

achtet. Auch über die Cyclodimerisierung von Iminoboranen in der Koordinationsssphäre verschiedener Übergangsmetalle unter Bildung  $\eta^4$ -gebundener Diazadiboretidine wurde berichtet.<sup>[1,5a,c]</sup> Die [2+2]-Cycloaddition von Verbindungen  $X-B\equiv N-R$  an den kurzlebigen Komplex  $[Cp_2Ti=CH_2]$  lieferte ein 1-Aza-2-bora-4-titanacyclobutan.<sup>[5b]</sup> Iminoborylkomplexe der allgemeinen Form  $[L_nM-B\equiv N-R]$  waren allerdings – im Unterschied zur Fülle der entsprechenden Übergangsmetallalkinylkomplexe  $[L_nM-C\equiv C-R]$ <sup>[6]</sup> – bisher unbekannt.

Wir berichteten kürzlich über die Synthese von *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(Br)\{B(Fc)Br\}]$  ( $Fc =$  Ferrocenyl,  $Cy =$  Cyclohexyl), das durch Reaktion von  $[Pt(PCy_3)_2]$  mit  $[FcBBr_2]$  erhalten wurde,<sup>[7a]</sup> sowie über dessen glatte Überführung in den T-förmigen, dreifach koordinierten Komplex *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt\{B(Fc)Br\}[BAr^f_4]}$  ( $Ar^f = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ ); dieser diente wiederum als Vorstufe für den Basen-stabilisierten Borylenkomplex *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(Br)\{B(Fc)(NC_5H_4-4-Me)\}][BAr^f_4]$ .<sup>[7b]</sup> In Weiterführung dieser Arbeiten haben wir analoge Reaktionen unterschiedlich substituierter Dibromborane untersucht. Hier berichten wir über die beispiellose Bildung der (Trimethylsilyl)iminoborylkomplexe *trans*- $[(Cy_3P)_2M(B\equiv NSiMe_3)Br]$  ( $M = Pd, Pt$ ), erhalten durch oxidative Addition einer B-Br-Bindung von  $(Me_3Si)_2NBBR_2$  an  $[M(PCy_3)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) und anschließende glatte, intramolekulare Eliminierung von  $Me_3SiBr$  bei Raumtemperatur.

Nach Zugabe von  $(Me_3Si)_2NBBR_2$ <sup>[8]</sup> (**3**) zu einer äquimolaren Menge  $[M(PCy_3)_2]$  ( $M = Pd$ ,<sup>[9a]</sup> **1**;  $M = Pt$ ,<sup>[9b]</sup> **2**) in  $C_6D_6$  werden, wie Multikern-NMR-Spektren zeigen, die Ausgangsverbindungen innerhalb von 24–36 Stunden zugunsten der Produkte **4** bzw. **5** unter gleichzeitiger Freisetzung von  $Me_3SiBr$  verbraucht (Schema 1). Das  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spek-

## Iminoborylkomplexe

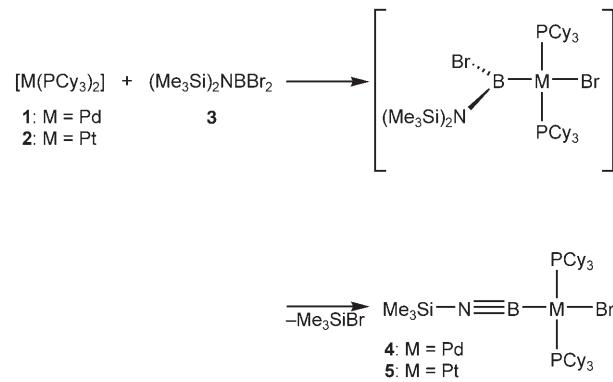
DOI: 10.1002/ange.200502825

### Synthese und Charakterisierung von Iminoborylkomplexen des Palladiums und Platins\*\*

Holger Braunschweig,\* Krzysztof Radacki,  
Daniela Rais und Katharina Uttinger

Iminoborane,  $X-B\equiv N-R$ , sind aufgrund der Dreifachbindung zwischen Bor und Stickstoff isoelektronisch zu Alkinen,  $X-C\equiv C-R$ . Dank dieser engen Verwandtschaft sind solche Verbindungen Gegenstand intensiver experimenteller<sup>[1,2]</sup> und theoretischer<sup>[3]</sup> Untersuchungen geworden. Die Chemie von Iminoboranen wurde mehr als zwei Jahrzehnte lang vor allem in den Arbeitsgruppen von Paetzold<sup>[1]</sup> und Nöth detailliert studiert.<sup>[2]</sup> Im Vergleich zur  $C\equiv C$ -Bindung führt die  $B\equiv N$ -Bindung<sup>[3]</sup> wegen ihrer Polarität und geringeren Stärke allerdings zu einer höheren Reaktivität und thermodynamischen Instabilität von Iminoboranen in Bezug auf die Cyclooligomerisierung.<sup>[1,2]</sup> Tiefe Temperaturen, hohe Verdünnung und die Gegenwart sterisch anspruchsvoller Substituenten auf beiden Seiten der Dreifachbindung sind im Allgemeinen notwendig, um die ansonsten bevorzugte Cyclisierung zu unterbinden und monomere Verbindungen zu isolieren.

Von den zahlreichen Reaktionen, die Iminoborane eingehen, wurden vor allem die 1,2-Additionen polarer Substrate an die BN-Mehrfachbindung gründlich untersucht.<sup>[1,2]</sup> Beispiele für Übergangsmetall-gebundene Iminoboranliganden liefern insbesondere Hydrometallierungen mit Komplexen wie  $[Cp_2Zr(HCl)]^{[4a,c]}$  oder  $[Cp_2NbH_3]$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ).<sup>[4b]</sup> Hier wurde ein Koordinationsmodus ähnlich demjenigen von side-on gebundenen Alkinen mit unterschiedlichen BN-Mehrfachbindungsanteilen in den Produkten beob-



Schema 1. Synthese der Iminoborylkomplexe **4** und **5**.

trum der Reaktionsmischung zeigt ein Signal bei  $\delta = 22.0$  ppm für **4** oder bei  $\delta = 25.9$  ppm für **5**. Diese Daten stimmen sehr gut mit denen von Hauptgruppenelement-substituierten (Trimethylsilyl)iminoboranen wie  $(Me_3Si)_3CB\equiv NSiMe_3$ <sup>[10]</sup> ( $\delta_B = 21.0$  ppm) oder  $(Me_3Si)_3SiB\equiv NSiMe_3$ <sup>[10]</sup> ( $\delta_B = 21.9$  ppm) überein.

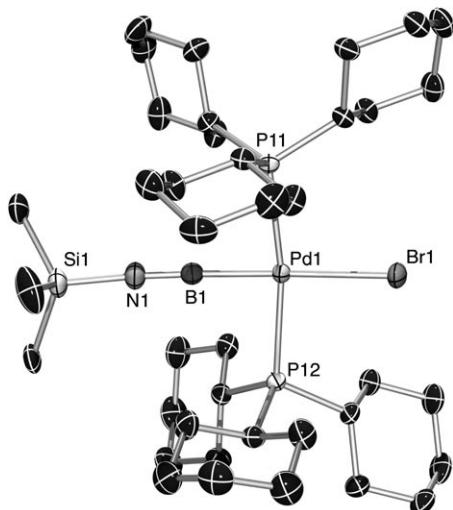
Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei  $\delta = 34.3$  ppm für **4** (vergleiche  $\delta = 39.2$  ppm für **1**)<sup>[9a]</sup> oder bei  $\delta = 31.2$  [ $^1J(P,Pt) = 2389$  Hz] für **5** beobachtet; letzteres ist gegenüber dem von **2** [ $\delta = 62.3$  ppm,  $^1J(P,Pt) = 4161$  Hz]<sup>[9b]</sup> stark hochfeldverschoben. In den  $^1H$ -NMR-Spektren deutet ein

\* Prof. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, Dr. D. Rais, K. Uttinger  
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 gefördert. D.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium.

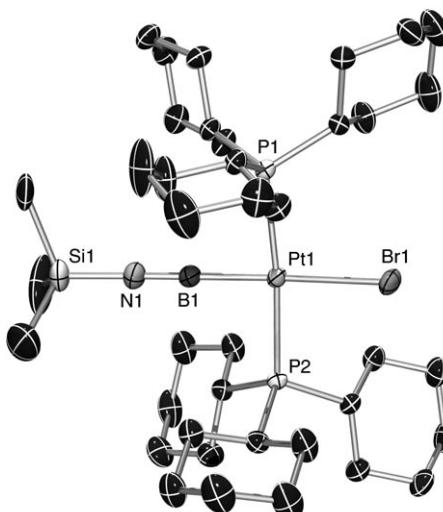
Singulett bei  $\delta = 0.30$  ppm in beiden Fällen auf die Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  hin, während das Auftreten von lediglich einem weiteren Signal bei hohem Feld ( $\delta = 0.35$  ppm für **4** und  $\delta = 0.37$  ppm für **5**) sowie dessen Integration (9H) in Bezug auf die Cyclohexylprotonen (66H) zeigen, dass lediglich eine Trimethylsilylgruppe in den neuen Komplexen erhalten geblieben ist.

Die Konstitution der beiden neuen Verbindungen konnte röntgenographisch zweifelsfrei belegt werden.<sup>[11]</sup> Durch langsames Einengen von Toluol/Hexan-Lösungen bei Raumtemperatur wurden farblose Kristalle von **4** und **5** erhalten. Aus der Strukturanalyse ist ersichtlich, dass ein (Trimethylsilyl)iminoborylligand vorhanden ist, der über das Boratom terminal an ein *trans*- $\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{M}(\text{Br})\}$ -Komplexfragment gebunden ist (Abbildungen 1 und 2).



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **4a**. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit): **4a**: Pd1–B1 1.958(3), Pd1–Br1 2.5531(5), B1–N1 1.251(4); B1–N1–Si1 163.1(3); **4b**: Pd2–B2 1.967(3), Pd2–Br2 2.5224(5), B2–N2 1.262(3); B2–N2–Si2 166.1(2).

Die B-N-Bindungslängen sind in beiden Komplexen vergleichbar (die Elementarzelle von **4** weist zwei unabhängige Moleküle **4a** und **4b** auf:  $d(\text{B}-\text{N}) = 1.251(4)$   $\text{\AA}$ , **4a**, 1.262(3)  $\text{\AA}$ , **4b**; 1.260(4)  $\text{\AA}$ , **5**); damit sind die Bindungen etwas länger als die des einzigen strukturell charakterisierten Hauptgruppenelement-substituierten Iminoborans ( $\text{Me}_3\text{Si}_3\text{SiB}\equiv\text{N}^+\text{Bu}$  mit 1.221(5)  $\text{\AA}$ )<sup>[12]</sup> und ähnlich lang wie die B-N-Bindung des (Iminoboryl)borats  $[\text{Li}(\text{tmida})_2][\text{(Bu})(\text{iBu})_2\text{B}\equiv\text{N}^+\text{Bu}]$  mit 1.250(5)  $\text{\AA}$  ( $\text{tmida} = \text{N},\text{N}',\text{N}'\text{-Tetramethyl-ethylendiamin}$ ).<sup>[13]</sup> Da terminale Borylenkomplexe,<sup>[14]</sup> also Verbindungen mit zweifach koordiniertem, metallgebundem Bor, weder von Pd noch von Pt bekannt sind, müssen die M-B-Abstände in **4** und **5** mit denen entsprechender Palladium- und Platinborylkomplexe verglichen werden, von denen **4** und **5** Sonderfälle darstellen. Die Pd-B-Abstände (1.958(3)  $\text{\AA}$ , **4a**, 1.967(3)  $\text{\AA}$ , **4b**) sind kleiner als die in Palladiumborylkomplexen (2.006(9)–2.077(6)  $\text{\AA}$ ),<sup>[15]</sup> während der Pt-B-Abstand in **5** (1.960(3)  $\text{\AA}$ ) etwas kleiner ist als der in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$  (1.9963(34)  $\text{\AA}$ ),<sup>[7a]</sup> aber ver-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **5**. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit): Pt1–B1 1.960(3), Pt1–Br1 2.5516(4), B1–N1 1.260(4); B1–N1–Si1 173.3(3).

gleichbar mit dem des dreifach koordinierten, T-förmigen Platinborylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}(\text{Fc})\text{Br})]\{\text{BAr}^f_4\}$  (1.966(4)  $\text{\AA}$ ).<sup>[7b]</sup> Eine geringe Abweichung des B-N-Si-Bindungswinkels von der Linearität (163.1(3) $^\circ$ , **4a**, 166.1(2) $^\circ$ , **4b**; 173.3(3) $^\circ$ , **5**) fällt auf, die im Fall des Palladiumkomplexes etwas stärker ausgeprägt ist. Interessant ist auch, dass die M-Br-Abstände in **4** und **5** (2.5531(5)  $\text{\AA}$ , **4a**, 2.5224(5)  $\text{\AA}$ , **4b**, 2.5516(4)  $\text{\AA}$ , **5**) auf einen schwächeren *trans*-Einfluss des Iminoborylliganden im Vergleich zu dem der  $(\text{Fc})\text{BrB}$ -Borylgruppe ( $d(\text{Pt}-\text{Br}) = 2.6183(8)$   $\text{\AA}$  in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ )<sup>[7a]</sup> und dem der Basen-stabilisierten Borylengruppe  $(\text{Fc})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})\text{B}$  ( $d(\text{Pt}-\text{Br}) = 2.6057(5)$   $\text{\AA}$  in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})\}]\{\text{BAr}^f_4\}$ )<sup>[7b]</sup> hindeuten. Diese Befunde sind auf einen reduzierten p-Charakter desjenigen Orbitals des Boratoms zurückzuführen, das in die Bildung der M-B- $\sigma$ -Bindung involviert ist. Aus diesem Grund sind die M-B-Abstände kleiner, und der Iminoborylligand ist ein schwächerer  $\sigma$ -Donor als der Borylligand.<sup>[16]</sup> Dieser Effekt wird in **4** und **5** durch die Gegenwart des elektronegativen Stickstoffatoms weiter verstärkt.

Unsere früheren Befunde zur oxidativen Addition der B-Br-Bindung von  $[\text{FcBBR}_2]$  an  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ <sup>[7a]</sup> sowie die bekannte Synthese von Iminoboranen durch  $\text{Me}_3\text{SiX}$ -Eliminierung aus geeigneten Vorstufen vom Typ  $\text{R}(\text{X})\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}'$ <sup>[1]</sup> machen es sehr wahrscheinlich, dass die Bildung von **4** und **5** ebenfalls über die intramolekulare Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  ausgehend von dem nicht zu beobachtenden Zwischenprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{M}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  verläuft. Derartige  $\text{Me}_3\text{SiX}$ -Eliminierungen von Verbindungen des Typs  $\text{R}(\text{X})\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}'$  erfordern jedoch im Allgemeinen Temperaturen von 400–500°C und niedrige Drücke sowie die Abtrennung des gebildeten Halogensilans bei niedriger Temperatur, um eine Rückreaktion der Produkte zu verhindern.<sup>[17]</sup> Somit ist die glatte Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  bei der Bildung von **4** und **5** tatsächlich bemerkenswert. Dies ist wahrscheinlich auf die Notwendigkeit zurückzuführen, die

sterische Überfrachtung durch die benachbarten großen Tricyclohexylphosphan- und Bis(trimethylsilyl)aminogruppen zu reduzieren. Ebenso bemerkenswert ist, dass die Komplexe **4** und **5** thermisch deutlich stabiler als die meisten anderen Iminoborane sind, die bekanntermaßen bereits bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Tendenz zur Oligomerisierung aufweisen.<sup>[1,2]</sup> Eine Lösung von **5** in [D<sub>8</sub>]-Toluol zeigt auch nach 14-stündigem Erhitzen auf 100°C keine Anzeichen von Oligomerisierung oder Zersetzung; auch bei Bestrahlung der beiden Komplexe in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur für 12 Stunden verändern sich ihre NMR-Spektren nicht. Dies belegt, dass die Iminoboryleinheit durch Koordination an Übergangsmetalle eine außerordentliche Stabilisierung erfährt.

Wir haben hier über die Synthese der ersten (Trimethylsilyl)iminoborylkomplexe von Platin und Palladium berichtet. Diese Komplexe entstehen durch intramolekulare Me<sub>3</sub>SiBr-Eliminierung, vermutlich ausgehend von einem intermediären Komplex des Typs *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(Br){B(Br)N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}], der durch oxidative Addition einer B-Br-Bindung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBBBr<sub>2</sub> (**3**) an [M(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Pd, **1**; M = Pt, **2**) gebildet wurde. Untersuchungen zur Reaktivität der neuen Verbindungen, insbesondere in Bezug auf ihr mögliches Polymerisationsverhalten unter intermolekularer Me<sub>3</sub>SiBr-Eliminierung, sind zurzeit im Gang.

## Experimentelles

**4:** (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBBBr<sub>2</sub> (**3**; 0.025 g, 0.075 mmol) wird zu einer blassgelben Lösung von **1** (0.050 g, 0.075 mmol) in Toluol (2 mL) gegeben und diese 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wird mit Hexan (4 mL) überschichtet, und man lässt das Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur langsam verdunsten. Innerhalb von 48 Stunden erhält man farblose Kristalle von **4** (0.035 g, 55%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, TMS): δ = 2.92 (br m, 6H, Cy), 2.18–1.17 (m, 60H, Cy), 0.35 ppm (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 35.4 (vt, N<sup>[18]</sup> = 22 Hz, C<sub>1</sub>, Cy), 31.2 (s, C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>, Cy), 27.9 (vt, N<sup>[19]</sup> = 11 Hz, C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>, Cy), 27.0 (s, C<sub>4</sub>, Cy), 3.4 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 34.3 ppm (s); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 22.0 ppm. IR (Toluol): ν = 1857 (w), 1812 cm<sup>-1</sup> (m), (B≡N). Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>39</sub>H<sub>75</sub>NBBBrP<sub>2</sub>PdSi: C 55.42, H 8.94, N 1.66; gef.: C 55.31, H 8.53, N 1.49.

**5:** (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBBBr<sub>2</sub> (**3**; 0.022 g, 0.066 mmol) wird zu einer blassgelben Lösung von **2** (0.050 g, 0.066 mmol) in Toluol (2 mL) gegeben und diese für 36 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wird mit Hexan (4 mL) überschichtet, und man lässt das Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur langsam verdunsten. Innerhalb von 48 Stunden erhält man farblose Kristalle von **5** (0.038 g, 62%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, TMS): δ = 3.08 (br m, 6H, Cy), 2.20–1.19 (m, 60H, Cy), 0.37 ppm (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (128.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 34.9 (vt, N<sup>[18]</sup> = 30 Hz, C<sub>1</sub>, Cy), 30.9 (s, C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>, Cy), 27.8 (vt, N<sup>[19]</sup> = 11 Hz, C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>, Cy), 27.1 (s, C<sub>4</sub>, Cy), 3.6 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 31.2 ppm (s, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 2389 Hz); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (64.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 25.9 ppm. IR (Toluol): ν = 1851 (w), 1809 cm<sup>-1</sup> (m), (B≡N). Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>39</sub>H<sub>75</sub>NBBBrP<sub>2</sub>PtSi: C 50.16, H 8.10, N 1.50; gef.: C 49.85, H 8.35, N 1.30.

Eingegangen am 9. August 2005  
Online veröffentlicht am 21. November 2005

**Stichwörter:** Bor · Halogensilaneliminierung · Iminoborane · Palladium · Platin

- [1] a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123; b) P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345; c) P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, 93–94, 39; d) J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2461, zit. Lit.
- [2] a) H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603; b) U. Braun, B. Böck, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3612, zit. Lit.
- [3] a) D. R. Armstrong, T. D. Clark, *Theor. Chim. Acta* **1972**, *24*, 307; b) C. Baird, R. K. Datta, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 17.
- [4] a) D. Männig, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 998; b) E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 958; c) E. Bulak, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1277.
- [5] a) K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2994; b) P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1724; c) P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 839.
- [6] N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586.
- [7] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkeiwitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651.
- [8] W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421*, 105.
- [9] a) W. Kuran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 187; b) S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4850.
- [10] M. Haase, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 324.
- [11] Kristalldaten für **4** und **5** wurden auf einem Apex-Diffraktometer von Bruker mit CCD-Flächenzähler und monochromatischer Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung gesammelt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit Shelx verfeinert (G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Alle Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme der im Lösungsmittelmolekül bei **5**, wurden anisotrop verfeinert. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen, und sie wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen. Kristalldaten für **4**: C<sub>39</sub>H<sub>75</sub>NBBBrNP<sub>2</sub>PdSi, M<sub>r</sub> = 845.15, farblose Nadeln, Größe 0.150 × 0.090 × 0.045 mm, monokline Raumgruppe *P2(1)*, a = 21.187(4), b = 9.8472(16), c = 21.806(4) Å, β = 103.318(3)°, V = 4427.2(12) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber</sub> = 1.268 g cm<sup>-3</sup>, μ = 1.447 cm<sup>-2</sup>, F(000) = 1784, T = 173(2) K, R<sub>1</sub> = 0.0249, wR<sup>2</sup> = 0.0625, 17851 unabhängige Reflexe [2θ = 52.9°] und 835 Parameter. Kristalldaten für **5**: C<sub>42</sub>H<sub>82</sub>NBBBrNP<sub>2</sub>PtSi, M<sub>r</sub> = 976.93, farblose Plättchen, 0.23 × 0.22 × 0.20 mm, orthorhomatische Raumgruppe *Fdd2*, a = 36.389(2), b = 40.126(2), c = 12.9610(7) Å, V = 18925.2(18) Å<sup>3</sup>, Z = 16, ρ<sub>ber</sub> = 1.371 g cm<sup>-3</sup>, μ = 3.930 cm<sup>-2</sup>, F(000) = 8048, T = 173(2) K, R<sub>1</sub> = 0.0200, wR<sup>2</sup> = 0.0494, 9013 unabhängige Reflexe [2θ = 52.96°] und 437 Parameter. CCDC-280498, **4**, und CCDC-280497, **5**, 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.
- [12] a) M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1117; b) die erste strukturelle Charakterisierung eines Iminoborans wurde beschrieben in: P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bourgeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089. Aufgrund

schwerwiegender Fehlordnung sind die Strukturdaten allerdings nicht völlig zuverlässig.

- [13] E. Eversheim, U. Englert, R. Boese, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 201.
- [14] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; e) ein Basen-stabilisierter Borylenkomplex von Platin ist unter Lit. [7b] beschrieben.
- [15] a) S.-Y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 5450; b) S.-Y. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, *20*, 2956.
- [16] Wir danken Prof. T. B. Marder, University of Durham, Großbritannien, für die persönliche Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.
- [17] Ein Beispiel für die Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiF}$  bei ca. 60°C im Vakuum findet sich unter Lit. [10].
- [18]  $\nu_t$  = virtuelles Triplett;  $N = |^1J(\text{P,C}) + ^3J(\text{P,C})|$ .
- [19]  $N = |^2J(\text{P,C}) + ^4J(\text{P,C})|$ .