

Cyclodimerisierung eines Oxoborylkomplexes durch *trans*-Ligandabstraktion**

Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki und Achim Schneider

Bereits Mitte der 1930er Jahre wurde gezeigt, dass Organoboroxide nicht die einfache, monomere Struktur RBO aufweisen. Vielmehr kommen diese Anhydride der Boronsäuren als cyclische Trimere vor.^[1] Diese Verbindungen, allgemein als Boroxine (RBO)₃ bekannt, stellen wichtige Zwischenstufen in der organischen Synthese dar.^[2] Die Stammverbindung (HBO)₃ (**1**, Abbildung 1) wurde als das Produkt verschiede-

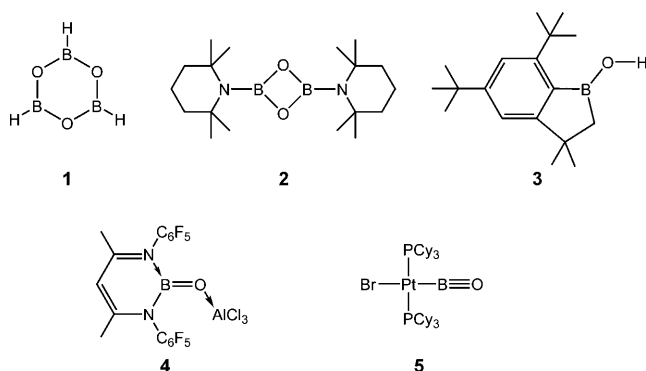


Abbildung 1. Ausgewählte stabile Derivate von Oxoboranen.

ner hochenergetischer Redoxprozesse identifiziert,^[3] und das entsprechende Monomer HBO konnte unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in der Gasphase^[4] oder in Matrices bei tiefen Temperaturen spektroskopisch beobachtet werden.^[5] In Blitzpyrolyseexperimenten im Vakuum konnte gezeigt werden, dass die Cyclisierung des Methylderivats MeBO^[6] ein reversibler Prozess ist.^[7] Es erforderte jedoch erheblichen experimentellen Aufwand, um das Methyloxoboran und sein Cyclodimerisierungsprodukt (MeBO)₂ kurzzeitig beobachten zu können, da sich das Trimer (MeBO)₃ selbst in Tieftemperatur-Abfangversuchen bei 50 K als vorherrschende Spezies erwies. Dagegen kommt es bei sperrigen Substituenten bevorzugt zur Bildung von Cyclodimeren.^[8–10]

Es gibt jedoch nur wenige Beispiele für solche 1,3,2,4-Dioxidiboretane, und nach unserem Wissen konnte bis jetzt

nur ein Derivat verlässlich über Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden (**2**).^[11] Weiterhin wurde auf monomere Oxoborane mit großen Substituenten als reaktive Zwischenstufen aus verschiedenen Abfangversuchen geschlossen,^[10,12] die sich über intramolekulare Prozesse (z. B. unter Bildung von **3**) stabilisieren.^[12,13] Das erste stabile Derivat eines monomeren Oxoborans (**4**) konnte nur durch drastische Veränderung seiner elektronischen Struktur erhalten werden, was zu einer deutlichen Verringerung der Bindungsordnung zwischen Bor und Sauerstoff führte.^[14]

In den letzten 10 Jahren konnten wir und andere Gruppen zeigen, dass Übergangsmetalle in der Lage sind, hochreaktive Borylene zu stabilisieren und in ihrer Reaktivität zu kontrollieren.^[15] In diesem Zusammenhang haben wir erkannt, dass vor allem das Bis(tricyclohexylphosphan)platin-Fragment gut geeignet ist, um Liganden mit zweifach koordiniertem Bor zu erzeugen.^[16–18] So weist z. B. die B≡N-Dreifachbindung in den Iminoborylkomplexen *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B≡NR)] (Cy = Cyclohexyl; R = SiMe₃, *i*Bu), die in der Koordinationssphäre des Platins gebildet wird,^[17,18] Reaktionsmuster auf, die typisch sind für Hauptgruppenelement-substituierte Iminoborane.^[19] Kürzlich konnten wir diese Synthesestrategie übertragen und berichteten über die Synthese sowie erste Reaktivitätsstudien des isoelektronischen Oxoborylkomplexes *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(B=O)] (**5**).^[20] Die Bildung der B=O-Dreifachbindung durch Abspaltung von Trimethylbromsilan erwies sich dabei als ein reversibler Prozess, und **5** reagierte mit [Bu₄N]SPh glatt unter Austausch des Bromidliganden bei Erhaltung der B=O-Einheit. Spektroskopische sowie strukturelle Daten deuten auf das Vorliegen einer Dreifachbindung zwischen Bor und Sauerstoff hin. Weitere Belege wurden über quantenchemische Rechnungen erbracht, die unter anderem einen stabilisierenden Beitrag der dπ-Orbitale des Platins zu den beiden orthogonalen B=O-π-Bindungen belegen, was die außergewöhnliche Licht- und Temperaturstabilität von **5** erklärt. In weiterführenden Studien zum Verhalten dieser neuen Substanzklasse haben wir uns nun der Reaktion von **5** mit Ag[Al(pftb)₄] (pftb = OC(CF₃)₃) als Halogenid-abstrahierendem Reagens zugewandt.^[21]

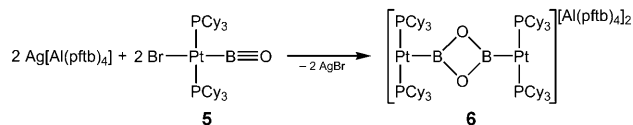
Das Mischen von [D₂]Dichlormethan-Lösungen von **5** und Ag[Al(pftb)₄] führt unmittelbar zur Ausfällung eines feinen braunen Niederschlags. Die Untersuchung der überstehenden gelben Lösung mit ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigt die vollständige Umsetzung der Startverbindung sowie die nahezu glatte Bildung des neuen phosphorhaltigen Produkts **6** an. Die chemische Verschiebung von δ = 50.1 ppm deutet auf die Bildung eines T-förmig koordinierten, kationischen Platin(II)-Zentrums hin und ist im Vergleich zu **5** (δ = 32.5 ppm, ¹J_{Pt-P} = 2294 Hz) zu tiefem Feld verschoben,^[20] was

[*] Prof. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, A. Schneider
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 unterstützt. A.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Wir danken Prof. Ingo Krossing von der Universität Freiburg für die Überlassung des Silberaluminats sowie Prof. Lothar Weber und Jan Förster von der Universität Bielefeld für die Durchführung von Elementaranalysen.

typischerweise auf eine formale *trans*-Bromid-Abstraktion hindeutet.^[22,23] Die Platin-Phosphor-Kopplungskonstante von **6** (2512 Hz) ist jedoch weit größer als die Werte, die man für das Produkt dieser einfachen Reaktion erwarten würde, und liegt vielmehr im Bereich von Borylkomplexen mit dreifach koordiniertem Bor.^[22–25] Außerdem zeigen die IR-Spektren von isoliertem **6** nicht die charakteristischen B=O-Schwingungen, wie sie für **5** (1853 und 1797 cm^{−1}) berichtet wurden,^[20] was auf eine grundlegende Veränderung der B=O-Bindung hindeutet.^[26]

Bemerkenswerterweise gibt die ¹¹B-NMR-Spektroskopie diese Veränderung nur unzureichend wieder. So ist die Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum des Produkts (δ = 15 ppm) gegenüber der von **5** (δ = 17 ppm) nur geringfügig zu hohem Feld verschoben. Auf den ersten Blick erscheint dieser Befund überraschend, da die ³¹P-NMR-Daten eindeutig eine Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms anzeigen. In der Vergangenheit haben wir jedoch einen ausgeprägten Einfluss der *trans*-Bromid-Abstraktion auf die ¹¹B-NMR-Resonanzen von Borylkomplexen beobachtet. Beispielsweise erscheinen die Signale von [(Cy₃P)₂Pt{B(Br)R}]⁺ (R = *o*-Tol: δ = 45 ppm; R = *t*Bu: δ = 55 ppm)^[23] bei deutlich höherem Feld als die ihrer neutralen Vorstufen (δ = 73 bzw. 80 ppm).^[24] Vor diesem Hintergrund ist das ¹¹B-NMR-Signal von **6** vergleichbar mit denen von 1,3,2,4-Dioxodiboretanen (δ = 28–43 ppm),^[9,10] was auf die Bildung des Cyclodimerisierungsprodukts [(Cy₃P)₂Pt(BO₂B)Pt(PCy₃)₂][Al(pftb)₄]₂ (**6**) hindeutet (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **6**.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an einem gelben Einkristall, der durch Kühlen einer Dichlormethan-Hexan-Lösung von **6** auf −35 °C erhalten wurde, belegen die vorgeschlagene Konstitution (Abbildung 2).^[27] Der Dioxodiboretandiyl-Ligand verbrückt zwei kationische, verzerrt T-förmig koordinierte Platinzentren (P–Pt–P 167.52(6) und 169.94(6)°). Die Pt–B-Abstände (194.6(7) und 195.3(7) pm) befinden sich am unteren Ende des Bereichs, der typischerweise für kationische Borylkomplexe dieser Art zu erwarten ist (193.2(4)–204.7(5) pm).^[22,23] Ungewöhnlich ist jedoch die Orientierung des Brückenliganden. Im Allgemeinen nehmen Borylliganden eine senkrechte Stellung in Bezug auf die Phosphan-Platin-Phosphan-Achse ein.^[22–25] Dagegen weist der Komplex **6** eine helikale Struktur auf (Abbildung 2, rechts), was unter Umständen auf eine sterische Abstoßung der großen Tricyclohexylphosphan-Liganden zurückzuführen ist. Die beiden Platinfragmente sind um 57.66(13)° gegeneinander verdreht, und folglich nimmt die B₂O₂-Ebene einen Winkel von 20.84(37) und 36.82(25)° gegenüber den Komplexeinheiten ein.

Das bemerkenswerteste Strukturmerkmal von **6** ist das B₂O₂-Viereck, das innerhalb des 3σ-Kriteriums als Rhombus

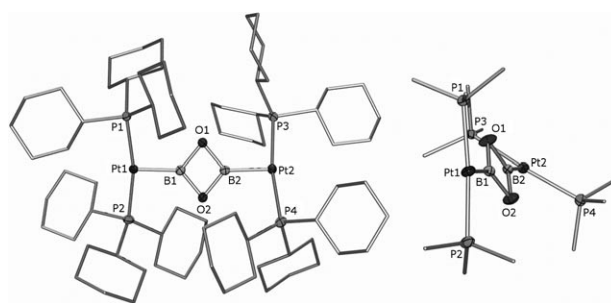


Abbildung 2. Röntgenstrukturanalyse von **6**·2CH₂Cl₂: Struktur des dicationischen Komplexes (links) und alternative Ansicht auf dessen Kern (rechts); Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Eine Fehlordnung im Bereich der Cyclohexylgruppen wurde aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Pt1–B1 194.6(7), Pt2–B2 195.3(7), B1–O1 142.4(9), B1–O2 141.0(8), B2–O1 141.3(8), B2–O2 140.4(9); B1–O1–B2 81.2(5), B1–O2–B2 82.0(5), O1–B1–O2 98.0(5), O1–B2–O2 98.8(5), B1–Pt1–P1 95.7(2), B1–Pt1–P2 96.8(2), P1–Pt1–P2 167.52(6), B2–Pt2–P3 93.6(2), B2–Pt2–P4 96.2(2), P3–Pt2–P4 169.94(6); \angle (Pt1–B1–P1–P2, B1–O1–O2–B2) 20.84(37), \angle (Pt2–B2–P3–P4, B1–O1–O2–B2) 36.82(25), \angle (Pt1–B1–P1–P2, Pt2–B2–P3–P4) 57.66(13).

beschrieben werden kann. Die Strukturdaten sind statistisch nicht unterscheidbar von denen des Amino-substituierten Analogons [TmpBO]₂ (**2**, Tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl).^[11] Die stark antibindenden Wechselwirkungen der beiden elektronegativen Sauerstoffatome^[28] kommen in relativ langen Bor-Sauerstoff-Bindungen (140.4(9)–142.4(9) pm) sowie spitzen Winkeln am Sauerstoff (81.2(5) und 82.0(5)°) zum Ausdruck. Folglich ist der Abstand zwischen den Boratomen recht klein (184.6(10) pm), was eine mögliche elektronische Wechselwirkung andeutet.^[29]

In ersten Studien zeigte der Neutralkomplex **5** keine Anzeichen von Zersetzung oder Oligomerisierung, selbst nicht bei erhöhter Temperatur oder beim Bestrahlen.^[20] Dagegen führte die *trans*-Bromid-Abstraktion unmittelbar zur Cyclodimerisierung unter Bildung der ionischen Verbindung **6**. Somit konnte ein Beispiel für den signifikanten Einfluss der Bromidabstraktion in *trans*-Position zum B=O-Liganden geliefert werden.

Experimentelles

Alle Manipulationen wurden unter einer Argon-Atmosphäre in Schlenk-Gefäßen oder in einer Handschuhbox ausgeführt. Hexan und Dichlormethan wurden über ein „Solvent Purification System“ (M. Braun) absolutiert. [D₂]Dichlormethan wurde über Molsieb getrocknet und vor Gebrauch drei mal eingefroren und im Vakuum entgast. Alle Lösungsmittel wurden unter Argon über aktiviertem Molsieb aufbewahrt. NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 500 NMR-Spektrometer aufgenommen. Als Standards für die NMR-Spektroskopie dienten SiMe₄ (¹H, ¹³C), BF₃·OEt₂ (¹¹B), Cl₃CF (¹⁹F), AlCl₃ in wässriger Lösung (²⁷Al) und 85 % H₃PO₄ (³¹P). IR-Daten wurden auf einem Bruker Vector 22 FT-IR-Spektrometer von Lösungen in Dichlormethan oder KBr-Presslingen aufgenommen. IR-Spektren der sauberen Verbindungen wurden auf einem Bruker ALPHA FT-IR-Gerät mit Platinum-ATR-Modul unter kurzzeitigem Zutritt von Luft gemessen. C,H-Analysen wurden vom Mikroanalytelabor der Universität Bielefeld erhalten. **5**^[20] und Ag[Al(pftb)₄]^[21] wurden nach bekannten Vorschriften erhalten.

6: Eine Lösung von **5** (100.2 mg, 116.2 μmol) in Dichlormethan (1 mL) wurde zu festem $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ (128.0 mg, 119.1 μmol) in einem J.-Young-NMR-Röhrchen gegeben. Die erhaltene Suspension wurde 30 min in ein Ultraschallbad gestellt. Der braune Rückstand wurde durch Filtration entfernt, und das gelbe Filtrat wurde mit Hexan (1 mL) überschichtet und auf -35°C gekühlt. Nach 20 h wurde der Überstand von den blassgelben Kristallen (113.0 mg, 56 %) abdekantiert.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296.3 K): $\delta = 2.42$ (br m, 6H, Cy), 1.93–1.28 ppm (m, 60H, Cy); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296.0 K): $\delta = 15$ ppm (vbr s, FWHM = 1714 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 296.6 K): $\delta = 121.5$ ppm (q, $^1J_{\text{F-C}} = 293$ Hz, CF_3), 35.5 (vt, $N = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-C}}| = 27$ Hz, C_1 Cy), 30.8 (s, $\text{C}_{3,5}$ Cy), 27.5 (vt, $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-C}}| = 11$ Hz, $\text{C}_{2,6}$ Cy), 26.0 ppm (s, C_4 Cy); ^{19}F -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2 , 296.0 K): $\delta = -75.7$ ppm (s); ^{27}Al -NMR (130 MHz, CD_2Cl_2 , 296.1 K): $\delta = 34.6$ ppm (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 296.6 K): $\delta = 50.1$ ppm (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2512$ Hz). C, H-Analyse (%) ber.: $\text{C}_{104}\text{H}_{132}\text{Al}_2\text{B}_2\text{F}_{72}\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Pt}_2$: C 35.69, H 3.80; gef.: C 35.74, H 3.97.

Eingegangen am 19. April 2010

Online veröffentlicht am 12. Juli 2010

Stichwörter: Bor · Bromidabstraktion ·

Cyclooligomerisierungen · Dioxodiboretan · Oxoborylkomplexe

- [1] a) C. R. Kinney, D. F. Pontz, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 197; b) A. Sporzynski, H. Szatylowicz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 31–33.
- [2] M. Periasamy, M. Seenivasaperumal, S. Sivakumar, *Sci. Synth.* **2004**, 6, 301–320.
- [3] a) W. P. Sholette, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 177–182; b) S. K. Wason, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 1443–1447; c) L. Barton, F. A. Grimm, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2076–2078; d) L. Barton, S. K. Wason, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3160–3164.
- [4] Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 135, 441–445.
- [5] a) E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6301–6302; b) L. Andrews, T. R. Burkholder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8554–8560.
- [6] a) H. Bock, L. Cederbaum, W. Von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 77–78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 88–90; b) D. V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1482–1487.
- [7] H. F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, 26, 6263–6267.
- [8] R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3053–3059.
- [9] a) D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3748–3758; b) S. Channareddy, B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, S. W. Helm, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1119–1125.
- [10] a) B. Pachaly, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2987–2988; b) M. Ito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4451–4454.
- [11] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1904–1910.
- [12] P. Paetzold, S. Neyses, L. Geret, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 732–736.
- [13] M. Groteklaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 809–810.
- [14] D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4566–4567.
- [15] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 825–826; b) A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6401–6402; c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3179–3180; d) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801; e) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614–615, 18–26; f) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 1–51; g) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; h) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559; i) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 51, 163–192; j) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 566–571; k) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6128–6133; l) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274; m) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, 27, 6381–6389; n) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, 130, 1–27; o) D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171; p) H. Braunschweig, R. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, DOI: 10.1021/cr900333n.
- [16] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 169–172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 162–165; b) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3979–3982.
- [17] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7974–7983.
- [18] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10350–10351.
- [19] a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123–170; b) H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1664–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1603–1623.
- [20] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, 328, 345–347.
- [21] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490–502.
- [22] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5651–5654.
- [23] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7858–7866.
- [24] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Mueller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7171–7176.
- [25] a) 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; b) 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; c) J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123; d) D. L. Kays, S. Aldridge, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, 130, 29–122.
- [26] Die IR-Spektren von isoliertem **6** zeigten keine Banden zwischen 2800 und 1500 cm^{-1} . Schwingungsfrequenzen der B_2O_2 -Einheit, die bei niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten sind,^[7] konnten aufgrund der starken Resonanzen der $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ -Gegenionen, die über einen Vergleich mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ identifiziert wurden, nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.
- [27] Kristalldaten für **6**: $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden auf einem Bruker-x8 APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrschichtenspiegel mit monochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122) verfeinert und durch Fourier-Techniken erweitert. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen. $\text{C}_{106}\text{H}_{136}\text{Al}_2\text{B}_2\text{Cl}_4\text{F}_{72}\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Pt}_2$, $M_r = 3669.59$, gelbes Plättchen, $0.20 \times 0.12 \times 0.03 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.6817(14)$, $b = 40.431(3)$, $c = 19.2109(13) \text{ \AA}$, $\beta = 112.079(2)^\circ$, $V = 14166.1(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.721 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.252 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 7280$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0929$, $wR^2 = 0.2404$, 37658 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 58.1^\circ$]

- und 1719 Parameter. CCDC-773398 enthält 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.
- [28] Eine detaillierte Betrachtung der Bindungssituation von B_2O_2 -Ringen und weiteren Beispielen von Lewis-Base(LA)-stabilisierten Verbindungen des Typs $(R_2BO \rightarrow LA)_2$ findet sich in: J. M. Burke, M. A. Fox, A. E. Goeta, A. K. Hughes, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, 2217–2218, zit. Lit.
- [29] Beispiele mit größeren B-B-Abständen in Decaboran(14) und Cobaltbis(boryl)komplexen, für die B-B-Wechselwirkungen angenommen werden: a) A. Tippe, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 464–470; b) C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 273–275; c) C. J. Adams, R. A. Baber, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, J. A. K. Howard, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2006**, 1370–1373.
-