

Komplexe mit dativen Bindungen zwischen d- und s-Block-Metallen: Synthese und Struktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$)**

Holger Braunschweig,* Katrin Gruss und Krzysztof Radacki

Professor Helmut Werner zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Chemie des Berylliums hat sich zeitgleich mit der Erkenntnis über die Toxizität von Berylliumverbindungen entwickelt.^[1] Daher sind für Beryllium deutlich weniger Untersuchungen bekannt als für seine Nachbarelemente. In jüngerer Zeit hat sich die Forschung auf Anwendungen im materialwissenschaftlichen Bereich fokussiert, was auf die besonderen Eigenschaften berylliumhaltiger Werkstoffe zurückzuführen ist.^[2] Weiterhin wird die Koordinationschemie von Be^{II} in wässriger Lösung im Zusammenhang mit seiner Toxizität untersucht.^[3] Die Koordination neutraler Hauptgruppenelement-Donorliganden an Be ist vor allem für vierfach, tetraedrisch koordinierte Verbindungen gut etabliert.^[4] Dreifach koordinierte Berylliumkomplexe sind zwar genauso lange bekannt, jedoch deutlich seltener.^[5] Neben Produkten mit dativen Be-E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) haben berylliumhaltige Cluster weiteres Interesse geweckt.^[6] Zwar weisen einige dieser Cluster Übergangsmetalle auf, vor allem Zr, elektronenpräzise Bindungen zwischen Be und Übergangsmetallen sind jedoch bislang unbekannt.

Vor kurzem haben wir das Verhalten Lewis-basischer, niedervalenter Komplexe von Pd und Pt gegenüber Halogeniden der Gruppe-13-Elemente und ihren Derivaten untersucht und zwei unterschiedliche Reaktionsmuster aufgeklärt. Bor-Brom- und Bor-Iod-Bindungen neigen zur oxidativen Addition an Pt^0 - und Pd^0 -Zentren unter Bildung zahlreicher Borylkomplexe und Borylen-Heterozweikernkomplexe.^[7] Dagegen zeigen metallkoordinierte Boryl- und Borylenliganden eine einzigartige Tendenz zur Bildung von Metallbasen-Addukten mit dativen M-B-Bindungen ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$).^[8] Gleichmaßen bilden die höheren Homologen der Gruppe 13, AlCl_3 und GaCl_3 , entsprechende Platinbasen-Addukte,^[9] was uns veranlasste, die Arbeiten auf stark Lewis-saure Berylliumverbindungen wie BeCl_2 auszuweiten. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der ersten Komplexe mit einer elektronenpräzisen Beryllium-Übergangsmetall-Bindung.

Die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit einem geringen Überschuss BeCl_2 in Benzol führte innerhalb von 18 h bei

80°C vollständig zu einer neuen Verbindung. Das Signal bei $\delta = 53.6$ ppm ($^1J_{\text{Pt,P}} = 3240$ Hz) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist gegenüber dem der Ausgangsverbindung ($\delta = 62.3$ ppm, $^1J_{\text{Pt,P}} = 4160$ Hz) leicht hochfeldverschoben, diese Hochfeldverschiebung ist aber nicht groß genug, um auf die Bildung eines quadratisch-planaren Pt^{II} -Komplexes hinzudeuten. Das Signal des Produkts liegt eher im Bereich bekannter Pt^0 -Addukte von Gruppe-13-Verbindungen.^[9] Eine Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen bestätigte die Bildung des Pt^0 -Be-Addukts $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{BeCl}_2]$ (**1**, Abbildung 1).

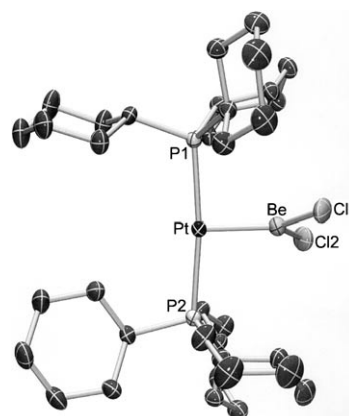


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Be 2.168(4), Be–Cl1 1.923(4), Be–Cl2 1.921(4); P1–Pt1–P2 172.63(2), Cl1–Be–Cl2 118.61(18).

Trotz der engen Verwandtschaft zwischen **1** und Pt^0 -Alan- oder Pt^0 -Gallan-Addukten ist die P1–Pt–P2-Einheit nahezu linear; der P1–Pt–P2-Winkel ist in **1** mit $172.63(2)^\circ$ wesentlich größer als in diesen Komplexen ($162.07(2)^\circ$ bzw. $162.21(2)^\circ$). Der Cl1–Be–Cl2-Winkel ($118.61(18)^\circ$) weist auf eine nahezu trigonal planare Koordination des Be-Atoms hin, und das BeCl_2 -Fragment ist um 71.82° gegenüber der P1–Pt–P2-Einheit gedreht. Der durchschnittliche Be–Cl-Abstand von 1.922 Å ist vergleichbar mit Werten für Be–N-Addukte wie $[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PET}_3)]$ (1.927 Å), einem von wenigen dreifach koordinierten Beryllium-Base-Addukten, über das Dehnicke et al. 2004 berichteten.^[10] Die Pt–Be-Bindung ($2.168(4)$ Å) stellt das erste Beispiel einer klassischen Übergangsmetall-Beryllium-Bindung dar. Es gibt kaum Beispiele für dative Wechselwirkungen zwischen Erdalkalimetallen

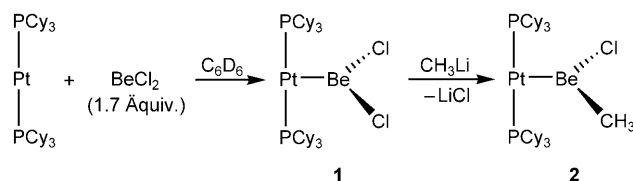
[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

und d-Block-Metallen. Lediglich Bergman et al. berichteten über einen Komplex, in dem zwei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)\text{H}]$ -Fragmente über zwei MgPh -Einheiten verbrückt sind. Unterschiedlich lange Übergangsmetall-Magnesium-Bindungen lassen auf einen dativen Bindungsanteil schließen, jedoch wurden keine weitere Einzelheiten angegeben.^[11]

Die Bildung eines $\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Be}^{\text{II}}$ -Addukts ist zwar präzedenzlos, bestätigt jedoch die Resultate der theoretischen Arbeiten von Frenking et al. über Beryllium-Chloro-Komplexe mit Stickstoffdonoren, in denen BeCl_2 als stark Lewis-sauer bestimmt wurde.^[12] Um die Bindungsstärke abzuschätzen, haben wir **1** mit 4-Methylpyridin umgesetzt, was zur Abstraktion der BeCl_2 -Einheit als 4-Methylpyridin-Addukt und freiem $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ führte. Die Bildung des Monopyridinaddukts wurde ^9Be -NMR-spektroskopisch über ein einziges Signal bei $\delta = 7.08$ ppm (in C_6D_6) nachgewiesen. Bei der Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit BeCl_2 in Diethylether konnte die Bildung von **1** NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden, und ebenso wie die Umsetzung mit 4-Methylpyridin führte die Behandlung von **1** mit Diethylether zur Freisetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$.

Um weitere Informationen über die neue Verbindung zu erhalten, wurde **1** mit einem leichten Überschuss Methylolithium umgesetzt, was zu einem neuen Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 54.2$ ppm ($^1J_{\text{Pt,P}} = 3460$ Hz) führte. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde ein charakteristisches Signal bei $\delta = 0.14$ ppm gefunden, und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte übereinstimmend ein breites Singulett bei $\delta = 0.6$ ppm. Nach Filtration und Übersichten mit Hexan konnte $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{CH}_3]$ (**2**) in Form kubischer Kristalle erhalten werden (Schema 1, Abbildung 2).



Schema 1. Bildung von **1** und **2**.

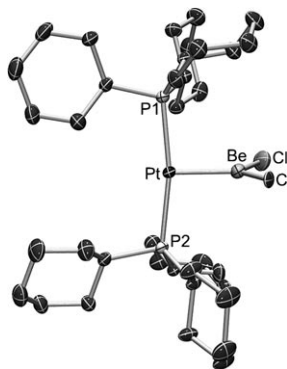


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Be 2.195(3), Be–Cl 1.933(3), Be–C 1.788(4); P1–Pt–P2 167.34(2), Cl–Be–C 123.70(17), Pt–Be–Cl 116.12(15), Pt–Be–C 120.18(18).

Die einfache Substitution von Chlorid durch Behandlung mit Methylolithium wurde bereits für den Halbsandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{BeCl}]$ beobachtet,^[13] jedoch gibt es nach unserer Kenntnis keine Komplexe des heteroleptischen $\text{Cl}-\text{Be}-\text{CH}_3$ -Fragments mit einem Donorliganden.

Im Vergleich zu **1** (2.168(4) Å) ist der Pt–Be-Abstand von in **2** leicht aufgeweitet (2.195(3) Å), und der Cl–Be–C-Winkel in **2** (123.70(17)°) ist größer als der Cl1–Be–Cl2-Winkel in **1** (118.61(18)°). Die Annahme, dass die kürzere Pt–Be-Bindung sowie der spitzere Cl–Be–C-Winkel in **1** auf eine stärkere Pt–Be-Wechselwirkung hindeuten, wurde durch DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{X}]$ (X = Cl, Me) bestätigt.^[14] Die Verwendung kleinerer Phosphanliganden in den Rechnungen für beide Moleküle führte zu um ca. 0.1 Å verkürzten Pt–Be-Bindungen sowie um 15° größeren Cl–Be–X-Winkeln. Die Dissoziationsenergien (D_0) der Pt–Be-Bindungen (77.6 bzw. 47.8 kJ mol^{−1}) stützen die Annahme stärkerer Pt–Be-Wechselwirkungen im Fall des stärker Lewis-sauren BeCl_2 .

Die hier vorgestellten Platin-Beryllium-Addukte $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Be}(\text{Cl})\text{X}]$ (X = Cl, Me) zeichnen sich durch eine präzedenzlose Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung zwischen einem Übergangsmetall und Beryllium aus. Die Reaktivität des Berylliumdichlorid-Addukts wurde untersucht, und Röntgenstrukturanalysen sowie Rechnungen für beide Komplexe liefern Informationen über die Pt–Be-Bindungsstärke.

Experimentelles

Sicherheitshinweis: Aufgrund der Toxizität von Beryllium und seinen Verbindungen wurden alle nötigen Sicherheitsvorkehrungen getroffen. Alle Reaktionen wurden in kleinem Maßstab durchgeführt, und für die NMR-Spektroskopie wurden ausschließlich J.-Young-NMR-Röhrchen verwendet. Die Glasgeräte wurden separat gereinigt und alle Abfälle in geeigneten Behältern gesammelt.

Alle Tätigkeiten wurden unter einer Atmosphäre von trockenem Argon in Schlenk-Gefäßen oder in einer Handschuhbox ausgeführt. C_6D_6 wurde über Molsieb getrocknet und dreimal vor Gebrauch entgast. Wasserfreies BeCl_2 wurde von Aldrich bezogen, und $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ wurde nach einer bekannten Vorschrift hergestellt.^[15] Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 500 FT-NMR Spektrometer aufgenommen (^1H : 500.13 MHz; ^{13}C : 125.76 MHz, ^{31}P : 202.45 MHz; ^9Be : 70.28 MHz). NMR-Spektren für die Reaktionskontrolle wurden auf einem Bruker Avance 200 FT-NMR Spektrometer aufgenommen (^1H : 200.13 MHz; ^{31}P : 81.01 MHz). TMS diente als externer Standard für ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^9Be -NMR-Spektren wurden gegen 85 % H_3PO_4 bzw. eine wässrige Lösung von BeCl_2 gemessen. Die ^9Be -NMR-Signale von **1** und **2** waren aufgrund der nicht aufgelösten Kopplung zu den Pt- und P-Kernen stark verbreitert und nicht zu beobachten.^[7c] Elementaranalysen wurden auf einem Elementar vario MICRO cube elemental analyzer aufgenommen.

1: BeCl_2 (5.4 mg, 0.068 mmol) wurde zu einer blassgelben Lösung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (0.030 g, 0.040 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL) gegeben und 18 h auf 80 °C erhitzt. Die blassgelbe Lösung wurde mit Hexan überschichtet und bei RT in einer Handschuhbox langsam eingedampft, was **1** (0.029 g, 87 %) in Form farbloser Kristalle ergab. ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.31$ – 2.26 (m, 6H, Cy), 2.12 – 2.09 (m, 12H, Cy), 1.76 – 1.60 (m, 30H, Cy), 1.27 – 1.21 ppm (m, 18H, Cy); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.3$ (virtuelles Triplett, $N^{[16]} = 21$ Hz, C¹, Cy), 31.1 (s, C^{3,5}, Cy), 27.7 (virtuelles Triplett, $N^{[17]} = 9$ Hz, C^{2,6}, Cy), 26.5 ppm (s, C⁴, Cy); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta =$

53.6 ppm ($^1J_{\text{Pt,P}} = 3240$ Hz); C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{BeCl}_2\text{P}_2\text{Pt}$: C 51.73, H 7.96; gef.: C 52.44, H 7.92.

2: **1** wurde ohne vorherige Aufarbeitung mit 2.4 Äquiv. Methyl-lithium (2.1 mg, 0.096 mmol) in einem verschließbaren NMR-Röhrchen umgesetzt, was zur Farbaufhellung und zum unmittelbaren Ausfallen eines feinen weißen Niederschlags führte. Das NMR-Röhrchen wurde 1 min in ein Ultraschallbad gestellt und 18 h auf 80 °C erwärmt. Der dunkle Rückstand wurde durch Filtration entfernt, und die erhaltene orangefarbene Lösung wurde mit Hexan überschichtet und bei RT in einer Handschuhbox langsam eingedampft, was **2** (0.020 g, 71 %) in Form farbloser, kubischer Kristalle ergab. ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.22$ – 2.17 (m, 6H, Cy), 2.14–2.12 (m, 12H, Cy), 1.78–1.62 (m, 30H, Cy), 1.26 ppm (m, 18H, Cy), 0.14 ppm (s, 3H, Be-CH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.5$ (virtuelles Triplett, $N^{161} = 27$ Hz, C¹, Cy), 31.2 (s, C^{3,5}, Cy), 27.8 (virtuelles Triplett, $N^{171} = 11$ Hz, C^{2,6}, Cy), 26.7 ppm (s, C⁴, Cy), 0.6 (bs, CH₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 54.2$ ppm ($^1J_{\text{Pt,P}} = 3460$ Hz); C,H-Analyse (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{BeClP}_2\text{Pt}$ ber.: C 54.50, H 8.53; gef.: C 54.93, H 8.45.

Kristalldaten für **1** und **2** wurden auf einem Bruker-D8-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrschichtenspiegel mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung erhalten. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122) verfeinert und durch Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen.

1: $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{BeCl}_2\text{P}_2\text{Pt}$, $M_r = 913.94$, farbloser Block, $0.23 \times 0.14 \times 0.11$ mm³, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.8648(18)$ Å, $b = 16.0483(19)$ Å, $c = 18.741(2)$ Å, $\beta = 104.196(2)^\circ$, $V = 4334.2(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.401$ g cm^{−3}, $\mu = 3.462$ mm^{−1}, $F(000) = 1880$, $T = 168(2)$ K, $R_1 = 0.0262$, $wR^2 = 0.0564$, 8619 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.22^\circ$] und 433 Parameter.

2: $\text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{BeClP}_2\text{Pt}$, $M_r = 815.41$, farbloser Block, $0.48 \times 0.28 \times 0.26$ mm³, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.1749(13)$ Å, $b = 17.1299(18)$ Å, $c = 19.111(2)$ Å, $\beta = 107.3470(10)^\circ$, $V = 3804.4(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.424$ g cm^{−3}, $\mu = 3.866$ mm^{−1}, $F(000) = 1680$, $T = 169(2)$ K, $R_1 = 0.0218$, $wR^2 = 0.0508$, 9552 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 56.9^\circ$] und 380 Parameter.

CCDC-717995 (**1**) und -717996 (**2**) 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.

Eingegangen am 28. Januar 2009

Online veröffentlicht am 4. Mai 2009

Stichwörter: Addukte · Beryllium · Koordinationschemie · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Platin

- [1] a) O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 310–316; b) D. N. Skilleter, *Chem. Ber.* **1990**, *26*, 26–30.
- [2] A. V. G. Chizmeshya, C. J. Ritter, T. L. Groy, J. B. Tice, J. K. Koutetakis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5890–5901.
- [3] a) H. Schmidbaur, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 223–242; b) C. Y. Wong, J. D. Woolins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 243–273.
- [4] a) M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 173–182; b) B. Neumüller, W. Petz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 662–668; c) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, A. Ienco, P. Mariani, C. Mealli, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4006–4017.
- [5] a) L. A. Harris, H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 354–360; b) M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4688–4696; c) J. Gottfriedsen, S. Blaurock, *Organometallics* **2006**, *25*, 3784–3786.
- [6] a) R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4571–4573; b) J. B. Willems, H. W. Rohm, C. Geers, M. Koeckerling, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197–6203.
- [7] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387; c) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschke-witz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654; d) H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176; e) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8796–8800; f) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1462–1466.
- [8] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194; b) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; 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, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355. Weitere Beispiele dativer Pt-B-Bindungen: I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658; S. Bontemps, M. Sircog-lou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 731–740. Übersichten zu Boryl- und Borylenkomplexe: H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [9] a) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7929–7931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784; b) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595–8597.
- [10] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 369–376.
- [11] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224.
- [12] S. Metz, M. C. Holthausen, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 814–818.
- [13] a) M. Mar Conejo, R. Fernandez, E. Carmona, R. A. Andersen, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4462–4471; b) D. A. Saulys, D. R. Powell, *Organometallics* **2003**, *22*, 407–413.
- [14] Alle Rechnungen erfolgten auf einem Cluster von Linux workstations mit Gaussian03, Revision E.01 (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003). Die Rechnungen wurden mit DFT-Methoden durchgeführt, unter Anwendung der Hybridfunktionale B3LYP mit 6-31G(d,p)-Basisfunktionalen für Nichtmetalle und dem Stuttgart-ECP-Basisatz für Pt. Die Symmetrie der Modellkomplexe $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt-Be}(\text{Cl})\text{X}]$ (X = Cl, Me) wurde auf C_{2v} bzw. C_s festgelegt.
- [15] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 342–345.
- [16] $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}|$.
- [17] $N = |^1J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}|$; Einzelheiten zu N : J. P. Fackler, Jr., J. A. Fet-chin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift, M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1941–1947.