹, CH₃), 2.09 (s, 3H; Dur², CH₃), 2.20–2.06 (m, 3H; P²CH₂), 2.05 (s, 3H; Dur², CH₃), 1.80–1.56 (m, 3H; P²CH₂), 1.55–1.23 (m, 6H; P¹CH₂), 1.15–0.95 (br m, 9H; P²(CH₂CH₃)₃), 0.94–0.66 (br m, 9H; P¹(CH₂CH₃)₃); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 109$ (vbr s), 57.7 ppm (br s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 143.9$ (s; C_i), 143.0 (s; C_i), 139.6 (s; C_i), 136.3 (s, 1C; CH), 135.1 (s; C_i), 134.9 (s; C_i), 134.7 (s; C_i), 133.6 (s; C_i), 132.4 (s; CH), 27.7 (br s; CH₃), 27.7 (br s; CH₃), 23.4 (br s; CH₃), 21.3 (s; CH₃), 20.6 (s; CH₃), 20.5 (s; CH₃), 20.4 (s; CH₃), 20.3 (s; CH₃), 17.3–15.9 (m; PCH₂), 8.86 ppm (s; PCH₂CH₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 11.21$ (d, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2929$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 326$ Hz), 7.69 ppm (d, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2984$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 326$ Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₃₂H₅₆B₂Cl₂P₂Pt (790.33 g·mol⁻¹): C 48.63, H 7.14; gef.: C 48.85, H 7.02.

2.3.8 Synthese von *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(Dur)B(Dur)(Br)}] (14)

Eine Probe von [Pt(PEt₃)₄] (108 mg, 0.16 mmol) wurde im Vakuum auf 55 °C erhitzt und frei werdendes PEt₃ entfernt. Zu dem roten öligen Rückstand von [Pt(PEt₃)₃] wurde eine Lösung aus B₂Dur₂Br₂ (161 mg, 0.32 mmol) in Pentan (1.0 mL) gegeben. Nach 15 min Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (1.0 mL) aufgenommen und mit Pentan (10 mL) das Diboran-Phosphan Addukt (B₂Dur₂Br₂·PEt₃) ausgefällt. Die Lösung wurde nach einer Stunde bei –25 °C filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das verbleibende gelbe Öl wurde mit einer CH₂Cl₂/Pentan-Mischung (1:2) aufgenommen und bei –25 °C kristallisiert. Man erhält *trans*-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(Dur)B(Dur)(Br)}] (14) in Form eines kristallinen gelb-orangen Feststoffs in einer Ausbeute von 54% (76.0 mg, 0.08 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 7.29$ (s, 1H; Dur², CH), 6.93 (s, 1H; Dur¹, CH), 3.42 (s, 3H; Dur², CH₃), 3.07 (s, 3H; Dur¹, CH₃), 2.62 (s, 3H; Dur², CH₃), 2.31 (s, 3H; Dur², CH₃), 2.23 (s, 3H; Dur¹, CH₃), 2.09 (s, 3H; Dur¹, CH₃), 2.05 (s, 3H; Dur¹, CH₃), 2.36–2.31 (m, 3H; P²CH₂), 1.88–1.71 (m, 3H; P²CH₂), 1.66–1.30 (m, 6H; P¹CH₂), 1.10–0.98 (br m, 9H; P²(CH₂CH₃)₃), 0.93–0.78 ppm (br m, 9H; P¹(CH₂CH₃)₃); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 109$ (vbr s; BB), 53.6 ppm (br s; PtB); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 139.9$ (s; C_i), 136.5 (s, 1C; CH), 135.2 (s; C_i), 134.8 (s; C_i), 133.9 (s; C_i), 133.6 (s; C_i), 132.4 (s, 1C; CH), 27.7 (br s; CH₃), 25.6 (br s; CH₃), 24.6 (s; CH₃), 21.5–21.1

(m; CH₃), 20.8 (s; CH₃), 20.6 (s; CH₃), 20.4 (s; CH₃), 17.8–17.7 (m; PCH₂), 17.5–17.4 (m; PCH₂), 17.3–17.2 (m; PCH₂), 17.1–16.9 (m; PCH₂), 9.45–9.13 ppm (m; PCH₂CH₃); ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 8.52 (d, ¹J_{P-Pt} = 2873 Hz, ²J_{P-P} = 327 Hz), 5.21 ppm (d, ¹J_{P-Pt} = 2931 Hz, ²J_{P-P} = 327 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₃₂H₅₆B₂Br₂P₂Pt (879.24 g·mol⁻¹): C 43.71, H 6.42; gef.: C 43.75 H 6.59.

2.4 Synthese des dinuklearen Bis-Platin Komplexes, *trans*-**[(Et₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)₂}]₂** (**15**)

[Pt(PEt₃)₄] (372 mg, 0.55 mmol) wurde im Vakuum auf 55 °C erhitzt und frei werdendes PEt₃ für eine Stunde entfernt. Zu dem roten öligen Rückstand von [Pt(PEt₃)₃] wurde eine B₂(NMe₂)₂I₂ (101 mg, 0.27 mmol) gegeben. Die Mischung wurde in Mesitylen (2 mL) gelöst und für zehn Minuten auf 165 °C erhitzt. Die rote Lösung wurde anschließend auf –30 °C gekühlt und im Vakuum für fünf Minuten freies PEt₃ entfernt. Die Reaktionsmischung wurde zur Kristallisation über Nacht bei –25 °C in der Glovebox aufbewahrt. Die entstandenen farblosen Kristalle wurden isoliert, mit Pentan gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt **15** in einer Ausbeute von 30% (103 mg, 0.08 mmol).

ISOMER 15a (62%):

¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 3.21 (br s, 3H; NCH₃), 2.88 (s, 3H; NCH₃), 2.73 (br s, 3H; NCH₃), 2.59 (br s, 3H; NCH₃), 2.38–1.82 (m, 24H; PCH₂), 1.13 ppm (m, 36H; PCH₂CH₃); ¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 56.0 ppm; ¹³C DEPT135 NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 345 K): δ = 42.0 ppm (s; NCH₃), 18.8 (s; PCH₂), 8.94 ppm (s; P(CH₂CH₃)₃); ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 6.53 ppm (¹J_{P-Pt} = 3413 Hz).

ISOMER 15b (38%):

¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 3.98 (s, 6H; NCH₃), 3.42 (s, 6H; NCH₃), 2.38–1.82 (m, 24H; PCH₂), 1.13 ppm (m, 36H; PCH₂CH₃); ¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 56.0 ppm; ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 5.36 ppm (¹J_{P-Pt} = 3230 Hz).

NMR-DATEN beider ISOMERE in C₆D₅CD₃: ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₇D₈, 300 K): δ = 55.6 ppm (s vbr; BPt); ³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, C₇D₈, 300 K): δ = 6.40 (s, ¹J_{P-Pt} = 3417 Hz, FWHM = 27.5 Hz; 62% **15a**), 5.33 ppm (s, ¹J_{P-Pt} = 3238 Hz, FWHM = 48.4 Hz; 38% **15b**).

Festkörper-NMR von 15:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ VACP/MAS NMR (11 kHz, 300 K): $\delta = 56.8$ (s; NCH_3), 51.1 (s; NCH_3), 22.4 (s; PCH_2), 21.2 (s; PCH_2), 19.4 (s; PCH_2), 16.2 (s; PCH_2), 15.5 (s; PCH_2), 9.58 (m; PCH_2CH_3), 7.73 (m; PCH_2CH_3); ^{31}P VACP/MAS NMR (15 kHz, 300 K): $\delta = 12.7$ (d, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3416$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 326$ Hz; P^1Et_3), 7.32 ppm (d, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3412$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 326$ Hz; P^2Et_3).

El. Anal. (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{I}_2\text{P}_4\text{Pt}_2$ ($1198.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 27.42, H 5.92, N 2.28; gef.: C 27.91, H 5.93, N 2.26. **M.P.:** 174.5 °C.

2.5 Salzeliminierungsreaktion der trans-Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen

2.5.1 Synthese von trans-[(iPr₃P)₂Pt{B(NMe₂)B(NMe₂)₂(Br)}][BAr^F₄] (27)

Die Verbindungen trans-[(iPr₃P)₂Pt(Br){B(NMe₂)B(NMe₂)₂(Br)}] (**5**) (20.0 mg, 0.025 mmol) und Na[BAr^F₄] (22.6 mg, 0.025 mmol) wurden als Feststoffe vorgelegt und in Fluorbenzol gelöst (0.6 mL). Die Reaktionsmischung verfärbte sich spontan gelb und ein farbloser Niederschlag von NaBr bildete sich. Nach einer Stunde wurde die Suspension filtriert und das Filtrat mit Pentan (0.6 mL) überschichtet. Nach zwölf Stunden bei -25 °C bildeten sich gelbe Kristalle, die isoliert und mit Pentan gewaschen wurden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und man erhielt **27** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 79% (32.0 mg, 0.02 mmol).

^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 7.74$ – 7.70 (m, 8H; *o*-CH, BAr^F₄), 7.56 (br s, 4H; *p*-CH, BAr^F₄), 3.24 (s, 3H; NCH_3), 3.02 (s, 3H; NCH_3), 2.84 (s, 3H; NCH_3), 2.79 (s, 3H; NCH_3), 2.54–2.35 (br m, 6H; PCH), 1.35 ppm (d qt, $^3J_{\text{H-P}} = 40.6$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7.16$, $^3J_{\text{H-P}} = 7.62$ Hz, 36H; P{H(CH₃)₂})₃); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 36.4$ (br s; BBr, BPt), -6.70 ppm (s; BAr^F₄); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 162.1$ (q, $^1J_{\text{C-B}} = 49.7$ Hz; *i*-C, BAr^F₄), 135.2 (m; *o*-CH, BAr^F₄), 129.8–128.7 (m; *m*-CH, BAr^F₄), 125.0 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 272$ Hz; CF₃, BAr^F₄), 117.8 (m; *p*-CH, BAr^F₄), 48.4 (s; NCH_3), 43.8 (s; NCH_3), 42.3 (s; NCH_3), 41.7 (s; NCH_3), 25.1 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz; PCH_2), 20.7 (s; PCHCH_3), 19.6 ppm (s; PCHCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 57.7$ ppm (s; $^1J_{\text{P-Pt}} = 3118$ Hz); **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{B}_3\text{BrF}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ($1568.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 41.35, H 4.24, N 1.79; gef.: C 41.92, H 4.33, N 1.92.

2.5.2 *Synthese von trans-[(iPr₃P)₂Pt{B(NMe₂)B(NMe₂)(I)}][BAR^F₄] (28)*

Die Verbindungen *trans*-[(iPr₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)₂(I)}] (**6**) (20.0 mg, 0.022 mmol) und Na[BAR^F₄] (20.3 mg, 0.022 mmol) wurden als Feststoffe vorgelegt und in Fluorbenzol gelöst (0.6 mL). Die Reaktionsmischung verfärbte sich spontan gelb und ein farbloser Niederschlag von NaI bildete sich. Nach einer Stunde wurde die Suspension filtriert und das Filtrat mit Pentan (0.6 mL) überschichtet. Nach zwölf Stunden bei –25 °C bildeten sich gelbe Kristalle, die isoliert und mit Pentan gewaschen wurden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und man erhielt **28** in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 57% (21.0 mg, 0.012 mmol).

¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 7.76–7.68 (m, 8H; *o*-CH, BAR^F₄), 7.59–7.54 (m, 4H; *p*-CH, BAR^F₄), 3.21 (s, 3H; NCH₃), 3.17 (s, 3H; NCH₃), 2.93 (s, 3H; NCH₃), 2.77 (s, 3H; NCH₃), 2.57–2.37 (br m, 6H; PCH), 1.47–1.26 ppm (m, ³J_{H-P} = 44.8 Hz, 36H; P{H(CH₃)₂})₃); ¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 39.5 (br s; BPt), 32.8 (br s; BBr), –6.70 ppm (s; BAR^F₄); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 162.1 (q, ¹J_{C-B} = 49.6 Hz; *i*-C, BAR^F₄), 135.2 (m; *o*-CH, BAR^F₄), 129.7–129.0 (m; *m*-CH, BAR^F₄), 124.9 (d, ¹J_{C-F} = 272 Hz; CF₃, BAR^F₄), 117.8 (m; *p*-CH, BAR^F₄), 47.8 (s; NCH₃), 47.6 (s; NCH₃), 44.6 (s; NCH₃), 41.6 (s; NCH₃), 25.4–25.1 (m; PCH₂), 20.9 (s; PCHCH₃), 19.6 ppm (s; PCHCH₃); ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 57.1 ppm (s, ¹J_{P-Pt} = 3112 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C₅₄H₆₆B₃F₂₄IN₂P₂Pt (1615.43 g·mol⁻¹): C 40.15, H 4.12, N 1.73; gef: C 41.02, H 4.33, N 1.89.

2.6 *Reaktionen der trans-Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen mit den Chelatphosphanen DCPE und DCPM*

2.6.1 *Synthese von cis-[(DCPM)Pt{B(Br)(NMe₂)₂}] (29)*

Die Feststoffe *trans*-[(iPr₃P)₂Pt(Br){B(NMe₂)B(NMe₂)(Br)}] (**5**) (50.0 mg, 0.06 mmol) und DCPM (26.0 mg, 0.06 mmol) wurden in Benzol (0.5 mL) in einem *J. Young* NMR Rohr gelöst und der Reaktionsverlauf mittels multinukleare NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung für fünf Minuten auf 80 °C erhitzt um die Reaktion zu vervollständigen. Die rote Lösung wurde eingefroren und im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen und mit Pentan bei –25 °C ausgefällt. Man erhielt *cis*-[(DCPM)Pt{B(NMe₂)(Br)}]₂ in einer Ausbeute von 46% (26.1 mg, 0.03 mmol) in Form

eines farblosen Feststoffs. Es kann ebenfalls ein kristalliner Feststoff aus einer Benzol/Pentan-Mischung (1:1) bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 3.51$ (s, 6H; NCH_3), 3.08 (s, 6H; NCH_3), 2.92 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 7.82$ Hz, 2H; PCH_2), 2.14–1.06 ppm (m, 44H; PCy_2); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 50.6$ ppm (br s; BPt); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 47.0$ (s, $^3J_{\text{C-Pt}} = 67.4$ Hz; NCH_3), 41.6 (s $^3J_{\text{C-Pt}} = 23.3$ Hz; NCH_3), 34.4 (br s; PCH), 28.6 (br s; PCH_2), 27.3 (s; CH_2 , Cy), 27.2 (s; CH_2 , Cy), 26.4 ppm (s; CH_2 , Cy); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -10.5$ ppm (br s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 983$ Hz); **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ($951.35\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 44.33.89 H 6.69, N 2.94; gef.: C 43.90, H 6.88, N 2.94.

2.6.2 Synthese von *cis*-[(DCPE)Pt{B(Br)(NMe₂)}₂] (31)

Die Feststoffe *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt(Br){B(NMe₂)B(NMe₂)(Br)}] (**5**) (65.0 mg, 0.08 mmol) und DCPE (35.0 mg, 0.08 mmol) wurden in Benzol (0.5 mL) in einem *J. Young* NMR Rohr gelöst und die Reaktionsmischung für zwei Stunden auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die rote Lösung wurde eingefroren und im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen, mit Pentan überschichtet und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Produkt kristallisiert. Man erhielt nach Isolation des kristallinen farblosen Feststoffes und Trocknen im Hochvakuum *cis*-[(DCPE)Pt{B(NMe₂)(Br)}₂] (**31**) in einer Ausbeute von 55% (40.4 mg, 0.04 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 3.14$ (m, 6H; NCH_3); 2.95 (m, 6H; NCH_3), 2.31–2.17 (m, 2H; PCH_2), 2.31–2.17 (m, 2H; Cy), 1.83–1.54 (m, 20H; Cy), 1.53–1.43 (m, 2H; Cy), 1.41–1.12 (m, 18H; Cy), 0.97–0.91 ppm (m, 2H; PCH_2); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 55.4$ ppm (br s; BPt); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 47.0$ (m, $^3J_{\text{C-Pt}} = 58.3$ Hz, $^4J_{\text{C-P}} = 1.62$ Hz; NCH_3), 41.9 (m, $^3J_{\text{C-Pt}} = 24.3$ Hz, $^4J_{\text{C-P}} = 1.93$ Hz; NCH_3), 36.3 (m; CH), 34.1 (m; CH), 30.0 (m; PCH_2), 29.0 (m; PCH_2), 27.6–26.4 (m; Cy), 24.5 ppm (m; Cy); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 71.7$ ppm (br s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1301$ Hz); **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ($887.26\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 40.61 H 6.82, N 3.16; gef.: C 41.08, H 6.89, N 3.23.

2.6.3 Synthese von *cis*-[(DCPE)Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)(I)}] (33)

Die Feststoffe *trans*-[(*i*Pr₃P)₂Pt(I){B(NMe₂)B(NMe₂)(I)}] (**6**) (50.2 mg, 0.06 mmol) und DCPE (24.1 mg, 0.06 mmol) wurden in Benzol (0.5 mL) in einem *J. Young*-NMR Rohr

gelöst und der Reaktionsverlauf mittels Multinukleare-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 30 min konnten im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum das Intermediat *trans*- $[(i\text{Pr}_3\text{P})(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Cy}_2\text{P})\text{Pt}(\text{I})\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{I})\}]$ und freies PiPr_3 detektiert werden. Nach weiteren 30 min bei 60 °C beobachtete man die vollständige Umsetzung von *trans*- $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{I})\}]$ zu dem öligen *cis*-Komplex **33**. Weder das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, noch das Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln und -gemischen (Toluol, Benzol, CH_2Cl_2 , überschichten mit Pentan) oder direktem Kristallisieren der Reaktionsmischung ergab eine analytisch reine Probe von **33**.

Intermediat trans- $[(i\text{Pr}_3\text{P})(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Cy}_2\text{P})\text{Pt}(\text{I})\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{I})\}]$:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 31.0$ (d, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3800$ Hz, $^2J_{\text{P-Pt}} = 34$ Hz; PtPiPr_3), 55.0 ppm (br s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2700$ Hz; PtPCy_2), 19.1 (s; freies PiPr_3), 2.2 ppm (s, PCy_2).

cis-Komplex **33**:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 66.5$ (br s; BBPt), 35.8 ppm (br s; BB);
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 62.1$ (br s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1058$ Hz; *trans*- PPtB), 55.0 ppm (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4284$ Hz; *trans*- PPtI).

2.7 Reduktion von *trans*-Platin-Diboran(4)yl-Komplexverbindungen

2.7.1 Synthese von *cis*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Mes})\}_2]$ (**25**)

Toluol (1 mL) wurde zu einer Mischung aus festem *trans*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtI}(\text{BMesBMesI})]$ (**12**) (14.2 mg, 0.015 mmol) und $[(^{\text{Mes}}\text{Nacnac})\text{Mg}]_2$ ($\text{MesNacnac} = [(^{\text{Mes}}\text{NCMe})_2\text{CH}]^-$, Mes = Mesityl) (10.6 mg, 0.002 mmol) bei Raumtemperatur gegeben und die Mischung unter Rühren gelöst. Nach zehn Minuten wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert, die lila Lösung mit Pentan (1:1) überschichtet und die Reaktionslösung über Nacht bei -25 °C gelagert. Die entstandenen violetten Kristalle wurden isoliert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt nach Aufarbeitung *cis*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Mes})\}_2]$ (**25**) in einer Ausbeute von 38% (4.0 mg, 0.005 mmol) in Form eines violetten Pulvers.

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 6.94$ (s, 2H; *p-CH*), 2.53 (s, 12H; *o-CH*₃), 2.34 (s, 12H; *m-CH*₃), 1.52–1.49 (m, 12H; PCH_2), 0.81–0.75 ppm (m, 18H; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$);
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 132$ ppm (br s; PtBB); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR

(161.9 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 50.7$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1714$ Hz). **El. Anal.** (%) ber. für C₃₀H₅₂B₂P₂Pt (691.38 g·mol⁻¹): C 52.12, H 7.58; gef.: C 52.70 H 7.54.

2.7.2 Synthese von *cis*-[(Et₃P)₂Pt{B(Dur)}₂] (**24**)

Benzol (1 mL) wurde zu einer Mischung aus festem *trans*-[Et₃P)₂PtBr(BDurBDurBr)] (**14**) (43.2 mg, 0.05 mmol) und [(^{Mes}Nacnac)Mg]₂ (^{Mes}Nacnac = [(^{Mes}NCMe)₂CH]⁻, Mes = Mesityl) (35.2 mg, 0.05 mmol) bei Raumtemperatur gegeben und die Mischung unter Rühren gelöst. Nach zehn Minuten wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und die lila Lösung eingefroren. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und ein violetter Feststoff wurde isoliert. Der erhaltene Feststoff ist mit Spuren von nicht umgesetztem Edukt *trans*-[Et₃P)₂PtBr(BDurBDurBr)] verunreinigt. Die Ausbeute beträgt hierbei 99% (35.3 mg, 0.05 mmol) an *cis*-[(Et₃P)₂Pt{B(Dur)}₂] (**24**). Um geeignete Kristalle für die Bestimmung der Molekülstruktur und Elementaranalyse zu erhalten wurde die Reaktionslösung direkt nach dem Filtrieren mit Pentan überschichtet (1:1) und bei -25 °C gelagert. Man erhält auf diese Weise *cis*-[(Et₃P)₂Pt{B(Dur)}₂] (**24**) in einer Ausbeute von lediglich 10%, da sich die Verbindung innerhalb von Stunden in Lösung konzentrationsabhängig zersetzt.

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 6.94$ (s, 2H; p-CH), 2.53 (s, 12H; o-CH₃), 2.34 (s, 12H; m-CH₃), 1.52–1.49 (m, 12H; PCH₂), 0.81–0.75 ppm (m, 18H; P(CH₂CH₃)₃);
¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 129.9$ ppm (br s, FWHM=1290 Hz);
¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 131.8$ (s; C_i), 129.8 (s, 2C; p-CH), 21.4–21.2 (m, 6C; PCH₂), 21.2 (s, 4C; o-CH₃), 20.3 (s, 4C; m-CH₃), 8.66 (s, 6C; PCH₂CH₃);
³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 48.6$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1726$ Hz). **El. Anal.** (%) ber. für C₃₂H₅₆B₂P₂Pt (719.43 g·mol⁻¹): C 53.42, H 7.85; gef.: C 53.56 H 7.70.

2.8 Diboran(4)-Phosphan-Addukte

2.8.1 Reaktionen von B₂Mes₂Cl₂ mit PEt₃

Eine Lösung aus B₂Mes₂Cl₂ (**2a**) (67.0 mg, 0.20 mmol) in Hexan (0.5 mL) wurde zu PEt₃ (**3**) (25.0 mg, 0.21 mmol) bei Raumtemperatur hinzugefügt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach zehn Minuten wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff mit kaltem Pentan (2x 1 mL) gewaschen. Man erhielt B₂Mes₂Cl₂·PEt₃ Addukt in einer Ausbeute von 76% (69.9 mg, 0.15 mmol). Farblose Kristalle von **36a** geeignet für die Molekülstrukturbestimmung wurden durch Umkristallisieren aus

Hexan bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Das Verhältnis des symmetrischen und unsymmetrischen Adduktes **36a** und **36b** wurde in C_6D_6 zu 93/7 und in CD_2Cl_2 zu 87/13 bestimmt.

ISOMER 36a in C_6D_6 (93%):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 6.73$ (s, 4H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.56 (s vbr, 12H; $o\text{-CH}_3$), 2.12 (s, 6H; $p\text{-CH}_3$), 1.73–1.46 (m, 6H; PCH_2), 0.61–0.49 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 81.0$ (s vbr; B-BMesCl), -2.50 ppm (s; P-BMesCl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 143.2$ (s br; B-C_i), 138.9 (s br; CCH_3), 137.4 (s br; CCH_3), 135.5 (s br; CCH_3), 128.8 (s, 4C; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 27.1 (s, 2C; $o\text{-CH}_3$), 24.3 (s, 2C; $o\text{-CH}_3$), 21.0 (s, 1C; $p\text{-CH}_3$), 20.9 (s, 1C; $p\text{-CH}_3$), 13.0 (d, 3C, $^1J_{\text{C-P}} = 31.3$ Hz; PCH_2), 7.14 ppm (m, 3C; PCH_2CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.64$ ppm (s br).

ISOMER 36b in C_6D_6 (7%):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 6.79$ (s, 4H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.62 (s, 12H; $o\text{-CH}_3$), 2.17 (s, 6H; $p\text{-CH}_3$), 1.48–1.37 (m, 6H; PCH_2), 0.72–0.62 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = n.d.$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 138.4$ (s br; CCH_3), 137.0 (s br; CCH_3), 129.3 (s, 4C; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 26.3 (s, 4C; $o\text{-CH}_3$), 20.9 (s, 2C; $p\text{-CH}_3$), 11.7 (d, 3C, $^1J_{\text{C-P}} = 35.3$ Hz; PCH_2), 7.14 ppm (m, 3C; PCH_2CH_3), B-C_i n.d.; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 2.11$ ppm (s br).

ISOMER 36a in CD_2Cl_2 (87%):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 6.72$ (s, 4H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.47 (s, 6H; CH_3), 2.31 (s, 6H; CH_3), 2.22 (s, 3H; CH_3), 2.20 (s, 3H; CH_3), 2.01–1.88 (m, 6H; PCH_2), 1.03–0.91 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 75.4$ (s vbr; B-BMesCl), -2.77 ppm (s; P-BMesCl); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 3.54$ ppm.

ISOMER 36b in CD_2Cl_2 (13%):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 6.77$ (s, 4H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.37 (s, 12H; $o\text{-CH}_3$), 2.24 (s, 6H; $p\text{-CH}_3$), 1.87–1.77 (m, 6H; PCH_2), 1.17–1.08 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 94.6$ ppm (s vbr; P-BMes_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 2.16$ ppm (s br).

El. Anal. (%) ber. für $C_{24}H_{37}B_2Cl_2P$ ($449.03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 64.19; H 8.30; gef.: C 64.11; H 8.16. M.P.: $139.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.8.2 Reaktionen von $B_2Mes_2Br_2$ mit PEt_3

Eine Lösung aus $B_2Mes_2Br_2$ (120 mg, 0.28 mmol) in Hexan (0.5 mL) wurde zu PEt_3 (34.0 mg, 0.28 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Es bildete sich spontan ein farbloser Niederschlag. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, erhielt man ein farbloses Pulver von **37** in einer Ausbeute von 82% (126 mg, 0.23 mmol) Farblose Kristalle von **37a** geeignet für die Molekülstrukturbestimmung wurden durch langsames verdampfen einer Benzollösung von **37** bei Raumtemperatur erhalten. Das Verhältnis des symmetrischen und unsymmetrischen Adduktes **37a** und **37b** wurde in C_6D_6 zu 90/10 und in CD_2Cl_2 zu 85/15 bestimmt.

1,2-Dibromo-1,2-dimesityl-1-(triethylphosphan)-diboran(4) (**37a**):

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = 6.88$ (s, 2H; *m-CH*), 6.80 (s, 2H; *m-CH*), 2.78 (s, 6H; *o-CH_3*), 2.77 (s, 6H; *o-CH_3*), 2.19 (s, 6H; *p-CH_3*), 1.53–1.43 (m, 6H; PCH_2), 0.42–0.33 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = 58.1$ (br; *BB*), -1.62 ppm (s; *BP*); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = 138.7$ (s; *p-C*), 137.1 (s; *i-C*), 136.0 (s; *o-C*), 136.0 (s; *o-C*), 130.6 (s; *m-CH*), 129.1 (s; *m-CH*), 27.9 (s; *o-CH_3*), 25.7 (s; *o-CH_3*), 25.7 (s; *o-CH_3*), 20.8 (s; *p-CH_3*), 13.3 (d, 34.40 Hz; PCH_2), 7.01 ppm (d, 5.86 Hz; PCH_2CH_3); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = 0.19$ ppm (s; *BP*).

1,1'-Dibromo-2,2'-dimesityl-1-(triethylphosphan)-diboran(4) (**37b**):

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = 6.80$ (s, 4H; *m-CH*), 2.67 (s, 12H; *o-CH_3*), 2.16 (s, 6H; *p-CH_3*), 1.62–1.54 (m, 6H; PCH_2), 0.70–0.62 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = 91.0$ (vbr s; *BMes_2*), -7.87 ppm (s; *BP*); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = 138.7$ (s; *p-C*), 137.0 (s; *i-C*), 136.0 (s; *o-C*), 129.4 (s; *m-CH*), 27.1 (s; *o-CH_3*), 20.9 (s; *p-CH_3*), 13.2 (d, 38.34 Hz; PCH_2), 7.59 ppm (d, 5.73 Hz; PCH_2CH_3); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_6D_6 , 300.0 K): $\delta = -0.25$ ppm (s; *BP*).

El. Anal. (%) ber. für $C_{24}H_{37}B_2Br_2P$ ($537.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 53.58; H 6.93; gef.: C 53.73; H 7.23.

2.8.3 Reaktionen von $B_2Mes_2I_2$ mit PEt_3

Eine gelbe Lösung von $B_2Mes_2I_2$ (20.9 mg, 0.04 mmol) in Hexan (0.5 mL) wurde zu PEt_3 (9.0 mg, 0.07 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag und nach 10 Minuten Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhielt man **38a** und **38b** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 62% (19.3 mg, 0.02 mmol). Farblose Kristalle von **38a** für die Molekülstrukturanalyse können durch Verdampfen einer Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Verhältnis der Isomere **38a** und **38b** in Lösung wurde in CD_2Cl_2 zu 73:27 und in C_6D_6 zu 87:13 bestimmt.

ISOMER 38a in C_6D_6 (87%):

1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 6.94$ (s, 2H; $CH_{arom.}$), 6.81 (s, 2H; $CH_{arom.}$), 2.87 (m vbr, 12H; *o*- CH_3), 2.20 (m, 6H; *o*- CH_3), 2.23 (s, 3H; *p*- CH_3), 1.59–1.41 (m, 6H; PCH_2), 0.37–0.24 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 37.1$ (s vbr; $BBMesCl$), 2.30 ppm (s; $PBMesCl$); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 142.9$ (s; Mes), 142.8 (s; Mes), 141.1 (s br; $B-C_i$), 138.7 (s; Mes), 137.0 (s; Mes), 136.9 (s; Mes), 136.3 (s; Mes), 136.3 (s; Mes), 130.6 (s, 2C; $CH_{arom.}$), 129.2 (s, 2C; $CH_{arom.}$), 30.8–25.9 (m vbr, 4C; *o*- CH_3), 20.9 (s, 2C; *p*- CH_3), 14.5 (d, 3C, $^1J_{C-P} = 35.2$ Hz; PCH_2), 7.42 ppm (d, 3C, $^2J_{C-P} = 6.07$ Hz; PCH_2CH_3); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -2.24$ ppm (s br).

ISOMER 38b in C_6D_6 (13%):

1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 6.84$ (s, 4H; $CH_{arom.}$), 2.68 (s vbr, 12H; *o*- CH_3), 2.16 (s, 6H; *p*- CH_3), 1.95–1.83 (m, 6H; PCH_2), 0.75–0.64 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 90.0$ ppm (s vbr; $BBMesCl$), $PBMes_2$ *n.d.*; $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 146.9$ (s br; BC_i), 143.4 (s; Mes), 138.0 (s; Mes), 135.3 (s; Mes), 131.7 (s, 2C; $CH_{arom.}$), 130.0 (s, 2C; $CH_{arom.}$), 27.7 (s, 4C; *o*- CH_3), 20.8 (s, 2C; *p*- CH_3), 16.3 (d, 3C, $^1J_{C-P} = 41.1$ Hz; PCH_2), 8.87 ppm (m, 3C, $^2J_{C-P} = 6.23$ Hz; PCH_2CH_3); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -3.36$ ppm (s br; BP).

ISOMER 38a in CD_2Cl_2 (73%):

1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 6.87$ (s, 2H; $CH_{arom.}$), 6.76 (s, 2H; $CH_{arom.}$), 2.91–2.53 (m br, 6H; *o*- CH_3), 2.71 (s, 6H; *o*- CH_3), 2.28 (s, 3H; *p*- CH_3), 2.25 (s, 3H; *p*- CH_3),

2.05–1.85 (m, 6H; PCH_2), 1.32–1.21 ppm (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 37.1$ (s vbr; $BBMesCl$), 4.70 ppm (s; $PBMesCl$); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -0.14$ ppm (s; BP).

ISOMER 38b in CD_2Cl_2 (27%):

1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 6.81$ (s, 4H; $CH_{arom.}$), 2.44 (s, 12H; $o-CH_3$), 2.23 (s, 6H; $p-CH_3$), 2.50–2.30 (m, 6H; PCH_2), 1.44–1.32 (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 90.3$ (s vbr; $BBMesCl$), -20.4 ppm (s vbr; $PBMes_2$); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -3.04$ ppm (s br; BP).

El. Anal. (%) ber. für $C_{24}H_{37}B_2I_2P$ ($631.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 45.61; H 5.90; gef.: C 45.92; H 6.24.
M.P.: 149.5 °C.

2.8.4 Reaktionen von $B_2Mes_2Cl_2$ mit $PMeCy_2$

Eine Lösung von $PMeCy_2$ (28.0 mg, 0.13 mmol) in Pentan (0.5 mL) wurde zu einer Lösung von $B_2Mes_2Cl_2$ (40.2 mg, 0.12 mmol) in Pentan (0.5 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Die Lösung wurde bei -25 °C über Nacht aufbewahrt, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Der farblose kristalline Feststoff wurde isoliert, mit Pentan gewaschen und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt **39a** und **39b** in einer Ausbeute von 46% (30.7 mg, 0.05 mmol). Das Verhältnis von **39a** und **39b** wurde in einer C_6D_6 -Lösung zu 34:66 bestimmt.

ISOMER 39a in C_6D_6 (34%):

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 6.81$ (s, 4H; $CH_{arom.}$), 2.68 (s, 12H; $o-CH_3$), 2.17 (s, 6H; $p-CH_3$), 2.12–2.04 (m, 2H; CH , Cy), 1.90–1.77 (m, 2H; CH_2 , Cy), 1.63–1.40 (m, 8H; CH_2 , Cy), 1.10–0.89 (m, 10H; CH_2 , Cy), 0.98 ppm (m, 3H; PCH_3); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 80.8$ (br s; $BBMesCl$), -1.02 ppm (s; $MesClB\cdot PMeCy_2$); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 145.2$ (br s; CB), 138.5 (s br; CCH_3), 136.9 (s, CCH_3), 128.5 (s, 4C, $CH_{arom.}$), 31.9 (d, 2C, $^2J_{C-P} = 32.0$ Hz; CH , Cy), 29.3 (m; CH_2 , Cy), 28.3 (m; CH_2 , Cy), 28.0–27.7 (m; CH_2 , Cy), 27.5–27.3 (m; CH_2 , Cy), 27.0–26.8 (m; CH_2 , Cy), 26.4–25.9 (m; CH_2 , Cy), 26.4 (s, 4C; $o-CH_3$, Mes), 20.9 (s, 2C; $p-CH_3$, Mes), 0.00 ppm (d, 1C, $^1J_{C-P} = 33.1$ Hz; PCH_3); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -2.26$ ppm (br s).

ISOMER 39b in C₆D₂ (66%):

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 6.67 (s, 4H; CH_{arom.}), 2.47 (s, 12H; *o*-CH₃), 2.08 (s, 6H; *p*-CH₃), 1.98–1.90 (m, 2H; CH, Cy), 1.90–1.77 (m, 2H; CH₂, Cy), 1.63–1.40 (m, 8H; CH₂, Cy), 1.13 (m, 3H; PCH₃), 1.10–0.89 ppm (m, 10H; CH₂, Cy); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 93.6 (br s; BBMes₂), –1.02 ppm (s; Cl₂B·PMeCy₂); ¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 145.2 (br s; CB), 139.2 (s br; CCH₃), 137.4 (s br; CCH₃), 129.3 (s, 4C, CH_{arom.}), 33.3 (d, 2C, ²J_{C-P} = 12.6 Hz; CH, Cy), 29.3 (m; CH₂, Cy), 28.3 (m; CH₂, Cy), 28.0–27.7 (m; CH₂, Cy), 27.5–27.3 (m; CH₂, Cy), 27.0–26.8 (m; CH₂, Cy), 26.4–25.9 (m; CH₂, Cy), 24.4 (s, 4C; *o*-CH₃, Mes), 21.0 (s, 2C; *p*-CH₃, Mes), 3.06 ppm (m, 1C; PCH₃); ³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = –2.26 ppm (br s; BP).

El. Anal. (%) ber. für C₃₁H₄₇B₂Cl₂P (543.20 g·mol⁻¹): C 68.54; H 8.72; gef: C 68.63; H 8.77.

2.8.5 Reaktionen von B₂Mes₂Br₂ mit PMeCy₂

Eine gelbe Lösung von Br₂B₂Mes₂ (51.1 mg, 0.12 mmol) in Hexan (1.0 mL) wurde zu PMeCy₂ (29.3 mg, 0.13 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels ergab farblose Kristalle von **40b**. Nach Waschen des Feststoffes mit Pentan und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man **40a** und **40b** in einer Ausbeute von 89% (68.4 mg, 0.10 mmol). Das Verhältnis von **40a** und **40b** wurde in Lösung (C₆D₆) zu 15:85 bestimmt.

1,2-Dibromo-*1,2*-dimesityl-*1*-(dicyclohexylmethylphosphan)-diboran(4) (**40a**):

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296K): δ = 6.79 (s, 4H; CH_{arom.}), 2.73 (s br, 12H; *o*-CH₃), 2.29–2.18 (m, 2H; CH), 2.17 (s, 6H; *p*-CH₃), 2.01–1.81 (m, 2H; CH₂), 1.75–1.39 (m, 8H; CH₂), 1.20–0.78 (m, 10H; CH₂), 1.07 ppm (d, 3H, ¹J_{H-P} = 11.0 Hz; PCH₃); ¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, C₆D₆, 296K): δ = 60.3 (br; BB), –0.43 ppm (br; BP); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296K): δ = 145.0 (s), 138.7 (s), 136.9 (s), 129.5 (s; CH_{arom.}), 32.9 (d, ¹J_{C-P} = 34.3 Hz; CH), 28.6 (m; CH₂), 28.2 (m; CH₂), 27.5 (s; *o*-CH₃), 27.3 (m; CH₂), 26.9 (m; CH₂), 26.3 (m; CH₂), 25.9 (m; CH₂), 25.4 (m; CH₂), 21.0 (s br; *p*-CH₃), 20.9 (s; *p*-CH₃), 0.81 ppm (d, 3H, ¹J_{C-P} = 35.8 Hz; PCH₃); ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296K): δ = 1.45 ppm (br; BP).

1,1-Dibromo-2,2-dimesityl-*1*-(dicyclohexylmethylphosphan)-diboran(4) (**40b**):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296K): $\delta = 6.81$ (s, 4H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.73 (s br, 12H; *o*- CH_3), 2.29–2.18 (m, 2H; *CH*), 2.17 (s, 6H; *p*- CH_3), 2.01–1.81 (m, 2H; CH_2), 1.75–1.39 (m, 8H; CH_2), 1.20–0.78 (m, 10H; CH_2), 1.07 ppm (d, 3H, $^1J_{\text{H-P}} = 11.0$ Hz; PCH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, C_6D_6 , 296K): $\delta = 95.5$ (br, BB), -6.74 ppm (br; BP); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296K): $\delta = 145.0$ (s), 138.7 (s), 136.9 (s), 129.5 (s; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 32.9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 34.3$ Hz; *CH*), 28.6 (m; CH_2), 28.2 (m; CH_2), 27.3 (m; CH_2), 27.4 (s; *o*- CH_3), 26.9 (m; CH_2), 26.2 (m; CH_2), 25.9 (m; CH_2), 25.4 (m; CH_2), 21.0 (s br; *p*- CH_3), 20.9 (s; *p*- CH_3), 0.81 ppm (d, $^1J_{\text{C-P}} = 35.8$ Hz; PCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296K): $\delta = -4.76$ ppm (br; BP).

1,2-Dibromo-*1,2*-dimesityl-*1*-(dicyclohexylmethylphosphan)-diboran(4) (**40a**):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 296K): $\delta = 6.78$ (s, 4H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.64–2.52 (m, 3H; *o*- CH_3), 2.46 (s, 9H; *o*- CH_3), 2.26–2.15 (m, 2H; *CH*), 2.12–2.03 (m, 2H; CH_2), 1.90–1.76 (m, 4H; CH_2), 1.76–1.55 (m, 4H; CH_2), 1.40–1.09 (m, 10H; CH_2), 1.32 (d, 3H, $^1J_{\text{H-P}} = 11.1$ Hz, PCH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 296K): $\delta = 94.6$ (br; BB), -6.62 ppm (br; BP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 296K): $\delta = -4.35$ ppm (br).

1,1-Dibromo-2,2-dimesityl-*1*-(dicyclohexylmethylphosphan)-diboran(4) (**40b**):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 296K): $\delta = 6.81$ (s, 4H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.64–2.52 (m, 3H; *o*- CH_3), 2.46 (s, 9H; *o*- CH_3), 2.26–2.15 (m, 2H; *CH*), 2.12–2.03 (m, 2H; CH_2), 1.90–1.76 (m, 4H; CH_2), 1.76–1.55 (m, 4H; CH_2), 1.40–1.09 (m, 10H; CH_2), 1.32 (d, 3H; $^1J_{\text{H-P}} = 11.1$ Hz, PCH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2 , 296K): $\delta = 61.00$ (br; BB), 1.30 ppm (br; BP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 296K): $\delta = -1.97$ ppm (br; BP).

El. Anal. (%) ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{Br}_2\text{P}$ ($632.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.90; H 7.49; gef: C 59.37; H 7.70.

2.8.6 Reaktionen von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{I}_2$ mit PMeCy_2

Eine gelbe Lösung von $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{I}_2$ (**2c**) (52.0 mg, 0.10 mmol) in Hexan (0.5 mL) wurde zu PMeCy_3 (**3**) (20.0 mg, 0.09 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag und nach 10 Minuten unter Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhielt man **41a** und **41b** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 58% (40.0 mg, 0.05 mmol). Farblose

Kristalle von **41a** für die Molekülstrukturanalyse können durch Verdampfen einer Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Verhältnis der Isomere und freiem Diboran(4) **41a:41b:2c** in Lösung (C_6D_6) wurde zu 5:82:12 bestimmt und dementsprechend freies $PMeCy_2$ in Lösung detektiert.

ISOMER 41a in C_6D_6 (5%):

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.59$ (s, 4H; $CH_{arom.}$), 2.94 (s, 12H; $o-CH_3$), 2.18 ppm (s, 6H; $p-CH_3$); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -4.28$ ppm (s br; $BIMes \cdot PMeCy_2$).

ISOMER 41b in C_6D_6 (82%):

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.83$ (s, 4H; $CH_{arom.}$), 2.82 (s, 12H; $o-CH_3$), 2.16 (s, 6H; $p-CH_3$), 2.45–2.36 (m, 2H; CH_2 , C^1 Cy), 2.11–2.01 (m, 2H; CH_2 , C^3 Cy), 1.97–1.86 (m, 2H; CH_2 , C^3 Cy), 1.55–1.47 (m, 4H; CH_2 , C^2 Cy), 1.47–1.41 (m, 2H; CH_2 , C^4 Cy), 1.16 (d, $^2J_{H-P} = 10.9$ Hz, 3H; PCH_3), 1.14–1.05 (m, 4H; CH_2 , C^2 Cy), 1.00–0.94 (m, 2H; CH_2 , C^3 Cy), 0.89–0.84 (m, 2H; CH_2 , C^3 Cy), 0.87–0.78 ppm (m, 2H; CH_2 , C^4 Cy); $^{11}B\{^1H\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 88.6$ (s br; $BMes_2$), -28.0 ppm (s br; BI_2P); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 145.3$ (s br; BC_q , Mes), 138.7 (s; $o-CH_3C_q$, Mes), 136.9 (s; $p-CH_3C_q$, Mes), 129.5 (s, 4C; $CH_{arom.}$, Mes), 34.8 (d, $^1J_{C-P} = 34.8$ Hz, 1C; PCH_2 , C^1 Cy), 29.2 (s, 4C; $o-CH_3$, Mes), 29.1 (d, $^3J_{C-P} = 4.4$ Hz, 2C; CH_2 , C^3 Cy), 29.0 (d, $^3J_{C-P} = 4.0$ Hz, 2C; CH_2 , C^3 Cy), 26.9 (d, $^2J_{C-P} = 11.0$ Hz, 2C; CH_2 , C^2 Cy), 26.8 (d, $^2J_{C-P} = 10.4$ Hz, 2C; CH_2 , C^2 Cy), 25.9 (d, $^4J_{C-P} = 34.8$ Hz, 2C; CH_2 , C^4 Cy), 20.8 (s, 2C; $p-CH_3$, Mes), 2.39 ppm (d, $^1J_{C-P} = 36.0$ Hz, 1C; PCH_3); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -8.93$ ppm (s br; $BI_2 \cdot PMeCy_2$).

Edukt **2c** und $PMeCy_2$ (12%):

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.94$ (s, 4H; $CH_{arom.}$), 2.22 (s, 12H; $o-CH_3$), 2.07 ppm (s, 6H; $p-CH_3$); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -19.2$ ppm (s br; *freies* $PMeCy_2$).

El. Anal. (%) ber. für $C_{31}H_{47}B_2I_2P$ (726.08 $g \cdot mol^{-1}$): C 51.28; H 6.52; gef.: C 51.36; H 6.57.

2.8.7 *Abfangreaktion mit B(C₆F₅)₃*

Ein Lösung aus B₂Mes₂Br₂ (12.2 mg, 0.03 mmol) in CD₂Cl₂ wurde mit einem Äquivalent PMeCy₂ (6.1 mg, 0.03 mmol) umgesetzt. Das entstandene Diboran(4)-Phosphan Addukt **37** wurde durch multinukleare NMR-Spektroskopie nachgewiesen, und anschließend ein Äquivalent B(C₆F₅)₃ (16.8 mg, 0.03 mmol) hinzugefügt. Es bildete sich quantitativ das Boran-Phosphan Addukt (C₆F₅)₃B←PMeCy₂ in Sekunden. Während der Reaktion wurde sauber das Edukt B₂Mes₂Br₂ gebildet. Das Boran-Phosphan Addukt (C₆F₅)₃B←PMeCy₂ wurde zur zweifelsfreien Bestimmung auch direkt aus B(C₆F₅)₃ und PMeCy₂ synthetisiert.

¹¹B{¹H} NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = -13.89 (d, J_{B-P} = 73.8 Hz; BP);
³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 4.12 ppm (br s; BP).

2.9 *Reaktion von B₂Mes₂I₂ mit Triethylamin (45)*

Eine farblose Lösung von NEt₃ (16.4 mg, 0.16 mmol, 2.6 eq.) in Pentan (0.5 mL) wurde zu festem B₂Mes₂I₂ (32.0 mg, 0.06 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde so lange gerührt bis der Feststoff gelöst war und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gelagert. Die viskose Lösung enthielt neben dem gelben Produkt, farbloses [Et₃NH][I], das nicht umgesetzte Diboran(4) und überschüssiges NEt₃. Die Mischung wurde mit Pentan (5 mL) verdünnt und geschüttelt. Hierbei setzt sich das Produkt schneller ab als der farblose Niederschlag [Et₃NH][I]. Die überstehende Lösung wird mit dem [Et₃NH][I] abgenommen. Dieser Schritt wird so lange wiederholt, bis das Produkt **45** sauber vorliegt. Nach erneutem Waschen mit Pentan wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt **45** in einer Ausbeute von 54% (16.4 mg, 0.03 mmol) in Form eines gelben Feststoffs.

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 6.89 (s, 1H; CH_{arom.}), 6.75 (s, 1H; CH_{arom.}), 6.72 (s, 2H; CH_{arom.}), 3.88–3.77 (m, 1H; NCH₂), 3.65–3.56 (m, 1H; NCH₂), 3.55–3.45 (m, 1H; NCH₂), 3.38–3.29 (m, 1H; NCH₂), 3.15–3.06 (m, 1H; NCH₂), 3.05–2.95 (m, 1H; NCH₂), 2.84 (s, 3H; NMe₂), 2.72–2.37 (m br, 6H; CH₃, Mes), 2.23 (s, 3H; CH₃, Mes), 2.20 (s, 3H; CH₃, Mes), 2.16–2.11 (m, 1H; NCH₂), 2.15–1.80 (m br, 6H; CH₃, Mes), 2.09 (s, 3H; CH₃, Mes), 1.76–1.65 (m, 1H; NCH₂), 1.23–1.13 (m, 3H; NCH₂CH₃), 0.86–0.76 ppm (m, 3H; NCH₂CH₃); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 41.5 (s br; BC), 30.7 ppm (s br; BN); ¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 144.1 (s; C_q), 142.4 (s; C_q), 137.9 (s; C_q), 137.5 (s; C_q), 137.0 (s; C_q), 136.1 (s; C_q), 130.1 (s, 2C; CH), 129.8 (s, 1C; CH), 128.7 (s, 1C; CH), 62.8 (s, 1C; NCH₂), 53.6 (s, 1C; NCH₂), 45.5 (s, 1C; NCH₂), 28.0 (s, 1C; CH₃,

Mes), 27.6 (s, 2C; CH₃, Mes), 24.8 (s, 1C; CH₃, Mes), 24.5 (s, 1C; BCH₂), 20.9 (s, 1C; CH₃, Mes), 20.7 (s, 1C; CH₃, Mes), 9.66 ppm (s, 2C; NCH₂CH₃); **El. Anal.** (%) ber. für C₂₄H₃₆B₂IN (487.06 g·mol⁻¹): C 59.18, H 7.45, N 2.88; gef.: C 58.94, H 7.53, N 3.01.

3 *Quantenchemische Methoden*

Bei den theoretischen Überlegungen und der Herangehensweise bei den Berechnungen wirkten Dr. Jürgen Bauer, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki und Prof. Dr. Jose Oscar Carlos Jimenez-Halla aus der Arbeitsgruppe Braunschweig mit.

Die Berechnungen zu den Diboren-Platin-Komplex **24** und **25** und deren Modelverbindungen wurden von Dr. Alfredo Vargas in der Arbeitsgruppe Braunschweig durchgeführt.^[114]

3.1 *Allgemeine Ausführungen*

Die in dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Experimente wurden auf einem Linux-basierenden Cluster mit Hilfe der Programm-Pakete Turbomole (Versionen 5.8 bis 6.2)^[183-186] und Gaussian 03^[187] bzw. 09^[164] durchgeführt. Die Wiberg'schen Bindungsindizes (WBI, *Wiberg bond indices*) und natürlichen Ladungen (NPA, *Natural Charges*) wurden mit dem in Gaussian implementierten NBO Programmpaket durchgeführt. Im Falle von Gaussian 03 Rechnungen wurde NBO 5.0 verwendet,^[188] bei Gaussian 09 Rechnungen NBO 3.0.^[189] Zur Auswertung der quantenchemischen Ergebnisse wurden die Programme GaussView 3.0^[190] ChemCraft 1.6,^[191] XYZViewer (V0.975)^[192] und Molekel (Version 4.3 Linux-mesa) verwendet.^[171]

Zur Vorooptimierung von großen Molekülen wurde das Programm Turbomole verwendet. Alle Verbindungen wurden im finalen Schritt mit Gaussian berechnet und Übergangszustände ausschließlich mit Gaussian bestimmt. Bei Geometrieoptimierungen (**OPT**, **TS**) wurde abschließend eine Frequenzanalyse zum Verifizieren des Grund- beziehungsweise Übergangszustandes in der berechneten Struktur durchgeführt. *Single-Point* Rechnungen sind auf der Basis von Kristallstrukturdaten durchgeführt worden (**CS**). Zur Bestimmung von Übergangszuständen wurde entweder direkt mit dem Befehl *TS* gearbeitet oder die *QST2*- bzw. *QST3*-Befehle mittels *STQN*-Methoden (*Synchronous Transition-Guided Quasi-Newton*) fanden Verwendung. Die vor dem Übergangszustand vorgelagerten Addukte **20_{ADD}** und **21_{ADD}** wurden durch die *IRC*-Methode (*intrinsic reaction coordinate*) entlang des Reaktionspfades ausgehend vom jeweiligen Übergangszustand bestimmt und anschließend deren Geometrie optimiert.^[165-166]

Die jeweiligen verwendeten Funktionale (B3LYP,^[169-170] PBE^[193-194]) und Basissätze für die Atome (H, C, B, N, P 6-31G(d,p); F, Cl, Br, I 6-311G(d,p); Pt Stuttgart RSC ECP-

Basissatz)^[195] sind in den folgenden Tabellen mit den absoluten SCF-Energien oder Gibbs-Energien angegeben. Zur Berechnung der Reaktionsenergie der Phosphan-Diboran-Addukte wurde der Term der SCF-Energie $\Delta E(\text{SCF})$ um die Dispersionsenergie ΔE_{Disp} und die Korrelationsenergie ΔG_{Corr} (Korrektur der freien Energie um den thermischen und entropischen Wert) korrigiert. ΔG_{Corr} wurde mit Hilfe einer Frequenzanalyse in Gaussian bestimmt. ΔE_{Disp} wurde mit dem XYZ-Viewer auf dem PBE0-Niveau berechnet.^[196]

Die Koordinaten der berechneten Molekülstrukturen können beim Arbeitskreis Braunschweig, (Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg) oder beim Autor selbst erfragt werden.

3.2 Absolute Energien der berechneten Verbindungen

Tabelle 20. Berechnete SCF-Energien (B3LYP / C,H,B,P 6-31G(d,p); Halogene 6-311G(d,p); Pt Stutt, Stutt-ECP).

Nr.	Verbindung	SCF-Energie, E [Hartree]
10_{CS}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ PtCl{B(Mes)B(Mes)Cl}]	-2946.50717577
11_{CS}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ PtBr{B(Mes)B(Mes)Br}]	-7174.34573521
11_{OPT}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ PtBr{B(Mes)B(Mes)Br}]	-7174.21341000
12_{CS}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ PtI{B(Mes)B(Mes)I}]	-15865.10050190
51_{OPT}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ PtBr{B(Mes)B(NMe ₂)Br}]	-6959.89914602
52_{OPT}	<i>trans</i> -[(Et ₃ P) ₂ PtBr{B(Mes)B(Mes)(HCN)Br}]	-7268.27806236

Tabelle 21. Berechnete SCF-Energien E , thermische Korrektur der Gibbs-Energie ΔG_{Corr} , Solvatations-Energie ΔE_{Solv} und Dispersions-Energie ΔE_{Disp} (PBE / H, C, B, O, P 6-31G(d,p); Pt Stutt, Stutt-ECP; T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	E (SCF) [Hartree]	ΔG_{Corr} [Hartree]	ΔE_{Solv} [kcal·mol ⁻¹]	ΔE_{Disp} [kcal·mol ⁻¹]
19_{OPT}	B ₂ (OMe) ₄	-509.74935285	0.131921	-5.537556	-10.022765
53_{OPT}	B ₂ Cat ₂	-811.91260541	0.141070	-6.902501	-10.083750
9_{OPT}	[Pt(PCy ₃) ₂]	-2211.56270310	0.862423	-2.013973	-85.635090
20_{ADD}	[(Cy ₃ P) ₂ Pt + B ₂ (OMe) ₄]	-2721.33336024	1.015602	-2.466978	-104.451736
21_{ADD}	<i>cis</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt···{BCat} ₂]	-3023.49867160	1.030818	-2.911412	-114.699986
20_{OPT}	<i>cis</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt{B(OMe) ₂ }] ₂	-2721.31777232	1.023651	-1.978732	-118.159872
21_{OPT}	<i>cis</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt{BCat} ₂]	-3023.50822196	1.034153	-3.918540	-119.835057
20_{TS}	[(Cy ₃ P) ₂ Pt{B(OMe) ₂ }] ₂ [‡]	-2721.31522994	1.026336	-1.600237	-118.986974
21_{TS}	[(Cy ₃ P) ₂ Pt{BCat} ₂] [‡]	-3023.49336086	1.032530	-3.009034	-115.059012

Tabelle 22. Berechnete Gibbs-Energien (B3LYP / H, C, B, N, P 6-31G(d,p); I 6-311G(d,p); Pt Stutt, Stutt-ECP; T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	Gibbs-Energie, G [Hartree]
15a_{OPT}	<i>trans</i> -[{Et ₃ P) ₂ Pt(I)} ₂ { μ ₂ - <i>I</i> ,2-B ₂ (NMe ₂) ₂ }]	-16712.374986
15b_{OPT}	[{Et ₃ P) ₂ Pt(I)} ₂ { μ ₂ - <i>I</i> ,2-B ₂ (NMe ₂) ₂ }]	-16712.363923
54a_{OPT}	[{Me ₃ P) ₂ Pt(I)} ₂ { μ ₂ - <i>I</i> ,2-B ₂ (NH ₂) ₂ }]	-16083.868555
54b_{OPT}	[{Me ₃ P) ₂ Pt(I)} ₂ { μ ₂ - <i>I</i> ,2-B ₂ (NH ₂) ₂ }]	-16083.866219
54_{TS}	[{Me ₃ P) ₂ Pt(I)} ₂ { μ ₂ - <i>I</i> ,2-B ₂ (NH ₂) ₂ }] [‡]	-16083.863473

Tabelle 23. Berechnete SCF-Energien E , thermische Korrektur der Gibbs-Energie ΔG_{Corr} und Dispersions-Energie ΔE_{Disp} für die Phosphan-Diboran-Addukte (PBE / H, C, B, P 6-31G(d,p); Cl, Br, I 6-311G(d,p); T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	SCF-Energie, E [Hartree]	ΔG_{Corr} [Hartree]	ΔE_{Disp} [Hartree]
55'a _{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ Br ₂	-5895.43162107	0.283197	-0.05189142
55'b _{OPT}	(Mes) ₂ B-BBr ₂	-5895.42519604	0.286713	-0.05608513
55' _{TS}	[B ₂ (Mes) ₂ Br ₂] [‡]	-5895.38898308	0.289291	-0.05676628
37a _{OPT}	(Et ₃ P)·(B ₂ Mes ₂ Br ₂)	-6473.96198719	0.475974	-0.09945124
37b _{OPT}	(Et ₃ P)·(Br ₂ B-BMes ₂)	-6.473.959262	0.474346	-0.09653435
37 _{TS}	[(Et ₃ P)·(B ₂ Mes ₂ Br ₂)] [‡]	-6473.92150417	0.476154	-0.10345950
40a _{OPT}	(Cy ₂ MeP)·(B ₂ Mes ₂ Br ₂)	-6746.37575857	0.627199	-0.13016157
40b _{OPT}	(Cy ₂ MeP)·(Br ₂ B-BMes ₂)	-6746.38198704	0.626362	-0.12944903
40 _{TS}	[(Cy ₂ MeP)·(B ₂ Mes ₂ Br ₂)] [‡]	-6746.34074639	0.626578	-0.13434204
34	PEt ₃	-578.50562356	0.158876	-0.01910513
35	PMeCy ₂	-850.93288316	0.30876	-0.04552563

Tabelle 24. Berechnete Gibbs-Energien für B₂(NMe₂)₂X₂ und X₂B-B(NMe₂)₂ (B3LYP / H, C, B, N 6-31G(d,p); F, Cl, Br, I 6-311G(d,p); T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	Gibbs-Energie, G [Hartree]
56a _{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ F ₂	-518.665014
56a _{OPT}	(NMe ₂) ₂ B-BF ₂	-518.647674
57a _{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ Cl ₂	-1239.348682
57d _{OPT}	(NMe ₂) ₂ B-BCl ₂	-1239.318576
58a _{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ Br ₂	-5467.184720
58c _{OPT}	(NMe ₂) ₂ B-BBr ₂	-5467.152671
59a _{OPT}	B ₂ (NMe ₂) ₂ I ₂	-14157.928542
59b _{OPT}	(NMe ₂) ₂ B-BI ₂	-14157.901346

Tabelle 25. Berechnete Gibbs-Energien für B₂(*t*Bu)₂X₂ und X₂B-B(*t*Bu)₂ (B3LYP / H, C, B, 6-31G(d,p); F, Cl, Br, I 6-311G(d,p); T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	Gibbs-Energie, G [Hartree]
60a _{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ F ₂	-565.069964
60a _{OPT}	(<i>t</i> Bu) ₂ B-BF ₂	-565.065464
61a _{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ Cl ₂	-1285.748825
61b _{OPT}	(<i>t</i> Bu) ₂ B-BCl ₂	-1285.734396
62a _{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ Br ₂	-5513.585984

Experimenteller Teil

62b _{OPT}	(<i>t</i> Bu) ₂ B–BBr ₂	–5513.568700
63a _{OPT}	B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ I ₂	–14204.336383
63b _{OPT}	(<i>t</i> Bu) ₂ B–BI ₂	–14204.316965

Tabelle 26. Berechnete Gibbs-Energien für B₂(Mes)₂X₂ und X₂B–B(Mes)₂ (B3LYP / H, C, B 6-31G(d,p); F, Cl, Br, I 6-311G(d,p); T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	Gibbs-Energie, <i>G</i> [Hartree]
64a _{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ F ₂	–948.478036
64a _{OPT}	(Mes) ₂ B–BF ₂	–948.481746
65a _{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ Cl ₂	–1669.142920
65b _{OPT}	(Mes) ₂ B–BCl ₂	–1669.148601
55a _{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ Br ₂	–5896.994438
55b _{OPT}	(Mes) ₂ B–BBr ₂	–5896.982736
66a _{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ I ₂	–14587.744794
66b _{OPT}	(Mes) ₂ B–BI ₂	–14587.730446

Tabelle 27. Berechnete Gibbs-Energien für B₂(Mes)₂Br₂, Br₂B–B(Mes)₂ und deren Übergangszustand (PBE / H, C, B, 6-31G(d,p); Br 6-311G(d,p); T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	Gibbs-Energie, <i>G</i> [Hartree]
55[°]a _{OPT}	B ₂ (Mes) ₂ Br ₂	–5895.148424
55[°]b _{OPT}	(Mes) ₂ B–BBr ₂	–5895.138483
55[°] _{TS}	[B ₂ (Mes) ₂ Br ₂] [‡]	–5895.099692

Tabelle 28. Berechnete Gibbs-Energien für B₂(Dur)₂X₂ und X₂B–B(Dur)₂ (B3LYP / H, C, B, 6-31G(d,p); F, Cl, Br, I 6-311G(d,p); T = 298.15 K).

Nr.	Verbindung	Gibbs-Energie, <i>G</i> [Hartree]
67a _{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ F ₂	–1027.054610
67a _{OPT}	(Dur) ₂ B–BF ₂	–1027.054504
68a _{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ Cl ₂	–1747.734591
68b _{OPT}	(Dur) ₂ B–BCl ₂	–1747.720471
69a _{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ Br ₂	–5975.570483
69b _{OPT}	(Dur) ₂ B–BBr ₂	–5975.553538
70a _{OPT}	B ₂ (Dur) ₂ I ₂	–14666.320990
70b _{OPT}	(Dur) ₂ B–BI ₂	–14666.303532

4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

4.1 Allgemeine Ausführungen

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden entweder an einem Bruker SMART APEX Diffraktometer mit Graphitmonochromator oder einem Bruker X8 APEX II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden durch Verwendung direkter Methoden gelöst, nach der Methode *full-matrix least-squares on F^2* mit dem Shelx-Software-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden idealisierten geometrischen Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturformfaktoren mit einbezogen. Die Kristallografischen Daten (CIFs) der veröffentlichten Verbindungen wurden in der Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

Spezielle Operationen

Bei den Verbindungen **20** (2x Pentan) und **29** (Benzol) wurde das Solvens-Molekül aus der Elementarzelle mit Hilfe des Programms Platon entfernt.

Bei folgenden Verbindungen war die Elementarzelle verzwilligt und wurde dementsprechen verfeinert.

trans-[(Et₃P)₂Pt(Br){B(Dur)B(Dur)(Br)}] (**14**):

Der Kristall war ein pseudo-merohedrales Zwilling mit Domänen die um 180.0° zueinander stehen und um die Achse [0 1 0] gedreht waren. Der BASF Parameter wurde auf 41% verfeinert. Die Verfeinerung wurde mit dem HKLF 5 File durchgeführt.

trans-[{(Et₃P)₂Pt}₂-1,2- μ^2 -B(Dur)}₂] (**24**):

Der Kristall war ein pseudo-merohedrales Zwilling mit Domänen die um 180.0° zueinander stehen und um die Achse [1 0 0] gedreht waren. Der BASF Parameter wurde auf 42% verfeinert. Die Verfeinerung wurde mit dem HKLF 5 File durchgeführt.

2,2-Diethyl-1,5-dimesityl-6-iodonia-2-aza-1,5-diborabicyclo[3.1.0]hexan-1,5-diuide (**45**):

Der Kristall war ein pseudo-merohedrales Zwilling mit Domänen die um 180.0° zueinander stehen und um die Achse [1 0 0] gedreht waren. Der BASF Parameter wurde auf 35% verfeinert. Die Verfeinerung wurde mit dem HKLF 5 File durchgeführt.

Im Folgenden Abschnitt sind wichtige Kristallstrukturdaten und Parameter der Strukturbestimmung sowie CCDC-Nummern der untersuchten Verbindung aufgeführt.

4.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung

Tabelle 29. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **1b**, **3a** und **3b**.

Verbindung	1b ^[109]	3a	3b ^[114]
CCDC-Nummer			885467
Empirische Formel	C ₄ H ₁₂ B ₂ I ₂ N ₂	C ₂₀ H ₂₆ B ₂ Cl ₂	C ₂₀ H ₂₆ B ₂ Br ₂
M [g·mol ⁻¹]	363.58	358.93	447.85
Temperatur [K]	174(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a [Å]	13.013(3)	9.1831(7)	7.9588(3)
b [Å]	6.6569(14)	15.2072(12)	15.6604(7)
c [Å]	13.000(3)	14.8233(12)	16.1459(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	92.286(3)	105.077(3)	92.773(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1125.2(4)	1998.8(3)	2010.04(15)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	2.146	1.193	1.480
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.534	0.323	4.032
F(000)	664	760	904
Beugungsbereich	3.13 bis 28.34°	1.95 bis 26.11°	1.81 bis 26.80°
Gemessene Reflexe	14533	3955	38931
Unabhängige Reflexe	1408	4015	4250
Min./Max. Transmission	0.5847/0.7457	0.400285/0.745318	0.4213/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	1408 / 48 / 0	4015 / 226 / 0	4250 / 225 / 0
GOF von F ²	1.142	1.081	1.017
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0232, wR ² = 0.0547	R ₁ = 0.0502, wR ² = 0.1368	R ₁ = 0.0327, wR ² = 0.0708
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0252, wR ² = 0.0558	R ₁ = 0.0602, wR ² = 0.1419	R ₁ = 0.0493, wR ² = 0.0765
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.720 / -0.690	0.641 / -0.551	1.072 / -0.492

Tabelle 30. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **5**, **6** und **8**.

Verbindung	5^[108]	6^[109]	8
CCDC-Nummer	821340	898496	898501
Empirische Formel	C ₂₂ H ₅₄ B ₂ Br ₂ N ₂ P ₂ Pt	C ₂₂ H ₅₄ B ₂ I ₂ N ₂ P ₂ Pt	C ₁₆ H ₄₂ B ₂ I ₂ N ₂ P ₂ Pt
M [g·mol ⁻¹]	785.14	879.12	794.96
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	173(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.2390(7)	14.4276(4)	16.868(15)
<i>b</i> [Å]	11.5517(6)	11.6289(3)	11.209(10)
<i>c</i> [Å]	18.8855(10)	19.1831(5)	16.361(14)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	98.601(2)	99.7000(10)	113.295(10)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3071.4(3)	3172.47(15)	2841(4)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.698	1.841	1.858
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.288	6.483	7.238
<i>F</i> (000)	1552	1696	1504.0
Beugungsbereich	1.45 bis 26.39°	1.43 bis 26.38°	1.31 bis 26.06°
Gemessene Reflexe	61745	22566	27485
Unabhängige Reflexe	6211	6456	5550
Min./Max. Transmission	0.2185/0.5294	0.1399/0.4862	0.4823/0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	6211 / 296 / 0	6456 / 296 / 0	5550 / 230 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.074	1.063	1.133
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0733	R ₁ = 0.0271, wR ² = 0.0671	R ₁ = 0.0374, wR ² = 0.0767
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0340, wR ² = 0.0756	R ₁ = 0.0306, wR ² = 0.0689	R ₁ = 0.0443, wR ² = 0.0793
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.540 / -1.781	2.242 / -2.695	1.392 / -0.893

Tabelle 31. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **10–12**.

Verbindung	10	11 ^[108]	12
CCDC-Nummer		821339	
Empirische Formel	$C_{30}H_{52}B_2Cl_2P_2Pt$	$C_{30}H_{52}B_2Br_2P_2Pt$	$C_{30}H_{52}B_2I_2P_2Pt$
M [g·mol ⁻¹]	762.27	851.19	945.17
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
<i>a</i> [Å]	9.9318(8)	10.0214(13)	10.2358(8)
<i>b</i> [Å]	14.4156(13)	14.3208(18)	14.2110(12)
<i>c</i> [Å]	11.6055(11)	11.7256(14)	11.9534(10)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	94.726(3)	93.302(5)	90.376(4)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1655.9(3)	1680.0(4)	1738.7(2)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.529	1.683	1.805
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.513	6.668	5.921
<i>F</i> (000)	768	840	912
Beugungsbereich	1.76 bis 26.06°	1.74 bis 26.26°	1.70 bis 26.10°
Gemessene Reflexe	51179	86134	95789
Unabhängige Reflexe	6345	6676	6852
Min./Max. Transmission	0.5833/0.7453	0.3483/0.7453	0.5798/0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	6345 / 346 / 1	6676 / 346 / 1	6852 / 347 / 1
GOF von <i>F</i> ²	1.005	1.036	1.118
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0108,$ $wR^2 = 0.0253$	$R_1 = 0.0142,$ $wR^2 = 0.0344$	$R_1 = 0.0171,$ $wR^2 = 0.0439$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0112,$ $wR^2 = 0.0254$	$R_1 = 0.0147,$ $wR^2 = 0.0345$	$R_1 = 0.0185,$ $wR^2 = 0.0455$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.550 / -0.281	1.465 / -0.498	1.625 / -1.156

Tabelle 32. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **13–15**.

Verbindung	13	14^[114]	15
CCDC-Nummer		885468	898500
Empirische Formel	$C_{32}H_{56}B_2Cl_2P_2Pt$	$C_{32}H_{56}B_2Br_2P_2Pt$	$C_{28}H_{72}B_2I_2N_2P_4Pt_2$
M [g·mol ⁻¹]	790.32	879.24	1226.36
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> [Å]	12.4828(9)	14.1240(10)	13.2082(13)
<i>b</i> [Å]	19.9323(15)	17.4809(12)	10.3273(11)
<i>c</i> [Å]	14.2861(11)	14.2915(10)	15.977(3)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	99.094(2)	97.048(2)	99.482(5)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3509.9(5)	3501.9(4)	2149.6(5)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.496	1.668	1.895
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.261	6.401	8.106
<i>F</i> (000)	1600	1744	1172
Beugungsbereich	1.77 bis 26.77°	1.85 bis 26.82°	1.86 bis 26.74°
Gemessene Reflexe	57289	8101	49819
Unabhängige Reflexe	7454	8199	4560
Min./Max. Transmission	0.5169/0.7454	0.001228/0.014099	0.3076/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	7454 / 360 / 0	8199 / 367 / 0	4560 / 183 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.086	1.050	1.078
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0200,$ $wR^2 = 0.0500$	$R_1 = 0.0618,$ $wR^2 = 0.1600$	$R_1 = 0.0191,$ $wR^2 = 0.0466$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0223,$ $wR^2 = 0.0511$	$R_1 = 0.0705,$ $wR^2 = 0.1705$	$R_1 = 0.0235,$ $wR^2 = 0.0487$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.159 / -0.557	4.126 / -1.051	1.352 / -0.785

Tabelle 33. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **20**, **24** und **25**.

Verbindung	20	24^[114]	25
CCDC-Nummer	913240	885469	
Empirische Formel	C ₄₀ H ₇₈ B ₂ O ₄ P ₂ Pt	C ₃₂ H ₅₆ B ₂ P ₂ Pt	C ₃₀ H ₅₂ B ₂ P ₂ Pt
M [g·mol ⁻¹]	901.67	719.42	691.37
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> [Å]	11.8325(2)	9.5953(8)	23.7897(14)
<i>b</i> [Å]	41.1461(9)	21.4519(17)	31.7788(19)
<i>c</i> [Å]	21.8039(5)	16.7261(13)	8.4716(5)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.0190(10)	93.407(3)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	10615.5(4)	3436.8(5)	6404.6(7)
<i>Z</i>	8	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.128	1.390	1.434
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.734	4.194	4.498
<i>F</i> (000)	3744	1464	2800
Beugungsbereich	0.99 to 26.44°	1.55 t bis 26.81°	2.14 bis 26.80°
Gemessene Reflexe	21788	7330	25892
Unabhängige Reflexe	21788	7387	3387
Min./Max. Transmission	0.6195/0.7454	0.596922/0.745431	0.4728/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	21788 / 880 / 42	7387 / 343 / 0	3387 / 162 / 1
GOF von <i>F</i> ²	0.983	1.259	1.102
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0386, wR ² = 0.0730	R ₁ = 0.0459, wR ² = 0.1084	R ₁ = 0.0130, wR ² = 0.0330
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0664, wR ² = 0.0779	R ₁ = 0.0570, wR ² = 0.1126	R ₁ = 0.0147, wR ² = 0.0337
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.900 / -0.697	2.264 / -1.411	0.750 / -0.274

Tabelle 34. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **26–28**.

Verbindung	26	27 ^[109]	28 ^[109]
CCDC-Nummer		898497	898498
Empirische Formel	$C_{30}H_{52}B_2P_2$	$C_{54}H_{66}B_3BrF_{24}N_2P_2Pt$	$C_{54}H_{66}B_3F_{24}IN_2P_2Pt$
M [g·mol ⁻¹]	496.28	1568.46	1615.45
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.827(8)	18.1416(11)	14.0526(9)
<i>b</i> [Å]	9.449(10)	19.2790(12)	14.9736(11)
<i>c</i> [Å]	10.071(17)	19.8802(12)	17.8992(13)
α [°]	100.68(5)	72.785(3)	75.523(3)
β [°]	98.71(6)	79.380(3)	74.672(3)
γ [°]	116.62(4)	72.109(3)	84.855(3)
Volumen [Å ³]	711.2(16)	6287.0(7)	3515.9(4)
<i>Z</i>	1	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.159	1.657	1.526
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.170	3.027	2.577
<i>F</i> (000)	272	3112	1592
Beugungsbereich	2.14 to 26.98°	1.36 bis 26.44°	1.68 bis 26.13°
Gemessene Reflexe	13243	363264	101235
Unabhängige Reflexe	3076	25793	13823
Min./Max. Transmission	0.6039/0.7454	0.4845/0.7127	0.4331/0.6136
Daten / Parameter / Einschränkungen	3076 / 157 / 0	25793 / 1622 / 100	13823 / 830 / 240
GOF von <i>F</i> ²	1.066	1.037	1.046
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0414,$ $wR^2 = 0.1115$	$R_1 = 0.0225,$ $wR^2 = 0.0541$	$R_1 = 0.0286,$ $wR^2 = 0.0728$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0487,$ $wR^2 = 0.1166$	$R_1 = 0.0267,$ $wR^2 = 0.0568$	$R_1 = 0.0306,$ $wR^2 = 0.0747$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.583 / -0.389	1.289 / -1.448	1.949 / -0.772

Tabelle 35. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **29**, **31** und **42**.

Verbindung	29	31	42
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{29}H_{58}B_2Br_2N_2P_2Pt$	$C_{37}H_{68}B_2Br_2N_2P_2Pt$	$C_{26}H_{41}B_2Cl_2P$
M [g·mol ⁻¹]	873.24	979.40	477.08
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> [Å]	11.9978(6)	15.0723(16)	12.8284(9)
<i>b</i> [Å]	20.5094(10)	17.3242(16)	16.0618(12)
<i>c</i> [Å]	16.3070(8)	15.8579(17)	13.9701(10)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	98.752(2)	99.144(5)	113.930(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3965.9(3)	4088.1(7)	2631.1(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.463	1.591	1.204
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.652	5.493	0.320
<i>F</i> (000)	1736	1968	1024
Beugungsbereich	1.61 bis 26.80°	1.73 bis 27.61°	1.82 bis 26.79°
Gemessene Reflexe	8453	164142	37804
Unabhängige Reflexe	8453	9418	5609
Min./Max. Transmission	0.3658/0.7454	0.5433/0.7456	0.5976/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8453 / 362 / 72	9418 / 420 / 0	5609 / 288 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.042	1.057	1.005
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0289,$ $wR^2 = 0.0631$	$R_1 = 0.0163,$ $wR^2 = 0.0383$	$R_1 = 0.0424,$ $wR^2 = 0.0927$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0434,$ $wR^2 = 0.0664$	$R_1 = 0.0203,$ $wR^2 = 0.0403$	$R_1 = 0.0759,$ $wR^2 = 0.1046$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.525 / -0.840	0.985 / -0.912	0.478 / -0.249

Tabelle 36. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **36a–38a**.

Verbindung	36a	37a	38a·C ₆ H ₆
CCDC-Nummer		869358	
Empirische Formel	C ₂₄ H ₃₇ B ₂ Cl ₂ P	C ₂₄ H ₃₇ B ₂ Br ₂ P	C ₂₇ H ₄₀ B ₂ I ₂ P
M [g·mol ⁻¹]	449.03	537.95	670.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.5412(6)	7.7292(4)	20.1704(13)
<i>b</i> [Å]	15.1166(12)	15.2463(8)	7.9870(5)
<i>c</i> [Å]	21.8700(17)	21.7893(12)	18.0753(11)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	96.820(3)	95.775(2)	93.642(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	2475.5(3)	2554.7(2)	2906.1(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.205	1.399	1.534
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.336	3.245	2.232
<i>F</i> (000)	960	1104	1332
Beugungsbereich	1.64 bis 26.09°	1.63 bis 26.05°	2.02 bis 26.05°
Gemessene Reflexe	97373	33991	141819
Unabhängige Reflexe	4911	5042	5735
Min./Max. Transmission	0.6605/0.7453	0.5381/0.7453	0.6393/0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	4911 / 271 / 0	5042 / 271 / 0	5735 / 298 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.124	1.161	1.064
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0350, wR ² = 0.0914	R ₁ = 0.0241, wR ² = 0.0663	R ₁ = 0.0139, wR ² = 0.0339
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0383, wR ² = 0.0937	R ₁ = 0.0302, wR ² = 0.0763	R ₁ = 0.0153, wR ² = 0.0347
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.437 / -0.208	1.017 / -0.801	0.445 / -0.322

Tabelle 37. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **39b–41b**.

Verbindung	39b	40b	41b
CCDC-Nummer		869359	
Empirische Formel	$C_{31}H_{47}B_2Cl_2P$	$C_{31}H_{47}B_2Br_2P$	$C_{31}H_{47}B_2I_2P$
M [g·mol ⁻¹]	543.18	632.10	726.08
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	173(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
<i>a</i> [Å]	14.5349(9)	18.3281(12)	10.837(2)
<i>b</i> [Å]	24.6884(16)	11.9371(8)	16.842(4)
<i>c</i> [Å]	18.3550(13)	14.6683(10)	21.473(5)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	110.514(4)	102.816(3)	93.134(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	6168.9(7)	3129.2(4)	3913.2(15)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.170	1.342	1.232
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.281	2.660	1.663
<i>F</i> (000)	2336	1312	1456
Beugungsbereich	1.44 bis 26.81°	1.14 bis 26.77°	1.54 bis 26.10°
Gemessene Reflexe	60997	58765	7747
Unabhängige Reflexe	13150	6644	7747
Min./Max. Transmission	0.6199/0.7454	0.6200/0.7454	0.6240/0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	13150 / 663 / 0	6644 / 439 / 72	7747 / 332 / 0
GOF von F^2	0.987	1.023	1.070
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0570$, $wR^2 = 0.1002$	$R_1 = 0.0259$, $wR^2 = 0.0641$	$R_1 = 0.0462$, $wR^2 = 0.1224$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1365$, $wR^2 = 0.1234$	$R_1 = 0.0380$, $wR^2 = 0.0686$	$R_1 = 0.0579$, $wR^2 = 0.1276$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.335 / -0.344	0.428 / -0.396	0.965 / -0.547

Tabelle 38. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **43**, **45** und **46**.

Verbindung	43	45	46
CCDC-Nummer		912614	
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₁ B ₂ Br ₂ P	C ₂₄ H ₃₆ B ₂ IN	C ₂₀ H ₂₆ B ₂ F ₂
M [g·mol ⁻¹]	566.00	487.06	326.03
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.9084(8)	8.3238(17)	9.031(10)
<i>b</i> [Å]	16.2031(10)	8.5956(17)	15.817(17)
<i>c</i> [Å]	13.9763(9)	16.157(3)	12.918(14)
α [°]	90.00	95.40(3)	90.00
β [°]	112.856(2)	90.39(3)	96.69(5)
γ [°]	90.00	104.22(3)	90.00
Volumen [Å ³]	2693.7(3)	1115.1(4)	1833(3)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.396	1.451	1.182
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.081	1.446	0.079
<i>F</i> (000)	1168	500	696
Beugungsbereich	1.82 bis 26.77°	1.27 bis 26.38°	2.04 bis 26.77°
Gemessene Reflexe	22216	4353	27824
Unabhängige Reflexe	5741	4363	3852
Min./Max. Transmission	0.5926/0.7454	0.121601/0.158270	0.6286/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5741 / 288 / 0	4363 / 262 / 0	3852 / 225 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.045	1.238	1.049
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0458, wR ² = 0.1311	R ₁ = 0.0212, wR ² = 0.0696	R ₁ = 0.0418, wR ² = 0.1014
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0624, wR ² = 0.1412	R ₁ = 0.0222, wR ² = 0.0743	R ₁ = 0.0577, wR ² = 0.1097
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.178 / -1.746	0.563 / -0.548	0.283 / -0.172

Tabelle 39. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **47** und **48**.

Verbindung	47^[128]	48^[157]
CCDC-Nummer		782501
Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₈ B ₂ N ₂	C ₂₈ H ₃₀ B ₂ Fe
M [g·mol ⁻¹]	516.44	443.99
Temperatur [K]	171(2)	174(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.6066(19)	18.469(2)
<i>b</i> [Å]	13.919(3)	11.8896(15)
<i>c</i> [Å]	14.015(3)	11.2881(14)
α [°]	82.983(3)	90.00
β [°]	71.549(3)	112.199(2)
γ [°]	78.300(3)	90.00
Volumen [Å ³]	1737.4(6)	2295.0(5)
<i>Z</i>	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	0.987	1.285
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.055	0.670
<i>F</i> (000)	572	936
Beugungsbereich	1.50 bis 26.56°	2.09 bis 26.04°
Gemessene Reflexe	19559	11026
Unabhängige Reflexe	7202	2272
Min./Max. Transmission	0.4943/0.7454	0.6464/0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	7202 / 359 / 0	2272 / 141 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.025	1.351
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0607, wR ² = 0.1593	R ₁ = 0.0401, wR ² = 0.1153
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0767, wR ² = 0.1726	R ₁ = 0.0412, wR ² = 0.1163
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.297 / -0.243	0.454 / -0.422

VII *Literatur*

- [1] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047–1055.
- [2] R. N. Grimes, *Science* **1976**, *194*, 709–710.
- [3] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573.
- [4] G. Urry, T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298.
- [5] G. Urry, J. Kerrigan, T. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299.
- [6] E. F. Apple, T. Wartik, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6153.
- [7] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6165.
- [8] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1925**, *58*, 643–657.
- [9] A. K. Holliday, A. G. Massey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4744.
- [10] J. W. Frazer, R. T. Holzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2907.
- [11] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809.
- [12] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *96*, 364–375.
- [13] B. Tollens, R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 303–323.
- [14] H. F. Ebel, A. Lüttringhaus, *Methoden Org. Chem., Vol. 13/1*, Houben-Weyl Verlag, **1970**.
- [15] H. Fricke, *Methoden Org. Chem., Vol. 5/1b*, Houben-Weyl Verlag, **1972**.
- [16] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1937**, *70*, 1393.
- [17] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *65*, 509–514.
- [18] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242.
- [19] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [20] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [21] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [22] H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725.
- [23] H. Schick, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität München, **1966**.
- [24] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64.
- [25] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.

- [26] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organomet.* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [27] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**.
- [28] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429–2434.
- [29] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 64.
- [30] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3044–3055.
- [31] 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.
- [32] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [33] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [34] G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 819–830.
- [35] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [36] I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221–223.
- [37] H. Kameo, Y. Hashimoto, H. Nakazawa, *Organometallics* **2012**, *31*, 4251–4258.
- [38] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [39] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [40] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400.
- [41] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [42] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [43] B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 771–772.
- [44] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [45] H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403.
- [46] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [47] H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 18–26.
- [48] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [49] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872.

- [50] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [51] M. Shimoï, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [52] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [53] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908–4909.
- [54] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [55] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [56] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [57] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547.
- [58] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335–422.
- [59] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [60] H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828–11837.
- [61] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.
- [62] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [63] C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [64] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [65] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1110–1113.
- [66] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367–4368.
- [67] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623–4624.
- [68] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272–273.
- [69] T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, *Chem. Commun.* **1997**, 53–54.

- [70] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037.
- [71] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1355–1364.
- [72] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 742–751.
- [73] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687–1697.
- [74] A. Kerr, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
- [75] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [76] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415–416.
- [77] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2368–2370.
- [78] H. Braunschweig, K. W. Klinkhammer, M. Koster, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1303–1309.
- [79] H. Braunschweig, M. Koster, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 483–487.
- [80] T. Ishiyama, T. Ahiko, N. Miyaura, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 6889–6892.
- [81] J. H. Brewster, E. Negishi, *Science* **1980**, *207*, 44–46.
- [82] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [83] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402.
- [84] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigrütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [85] W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1179.
- [86] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299–5301.
- [87] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [88] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *77*, 785–789.
- [89] A. Bonet, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5130–5134.
- [90] F. Mo, Y. Jiang, D. Qiu, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1846–1849.

- [91] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [92] C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1121–1126.
- [93] H. Li, L. Wang, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2943–2946.
- [94] C. Kleeberg, *IMEBoron XIV Conference 2011*, Niagara Falls, Canada.
- [95] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997–4007.
- [96] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839–846.
- [97] W. Haubold, J. Hrebicek, G. Sawitzki, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1027.
- [98] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291.
- [99] H. Ito, H. Yamanaka, J.-I. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6821–6825.
- [100] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 982–983.
- [101] J.-E. Lee, J. Yun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 145–147.
- [102] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7858–7866.
- [103] H. Braunschweig, R. Leech, D. Rais, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 418–422.
- [104] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8796–8800.
- [105] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 96–111.
- [106] B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 776–785.
- [107] A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15499–15511.
- [108] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179–7182.
- [109] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15927–15931.
- [110] R. Benn, H. Michael Büch, R.-D. Reinhardt, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 559–564.
- [111] H. Braunschweig, M. Fuß, K. Radacki, K. Uttinger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 208–210.
- [112] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897–1907.
- [113] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123.

- [114] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nature Chem.* **2012**, doi:10.1038/nchem.1520.
- [115] G. Socrates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 1667–1669.
- [116] P. B. Hitchcock, B. Jacobson, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2038–2042.
- [117] J. A. Davies, C. T. Eagle, D. G. Farrar, P. Burckel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300–302*, 645–652.
- [118] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [119] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175–10188.
- [120] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [121] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, A. Vargas, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 872.
- [122] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [123] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [124] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [125] W. Clegg, T. R. F. Johann, T. B. Marder, N. C. Norman, A. Guy Orpen, T. M. Peakman, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1431–1438.
- [126] R. H. Walker, K. A. Miller, S. L. Scott, Z. T. Cygan, J. M. Bartolin, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2009**, *28*, 2744–2755.
- [127] Y. Nie, S. Schwiegk, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inor. Chem.* **2004**, *2004*, 1630–1638.
- [128] H. Braunschweig, A. Damme, *Acta Cryst. Sec. E* **2010**, *66*, o3367.
- [129] I. Manners, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4311–4329.
- [130] P. Nguyen, P. Gómez-Elipé, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.
- [131] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865.

- [132] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [133] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [134] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- [135] H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Org. Chem.* **2003**, *680*, 31–42.
- [136] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [137] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.
- [138] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organom. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [139] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [140] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- [141] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organom. Chem.* **2007**, *692*, 2354–2356.
- [142] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [143] H. Braunschweig, M. Fuß, S. K. Mohapatra, K. Kraft, T. Kupfer, M. Lang, K. Radacki, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11732–11743.
- [144] K. L. Rinehart, A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111–4112.
- [145] M. B. Laing, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **1965**, *19*, 373–381.
- [146] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4343–4351.
- [147] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [148] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823–829.
- [149] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 684–685.
- [150] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 339–340.
- [151] C. Elschenbroich, E. Schmidt, R. Gondrum, B. Metz, O. Burghaus, W. Massa, S. Wocadlo, *Organometallics* **1997**, *16*, 4589–4596.

- [152] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [153] H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, P. R. Suszko, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2337–2347.
- [154] R. A. Saraceno, G. H. Riding, H. R. Allcock, A. G. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 980–982.
- [155] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [156] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [157] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inor. Chem.* **2010**, 4423–4426.
- [158] W. Finckh, B. Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [159] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1508–1510.
- [160] D. E. Herbert, J. B. Gilroy, A. Staubitz, M. F. Haddow, J. N. Harvey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1988–1998.
- [161] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, J. B. Gilroy, M. J. López-Gómez, A. J. Lough, J. P. H. Charmant, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12234–12246.
- [162] C. Goedecke, P. Hillebrecht, T. Uhlemann, R. Haunschild, G. Frenking, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1470–1479.
- [163] M. Bühl, T. Steinke, P. von Ragué Schleyer, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1160–1161.
- [164] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Wallingford CT, **2009**.

- [165] H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9918–9924.
- [166] H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *J. Chem. Theory and Comput.* **2004**, *1*, 61–69.
- [167] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334–338.
- [168] J. E. Leffler, *Science* **1953**, *117*, 340–341.
- [169] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [170] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [171] U. Varetto, *MOLEKEL 4.3 Linux-mesa*, Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland).
- [172] G. Wagner, *J. Russ. Chem. Soc.* **1899**, *31*, 690.
- [173] H. Meerwein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 129–175.
- [174] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [175] T. Renner, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 478.
- [176] F. Klangberg, H. W. Kohlschutter, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 786–789.
- [177] A. G. Briggs, R. E. Simmons, *Naturwissenschaften* **1990**, *77*, 595–597.
- [178] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–119.
- [179] W. A. Herrmann, N. Auner, U. Klingebiel, *Synthetic Methods of Organometallic Chemistry, Vol. 2*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [180] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [181] K. Issleib, A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 258–270.
- [182] G. Bir, W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organom. Chem.* **1988**, *340*, 267–271.
- [183] T. V5.10, <http://www.turbomole.com>.
- [184] R. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [185] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [186] M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- [187] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R.

- Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 03, Revision E.01, Wallingford CT, **2009**.
- [188] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute* **2001**, University of Wisconsin, Madison, NBO Version 5.0.
- [189] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute* University of Wisconsin, Madison, NBO Version 3.1.
- [190] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, *Semichem Inc.* **2009**, Shawnee Mission KS.
- [191] G. A. Zhurko, D. A. Zhurko, <http://www.chemcraftprog.com>
- [192] S. de Marothy, *XYZViewer version 0.975*, **2010**.
- [193] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [194] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [195] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, 47, 1045–1052.
- [196] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.