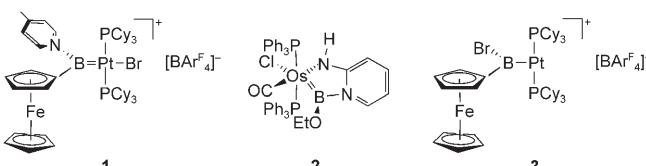


Synthese und Struktur eines kationischen Platinborylenkomplexes**

Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki und Katharina Uttinger

Terminale Borylenkomplexe mit zweifach koordinierten Boratomen wurden erstmals 1998^[1] erwähnt und sind wegen ihrer Verwandtschaft zu Carbonylkomplexen,^[2] aber auch als Quelle schwer zugänglicher Borylenverbindungen B-R unter Normalbedingungen von großem Interesse. Letzteres ermöglichte den vielseitigen, präparativ nützlichen Boryltransfer auf zahlreiche Übergangsmetallfragmente^[3] und sogar auf ungesättigte organische Verbindungen.^[4] Bislang beschränken sich die neutralen, terminalen Borylenkomplexe auf Verbindungen der frühen Übergangsmetalle V,^[5b] Cr^[3a,5] und W.^[1] Zusätzlich wurden einige wenige kationische Verbindungen ausschließlich von Fe^[4b,6] vorgestellt. Terminale Borylenkomplexe später Übergangsmetalle konnten mit Ausnahme des basenstabilisierten Platinkomplexes **1** bisher noch nicht hergestellt werden (Schema 1). Obwohl **1** formal



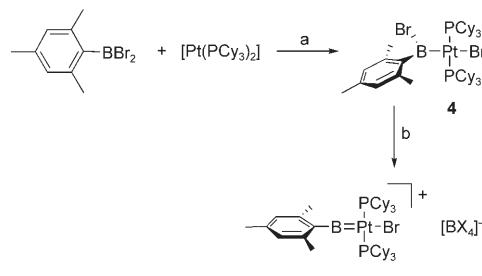
Schema 1. Molekülstrukturen der basenstabilisierten Borylenkomplexe **1** und **2** sowie des T-förmigen Borylkomplexes **3**, der Vorstufe von **1**; Cy = Cyclohexyl, Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃.

als 4-Methylpyridinaddukt eines Borylenkomplexes betrachtet werden kann, zeigt das Borzentrum wegen seiner erhöhten Koordinationszahl überwiegend Borylcharakter.^[7] Ähnliches wurde beim basenstabilisierten **2** und bei verwandten Osmiumkomplexen, deren Os-B-Abstände eher charakteristisch für Osmiumborylkomplexe [L_xOs-BR₂] sind, gefunden.^[8]

Abgesehen von Komplexen mit einem deutlichen Pt-B-Mehrfachbindungscharakter, die bislang unbekannt sind, ist die Chemie der Platin-Bor-Verbindungen relativ weit entwickelt. Besonders Platinborylkomplexe des Typs [L_xPt-BR₂] sind zahlreich und gut untersucht,^[9] meistens im Hinblick auf ihre Schlüsselkoeffizienten als Zwischenstufen bei der metallkatalysierten Diborierung organischer Verbindungen.^[10] Vor allem von Pt, und in geringerem Umfang auch von Pd, sind

Übergangsmetallkomplexe mit borgebundenen Liganden in ungewöhnlichen Koordinationsmodi bekannt, wie Metallbasen-stabilisierte Boryl-^[11] und Borylenverbindungen^[3c,12] oder Heterozweikern-Borylenkomplexe.^[13] Hier berichten wir über die Synthese des ersten Platinborylenkomplexes mit einem zweifach koordinierten Borzentrum und einer Pt-B-Bindung mit Mehrfachbindungscharakter.

Vor einiger Zeit beschrieben wir die Synthese von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br){B(Fc)Br}] (Fc = Ferrocenyl) durch oxidative Addition von [FcBBr₂] an [Pt(PCy₃)₂]^[14] sowie die Umwandlung in den T-förmigen, dreifach koordinierten Platinborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(Fc)Br}][BAr^F₄] (**3**), der durch selektive Bromidabspaltung am Pt-Zentrum hergestellt werden konnte.^[7] **3** wurde durch die Addition von 4-Methylpyridin an das Boratom unter gleichzeitiger formaler Wanderung des Bromatoms vom B- zum Pt-Atom in Komplex **1** überführt.^[7] Auf ähnliche Weise konnten wir nun den Borylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br){B(Mes)(Br)}] (**4**) durch Mischen äquimolarer Mengen von [Pt(PCy₃)₂] und MesBBr₂ in Benzol herstellen (Schema 2). Es bildet sich sofort ein weißer



Schema 2. a) C₆H₆; b) Na[BAr^F₄] oder K[B(C₆F₅)₄] in CD₂Cl₂.

Feststoff, dessen Ausfällung durch die Zugabe von Hexan vervollständigt wird. Die Daten der Multikern-NMR-Spektroskopie des isolierten Feststoffs (88 % Ausbeute) sind in Einklang mit der Bildung von **4**. Das ¹¹B-^{{1}H}-NMR-Spektrum weist ein breites Signal bei $\delta = 68.7$ ppm auf, das gegenüber dem Signal des eingesetzten Borans ($\delta = 61.7$ ppm)^[15] leicht tieffeldverschoben ist. Im ³¹P-^{{1}H}-NMR-Spektrum wird bei $\delta = 18.9$ ppm (¹J_{P,Pt} = 3054 Hz) ein Singulett beobachtet, das gegenüber dem von [Pt(PCy₃)₂] ($\delta = 61.9$ ppm, ¹J_{P,Pt} = 4120 Hz)^[16] stark hochfeldverschoben ist. Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die Gegenwart der Mesylbromborylgruppe durch ein breites Signal für die beiden Arylprotonen bei $\delta = 6.83$ ppm in CD₂Cl₂ (in Benzol werden zwei Signale gefunden), zwei Signale für die Methylgruppen in *ortho*-Position bei $\delta = 3.61$ und 2.79 ppm und ein scharfes Signal für die Methylgruppe in *para*-Position bei $\delta = 2.18$ ppm. Das Auftreten zweier chemisch nichtäquivalenter *ortho*-Methylgruppen

[*] Prof. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, K. Uttinger

Institut für Anorganische Chemie
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 gefördert.

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

pen weist auf eine gehinderte Rotation um die $B-C_{ipso}$ -Bindung hin. Dies konnte durch temperaturabhängige 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen in deuteriertem Toluol bestätigt werden. Bei $-10^{\circ}C$ sind die zugehörigen Signale schärfer ($\delta = 6.89$ und 6.78 ppm für die beiden Arylprotonen, $\delta = 4.00$ und 3.05 ppm für die *ortho*-Methylgruppen), während Erhitzen auf $100^{\circ}C$ zur Koaleszenz der beiden nicht-äquivalenten Aryl-H-Signale ($\delta = 6.81$ ppm) und *ortho*-Methylgruppen ($\delta = 3.38$ ppm) führt.

Durch Lösen von **4** in Benzol und langsames Verdampfen des Lösungsmittels lassen sich Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung erhalten. Die Molekülstruktur sowie relevante Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1 dargestellt.^[17] Der Pt-Br-Abstand ($2.6246(4)$ Å) ist mit

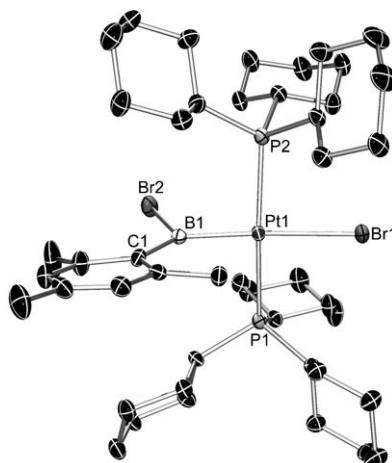


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Pt1-B1 2.009(4), Pt1-Br1 2.6246(4), B1-Br2 2.006(4), B1-C1 1.587(5); Pt1-B1-C1 132.2(3).

dem von *trans*-[$(Cy_3P)_2Pt(Br)\{B(Fc)Br\}$] ($2.6183(8)$ Å) vergleichbar, aber größer als in *trans*-[$(Cy_3P)_2PtBr_2$] ($2.435(1)$ Å).^[18] Die Pt-B-Bindungslänge (Pt1-B1 $2.009(4)$ Å) ist der in *trans*-[$(Cy_3P)_2Pt(Br)\{B(Fc)Br\}$] ($1.9963(34)$ Å)^[14] oder *trans*-[$(Ph_3P)_2Pt(Cl)\{BCat\}$] ($2.008(8)$ Å; Cat = Catecholat) sehr ähnlich.^[19] Die Borylgruppe ist orthogonal zum $\{Pt_2\}$ -Fragment ($C1-B1-Pt1-P1$ $90.6(4)^{\circ}$) angeordnet. **4** ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich langsam in Lösung, lässt sich aber als Feststoff unter Argon aufbewahren.

Die Umsetzung von **4** mit $Na[BAr^F_4]$ in CD_2Cl_2 ergibt einen feinen, weißen Niederschlag (NaBr). Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigen anschließend ein neues Singulett bei $\delta = 45.0$ ppm ($^1J_{P,Pt} = 2072$ Hz), das gegenüber dem Signal des Borylkomplexes stark tieffeldverschoben ist. Die 1H -NMR-Spektren weisen jeweils ein scharfes Signal für die beiden Arylprotonen ($\delta = 7.01$ ppm) und die *ortho*-Methylgruppen ($\delta = 2.72$ ppm) des Mesitylfragments ($\delta = 2.34$ ppm für die *para*-Methylgruppe) auf. Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lässt sich nur das Signal für $[BAr^F_4]^-$ bei $\delta = -7.55$ ppm detektieren, vermutlich wegen einer nicht aufgelösten Kopplung zu Platin- und Phosphorkernen.^[20]

Da es nicht gelang, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturbestimmung zu erhalten, wurde die Reaktion mit $K[B(C_6F_5)_4]$ als Halogenid-abspaltendem Reagens durchgeführt. Multikern-NMR-spektroskopische Daten zeigen den gleichen Satz von Signalen in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- und 1H -NMR-Spektren, während das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = -17.62$ ppm für das $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Anion aufweist. Durch Überschichten der Reaktionsmischung mit Hexan und Abkühlen auf $-35^{\circ}C$ konnten Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung erhalten werden; das Produkt stellt sich als der erste terminale Platinborylenkomplex heraus: *trans*-[$(Cy_3P)_2Pt(Br)\{BMes\}\{B(C_6F_5)_4\}$] (**5b**; siehe Schema 2).^[17]

Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Boratom ist zweifach koordiniert und linear mit den benachbarten Atomen Pt und C (Pt1-B1-C1 $178.15(9)^{\circ}$) verbunden (Abbildung 2). Die Pt-B-Bindung ($1.859(3)$ Å) ist

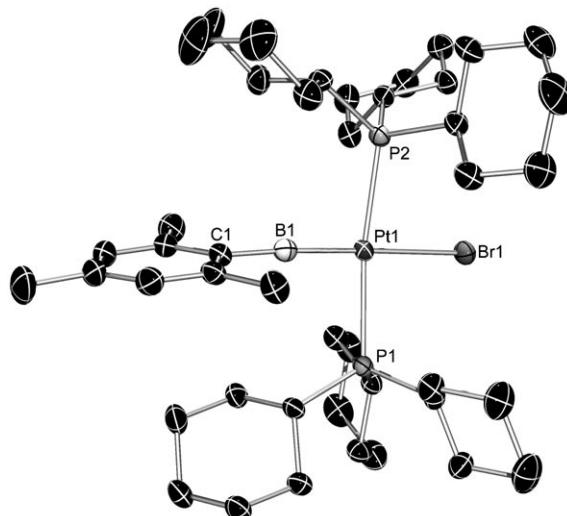


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5b** (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sowie $[B(C_6F_5)_4]^-$ und das Lösungsmittelmolekül CH_2Cl_2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Pt1-B1 1.859(3), Pt1-Br1 2.5418(6), B1-C1 1.495(4); Pt1-B1-C1 178.15(9).

hier deutlich kürzer als im Borylkomplex **4** ($2.009(4)$ Å) und den basenstabilisierten Verbindungen **1** ($2.014(5)$ Å)^[7] oder $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)Fe(\mu-CO)Pt(PCy_3)(\mu-Br)Pt(PCy_3)Br(\mu^3-B)]$ ($B-Pt2$ $1.938(4)$ Å; $B-Pt1$ $2.158(4)$ Å),^[21] die alle dreifach koordinierte Borzentren aufweisen. Diese Bindung ist auch ungefähr 10 pm kürzer als die des Iminoborylkomplexes *trans*-[$(Cy_3P)_2(Br)Pt-B\equiv N-SiMe_3$] ($1.960(3)$ Å), der ein ungewöhnliches, nur zweifach koordiniertes Boratom aufweist, das jedoch durch eine BN-Dreifachbindung elektronisch abgesättigt ist und Borylcharakter hat.^[21] Diese Beobachtungen sind in Einklang mit dem deutlichen Mehrfachbindungscharakter der B-Pt-Bindung in *trans*-[$(Cy_3P)_2Pt(Br)\{BMes\}$]⁺. Eine zusätzliche elektronische Stabilisierung des koordinativ ungesättigten Boratoms in **5** könnte durch Wechselwirkungen mit der Mesitylgruppe bewirkt werden. Darauf weist auch die im Vergleich zur entsprechenden Bindung im Borylkomplex **4**

(1.587(5) Å) deutlich kürzere B-C_{ipso}-Bindung (1.495(4) Å) hin. Eine ähnliche Beobachtung wurde beim verwandten kationischen Eisenborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}(\text{BMes})]^+$ (B-C_{ipso} 1.491(10) Å) gemacht (Abstand B-C_{ipso} in dessen Borylvorstufe, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$: 1.569(3) Å).^[6a] Die Pt-Br-Bindungslänge (2.5418(6) Å) von **5b** ist der in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Br}\text{Pt-B}\equiv\text{N-SiMe}_3]$ (2.5516(4) Å)^[21] ähnlich, aber kürzer als im Borylkomplex **4** (2.6246(4) Å). Dies lässt auf einen schwächeren *trans*-Einfluss der Borylen- und Iminoborylliganden schließen.^[22]

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation von **5** wurden die Kohn-Sham-Orbitale untersucht.^[23] Dabei wurden zwei Orbitale mit beträchtlichem Pt-B- σ -Bindungscharakter gefunden. Abbildung 3 zeigt das p_z-Orbital des

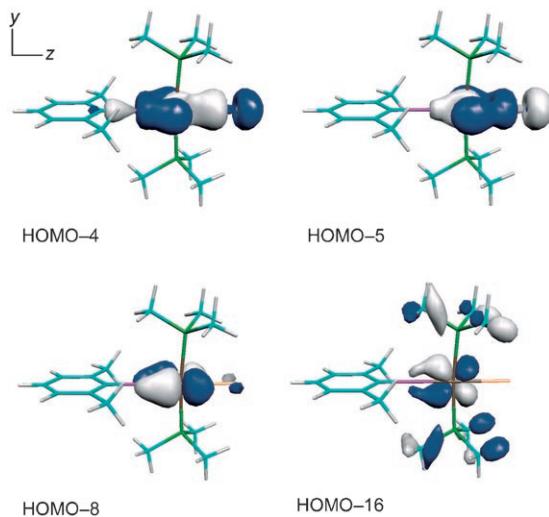


Abbildung 3. Kohn-Sham-Orbitale der σ - und π -Komponenten der Pt-B-Bindung in *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{BXyl})]^+$ (Xyl = Xylol); weiß H, orange Br, pink B, türkis C, grün P, braun Pt.

Boratoms und das (d_{z²} + d_{x²-y²})-Hybrid des Platinatoms. Weiterhin konnten zwei Orbitale (HOMO-8 und HOMO-16) den beiden orthogonalen π -Anteilen der Pt-B-Bindung zugeordnet werden. Diese bestehen aus B(p_x)- und Pt(d_{xy})- bzw. aus B(p_y)- und Pt(d_{yz})-Atomorbitalen.

Anders als bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}(\text{BMes})]^+$ spielt weder das p_y-Orbital des Boratoms noch das d_{yz}-Orbital des Platinatoms eine wesentliche Rolle bei der phasengleichen π -Wechselwirkung mit dem aromatischen Ring.^[6a] Daraus folgt, dass der kleine B-C_{ipso}-Abstand in **5b** (im Vergleich zum entsprechenden Abstand in **4**) hauptsächlich auf die Abnahme der Koordinationszahl und die positive Ladung am Borzentrum zurückgeführt werden kann.

Rechnungen zu kationischen Mesityl-, *ortho,ortho*-Xylol-, *ortho*-Tolyl- und Phenyl-substituierten Platinarylborylekomplexen und zu **3** analogen T-förmigen Arylbromborylekomplexen ergaben, dass nur die ersten zwei Kationen in ihrer jeweiligen Borylenform thermodynamisch stabiler sind (13.9 und 10.3 kJ mol⁻¹). Dies weist darauf hin, dass für die Stabilität von **5** sowohl sterische als auch elektronische Effekte verantwortlich sind.

Der erste basenfreie Platinborylenkomplex wurde aus einer *trans*-Bromboryl(bromido)platin-Vorstufe synthetisiert. Der Komplex wurde durch selektive Bromidabspaltung am Boratom gebildet, was im Gegensatz zu früheren Synthesen von kationischen Platinborylkomplexen steht, die über Bromidabspaltung am Metallzentrum verliefen. Rechnungen unterstreichen die entscheidende Rolle der Bor-gebundenen Substituenten bei diesen interessanten Reaktionen.

Experimentelles

4: Br₂BMes (0.038 g, 0.132 mmol) wurde in C₆H₆ (1.0 mL) gelöst und zu festem [Pt(PCy₃)₂] (0.100 g, 0.132 mmol) gegeben. Die schwach gelbe Lösung wurde mit Hexan (1.0 mL) überschichtet, worauf sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde dieser abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 122 mg **4** (88%) isoliert. Durch wiederholtes Ausfällen aus einer Mischung von C₆H₆ und Hexan und langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 24 °C): δ = 6.83 (2 überlappende br.s, 2H, CH), 3.61 (br.s, 3H, *o*-CH₃, Mes), 2.79 (br.s, 3H, *o*-CH₃, Mes), 2.30–2.05 (m, 6H, Cy), 2.18 (s, 3H, *p*-CH₃, Mes), 1.90–1.55 (m, 36H, Cy), 1.25–1.00 ppm (m, 18H, Cy); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 140.7 (s, *o*-C, Mes, aus 2D-HMBC), 131.5 (s, *m*-C, Mes, aus 2D-HMQC), 130.7 (s, *o*-C, Mes, aus 2D-HMBC), 129.8 (s, *m*-C, Mes, aus 2D-HMQC), 128.2 (s, *i*-C, Mes, aus 2D-HMBC), 35.7 (vt, C¹, Cy, N = 26 Hz), 31.0–29.8 (3 überlappende s, 2 *o*-CH₃, Mes und C^{3,5}, Cy, aus 2D-HMQC), 27.8 (br.s, C^{2,6}, Cy), 26.8 (s, C⁴, Cy), 21.0 ppm (s, *p*-CH₃, Mes) (wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten nicht alle Signale der Mes-Gruppe detektiert werden); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 24 °C): δ = 68.7 ppm (br.s); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 24 °C): δ = 18.9 ppm (s, ¹J_{P,Pt} = 3054 Hz). C-H-Analyse: ber. für C₄₅H₇₇BBr₂P₂Pt-C₆H₆: C 54.50, H 7.44; gef.: C 54.38, H 7.07.

5a: **4** (0.024 g, 0.023 mmol) und Na[BAr^F] (0.020 g, 0.023 mmol) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gegeben und in CD₂Cl₂ (0.6 mL) gelöst. Innerhalb von 5 min färbte sich die Reaktionsmischung schwach gelb, und ein feiner Niederschlag fiel aus (NaBr). Die Multikern-NMR-Spektren belegten die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung unter Bildung von **5a**. Nach dem Abfiltrieren der Lösung über einen Glasfaserfilter und anschließendem Überstreichen mit Hexan (1.0 mL) wurde die Lösung bei –35 °C aufbewahrt. Nach einer Woche fielen schwach gelbe Kristalle aus (0.030 g, 71%). ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 21 °C): δ = 7.73 (m, 8H, *o*-CH, BAr^F₄), 7.57 (br.s, 4H, *p*-CH, BAr^F₄), 7.01 (m, 2H, CH, Mes), 2.75 (m, 6H, Cy), 2.72 (s, 6H, *o*-CH₃, Mes), 2.34 (s, 3H, *p*-CH₃, Mes), 2.06–1.99 (m, 12H, Cy), 1.79–1.60 (m, 30H, Cy), 1.12–1.00 ppm (m, 18H, Cy); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 21 °C): δ = 162.0 (q, *i*-C, BAr^F₄, ¹J_{C-B} = 50 Hz), 150.9 (s, *p*-C, Mes), 146.9 (s, *o*-C, Mes), 135.1 (s, *o*-C, BAr^F₄), 130.0 (s, *m*-C, Mes), 129.2 (q, *m*-C, BAr^F₄, ²J_{C-F} = 31 Hz), 124.9 (q, CF₃, BAr^F₄, ¹J_{C-F} = 272 Hz), 117.7 (sep, *p*-C, BAr^F₄, ³J_{C-F} = 4 Hz), 37.4 (vt, C¹, Cy, N = 29 Hz), 30.4 (s, C^{3,5}, Cy), 27.3 (vt, C^{2,6}, Cy, N = 12 Hz), 26.0 (s, C⁴, Cy), 23.1 (s, *o*-CH₃, Mes), 22.4 ppm (s, *p*-CH₃, Mes); ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 21 °C): δ = –7.6 ppm (s, BAr^F₄); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 21 °C): δ = 45.0 ppm (s, ¹J_{P,Pt} = 2072 Hz). C-H-Analyse: ber. für C₇₇H₈₉B₂BrF₂₄P₂Pt: C 50.56, H 4.90; gef.: C 50.81, H 4.85.

5b: **4** (0.035 g, 0.033 mmol) und K[B(C₆F₅)₄] (0.024 g, 0.033 mmol) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gegeben und in CD₂Cl₂ (0.6 mL) gelöst. Innerhalb von 5 min färbte sich die Reaktionsmischung schwach gelb, und ein feiner Niederschlag fiel aus (KBr). Die Multikern-NMR-Spektren belegten die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung unter Bildung von **5b**. Nach dem Abfiltrieren der Lösung über einen Glasfaserfilter und anschließendem Überstreichen mit Hexan (1.0 mL) wurde die Lösung

bei -35°C aufbewahrt. Nach einer Woche fielen schwach gelbe Kristalle aus (0.035 g, 64%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 23°C): δ = 7.02 (m, 2H, CH, Mes), 2.76 (m, 6H, Cy), 2.72 (s, 6H, o-CH_3 , Mes), 2.36 (s, 3H, p-CH_3 , Mes), 2.06–1.99 (m, 12H, Cy), 1.79–1.60 (m, 30H, Cy), 1.12–1.00 ppm (m, 18H, Cy); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 22°C): δ = 150.9 (s, p-C , Mes), 148.4 (d, p-C , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $^{1}\text{J}_{\text{C-F}} = 244$ Hz), 146.9 (s, o-C , Mes), 138.5 (d, o/m-C , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $^{1}\text{J}_{\text{C-F}} = 244$ Hz), 136.6 (d, o/m-C , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $^{1}\text{J}_{\text{C-F}} = 244$ Hz), 130.0 (s, m-C , Mes), 124.9 (br.s, i-C , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 37.4 (vt, C^1 , Cy, $N = 29$ Hz), 30.4 (s, $\text{C}^{3,5}$, Cy), 27.3 (vt, $\text{C}^{2,6}$, Cy, $N = 12$ Hz), 26.0 (s, C^4 , Cy), 23.0 (s, o-CH_3 , Mes), 22.5 ppm (s, p-CH_3 , Mes); $^{11}\text{B}[^1\text{H}]$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 22°C): δ = -17.6 ppm (s, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 22°C): δ = 45.0 ppm (s, $^{1}\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2073$ Hz). C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{69}\text{H}_{77}\text{B}_2\text{BrF}_{20}\text{P}_2\text{Pt} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 48.60, H 4.60; gef.: C 48.54, H 4.68.

Eingegangen am 22. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 12. April 2007

Stichwörter: Bor · Borylenliganden · Platin · Strukturaufklärung · Übergangsmetallkomplexe

- [1] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [2] 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) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; f) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571–582; g) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276; h) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
- [3] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208; c) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069; d) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [4] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; b) S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays (née Coombs), N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6264–6268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [5] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [6] a) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; b) D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [7] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [8] a) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950; b) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872; c) G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 81–88.
- [9] a) M. R. Smith III, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 505–567; b) 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.
- [10] a) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [11] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whitell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [12] a) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164; c) H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [13] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [14] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [15] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1–8.
- [16] E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 776–785.
- [17] Die Kristalldaten für **4** und **5b** wurden auf einem Bruker-APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler und MoK_{α} -Strahlung über einen Graphitmonochromator erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem SHELX-Softwarepaket (G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**) verfeinert und mit Fourier-Methoden erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Struktur faktorberechnungen einbezogen. Kristalldaten für **4**: $\text{C}_{51}\text{H}_{83}\text{BBR}_2\text{P}_2\text{Pt}$, $M_r = 1123.83$, farbloser Block, $0.20 \times 0.17 \times 0.07 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe P_2_1/c , $a = 13.1450(8)$, $b = 23.0520(15)$, $c = 16.9923(11) \text{ \AA}$, $\beta = 105.2100(10)^\circ$, $V = 4968.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.502 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.530 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2288$, $T = 173(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0399$, $wR^2 = 0.0712$, 9856 unabhängige Reflexe [$\theta = 52.28^\circ$] und 511 Parameter. Kristalldaten für **5b**: $\text{C}_{70}\text{H}_{79}\text{B}_2\text{BrCl}_2\text{F}_{20}\text{P}_2\text{Pt}$, $M_r = 1729.79$, farbloser Block, $0.33 \times 0.31 \times 0.22 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe P_2_1/n , $a = 16.160(5)$, $b = 24.965(7)$, $c = 18.780(5) \text{ \AA}$, $\beta = 110.240(12)^\circ$, $V = 7109(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.616 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.750 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3464$, $T = 173(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0317$, $wR^2 = 0.0623$, 14109 unabhängige Reflexe [$\theta = 52.48^\circ$] und 886 Parameter. CCDC-631652 und 631653 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.
- [18] T. S. Cameron, H. C. Clark, A. Linden, A. M. Nicholas, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1683–2688.
- [19] W. Clegg, F. J. Lawler, 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.
- [20] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [21] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 169–172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [22] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [23] Die Rechnungen der Elektronenstruktur erfolgten mit TURBOMOLE 5.8 (R. Ahlrichs et al., Quantum Chemistry Group, Universität Karlsruhe). Details der Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.