

DOI: 10.1002/ange.200501588

# Ein T-förmiger Platin(II)borylkomplex als Vorstufe für einen Platinkomplex mit einem basenstabilisierten Borylenliganden\*\*

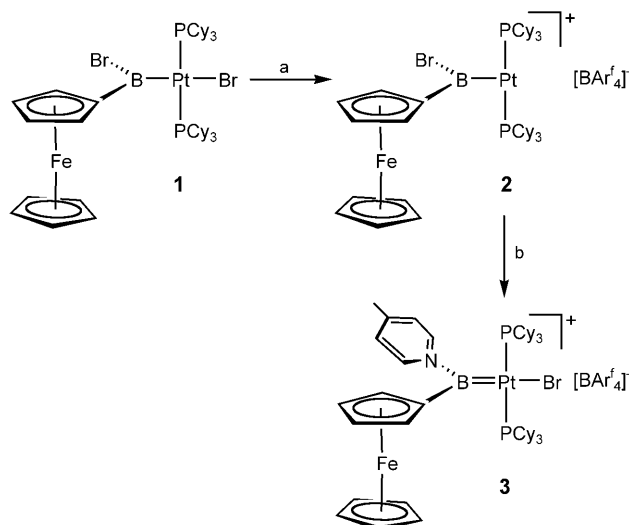
Holger Braunschweig,\* Krzysztof Radacki,  
Daniela Rais und David Scheschkewitz

Übergangsmetallborylkomplexe sind eine überaus wichtige Klasse von borhaltigen Verbindungen,<sup>[1]</sup> da sie als Zwischenstufen in der metallkatalysierten Hydro-<sup>[2]</sup> und Diborierung<sup>[3]</sup> von ungesättigten organischen Substraten sowie der selektiven C-H-Bindungsaktivierung von Alkanen und Arenen auftreten.<sup>[4]</sup> Die Synthese von Übergangsmetallborylkomple-

xen ist auf unterschiedlichen Wegen möglich.<sup>[1]</sup> Eine relativ selten genutzte Synthesemethode ist die oxidative Addition einer B-X-Bindung (X = Cl, Br) eines Halogenoborans an ein Übergangsmetallfragment. Einige Rhodium- und Iridium-,<sup>[5]</sup> Palladium-<sup>[6]</sup> und Platinborylkomplexe<sup>[7]</sup> wurden in jüngerer Zeit auf diesem Weg hergestellt.

Wir haben unlängst über die Synthese von *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br){B(Fc)Br}] (Fc = Ferrocenyl, Cy = Cyclohexyl) (**1**) durch Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit FcBBr<sub>2</sub> berichtet.<sup>[7b]</sup> Ein wichtiges Strukturmerkmal von **1** im Festkörper ist die bemerkenswert lange Pt-Br-Bindung [2.6183(8) Å], die auf einen starken *trans*-Einfluss der B(Fc)Br-Gruppe hinweist. Tatsächlich ist der labilisierende *trans*-Einfluss<sup>[8]</sup> des Borylliganden wegen seiner guten σ-Donoreigenschaften stärker ausgeprägt als bei anderen σ-Donoren, z. B. Hydrido-<sup>[7a,9]</sup> und Stannylliganden,<sup>[6a]</sup> oder π-Acceptoren wie CO.<sup>[10]</sup> Wir zeigen hier, dass sich der starke *trans*-Einfluss des Borylliganden erwartungsgemäß auch in der Reaktivität von **1** widerspiegelt. So ist durch Umsetzung von **1** mit Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (Ar<sup>f</sup> = 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) der T-förmige, dreifach koordinierte Platinkomplex *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt{B(Fc)Br}][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**2**) zugänglich, der wiederum zusammen mit 4-Methylpyridin das Ausgangsmaterial für die Synthese des kationischen, basenstabilisierten Borylenkomplexes *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br){B(Fc)(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me)}][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**3**) ist.

Die Umsetzung einer Lösung von **1** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] führt zu einer unmittelbaren Farbänderung von orangerot nach rot und der Bildung eines farblosen Niederschlages von NaBr (Schema 1). Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weist auf die quantitative Bildung



**Schema 1.** a) Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) 4-Methylpyridin in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

einer neuen Verbindung hin, die ein im Vergleich zu **1** [ $\delta$  = 21.5 ppm, <sup>1</sup>J(P,Pt) = 2892 Hz] stark tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta$  = 41.7 ppm [<sup>1</sup>J(P,Pt) = 2914 Hz] zeigt.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind zwei breite Signale für die Protonen des [BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions bei  $\delta$  = 7.74 und 7.58 ppm sowie ein neuer Satz von Signalen für den Ferrocenylboryl-liganden zu beobachten, nämlich zwei Multipletts bei  $\delta$  = 4.71

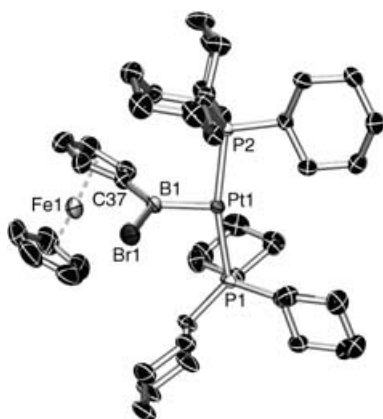
[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, Dr. D. Rais, Dr. D. Scheschkewitz  
Institut für Anorganische Chemie  
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4623  
E-mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Engineering and Physical Sciences Research Council unterstützt. D.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium. Die Autoren danken Dr. G. R. Whittell (Bristol) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

(2H) und 4.52 ppm (2H) und ein Singulett bei  $\delta = 4.26$  ppm (5H). Überraschenderweise kann kein Resonanzsignal im  $^1\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, was auf eine starke Verbreiterung des Signals, bedingt durch nicht aufgelöste Kopplungen zu den Platin- und Phosphoratomen, zurückzuführen sein könnte.<sup>[11]</sup>

Orangefarbene Kristalle von **2** konnten durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mit Hexan und Aufbewahren der Lösung bei  $-36^\circ\text{C}$  erhalten werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass es sich bei Komplex **2** um eine Platinborylverbindung mit dreifach koordiniertem Platinzentrum und einer verzerrten T-förmigen Struktur [P1-Pt1-P2 162.96(3)°] handelt (Abbildung 1).<sup>[12]</sup>



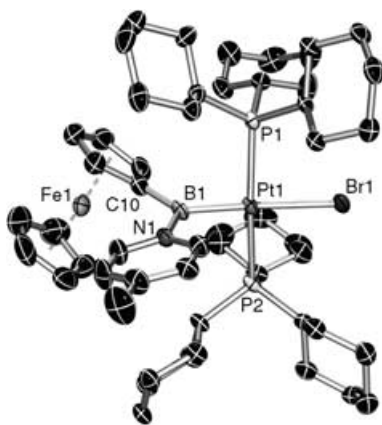
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **2**. Die Wasserstoffatome und das  $[\text{BARf}_4]^-$ -Ion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-B1 1.966(4), Pt1-P2 2.3071(8), Pt1-P1 2.3323(8), B1-Br1 1.955(4); P1-Pt1-P2 162.96(3).

Obwohl sich in *trans*-Stellung zur Borylgruppe kein Ligand befindet, ist der B1-Pt1-Abstand [1.966(4) Å] in **2** unerwarteterweise nur geringfügig größer als der entsprechende in **1** [1.9963(34) Å].<sup>[7b]</sup> Dies dürfte auf den sterischen Anspruch der Tricyclohexylphosphanliganden zurückzuführen sein, der einen kleineren Pt-B-Abstand nicht zulässt. Die Dreifachkoordination am Platinzentrum im Kation von **2** ist aus mehreren Gründen bemerkenswert: Aus der Literatur ist bekannt, dass koordinativ und elektronisch ungesättigte 14-Elektronenkomplexe des Typs  $\text{d}^8\text{ML}_3$  in der Regel kinetisch sehr labil sind. So reagieren sie mit schwachen Nucleophilen wie Lösungsmittelmolekülen und schwach koordinierenden Anionen<sup>[13]</sup> oder bilden agostische Bindungen zu C-H-Gruppen.<sup>[14]</sup> Eine derartige, hohe Reaktivität wird für **2** nicht beobachtet. Besonders bemerkenswert ist das Fehlen effektiver agostischer Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und C-H-Bindungen der Cyclohexylgruppen. Der kleinste Pt...H-C-Abstand beträgt 2.542 Å (Pt...C-H = 3.117 Å) und ist damit deutlich größer als die entsprechenden Abstände in den Komplexen  $[\text{PtMe}(\text{PiPr}_3)_2][1\text{-H-closo-CB}_{11}\text{Me}_{11}]$  (Pt-H 2.24 Å, Pt-C 2.859 Å)<sup>[14g]</sup> und  $[\text{Pt}\{\text{P}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cy}_2\}][\kappa^2\text{-P,C-P}(2\text{-Me-6-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cy}_2\}][\text{BARf}_4]$  (Pt-C

2.432 Å),<sup>[14f]</sup> für die agostische Wechselwirkungen postuliert worden sind. Der Wert liegt allerdings im Bereich der Abstände, die in wirklich dreifach koordinierten *neutralen* Palladiumkomplexen, also Verbindungen, in denen definitiv keine agostischen Wechselwirkungen vorhanden sind, beobachtet werden.<sup>[15]</sup> Theoretischen Rechnungen zufolge sollte das Metallzentrum in 14-Elektronen- $\text{d}^8\text{ML}_3$ -Borylkomplexen des Typs  $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{BX}_2)]$ , bedingt durch den extrem starken *trans*-Einfluss des Borylliganden in *trans*-Stellung zur Borylgruppe, keine agostischen Wechselwirkungen mit C-H-Bindungen eingehen.<sup>[16]</sup> Komplex **2** liefert den experimentellen Beleg für diese theoretische Vorhersage und ist darüber hinaus das erste strukturell charakterisierte Beispiel aus dieser Klasse von Borylverbindungen.

Das Fehlen agostischer Wechselwirkungen in **2** wird auch durch DFT-Rechnungen<sup>[17]</sup> und Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen bestätigt. In den NMR-Spektren von **2** kann nach Abkühlung einer Probe auf  $-60^\circ\text{C}$  noch keine Veränderung beobachtet werden. Bei tieferen Temperaturen verbreitert sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Signal bei  $\delta = 4.52$  ppm, das zwei der Ferrocenylprotonen zuzuordnen ist. Bei  $-90^\circ\text{C}$  tritt Koaleszenz ein, was auf eine gehinderte Rotation des Ferrocenylrestes um die B-C(Fc)-Bindung hinweist. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt zunächst ebenfalls nur eine Verbreiterung des Singuletts bei  $\delta = 41.7$  ppm auf. Bei  $-90^\circ\text{C}$  ist dieses Signal verschwunden, und man beobachtet zwei neue, breite Signale bei  $\delta = 42.5$  und 38.3 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint im gesamten untersuchten Temperaturbereich kein zu hohem Feld hin verschobenes Resonanzsignal, das einem agostisch gebundenen Wasserstoffatom zugeordnet werden könnte – daher dürften die beobachteten spektroskopischen Veränderungen ausschließlich auf bei tiefen Temperaturen eingeschränkte Fluktuationsprozesse zurückzuführen sein.

Sowohl die sterisch anspruchsvollen Tricyclohexylphosphanliganden als auch der sehr stark *trans*-labilisierende Borylligand verhindern, dass bessere Nucleophile als Dichlormethan, z.B. THF oder  $\text{CH}_3\text{CN}$ , am Platinzentrum koordinieren können. So ist **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  auch in Gegenwart eines großen Überschusses (10 Äquiv.) THF oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  stabil. Die NMR-Spektren der Lösungen zeigen, dass, von geringfügiger Zersetzung abgesehen, auch nach 24 Stunden keine Reaktion stattgefunden hat. Dagegen reagiert die wesentlich stärkere Lewis-Base 4-Methylpyridin bereitwillig mit **2**. Nach der Zugabe beobachtet man innerhalb von zwei Stunden eine kontinuierliche Farbänderung der Reaktionslösung von rot nach violett, und es entsteht laut NMR-Spektren als Hauptprodukt eine neue Verbindung **3**, die den zugegebenen Liganden in koordinierter Form enthält. Wegen des elektronisch ungesättigten Charakters des Metallzentrums und seiner Affinität zu Stickstoffdonoren<sup>[13b-d]</sup> hätte eine Koordination von Pyridin am Platinzentrum erwartet werden können; laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> des in Form violetter Kristalle isolierbaren Komplexes **3** ist dies allerdings nicht der Fall. Wie Abbildung 2 zeigt, handelt es sich bei **3** um einen vierfach koordinierten, kationischen *trans*-Bis(tricyclohexylphosphan)komplex, in dem die zwei verbleibenden Koordinationsstellen von einem Bromid und einem basenstabilisierten Ferrocenylborylenliganden besetzt werden. Somit ist **3** das einzige Beispiel eines kationischen<sup>[18]</sup> Pla-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **3**. Die Wasserstoffatome und das  $[\text{BAR}^f_4]^-$ -Ion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-B1 2.014(5), Pt1-P2 2.3452(11), Pt1-P1 2.3564(11), Pt1-Br1 2.6057(5), N1-B1 1.582(6); P2-Pt1-P1 171.83(4), C10-B1-N1 114.4(4), C10-B1-Pt1 131.0(3), N1-B1-Pt1 113.6(3).

tin(II)borylens und ein seltenes Beispiel für einen basenstabilisierten Borylenkomplex.<sup>[10b,19]</sup> Die einzigen bisher bekannten, durch organische Basen stabilisierten Borylenkomplexe wurden von Roper et al. durch Umsetzung der Dichlorborylosmiumvorstufe  $[\text{Os}(\text{BCl}_2)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit 8-Aminochinolin<sup>[10b]</sup> oder 2-Aminopyridin hergestellt.<sup>[19a]</sup>

Man kann davon ausgehen, dass analog zur Bildung der Osmiumsysteme die Bildung von **3** durch eine Lewis-Basen-induzierte, formale 1,2-Halogenidverschiebung vom Bor zum Platin erfolgt, wobei eine starke B-N-Bindung [B1-N1 1.582(6) Å] in der Boryleneinheit gebildet und gleichzeitig die freie Koordinationsstelle am Metall durch die Koordination des Bromids abgesättigt wird. Der letzte Aspekt scheint in diesem Zusammenhang besonders wichtig zu sein. So sind z. B. intramolekulare  $\alpha$ -Wasserstoffverschiebungen in Übergangsmetallkomplexen kinetisch vor allem dann begünstigt, wenn durch die Verschiebung eine koordinativ ungesättigte Spezies in eine koordinativ stärker abgesättigte Verbindung überführt werden kann.<sup>[20]</sup> Aufbauend auf diesem Reaktionsprinzip, das eine sehr wichtige Rolle in der metallorganischen Chemie spielt,<sup>[21]</sup> gelang vor einigen Jahren die Synthese von Silylenkomplexen des Platins.<sup>[22]</sup> Die Synthese von **3** und den erwähnten Osmiumverbindungen zeigt, dass 1,2-Halogenidverschiebungen durchaus eine breite Anwendung in der präparativen Borylenchemie finden könnten.<sup>[23]</sup>

Im Unterschied zu der sehr kurzen Fe-B-Bindung [1.792(8) Å] in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{BMes}][\text{BAR}^f_4]$  (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[18]</sup> (dem einzigen bekannten kationischen terminalen Borylenkomplex) ist die Pt1-B1-Bindung [2.014(5) Å] in **3** unwesentlich länger als diejenige in der dreifach koordinierten Platinvorstufe **2** [1.966(4) Å] und vergleichbar mit der entsprechenden Bindung in der vierfach koordinierten Borylverbindung **1** [1.9963(34) Å].<sup>[7b]</sup> Dies dürfte auf die Erhöhung der Koordinationszahl am Metallatom und die stärkere sterische Abschirmung des Boratoms zurückzuführen sein.

Es ist allerdings zu erwähnen, dass die Beschreibung von **2** als Boryl- und von **3** als Borylenkomplex wegen der vergleichbaren Pt-B-Abstände und Winkel am Boratom im T-förmigen Komplex **2** und dem vierfach koordinierten Komplex **3** nicht unproblematisch ist. Dieses Problem ist nicht auf Komplex **3** beschränkt: Roper diskutiert den Borylcharakter der von ihm synthetisierten, basenstabilisierten Borylenverbindungen des Osmiums,<sup>[10b,19a]</sup> und der Silylencharakter von basenstabilisierten Silylenkomplexen wird als sehr gering eingeschätzt.<sup>[24a,c]</sup> Wegen des Formalismus, der die B-R-Einheit als Borylen und dementsprechend eine B(L)R-Gruppierung (L: neutrale Lewisbase) als ein Lewis-Basenstabilisiertes Borylen beschreibt, definieren wir **3** als einen Komplex mit einem basenstabilisierten Borylenliganden – diese Beschreibung ist aber nur eine von mehreren Möglichkeiten. Zur Klärung der tatsächlichen Bindungssituation in **3** sind weitere theoretische Berechnungen und auch Reaktivitätsuntersuchungen erforderlich, die zurzeit durchgeführt werden.

Die erhöhte sterische Abschirmung des Boratoms, die durch die Koordination von Pyridin hervorgerufen wird, ist wahrscheinlich verantwortlich für die quasi-orthogonale Stellung [78.42(13)°] der Ebene des Borylenliganden zur Koordinationsebene des Platinzentrums. Eine analoge Orientierung der borhaltigen Gruppierung wurde in den Strukturen der Borylkomplexe **1** und **2** sowie in denen von quadratisch-planaren Platincarbonen<sup>[25]</sup> und Silylenverbindungen beobachtet<sup>[24b]</sup> und den sterischen Wechselwirkungen mit den Phosphanliganden zugeschrieben. Der Pt1-Br1-Abstand [2.6057(5) Å] in **3** ist relativ groß und vergleichbar zu dem in der entsprechenden neutralen Borylverbindung **1** [2.6183(8) Å], wie aufgrund des hohen *trans*-Einflusses des borhaltigen Liganden zu erwarten.

Die spektroskopischen Daten von **3** sind in Einklang mit der Struktur im Festkörper. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta = 25.0$  ppm [ $^1J(\text{P,Pt}) = 2554$  Hz], das gegenüber dem entsprechenden Signal von **2** stark hochfeldverschoben ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten bei Raumtemperatur breite Signale bei  $\delta = 7.90$  und 7.82 ppm für zwei der 4-Methylpyridinprotonen sowie bei  $\delta = 4.54$  ppm für zwei der Ferrocenylprotonen und einige der Cyclohexylprotonen auf; dies deutet auf eine im Rahmen der NMR-Zeitskala gehinderte Rotation des Methylpyridinliganden und des Ferrocenylrestes um die B-N- und B-C-Bindung hin. Bei  $-20^\circ\text{C}$  zeigen die vier Methylpyridinprotonen zwei überlappende Multipletts bei  $\delta = 10.45\text{--}10.42$  ppm und zwei Dubletts bei  $\delta = 7.92$  und 7.79 ppm [ $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz]. Erst bei einer Abkühlung auf  $-60^\circ\text{C}$  beobachtet man vier separierte Signale für die vier Protonen am borgebundenen Cyclopentadienylring bei  $\delta = 4.92, 4.88, 4.73$  und 4.04 ppm. Wie bei **2** kann auch im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** kein Signal beobachtet werden.

Wir haben hier über die Synthese der T-förmigen, dreifach koordinierten Borylverbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}][\text{BAR}^f_4]$  (**2**) und deren Umsetzung zum kationischen Komplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})\}][\text{BAR}^f_4]$  (**3**) mit einem basenstabilisierten Borylenliganden berichtet. Derzeit werden Experimente durchgeführt, die die breite Anwendbarkeit dieser Methode zur Synthese von Borylenkomplexen

bestätigen sollen; des Weiteren untersuchen wir, inwieweit sich der sehr starke *trans*-Einfluss des Borylliganden zur Synthese hoch ungesättigter Verbindungen nutzen lässt.

Eingegangen am 10. Mai 2005

**Stichwörter:** Bor · Borylenliganden · Borylliganden · Platin · Strukturaufklärung

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) G. J. Irvine, M. G. J. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; d) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [2] a) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191; b) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [3] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [4] a) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, Jr., M. R. Smith III, *Science* **2002**, *295*, 305–308; b) T. Ishiyama, N. Miyauro, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3–11; c) T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyauro, *Chem. Commun.* **2003**, 2924–2925; d) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2005**, 2172–2174; e) J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538–2552, zit. Lit.
- [5] F. E. S. Souza, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1501–1509.
- [6] a) S.-Y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 5450–5452; b) S.-Y. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, *20*, 2956–2958.
- [7] a) W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, G. C. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183–192; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [8] a) G. Sivignon, P. Fleurat-Lessard, J.-M. Onno, F. Volatron, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6656–6661; b) K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547.
- [9] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, R. T. Baker, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2026–2031.
- [10] a) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **1998**, *17*, 4869–4874; b) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. G. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [11] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [12] Kristallstrukturdaten von **2**:  $C_{78}H_{87}B_2BrF_{24}FeP_2Pt \cdot 1.5CH_2Cl_2 \cdot 0.25C_6H_{14}$ , orangefarbener Quader,  $0.093 \times 0.210 \times 0.250$  mm, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.8443(9)$ ,  $b = 17.7059(12)$ ,  $c = 19.5664(13)$  Å,  $\alpha = 102.7860(10)$ ,  $\beta = 91.0560(10)$ ,  $\gamma = 91.9000(10)^\circ$ ,  $V = 4335.5(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.566$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 173(2)$  K; Bruker-Apex-CCD, Mo $\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 52.79$ ; 39023 Reflexe, 17675 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0266$ ), Direkte Methoden, Absorptionskorrektur SADABS ( $\mu = 2.462$  cm<sup>-1</sup>). Die Restelektronendichte wurde 1.5 Dichlormethan- und 0.25 Hexanmolekülen zugeordnet, die auf Splitlagen mit DFIX-, DANG- und DELU-Restraints verfeinert wurden. Alle Schweratome wurden anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen verfeinert.  $R_1 = 0.0347$  ( $I > 2\sigma$ ),  $wR_2 = 0.0885$  (alle Daten),  $\text{Goof} = 1.044$ , Restraint Goof = 1.046, max/min Restelektro-
- nendichte:  $2.059/-0.485 \times 10^{-3}$  e m<sup>-3</sup>. Kristallstrukturdaten von **3**:  $C_{84}H_{94}NB_2BrF_{24}FeP_2Pt$ , rotes Plättchen,  $0.06 \times 0.15 \times 0.30$  mm, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.2217(17)$ ,  $b = 15.7319(19)$ ,  $c = 21.014(3)$  Å,  $\alpha = 110.284(2)$ ,  $\beta = 103.702(2)$ ,  $\gamma = 93.827(2)^\circ$ ,  $V = 4226.9(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.562$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 173(2)$  K; Bruker-Apex-CCD, Mo $\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 52.08$ ; 35533 Reflexe, 16491 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0287$ ), Absorptionskorrektur SADABS ( $\mu = 2.432$  cm<sup>-1</sup>), Direkte Methoden. Alle Schweratome wurden anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen verfeinert.  $R_1 = 0.0412$  ( $I > 2\sigma$ ),  $wR_2 = 0.0995$  (alle Daten),  $\text{Goof} = 1.068$ , max/min Restelektronendichte:  $1.833/-1.362 \times 10^{-3}$  e m<sup>-3</sup>. CCDC 271343 (**2**) und CCDC 271344 (**3**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [13] a) M. D. Butts, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11831–11843; b) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1204; c) H. A. Zhong, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1378–1399; d) U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 259–320.
- [14] a) F. M. Conroy-Lewis, L. Mole, A. D. Redhouse, S. A. Litster, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1601–1603; b) L. Mole, J. L. Spencer, N. Carr, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 49–52; c) N. Carr, L. Mole, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2653–2662; d) J. L. Spencer, G. S. Mhinzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3819–3824; e) L. Huff Shultz, M. Brookhart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3975–3982; f) W. Baratta, S. Stoccoro, A. Doppiu, E. Herdtweck, A. Zucca, P. Rigo, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 109–113; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 105–108; g) M. J. Ingleson, M. F. Mahon, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2004**, 2398–2399.
- [15] J. P. Stambuli, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9346–9347.
- [16] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556–1562.
- [17] Siehe Hintergrundinformationen.
- [18] Für das einzige andere Beispiel eines kationischen terminalen Borylenkomplexes siehe: D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [19] a) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, J. L. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872; b) für ein Beispiel eines terminalen, durch eine Übergangsmetallbase stabilisierten Borylenkomplexes siehe: H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [20] a) R. J. Goddard, R. Hoffman, E. D. Temmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7667–7676; b) T. Ziegler, L. Versluis, V. Tschinke, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 612–617.
- [21] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York, 2. Aufl., **1994**.
- [22] a) G. P. Mitchell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7635–7636; b) G. P. Mitchell, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2524–2526.
- [23] Wir weisen darauf hin, dass der Begriff „1,2-Halogenidverschiebung“ keine Aussage zum Reaktionsmechanismus darstellt, sondern lediglich den qualitativen Verlauf der Umwandlung von **2** nach **3** beschreiben soll.
- [24] a) T. D. Tilley in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, New York, **1991**, Kap. 9 und 10; b) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7884–7885; c) S. K. Grumbine, D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **1995**, *14*, 127–148, zit. Lit.
- [25] U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 261–286.