

DOI: 10.1002/ange.200500686

Synthese von *ansa*-[2]Boracyclopentadienyl-cycloheptatrienylchrom und Reaktion zum *ansa*-Platinabis(boryl)-Komplex durch oxidative Addition der Bor-Bor-Bindung**

Holger Braunschweig,* Matthias Lutz und
Krzysztof Radacki

Metallierungsreaktionen sind von großer Bedeutung in der Chemie der Metallocene, da sie eine Vielzahl von funktionalisierten Sandwich-Komplexen zugänglich machen. Bekanntestes Beispiel ist die Dilithiierung von Ferrocen^[1] und verwandten Verbindungen wie Bis(benzol)chrom,^[2] bei der üblicherweise eine Alkylolithium-Base in Gegenwart eines komplexierenden Amins wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (tmeda) eingesetzt wird. Kürzlich berichteten Mulvey und Mitarbeiter über eine selektive vierfache Metallierung von Ferrocen^[3] und über eine einfache Metallierung von Bis(benzol)chrom^[4] unter Verwendung von gemischten Alkalimetall-Magnesium-Amidbasen.

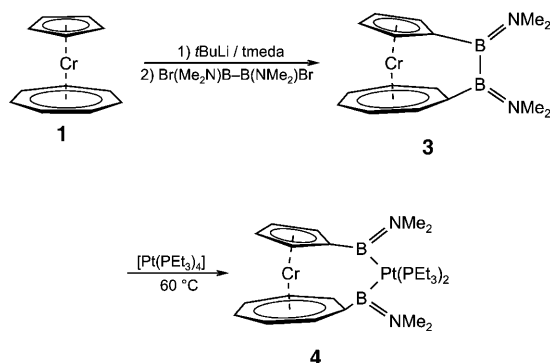
Unser Interesse galt zunächst dem Cyclopentadienyl(cycloheptatrienyl)chrom, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (Trochrocen, **1**),^[5] das isoelektronisch zum Bis(benzol)chrom ist und bereits von Fischer und Mitarbeitern ausführlich untersucht wurde.^[6,7] Obwohl die Metallierung von Trochrocen Gegenstand einer Reihe von Studien war, bei denen entweder *n*-Amylnatrium^[7] oder Gemische aus *n*BuLi/tmeda^[8] verwendet wurden, ist kein Fall beschrieben, bei dem eine gleichzeitige Metallierung des Cp- und des Cht-Ringes stattgefunden hätte. Uns gelang die zweifache Lithiierung von Trochrocen mithilfe eines *t*BuLi/tmeda-Gemisches unter selektiver Bildung des basenstabilisierten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{tmeda}$ (**2**) in Ausbeuten bis zu 80 %. Die ¹H-NMR-Daten von **2** stimmen mit der Formulierung einer *C*_s-symmetrischen Verbindung in Lösung überein und zeigen jeweils zwei Signale für den Cp-Ring (δ = 3.51 und 3.86 ppm) und den Cht-Ring (δ = 5.23–5.30 und 5.70 ppm) mit einer relativen Intensität von 2:2:4:2. Hingegen zeigte das ¹³C-NMR-Spektrum nur fünf Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome. Die *ipso*-Kohlenstoffatome sind bei Raumtemperatur nicht detektierbar, ein Umstand, der wahrscheinlich auf das Quadrupolmoment der Li-Atome zurückzuführen ist.^[9]

Dilithiotrochrocen (**2**) wurde mit einer stöchiometrischen Menge an Br(NMe₂)B–B(NMe₂)Br umgesetzt, was nach Kristallisation aus Pentanlösungen bei –30 °C das [2]Boratrochrocenophan **3** in Form grüner Kristalle mit Ausbeuten

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. M. Lutz, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG und dem EPSRC unterstützt.

zwischen 35 und 45 % lieferte (Schema 1). Bemerkenswert ist die Aufspaltung der Cp-Resonanzen von **3** im ^1H -NMR-Spektrum in zwei Pseudotriplets ($\delta = 3.90$ und 4.05 ppm) sowie die Aufspaltung der Cht-Resonanzen in drei Multi-



Schema 1. Synthese des [2]Boratrocrocenophans **3** und Pt^0 -vermittelte oxidative Spaltung seiner Bor-Bor-Bindung.

pletts ($\delta = 5.51$ – 5.52 , 5.57 – 5.60 und 5.78 – 5.79 ppm). Alle drei sind gegenüber den entsprechenden Resonanzen in Trochrocen ($\delta = 3.66$ ppm, C_5H_5 , 5.45 ppm, C_7H_7) deutlich tieffeldverschoben. Die Aminomethylgruppen in **3** sind chemisch nicht äquivalent bei gehinderter Rotation, weshalb in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vier Signale für die Methylgruppen detektiert werden. Wie im Falle der Dilithiumverbindung **2** werden nur fünf Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome zwischen $\delta = 77.58$ und 93.06 ppm gefunden. Die beiden erwarteten ^{11}B -NMR-Resonanzen bei $\delta = 45.05$ und 48.90 ppm wurden ebenfalls detektiert.^[10]

Um mehr Einblick in die strukturellen Eigenschaften von **3** zu erhalten, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 1).^[11] In Einklang mit der Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ^[12] sind die Metall-Kohlenstoff-Abstände zum Siebenring [$2.1370(18)$ – $2.1683(20)$ Å] und zum Fünfring [$2.1616(20)$ – $2.2056(18)$ Å] vergleichbar. Im Unterschied hierzu ist in den unverbrückten Titan- und Vanadiumkomplexen der Metall- $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ -Abstand wesentlich kleiner als der Metall- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Abstand.^[12] Da eine Abnahme der Metall-Kohlenstoff-Abstände mit einer verstärkten Überlappung der e_2 -Orbitale des Liganden mit den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des Metalls einhergeht, unterstreichen diese Befunde die Bedeutung der δ -Bindung in der Ti- $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ -Einheit, die stärker ausgeprägt ist als im Falle von Cr.^[8,13] Der Einbau einer B-B-Brücke in das Trochrocen-Grundgerüst verursacht eine moderate Molekülspannung, die sich in einem Kippwinkel von $\alpha = 8.9^\circ$ äußert. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem eines kürzlich vorgestellten [2]Boraarenophans,^[14] aber deutlich kleiner als in den stark gespannten [1]Boraferrocenophanen.^[15]

Im Falle der Si-verbrückten *ansa*-Komplexe führt die oxidative Addition der verbrückenden Si-C-Bindung an späte Übergangsmetalle zu gemischten Zweikernkomplexen, die als Schlüsselintermediate in der metallkatalysierten Ringöffnungspolymerisation von Metallocenophanen auftreten.^[16] Es wäre interessant, dieses Reaktivitätsmuster auf B-verbrückte Metallocenophane zu übertragen und so eine Alternative zur

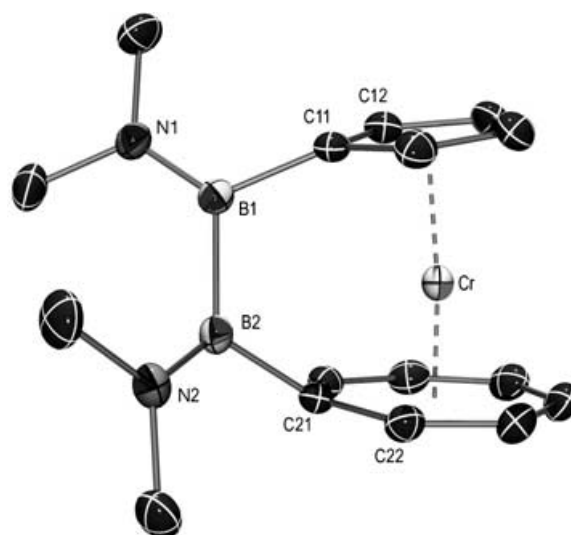


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**,^[11] ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-C11 $2.1806(18)$, Cr-C12 $2.1932(18)$, Cr-C13 $2.2056(18)$, Cr-C14 $2.1939(20)$, Cr-C15 $2.1616(20)$, Cr-C21 $2.1370(18)$, Cr-C22 $2.1683(20)$, Cr-C23 $2.1597(19)$, Cr-C24 $2.1676(19)$, Cr-C25 $2.1649(19)$, Cr-C26 $2.1559(18)$, Cr-C27 $2.1386(17)$, B1-B2 $1.7260(29)$, B1-C11 $1.5957(27)$, B2-C21 $1.6062(27)$, B1-N1 $1.3902(26)$, B2-N2 $1.3837(27)$, Cr-X_{Cp} 1.823 , Cr-X_{Cht} 1.416 ; X_{Cp}-Cr-X_{Cht} 173.1 , C21-B2-B1-C11 -40.5 (X = Zentroid).

üblicherweise angewandten thermisch induzierten Ringöffnungspolymerisation zu erhalten, die naturgemäß bei thermisch instabilen Komplexen versagt.^[14,15] Die oxidative Addition an die entsprechenden [1]Borametalocenophane ist jedoch wegen der Stärke der B-C-Bindung (diese übersteigt die Stärke der Si-C-Bindung deutlich) kaum möglich.^[17] Darüber hinaus ist die umgekehrte Reaktion, also die reduktive Eliminierung der B-C-Bindung vom späten Übergangsmetallzentrum, thermodynamisch bevorzugt und tritt bekanntermaßen als ein Schlüsselschritt in der metallkatalysierten Hydroborierung auf.^[18]

Demgegenüber gehen B-B-Bindungen bereitwillig oxidative Additionen mit einer Vielzahl von niedervalenten Übergangsmetallkomplexen^[18d,19] unter Bildung von Bisborylkomplexen $\text{M}(\text{BR}_2)_2$ ein.^[20] Daher wurden Diborane(4) bereits sehr erfolgreich zur übergangsmetallkatalysierten Diborierung von Alkenen,^[21] Alkinen^[22] und 1,3-Dienen eingesetzt.^[23]

Aufgrund dieser Befunde haben wir das [2]Boratrocrocenophan **3** als aussichtsreichen Kandidaten für eine Bor-Bor-Bindungsspaltung untersucht. **3** wurde mit einer stöchiometrischen Menge $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ in Benzol bei erhöhter Temperatur zwei Tage umgesetzt und lieferte das Additionsprodukt **4** in Form eines grünen kristallinen Feststoffs mit 85 % Ausbeute. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Formulierung einer C_1 -symmetrischen Verbindung überein. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei $\delta = 10.69$ und 11.76 ppm mit einer Signalbreite bei halber Höhe von ca. 70 Hz, die charakteristische ^{31}P - ^{195}Pt -Satelliten mit Kopplungskonstanten von $J_{\text{P-Pt}} = 1139.45$ bzw. 1186.22 Hz aufweisen. Kopplungen zwischen den nichtäquivalenten Phosphoratomten konnten nicht beobachtet werden. Kürzlich wurde

über ein [2]Platinasilferrocenophan mit einer unsymmetrisch substituierten *cis*-Pt(PEt₂)₂-Einheit berichtet, das eine ²J_{PP}-Kopplung von 19 Hz aufweist.^[24] Das Fehlen von ³¹P-³¹P-Kopplungen zwischen den chemisch nichtäquivalenten ³¹P-Atomen ist im Fall von **4** wahrscheinlich dem Quadropulmoment der ¹¹B-Kerne zuzuschreiben.^[20b] Die beiden erwarteten ¹¹B-NMR-Resonanzen (δ = 60.63 und 66.95 ppm) wurden an einem Hochfeld-NMR-Spektrometer detektiert.^[10]

Um die strukturellen Details von **4** im Festkörper zu bestimmen, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 2).^[11] Wie der Kippwinkel von α = 3.48(0.15)° belegt, führt der Einbau der Pt(PEt₃)₂-Einheit zu einer deutlichen Verringerung der Molekülspannung, sodass sich die Arenliganden in **4** fast parallel zueinander anordnen.

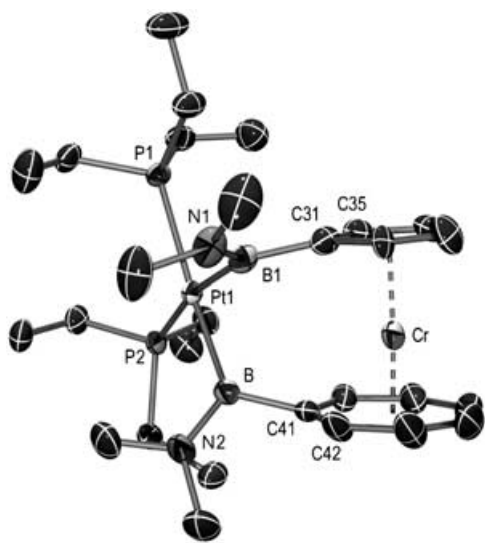


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4**.^[11] ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-C31 2.181, Cr-C32 2.181, Cr-C33 2.173, Cr-C34 2.174, Cr-C35 2.152, Cr-C41 2.178, Cr-C42 2.158, Cr-C43 2.156, Cr-C44 2.157, Cr-C45 2.158, Cr-C46 2.144, Cr-C47 2.130, B1-C31 1.5956(41), B2-C41 1.6029(39), B1-Pt1 2.1081(28), B2-Pt1 2.0963(28), B1-N1 1.4187(40), B2-N2 1.4246(36), Pt1-P1 2.3463(7), Pt1-P2 2.3399(6); B1-Pt1-P1 90.27(8), B2-Pt1-P2 94.53(8), B1-Pt1-B2 76.42(12), P1-Pt1-P2 99.18(2), B2-Pt1-P1 165.98(9), B1-Pt1-P2 168.92(9), Cr-X_{cp} 1.800, Cr-X_{cht} 1.422, X_{cp}-Cr-X_{cht} 176.91 (X = Zentroid).

Das Pt-Zentrum weist eine verzerrt quadratisch-planare Koordination auf, wobei die Pt-B- [Pt1-B1 2.108(3), Pt1-B2 2.096(3) Å] und Pt-P-Abstände [Pt1-P1 2.3463(7), Pt1-P2 2.3399(6) Å] sowie die B-Pt-B- [76.42(12)°] und P-Pt-P-Bindungswinkel [99.18(2)°] alle im erwarteten Bereich liegen.^[19c, 20a, 20b, 22c, 22e]

Zusammenfassend haben wir über die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten [2]Boratrochrocenophans **3** und seine Reaktion mit [Pt(PEt₃)₄] zum [3]Boraplatinatrochrocenophan **4** durch oxidative Addition der Bor-Bor-Bindung berichtet. Diese Umsetzung ist von besonderem Interesse, da **4** für anschließende Diborierungsreaktionen mit Alkinen geeignet ist, die zu Polymeren mit Trochroceneinheiten in der Kette führen sollten. Entsprechende Untersuchungen sind derzeit Gegenstand unserer Forschungsaktivitäten und werden an anderer Stelle beschrieben werden.

Experimentelles

2: Eine Suspension von **1** (2.00 g, 9.60 mmol) in Pentan (50 mL) und tmeda (2.45 g, 3.15 mL, 21.1 mmol) wurde bei 0 °C langsam mit einer Lösung von *t*BuLi in Pentan (12.42 mL, 1.7 M) versetzt. Die gelbe Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der grün-gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (2.54 g, Ausbeute 79 %). ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ = 2.08 (s, 12H; ((CH₃)₂NCH₂)₂), 2.23 (s, 4H; ((CH₃)₂NCH₂)₂), 3.51 (s, 2H; C₅H₄), 3.86 (s, 2H; C₅H₄), 5.23–5.30 (m, 4H; C₇H₆), 5.70 ppm (m, 2H; C₇H₆); ⁷Li{¹H}-NMR (117 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ = 2.39 ppm (br. s); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ = 46.30 ((CH₃)₂NCH₂)₂), 58.69 ((CH₃)₂NCH₂)₂), 78.82 (C₅H₄), 85.75 (C₇H₆), 86.33 (C₅H₄), 91.48 (C₇H₆), 97.77 ppm (C₇H₆).

3: Eine Suspension von **2** (2.00 g, 5.95 mmol) in Pentan (50 mL) wurde bei –78 °C über einen Zeitraum von 30 min tropfenweise mit einer Lösung von B₂Br₂(NMe₂)₂ (1.70 g, 5.95 mmol) in Pentan (20 mL) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei –78 °C gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe der Suspension von blassgelb nach dunkelgrün umschlug. Die Suspension wurde durch Celite filtriert, und **3** wurde durch Kristallisation bei –30 °C als dunkelgrüner Feststoff isoliert (846 mg, 45 %). ¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 2.67 (s, 3H; N(CH₃)₂), 2.88 (s, 3H; N(CH₃)₂), 2.91 (s, 3H; N(CH₃)₂), 3.12 (s, 3H; N(CH₃)₂), 3.90 (m, 2H; C₅H₄), 4.05 (m, 2H; C₅H₄), 5.51–5.52 (m, 2H; C₇H₆), 5.57–5.60 (m, 2H; C₇H₆), 5.78–5.79 ppm (m, 2H; C₇H₆); ¹¹B{¹H}-NMR (161 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 45.05, 48.90 ppm; ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 40.31 (N(CH₃)₂), 40.98 (N(CH₃)₂), 43.66 (N(CH₃)₂), 43.94 (N(CH₃)₂), 77.58 (C₅H₄), 81.70 (C₅H₄), 86.70 (C₇H₆), 92.04 (C₇H₆), 93.06 ppm (C₇H₆); Elementaranalyse (%) ber. für C₁₆H₂₂B₂CrN₂ (315.98): C 60.82, H 7.02, N 8.87; gef.: C 61.07, H 6.84, N 9.03.

4: [Pt(PEt₃)₄] (235 mg, 0.352 mmol) in einem mit einem Young-Hahn ausgestatteten Kolben wurde unter Vakuum 20 min auf 60 °C erwärmt. Es bildete sich ein rotes Öl, das mit 100 mg (0.352 mmol) **3** und Benzol (2 mL) versetzt wurde. Das Gemisch wurde 2 Tage auf 60 °C erwärmt und anschließend im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Heptan aufgenommen (20 mL) und durch ein kurzes Celitebett filtriert. Die Lösung wurde auf etwa 3 mL eingeeengt und dann auf –78 °C abgekühlt. Die grünlichen Kristalle, die sich abgeschieden hatten, wurden von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit Pentan (3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 200 mg (0.268 mmol, 85 %). ¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.90 (dt, *J* = 13.85, 7.60 Hz, 9H; P(CH₂CH₃)₃), 1.13 (dt, *J* = 14.15, 7.60 Hz, 9H; P(CH₂CH₃)₃), 1.52 (m, 6H; P(CH₂CH₃)₃), 1.79 (m, 6H; P(CH₂CH₃)₃), 2.94 (d, ⁵J_{PH} = 1.60 Hz, 3H; N(CH₃)₂), 3.12 (d, ⁵J_{PH} = 1.55 Hz, 3H; N(CH₃)₂), 3.32 (s, ⁴J_{PLH} = 4.45 Hz, 3H; N(CH₃)₂), 3.41 (s, ⁴J_{PLH} = 5.05 Hz, 3H; N(CH₃)₂), 4.04 (m, 1H; C₅H₄), 4.06 (m, 1H; C₅H₄), 4.26 (m, 1H; C₅H₄), 4.58 (m, 1H; C₅H₄), 5.65 (t, *J* = 7.55 Hz, 1H; C₇H₆), 5.67 (t, *J* = 7.25 Hz, 1H; C₇H₆), 5.74 (t, *J* = 7.25 Hz, 2H; C₇H₆), 5.85 (t, *J* = 7.55 Hz, 1H; C₇H₆), 6.25 ppm (d, *J*_{H,H} = 7.55, ⁴J_{H,H} = 17.65 Hz, 1H; C₇H₆); {¹H}¹¹B-NMR (160.47 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 60.63, 66.95 ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 8.59 (s, *J*_{C,Pt} = 14.66 Hz; P(CH₂CH₃)₃), 9.03 (s, *J*_{C,Pt} = 16.49 Hz; P(CH₂CH₃)₃), 20.01 (dd, *J*_{C,P} = 18.32, 5.50 Hz, *J*_{C,Pt} = 20.63 Hz; P(CH₂CH₃)₃), 21.12 (dd, *J*_{C,P} = 17.41, 5.50 Hz, *J*_{C,Pt} = 21.01 Hz; P(CH₂CH₃)₃), 41.35 (d, *J*_{C,P} = 3.66, *J*_{C,Pt} = 32.99 Hz; N(CH₃)₂), 43.17 (d, *J*_{C,P} = 3.67, *J*_{C,Pt} = 32.99 Hz; N(CH₃)₂), 48.72 (d, *J*_{C,P} = 3.67, *J*_{C,Pt} = 98.99 Hz; N(CH₃)₂), 49.75 (d, *J*_{C,P} = 3.67, *J*_{C,Pt} = 105.39 Hz; N(CH₃)₂), 76.99 (s, *J*_{C,Pt} = 9.16 Hz; C₅H₄), 78.15 (s, C₅H₄), 81.37 (d, *J*_{C,P} = 2.75, *J*_{C,Pt} = 19.26 Hz; C₅H₄), 85.43 (s, C₇H₆), 87.25 (s, C₇H₆), 87.43 (s, C₇H₆), 88.07 (s, *J*_{C,Pt} = 32.09 Hz; C₅H₄), 90.59 (s, C₇H₆), 91.18 (s, C₇H₆), 94.89 ppm (s, *J*_{C,Pt} = 22.92 Hz; C₇H₆); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 10.69 (s, *J*_{PPt} = 1139.45 Hz, Δ*ν*_{1/2} = 70 Hz), 11.76 ppm (s, *J*_{PPt} = 1186.22 Hz, Δ*ν*_{1/2} = 66 Hz); Elementaranalyse (%) ber. für

$C_{28}H_{52}B_2CrN_2P_2Pt$ (747.37): C 45.00 H 7.01 N 3.75; gef.: C 45.12, H 7.23, N 3.86.

Eingegangen am 23. Februar 2005

Online veröffentlicht am 13. Juli 2005

Stichwörter: Bor · Chrom · Metallierungen ·
Oxidative Additionen · Platin

- [1] M. Rausch, D. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 13, 127–136.
- [2] C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 157–163.
- [3] a) W. Clegg, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, D. M. Tooke, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4020–4023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3902–3906; b) P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, W. Clegg, C. J. Gilfillan, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, J. A. Parkinson, C. M. Tooke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11612–11620.
- [4] E. Heiva, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 70–74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 68–72.
- [5] Für den Sandwich-Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(\eta^7-C_7H_7)]$ führen wir den Trivialnamen „Trochroen“ ein, der für $[(\eta^7-tropylium)chrom(\eta^5-cyclopentadienyl)]$ steht und analog zu „Trovacene“ ($[(\eta^5-C_5H_5)V(\eta^7-C_7H_7)]$) und „Troticen“ ($[(\eta^5-C_5H_5)Ti(\eta^7-C_7H_7)]$) gebildet wird; vgl.: C. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7452–7457; M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5646–5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5530–5534.
- [6] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 94–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 44–45.
- [7] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2905–2917.
- [8] C. J. Groenenboom, H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 235–240.
- [9] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 117–120.
- [10] Zwei separierte Signale konnten nur bei 161 MHz beobachtet werden. Bei kleineren Feldstärken zeigen die Verbindungen eine breite Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum (**3**: $\delta = 47.7$ ppm, **4**: $\delta = 62.5$ ppm).
- [11] Die Kristallstrukturdaten von **3** und **4** wurden mit einem Bruker-APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektoren und Graphit-monochromatisierter MoK_{α} -Strahlung aufgenommen. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst, mit Shelx verfeinert (G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997) und mit Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden entsprechend ihren idealisierten Positionen zugeordnet und in die Berechnung der Strukturdaten mit einbezogen. Kristalldaten für **3**: $C_{16}H_{22}B_2CrN_2$, $M_r = 315.98$, grüne Stäbchen, $0.25 \times 0.18 \times 0.12$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$, $a = 10.6876(7)$, $b = 11.7017(7)$, $c = 12.3316(8)$ Å, $V = 1542.23(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.361$ g cm⁻³, $\mu = 0.734$ cm⁻², $F(000) = 664$, $T = 173(2)$ K, $R_1 = 0.0305$, $wR^2 = 0.0780$, 3559 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 55.06^\circ$] und 190 Parameter. Kristalldaten für **4**: $C_{28}H_{52}B_2CrN_2P_2Pt$, $M_r = 747.37$, grüne Plättchen, $0.31 \times 0.28 \times 0.17$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$, $a = 8.5981(6)$, $b = 17.6203(13)$, $c = 21.1762(16)$ Å, $\beta = 91.3130(10)^\circ$, $V = 3207.4(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.548$ g cm⁻³, $\mu = 4.815$ cm⁻², $F(000) = 1504$, $T = 193(2)$ K, $R_1 = 0.0206$, $wR^2 = 0.0505$, 6339 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.12^\circ$] und 325 Parameter. Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können den Hintergrundinformationen entnommen werden. CCDC-263858 (**3**) und CCDC-263859 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, S. Yu. Ketkov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, 50, 130–141.
- [13] a) C. J. Groenenboom, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 229–234; b) D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, C60–C62; c) D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 83–88; d) D. W. Clack, K. D. Warren, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 30, 251–258.
- [14] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Glentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, 23, 1968–1970.
- [15] a) H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2433–2435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2338–2340; b) H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, A. Berenbaum, J. C. Green, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5765–5774.
- [16] a) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1602–1621; b) P. Nguyen, P. Gomez-Felipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515–1548; c) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865; d) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 131–168.
- [17] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, C. E. Housecroft), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 5.
- [18] a) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179–1191; b) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4957–5026; c) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, 5, 63–73; d) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 392–402.
- [19] Übersichtsartikel zur Bildung von Metall-Bor-Bindungen einschließlich der oxidativen Addition von Diboranen(4): a) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 1–51; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1883–1898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1737–1801; c) G. I. 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; d) M. R. Smith III, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 505–567.
- [20] a) 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; b) D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694; c) W. Clegg, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, E. G. Robins, A. J. Scott, F. E. S. Souza, G. Stringer, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 301–309; d) B. P. Cleary, R. Eisenberg, *Organometallics* **1995**, 14, 4525–4534; e) J. C. Calbrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4367–4368; f) J. F. Hartwig, X. M. He, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 352–353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 315–317; g) W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 183–192.
- [21] a) R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1451–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1336–1338; b) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690; c) C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1997**, 16, 2757–2760; d) T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 155–158; e) C. Dai, E. G. Robins, A. J. Scott, W. Clegg, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 1983–1984; f) P. Nguyen, R. B. Coapes, A. D. Woodward, N. J. Taylor, J. M. Burke, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 77–85; g) J. B. Morgan, S. P. Miller, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8702–8703; h) S. P. Miller, J. B. Morgan, F. J. Nepveux, J. P. Morken, *Org. Lett.* **2004**, 6, 131–133.

- [22] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11 018–11 019; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720; c) C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404; d) C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165; e) G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154; f) R. Ll. Thomas, F. E. S. Souza, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1650–1656.
- [23] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **1996**, 2073–2074.
- [24] a) N. P. Reddy, N. Choi, S. Shirnada, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 649–650; b) J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.