

Oxidative Addition von BF_3 an ein Übergangsmetall**

Jürgen Bauer, Holger Braunschweig,* Katharina Kraft und Krzysztof Radacki

Professor Gerhard Bringmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Element-Bindungen bilden die Grundlage der organischen Synthese. Da diese Bindungen recht stabil sind und viele organische Verbindungen keine zugänglichen Koordinationsstellen aufweisen, stellt die Spaltung einer Bindung den ersten Reaktionsschritt dar. In der Katalyse geschieht dies oft durch oxidative Addition an ein Übergangsmetall.

Die Synthese von Feinchemikalien, etwa für den Pharmazie- oder Agrarsektor, stellt an jeden neuen homogenkatalytischen Prozess besonders hohe Ansprüche. In diesem Zusammenhang ist die selektive und schutzgruppenfreie organische Synthese unter milden Bedingungen, verbunden mit einem Minimum an Abfallprodukten, schon immer eine Idealvorstellung gewesen.^[1,2] Im Hinblick auf Zweckmäßigkeit und Atomeffizienz ist die milde Funktionalisierung der recht unreaktiven C-H-Bindung ein bedeutendes Unterfangen, jedoch eines, das sich auf die nicht triviale Eigenschaft von Übergangsmetallen zur Spaltung dieser Bindung stützt.^[3] Ähnliche übergangsmetallvermittelte Prozesse, die über eine oxidative Addition ablaufen, wie die Hydrierung,^[4] Hydro-silylierung^[5] oder Hydroborierung,^[6] sind ebenfalls etabliert und führen zur Übertragung von (H)(H)-, (R_3Si)(H)- bzw. (R_2B)(H)-Gruppen auf ungesättigte organische Substrate.

Die Suche nach hochreaktiven und Lewis-basischen Komplexen ist zum Teil durch den Wunsch motiviert, immer widerspenstigere Element-Element-Bindungen zu aktivieren. Somit könnten Möglichkeiten zur Bindungsknüpfung unter Verwendung leichter zugänglicher (z.B. Alkane anstelle von Alkenen) oder auch weniger reaktiver (z.B. Arylchloride anstelle von Aryliodiden) Reagentien gefunden sowie unreaktive und unzugängliche Zentren in organischen Molekülen funktionalisiert werden. Große Fortschritte im Bereich der C-C-Bindungsaktivierung (Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE): 346 kJ mol^{-1}) wurden durch Milsteins Gruppe gemacht,^[7] und sogar die starke C-F-Bindung (BDE: 485 kJ mol^{-1}) konnte sowohl durch oxidative Addition^[8] als auch über metallvermittelte Prozesse^[9] aktiviert werden, was

zu wichtigen Anwendungen im Bereich der pharmazeutischen Chemie führte.

Die deutlich stärkere und hochpolare B-F-Bindung (BDE: 651 kJ mol^{-1}) zählt zu den stärksten σ -Bindungen. Demzufolge konnten Borfluoride bislang nicht oxidativ an ein Metallzentrum addiert werden, was auch die direkte metallvermittelte Fluoroborierung ungesättigter organischer Substrate verhindert hat. Ein solcher Prozess könnte jedoch einen günstigen Weg darstellen, um zwei funktionelle Gruppen mit entgegengesetzter Polarität an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen einzuführen und so zwei kontrollierbare Angriffspunkte für die nachfolgende Funktionalisierung zu schaffen. Die B-F-Aktivierung wäre auch von unmittelbarer Bedeutung für das wachsende Interesse an Organofluorboraten als Substrate für die weit verbreitete Suzuki-Miyaura-Kupplung und deren Einsatzmöglichkeiten in der organischen und pharmazeutischen Chemie.^[10]

Im Zug unserer Untersuchungen an Platinverbindungen wie $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**1**) und verwandten niedervalenten, elektronenreichen Komplexen später Übergangsmetalle haben wir die Grenzen der Lewis-Basizität von **1** sowie dessen ausgeprägte Tendenz zur oxidativen Addition von B-Cl- und B-Br-Bindungen erforscht.^[11,12] Naturgemäß waren wir an einer Ausweitung dieser Reaktivität auf Fluorborane interessiert. Hier berichten wir über die bislang unbekannte oxidative Addition einer B-F-Bindung – am Beispiel von Bortrifluorid (BF_3) – an ein Metallzentrum.

Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent an gasförmigem BF_3 lieferte gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie spontan ein Gemisch aus dem Reaktant und zwei neuen Produkten. Der Einsatz von zwei Äquivalenten BF_3 führte jedoch zur vollständigen Umsetzung von **1** zu den beiden neuen Produkten. In den $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann ein Platin-gebundener Difluorborylligand an seiner breiten Resonanz bei -33.3 ppm, die von charakteristischen ^{195}Pt -Satelliten ($^2J_{\text{F},\text{Pt}} = 1230$ Hz) flankiert wird, erkannt werden. Diese Befunde sind in Einklang mit Werten für *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$ (**2**; $\delta(^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = -17.4$ ppm; $^2J_{\text{F},\text{Pt}} = 1040$ Hz).^[13]

Bei -168 ppm konnte eine weitere Resonanz detektiert werden, die einer Tetrafluoroborateinheit zugeordnet wird. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erkennt man nur das Signal für letztere bei 0.3 ppm und somit im typischen Bereich für vierfach-koordiniertes Bor. Für das Fehlen einer detektierbaren Resonanz des BF_2 -Liganden gibt es in der Platinboryl-Chemie viele Beispiele, die auf nichtaufgelöste Kopplungen zu den Platin- und Phosphorkernen – und hier zusätzlich auf nichtaufgelöste Kopplungen zu den Fluoratomen – zurückzuführen sind.^[14] In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die beiden neuen Produkte Signale bei 48.1 (**3**, $^1J_{\text{P},\text{Pt}} = 2828$ Hz)

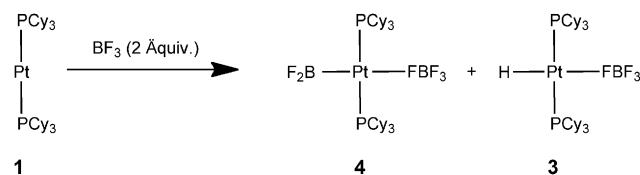
[*] J. Bauer, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Kraft, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung. J.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103226> zu finden.

und 44.0 ppm (**4**, $^1J_{P,\text{Pt}} = 2595$ Hz), was die Anwesenheit zweier quadratisch-planarer koordinierter Platin(II)-Komplexe in Lösung belegt.^[15] In den ^1H -NMR-Spektren kann zusätzlich zu den Signalen der Phosphor-gebundenen Cyclohexylgruppen ein deutlich hochfeldverschobenes Triplett ($^2J_{\text{H}-\text{P}} = 24$ Hz) bei -31.64 ppm mit ^{195}Pt -Satelliten ($^1J_{\text{H}-\text{Pt}} = 1806$ Hz) für ein Platin-gebundenes Wasserstoffatom gefunden werden.

Auf Grundlage dieser Daten schlugen wir die Bildung der beiden Produkte *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{FBF}_3)$] (**3**) und *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{FBF}_3)$] (**4**) gemäß Schema 1 vor. Untersu-



Schema 1. Reaktion von **1** mit gasförmigem BF_3 zu den Komplexen **3** und **4**.

chungen der Reaktionsmischung in Benzol durch Multikern-NMR-Spektroskopie belegten ein anfängliches Verhältnis zwischen **3** und **4** von ungefähr 1:2. Die Bildung von **3** in erheblichen Mengen folgt offensichtlich einer nichtstöchiometrischen Reaktion (in Bezug auf Schema 1) und könnte mit der Bildung von HF aufgrund von Hydrolyse durch unvermeidbare Wasserspuren (z. B. auf der Glasoberfläche) erklärt werden.^[16] Es sollte jedoch erwähnt werden, dass BF_3 das stabilste Halogenboran in Bezug auf Hydrolyse ist^[17] und wir außerdem unter identischen Bedingungen (sehr tiefe Temperaturen, kurze Reaktionszeiten, strikte Inertbedingungen – siehe Experimentelles) den verwandten Komplex *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BBr}_2)(\text{Br})$] (**5**) leicht aus **1** und dem wesentlich empfindlicheren Boran BBr_3 herstellen konnten.^[12c] Um dennoch weitere Anhaltspunkte für eine mögliche Hydrolyse von BF_3 zu HF und die nachfolgende Bildung von HBF_4 zu gewinnen, haben wir die Reaktion in nicht wasserfreien, aber entgasten Lösungsmitteln wiederholt, was wiederum zu **3** und **4** in ähnlichen Anfangsverhältnissen von 1:2 führte (siehe Hintergrundinformationen). Somit scheint die Entstehung von **3** nicht auf Hydrolyseprozesse zurückzuführen zu sein.

Während mechanistische Einzelheiten für die Bildung letzterer Verbindung noch ungeklärt sind, sollte erwähnt werden, dass verwandte Halogen(boryl)komplexe *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{X})(\text{BX}_2)$] in Lösung, auch unter strikten Inertbedingungen, langsam in die entsprechenden Hydridspezies *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{X})(\text{H})$] (**6**, $\text{X} = \text{Cl}$; **7**, $\text{X} = \text{Br}$) übergehen. In ähnlicher Weise kehrte sich das anfängliche Verhältnis von 2:1 der Fluorverbindungen **4** und **3** nach ca. einer Stunde bei Raumtemperatur in Lösung um und veränderte sich kontinuierlich weiter bis zur vollständigen Umwandlung von **4** nach **3**. Dies deutet darauf hin, dass der Hydridkomplex das Zersetzungprodukt der Borylverbindung ist, wenn auch die Quelle für den Wasserstoff in Schema 1 noch nicht identifiziert werden konnte. Erwähnenswert ist die extreme Hochfeldverschiebung der Hydridresonanz im ^1H -NMR-Spektrum von **4** im Vergleich zu denen von **6** oder **7**.^[15]

Weitere Belege für die vorgeschlagene Konstitution von **3** und **4** ergaben sich aus der Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**1**) mit zwei Äquivalenten gasförmigem BF_3 in Hexan. Hier kam es zur spontanen Bildung eines farblosen Niederschlags, dessen Festkörper-MAS- ^{31}P - ^{1}H -NMR-Spektrum die oben genannten Signale in Lösung bei 47.7 (**3**, $^1J_{\text{P},\text{Pt}} = 2741$ Hz) und 42.0 ppm (**4**, $^1J_{\text{P},\text{Pt}} = 2550$ Hz) wiederum im Verhältnis 1:2 zeigte. Ebenso ergab eine Elementaranalyse, dass der Feststoff aus **3** und **4** im Verhältnis 1:2 besteht. Trotz der Instabilität des Difluorboranylkomplexes **4** in Lösung gelang es uns, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, die schließlich die oxidative Addition von BF_3 an das Platinzentrum unter Bildung von *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{FBF}_3)$] (**4**) belegte. Es sollte erwähnt werden, dass die Konstitution des Zersetzungprodukts *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{FBF}_3)$] (**3**) weiterhin durch alternative Herstellung aus $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**1**) und $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ und Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von **3** im Reaktionsgemisch belegt wurde.

Die schnelle Zersetzung von *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{FBF}_3)$] (**4**) ist unerwartet. Obwohl Difluorboranylkomplexe selten sind, zeigen die wenigen vollständig charakterisierten Beispiele wie *cis*-[$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2$] (**2**) und *fac*-[$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{BF}_3)_3$] (**8**)^[13] oder das über Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisierte [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{Ir}(\text{H})(\text{BF}_2)_2$] (**9**)^[18] keine erhöhte Tendenz zur Zersetzung unter Normalbedingungen. Ebenso zeigen die in Lösung charakterisierten Fluorboranylkomplexe von Fe und Ru keine erhöhte Instabilität.^[19] Deshalb haben wir versucht, *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{FBF}_3)$] (**4**) durch Austausch des offensichtlich schwach koordinierten BF_4^- -Liganden in *trans*-Position zur Difluorboranylgruppe in ein stabileres Derivat zu überführen. Dazu wurde die Synthese von **4** in der Gegenwart von $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ ausgeführt, was tatsächlich den entsprechenden Chlorokomplex *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{Cl})$] (**10**) in guten Ausbeuten von 85% als einen farblosen Feststoff lieferte. Verbindung **10** ist deutlich stabiler als **4**, zeigte auch über längere Zeit bei Raumtemperatur keine Anzeichen von Zersetzung in Benzol-, Toluol- oder Dichlormethanolösungen und konnte durch Filtration über eine kurze mit Al_2O_3 beschickte Säule gereinigt werden. *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{Cl})$] (**10**) konnte in Lösung vollständig über Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden und die Daten entsprechen denen von Komplexen des Typs *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BX}_2)(\text{Br})$] ($\text{X} = \text{Br}, \text{NMe}_2$).^[12c] Es sollte erwähnt werden, dass **10** im Unterschied zu **4** ein detektierbares, breites ^{11}B -NMR-Signal bei 30 ppm für den BF_2 -Liganden zeigt (Tabelle 1).

Von **4** und **10** konnten Einkristalle erhalten werden, die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren. Beide Komplexe zeigen eine quadratisch-planare Koordination mit den beiden PCy_3 -Liganden in *trans*-Stellung (Abbildung 1).

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Daten von **3**, **4** und **10**.^[a]

	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$^1J_{\text{P},\text{Pt}}$ [Hz]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	$^2J_{\text{F},\text{Pt}}$ [Hz]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
4	44.0	2595	-33.3, -167	1230	-, 0.4
3	48.1	2828	-169	-	0.2
10	30.7	2604	-24.8	958	30

[a] Kursive Werte für den BF_4^- -Liganden.

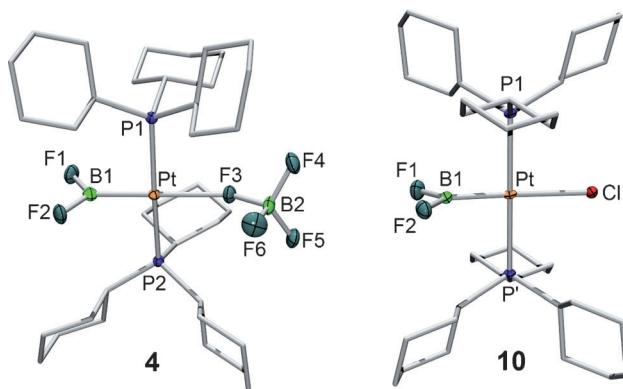


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **4** und **10**. Relevante Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **4**: Pt-P1 2.325(1), Pt-P2 2.327(1), Pt-B1 1.965(3), Pt-F3 2.272(2), B1-F1 1.327(4), B1-F2 1.336(3), B2-F3 1.441(3), B2-F4 1.379(4), B2-F5 1.369(4), B2-F6 1.375(4); Pt-Pt-P2 170.1(1), P1-Pt-B1 90.6(1), P1-Pt-F3 90.0(1), F1-B1-F2 112.0(2), F3-B2-F4 107.0(2), F3-B2-F5 107.0(4), F3-B2-F6 107.0(2), F4-B2-F5 111.8(2), F4-B2-F6 111.4(2), F5-B2-F6 111.8(3); **10**: Pt-P 2.3187(6); symmetriäquivalente Positionen ($-x, -y, -z$) sind mit ' gekennzeichnet. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Ellipsoide der Liganden sowie Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Während die Daten die Konstitution von **10** belegen, verhindert eine deutliche Fehlordnung der beiden anionischen Liganden eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen in der Fluorboryleinheit. Der Pt-B-Abstand in **4** (1.965(3) Å) ist jedoch vergleichbar mit dem in *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BBr₂)(Br)] (**5**; 1.963(6) Å),^[11] während der Pt-B-Abstand in *cis*-[(Ph₃P)₂Pt(BF₂)₂] (**2**; 2.052(6) Å) ungefähr 9 pm größer ist, wie es für eine gegenseitige *trans*-Anordnung von Boryl- und Phosphanliganden zu erwarten ist.^[20] Alle anderen Strukturdaten des Fluorborylliganden in **4** stimmen sehr gut mit früheren Befunden überein. So entsprechen die B1-F-Abstände (1.327(4)/1.336(3) Å) und der F1-B1-F2-Winkel (112.0(2)°) denen von **2** (1.327(6)/1.33(7) Å; 110.8(5)°). Der Tetrafluoroboratligand weist aufgrund seiner Koordination an das Pt-Zentrum eine Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie auf. So ist der B2-F3-Abstand des verbrückenden Fluoratoms (1.441(3) Å) größer als der durchschnittliche Abstand zu den terminalen Fluor substituenten (1.374 Å). Ebenso misst der F3-B2-F-Winkel ca. 107°, während die anderen F-B2-F-Winkel ca. 112° betragen. Insgesamt weist der BF₄-Ligand die typische Struktur eines η^1 -koordinierten Fluorborats wie etwa in [(ItBu)(η^3 -C₃H₅)Pd(BF₄)] (**11**) auf.^[21]

Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass die Länge der Pt-Cl- und Pt-Br-Bindung mit dem Ausmaß des *trans*-Einflusses korreliert, den Borylliganden in quadratisch-planar koordinierten Platin(II)-Komplexen ausüben. Aufgrund der Fehlordnung der Struktur von **10** kann dieser Ansatz hier jedoch nicht angewendet werden.^[12c,22] Deshalb wurden Dichtefunktionalrechnungen ausgeführt, um die Titelverbindung mit verwandten Komplexen, die verschiedene Borylliganden aufweisen, zu vergleichen. Die optimierten Strukturen der Komplexe [(Cy₃P)₂Pt(X)(Br)] (X = BtBuBr (**12**), BCl₂ (**13**), BBr₂ (**5**), BF₂ (**14**) und Bcat (**15**)) wurden verwendet, um den

relativen *trans*-Einfluss der verschiedenen Borylliganden zu untersuchen (Tabelle 2). Demzufolge zeigt der Fluorborylligand einen sehr schwachen *trans*-Einfluss, der sogar geringer ist als der des Bromboryl-Liganden und nur wenig größer als der des BCat-Liganden (Cat = Catecholato). Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen, die eine Abschwächung des *trans*-Einflusses mit steigender Elektronegativität der Bor-gebundenen Substituenten vorhersagen.^[22]

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der DFT-optimierten Komplexe.^[a]

	12	13	5	14	15
Pt-Br	2.739	2.698	2.695	2.692	2.689
Pt-B	2.013	1.987	1.980	2.002	2.013

[a] Rechnungen mit 6-31G(d,p)-Basissätzen für H, B, C, Cl, F, O, P, 6-311G(d,p) für Br und „Stuttgart Relativistic Small Core“-ECP-Basissatz für Pt.

Wir haben hier über die erste oxidative Addition einer Bor-Fluor-Bindung von BF₃ an ein Übergangsmetall berichtet. Da das Produkt der oxidativen Addition, **4**, in Lösung nicht stabil ist, wurde es nachfolgend unter Erhaltung des Fluorborylliganden in das stabilere *trans*-Chloro-Derivat **10** überführt. Für beide Komplexe wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Weiterhin konnte das Zersetzungsprodukt **3** auf anderem Weg erhalten werden. Alle Komplexe wurden mit Multikern-NMR-Spektroskopie (sowohl in Lösung als auch im Feststoff), IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und DFT-Rechnungen charakterisiert.

Experimentelles

Allgemeine Hinweise zu den Synthesen, Röntgenstrukturanalysen und DFT-Untersuchungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

4: In einem Schlenk-Kolben mit Teflonhahn wurde **1** (100 mg, 0.13 mmol) in 5 mL Hexan gelöst und auf -196°C gekühlt; anschließend wurde das Gefäß evakuiert. Eine Gasfalle mit zwei Teflonhähnen wurde mit gasförmigem BF₃ (18 mg, 0.26 mmol) gefüllt, das unmittelbar nach Auftauen der Reaktionsmischung über den ersten Teflonhahn zugeführt wurde. Nachfolgend wurde durch Zugabe von Argon über den zweiten Teflonhahn der Unterdruck wieder ausgeglichen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über 15 min auf Raumtemperatur erwärmt, was zur Bildung eines farblosen Niederschlags führte. Nach Dekantieren der Lösung wurde der Rückstand zweimal mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wonach 102 mg eines farblosen Pulvers zurückblieben. Als Produkt lag gemäß Festkörper-NMR-Spektroskopie ein 2:1-Gemisch aus **4** und seinem Zersetzungsprodukt **3** vor. Trotz der Instabilität von **4** konnte eine kleine Menge für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle unmittelbar nach Zugabe von BF₃ zu einer Benzollösung von **1** in einem J-Young-NMR-Rohr erhalten werden. Die Kristalle wurden nach 1 h bei Raumtemperatur isoliert.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.53–2.41 (m, 6H, Cy), 2.14–1.08 ppm (m, 60H, Cy); ¹¹B[¹H]-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.3 ppm; ¹³C[¹H]-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 35.4 (vt, N = |¹J_{P,C} + ³J_{P,C}| = 27 Hz, C₁ Cy), 30.6 (s, C_{3,5} Cy), 27.5 (vt, N = |²J_{P,C} + ⁴J_{P,C}| = 11 Hz, C_{2,6} Cy), 26.8 ppm (s, C₄ Cy); ¹⁹F[¹H] NMR (376.5 MHz, C₆D₆):

$\delta = -33.3$ (vbr s, $^2J_{\text{Pt-F}} = 1230$ Hz), -167.0 ppm (vbr s); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.0$ ppm (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2595$ Hz); ^{31}P HPDec/MAS-NMR (162.0 MHz): $\delta = 42.0$ ppm (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2550$ Hz). IR: 1147 , 1215 cm^{-1} (BF_2), 1115 , 1174 cm^{-1} (BF_4). C,H-Analyse [%] für ein 2:1-Gemisch von $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ und $\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pt}$: ber.: C 49.38 , H 7.64 ; gef.: C 49.71 , H 7.77 .

3: In einem Schlenk-Kolben wurde **1** (100 mg, 0.13 mmol) in 5 mL Et_2O gelöst und mit einem Überschuss HBF_4 (1 mL, 50% in Et_2O) versetzt. Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und wiederum im Vakuum getrocknet, was **3** (93.4 mg, 0.11 mmol, 85%) als farbloses Pulver ergab.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.29$ – 2.20 (m, 6 H, Cy), 2.14 – 1.08 (m, 60 H, Cy), -31.64 ppm (t, $^2J_{\text{P-H}} = 24$ Hz, $^1J_{\text{Pt-H}} = 1806$ Hz); $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ ppm; $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.8$ (vt, $N = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-C}}| = 27$ Hz, C₁ Cy), 30.9 (s, C_{3,5} Cy), 27.5 (vt, $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-C}}| = 11$ Hz, C_{2,6} Cy), 26.8 ppm (s, C₄ Cy); $^{19}\text{F}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -169.0$ ppm (vbr s); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.1$ ppm (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2828$ Hz); ^{31}P HPDec/MAS NMR (162.0 MHz): $\delta = 47.7$ ppm (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2741$ Hz). IR: 1113 , 1169 cm^{-1} (BF_4). C,H-Analyse [%] für $\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pt}$: ber.: C 51.25 , H 8.00 ; gef.: C 50.90 , H 8.04 .

10: In der bereits für die Synthese von **4** verwendeten Apparatur wurden **1** (100 mg, 0.13 mmol) und NBu_4Cl (36.7 mg, 0.13 mmol) in 5 mL Toluol gelöst und mit BF_3 (18 mg, 0.26 mmol) umgesetzt. Unter Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Mischung 60 min gerührt. Danach wurde über eine kurze mit Al_2O_3 (Aktivität 1) beschickte Säule filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde zweimal mit Hexan gewaschen und wiederum im Vakuum getrocknet, was **10** (88.4 mg, 0.11 mmol, 85%) als farbloses Pulver ergab. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.71$ – 2.60 (m, 6 H, Cy), 2.23 – 2.15 (m, 12 H, Cy), 1.81 – 1.20 ppm (m, 48 H, Cy); $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 30$ ppm; $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.8$ (vt, $N = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-C}}| = 28$ Hz, C₁ Cy), 30.5 (s, C_{3,5} Cy), 28.0 (vt, $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-C}}| = 11$ Hz, C_{2,6} Cy), 27.0 ppm (s, C₄ Cy); $^{19}\text{F}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.8$ ppm (vbr s, $^2J_{\text{Pt-F}} = 958$ Hz); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.7$ ppm (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2604$ Hz). IR: 1136 , 1171 cm^{-1} (BF_2). C,H-Analyse [%] für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{BClF}_2\text{P}_2\text{Pt}$: ber.: C 51.46 , H 7.92 ; gefunden: C 52.12 , H 8.11 .

Ein eingegangen am 11. Mai 2011,
veränderte Fassung am 1. Juli 2011
Online veröffentlicht am 9. September 2011

Stichwörter: B-F-Aktivierung · Bortrifluorid · Fluoroborylliganden · Oxidative Addition · Übergangsmetalle

- [1] P. S. Baran, T. J. Maimone, J. M. Richter, *Nature* **2007**, *446*, 404–408.

- [2] R. W. Hoffmann, *Synthesis* **2006**, 3531–3541.
- [3] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [4] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 131–132.
- [5] C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 253–330.
- [6] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879.
- [7] M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699–701.
- [8] J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 145–154.
- [9] M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361.
- [10] G. A. Molander, S. L. J. Trice, S. D. Dreher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17701–17703.
- [11] 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; c) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4303–4305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239–4241; d) J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985–11992.
- [12] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549; c) H. Braunschweig, P. Brenner, A. Mueller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176; d) H. Braunschweig, M. Fuss, K. Radacki, K. Uttinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 208–210.
- [13] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Dalton* **2000**, 4032–4037.
- [14] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7858–7866.
- [15] N. A. Jasim, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685–8693.
- [16] M. E. Jacox, K. K. Irikura, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5705–5715.
- [17] D. Mootz, M. Steffen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *483*, 171–180.
- [18] T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *Organometallics* **1999**, *18*, 2005–2020.
- [19] a) D. L. Kays (née Coombs), A. Rossin, J. K. Day, L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410; b) D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3723–3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3669–3672.
- [20] H. Braunschweig, R. Leech, D. Rais, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 418–422.
- [21] E. S. Chernyshova, R. Goddard, K. R. Poerschke, *Organometallics* **2007**, *26*, 3236–3251.
- [22] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.