

Ein zweikerniger 1,1'-Bis(boratabenzol)-Komplex: beispiellose intramolekulare Metall-Metall-Kommunikation durch eine B-B-Bindung

Holger Braunschweig,* Serhiy Demeshko, William C. Ewing, Ivo Krummenacher, Bret B. Macha, James D. Mattock, Franc Meyer, Jan Mies, Marius Schäfer und Alfredo Vargas

Abstract: Der erste 1,1'-Bis(boratabenzol)-Komplex wurde durch eine Tetrabromdiboran(4)-induzierte Ringerweiterung von Cobaltocen erhalten. Um $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2\cdot\{\mu\cdot\eta^6,\eta^6\text{-}(\text{BC}_5\text{H}_5)_2\}\}$ zu gewinnen, werden sechs Cobaltocen-Äquivalente benötigt, da Cobaltocen als Reagens wie auch als Reduktionsmittel fungiert. Die formal dianionische Bis(boratabenzol)-Einheit im Komplex mit einer B-B-Einfachbindung kann als symmetrisches Dimer des entsprechenden Boratabenzol-Anions oder auch als erstes Beispiel eines Dibor-Analogs von Biphenyl betrachtet werden. Elektrochemische Messungen in Lösung zeigen, dass die Verbindung vier schrittweise Redoxprozesse eingeht, was auf eine merkliche intramolekulare Wechselwirkung der beiden Cobalt-Ionen über die Bis(boratabenzol)-Einheit schließen lässt. Die durch temperaturabhängige SQUID-Messungen bestimmten magnetischen Eigenschaften deuten auf eine schwache intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkung hin. DFT-Rechnungen untermauern die experimentellen Befunde und geben Einblick in die elektronischen Zustände des Komplexes.

Boratabenzol-Systeme sind negativ geladene Bor-haltige 6π -aromatische Heterocyclen und isoelektronisch mit dem Cyclopentadienyl-Anion (Cp^-).^[1] Die Nomenklatur teilt sie entsprechend der Art der Wechselwirkung des exocyclischen Substituenten mit dem Boratom in verschiedene Klassen ein.^[2] Wie in Abbildung 1 gezeigt, kann diese Wechselwirkung aufgefasst werden als a) ein Borabenzol-System, bei dem eine Lewis-Base das freie p-Orbital am Boratom koordinativ absättigt,^[3] sowie als b) ein Boratabenzol-System, bei dem eine kovalente Bindung zwischen dem Boratom und dem exocyclischen Substituenten besteht, woraus eine negative Ladung für das aromatische System resultiert.^[4] Während Borabenzolen eine 6π -Elektronen-Delokalisierung über den

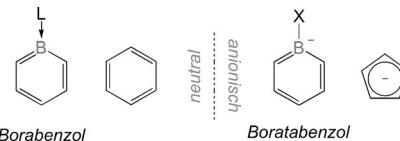


Abbildung 1. Klassifizierung von Borabenzolen und ihren Kohlenstoff-Analoga; L = neutrale Lewis-Base, X = anionische Lewis-Base.

gesamten Ring zugeschrieben wird, erfolgt die Delokalisierung bei den anionischen Boratabenzolen hauptsächlich über die fünf Kohlenstoffatome und nur teilweise über das Boratom. Dementsprechend tragen die Boratome in Boratabenzolen typischerweise elektronendonierende Substituenten, um das Elektronendefizit am Boratom zu kompensieren.^[5]

Im Hinblick auf die Verwendung von Boratabenzolen als Liganden in der Koordinationschemie ist die Stärke und Natur dieser exocyclischen Bindung ein Mittel, um ihre Elektronendonator-Fähigkeit und dadurch die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums zu beeinflussen.^[2b] Durch die formale Verknüpfung zweier Boratabenzol-Ringe über die Boratome beabsichtigten wir, ein elektronenarmes Derivat herzustellen, das sich aufgrund einer stärkeren Metall-Bor-Wechselwirkung vorteilhaft auf die Vermittlung elektronischer Kommunikation zwischen redoxaktiven Metallzentren auswirken könnte. Hier beschreiben wir die Synthese eines 1,1'-Bis(boratabenzol)-verbrückten zweikernigen Cobalt-Komplexes und zeigen die Fähigkeit des neuartigen Liganden, intramolekulare Metall-Metall-Austausch-Wechselwirkungen zu vermitteln.^[6-8] Unseres Wissens ist dies das erste Mal, dass eine Wechselwirkung zwischen Metallionen über eine Diboran-Einheit beobachtet wurde.^[9]

Eine effiziente Methode zur Herstellung von Übergangsmetall-Boratabenzol-Komplexen basiert auf der Ringerweiterung von Cp-Liganden mit funktionalisierten Dihalogenboranen.^[2,10] Die Verwendung eines Tetrahalogendiborans(4) als Borréagens und von Cobaltocen als Cyclopentadienyl-Quelle erwies sich als erfolgreich für die Synthese des neuen Metall-verbrückenden Dibor-Liganden. Bei der Umsetzung von sechs Äquivalenten Cobaltocen mit Tetrabromdiboran(4) bei -78°C bildet sich in moderaten Ausbeuten (39 %) die zweifach ringerweiterte Bis(boratabenzol)-Spezies (**1**; Schema 1). Die Reaktion ist ungewöhnlich, da Cobaltocen zwei unterschiedliche Funktionen ausübt: Zwei Äquivalente werden für die Ringerweiterung und vier Äquivalente als Reduktionsmittel verbraucht. Nach Aufarbeitung erhält man das Produkt $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2\cdot\{\mu\cdot\eta^6,\eta^6\text{-}(\text{BC}_5\text{H}_5)_2\}\}$ (**1**) als tief violetten kristallinen Feststoff

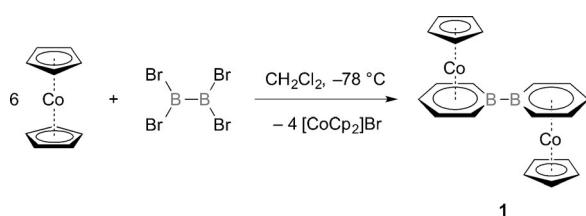
[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. W. C. Ewing, Dr. I. Krummenacher, B. B. Macha, Dr. J. Mies, M. Schäfer

Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. S. Demeshko, Prof. Dr. F. Meyer
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

J. D. Mattock, Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603437> zu finden.



Schema 1. Synthese des 1,1'-Bis(boratabenzol)-Komplexes **1**.

mit einem Schmelzpunkt von 145°C und einem Zersetzungspunkt von über 223°C. Das paramagnetische Protonen-NMR-Spektrum weist insgesamt vier breite Signale auf. Bei $\delta = 32, 28$ und -51 ppm erscheinen die Signale für die Boratabenzol-Protonen, bei $\delta = -57$ ppm die für die Cp-Protonen. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal wird bei $\delta = 79$ ppm detektiert und ist damit von dem für Übergangsmetall-Boratabenzol-Komplexe typischen Bereich deutlich verschoben, was auf den Einfluss der paramagnetischen Metallzentren zurückzuführen ist.^[2] Die NMR-Daten sind mit der Inversionssymmetrie des Komplexes im Einklang. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen, die an **1** in Lösung durchgeführt wurden (Evans-Methode; $\mu_{\text{eff}} = 2.3 \mu_\text{B}$),^[11] ergaben, dass die Metallionen in der Low-Spin-Konfiguration (d^7) mit je einem ungepaarten Elektron vorliegen.

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Lösung von **1** in *n*-Hexan bei tiefer Temperatur gewonnen. Eine Analyse der Molekülstruktur zeigt (Abbildung 2), dass die Bindungslän-

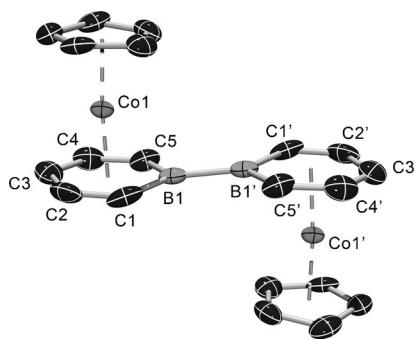


Abbildung 2. ORTEP-Projektion der Molekülstruktur von **1**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind weggelassen. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit einem nachgestellten Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: B1-B1' 1.71(1), B1-Co1 2.277(8), C3-Co1 2.09(1), Co1...Co1' 5.76, B1-C1 1.57 [Mittelwert], C1-C2 1.38 [Mittelwert], C2-C3 1.425 [Mittelwert].^[17]

gen im BC_5 -Ring, mit mittleren B-C-Abständen von 1.57 Å und mittleren C-C-Abständen von 1.40 Å, denen von bekannten η^6 -koordinierenden Übergangsmetall-Boratabenzol-Komplexen entsprechen.^[2] Der Bor-Bor-Abstand zwischen den Boratabenzol-Einheiten lässt sich zwar nicht eindeutig bestimmen, da eine Inversionssymmetrie in der Mitte der B-B-Bindung vorliegt, kann jedoch auf 1.71(1) Å geschätzt werden, was im typischen Bereich von B-B-Einfachbindungen liegt.^[12] Die Cobalt-Cobalt-Abstände in der *trans*-konfi-

gurierten Struktur betragen 5.76 Å und sind etwas größer als in der analogen Verbindung mit nur Cyclopentadienyl-Liganden (ca. 5.1 Å für Biscobaltocen).^[13] Eine genauere Be- trachtung des BC_5H_5 -Rings offenbart, dass die Boratome leicht zum Metallzentrum hin geneigt sind (um etwa 6°), was im Gegensatz zu allen anderen bekannten Boratabenzol-Komplexen steht, in denen das Boratom vom Metallzentrum weg zeigt.^[2] Dieser Befund kann auf das Fehlen eines elektronendonierenden Borsubstituenten und das damit verbundene, erhöhte Elektronendefizit am Boratom zurückgeführt werden.

Das EPR-Spektrum von **1**, das in gefrorener Toluollösung bei 20 K gemessen wurde (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen), zeigt ein breites Signal bei ca. $g = 2$ mit überlagerten ^{59}Co -Hyperfeinkopplungen ($I = 7/2$) und ein breites Tieffeld-Signal bei $g \approx 4.6$. Die aufgelösten Linien lassen sich mit rhombisch-symmetrischen Spin-Hamilton-Parametern ($g_1 = 1.863$, $g_2 = 2.022$ und $g_3 = 2.117$; $A_1 = 161$, $A_2 = 84$ und $A_3 = 424$ MHz) beschreiben, die gut mit EPR-Daten anderer Low-Spin-Cobalt(II)-Boratabenzol-Komplexe übereinstimmen.^[6a,14] Die breiten Signalsätze, insbesondere das Signal mit einem Nulldurchgang bei ca. $g = 4.5$, lassen darauf schließen, dass bei dieser Temperatur eine Triplet-Spezies ($S = 1$) populiert ist. Diese Schlussfolgerung wird durch magnetische SQUID-Messungen am Festkörper bekräftigt, die den einzelnen Cobalt-Ionen in **1** einen Spin- zustand von $S = 1/2$ und nur eine schwache antiferromagneti- sche Kopplung mit einer Austauschkonstante $J = -6.0 \text{ cm}^{-1}$ ($\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$ Hamiltonian; siehe Hintergrundinformationen für weitere Details) zuordnen. Der kleine Wert für J bedeutet, dass der $S = 1$ -Zustand nur geringfügig über dem Singulett- Grundzustand liegt und daher bei Temperaturen über 10 K deutlich populiert ist. Im Unterschied dazu zeigt der eng verwandte Bis(boratabenzol)-Komplex mit einer *para*-Phe- nylen-Brücke eine stärkere antiferromagnetische Kopplung ($J = -28.0 \text{ cm}^{-1}$), trotz eines größeren Metall-Metall-Ab- standes.^[7] Die B-B-Bindung im Bis(boratabenzol)-Komplex **1** scheint demnach ein schlechter Vermittler von magneti- schen Wechselwirkungen zu sein, und die Cobalt-Zentren liegen überwiegend magnetisch isoliert voneinander vor. Um die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments im Bereich von 2–295 K akkurat zu beschreiben, müssen inter- molekulare Wechselwirkungen (Weiss-Konstante $\Theta = -8.3$ K) mit einbezogen werden. Dies kann auf die Kristall- packung von **1** zurückgeführt werden, in der kurze C-H…B- Kontakte (ca. 3.18 Å) zwischen senkrecht angeordneten Nachbarmolekülen ausgemacht werden können.

Die Redoxeigenschaften der Dicobalt-Verbindung **1** wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) und differentieller Pulsvoltammetrie (DPV) untersucht. Komplex **1** zeigt zwei nahe beieinanderliegende, getrennte Oxidationswellen und zwei gut aufgelöste Reduktionswellen, die den Redoxpaaren $[\mathbf{1}]^{0/1+}$, $[\mathbf{1}]^{1+/2+}$, $[\mathbf{1}]^{0/1-}$ und $[\mathbf{1}]^{1-/2-}$ entsprechen (Abbildung 3). Aufgrund der ähnlichen E -Werte analoger (η^6 -Borataben- zol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe können die Oxidationsprozesse $\text{Co}^{II}/\text{Co}^{III-}$ und die Reduktionsprozesse $\text{Co}^{II}/\text{Co}^{I-}$ -Paaren zugeordnet werden.^[6,7] Die Separation der Oxidationswellen im Cyclovoltammogramm von **1** ($\Delta E = 102$ mV) lässt auf eine ungefähre Komproportionierungs-

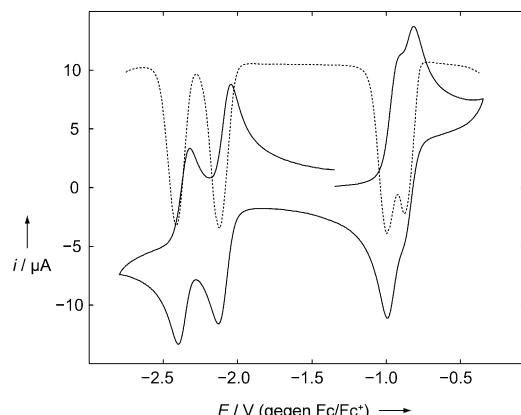


Abbildung 3. Cyclovoltammogramm (—) und differentielles Pulsvoltammogramm (.....) von **1** in THF mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 M) als Leitsalz. Formale Potentiale: $E_{1/2}(1) = -0.84$ V, $E_{1/2}(2) = -0.94$ V, $E_{1/2}(3) = -2.09$ V und $E_{1/2}(4) = -2.36$ V (gegen Fc/Fc^+ kalibriert; $\text{Fc} = [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$).

konstante von $K_c = 10^{1.7}$ schließen, während das zweite Redoxpaar, das zu den Reduktionsereignissen gehört, eine deutlich höhere Komproportionierungskonstante von $K_c = 10^{4.6}$ ($\Delta E = 272$ mV) aufweist.^[15] Diese Befunde belegen eine Metall-Metall-Wechselwirkung, die für das gemischvalente Monoanion ausgeprägter als für das Monokation ist.^[16] Die elektronische Kopplung ist stärker als im verwandten Dime-tall-Cobalt-Komplex mit einer *para*-Phenyl-Brücke, der keine Auftrennung zwischen den $\text{Co}^{\text{III/II}}$ - und $\text{Co}^{\text{II/II}}$ -Redoxpaaren zeigt, jedoch deutlich schwächer als in Bicobaltocen ($\Delta E = 395$ mV für das $\text{Co}^{\text{III/II}}$ -Paar).^[13] Wegen den relativ elektronenarmen Boratomen in **1** ist die Delokalisierung positiver Ladung gehemmt, was zu einer stärker lokalisierten Struktur führt.

Unter Verwendung von Ferrocenium-hexafluorophosphat ($[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$) als Oxidationsmittel versuchten wir, die elektrochemischen Ergebnisse mit der Isolierung eines einfach und zweifach oxidierten Analogons von **1** zu verifizieren. Dementsprechend wurde die Oxidation der Bis(boratabenzol)-Spezies mit einem und zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ in 1,2-Difluorbenzol durchgeführt, um die monokationische bzw. dikationische Spezies zu erhalten. Beide Komplexe zeigten sich sehr schlecht löslich in 1,2-Difluorbenzol und konnten nur in Acetonitril oder Nitromethan gelöst werden, in denen sie jedoch nicht stabil sind und sich allmählich zer-setzen. Während die gemischvalente, monokationische Verbindung mittels EPR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte (siehe Abbildung S3 in den Hintergrundinformatio-nen), gelang die Charakterisierung des Dikations mithilfe der NMR-Spektroskopie. Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die Cp- ($\delta = 5.77$ ppm) und Boratabenzol-Protonen ($\delta = 6.97$, 6.77 und 6.19 ppm) lassen auf ein einziges Isomer und einen diamagnetischen Grundzustand des Dikations $[\mathbf{1}]^{2+}$ schließen, wobei die Cobalt-Ionen in einer Low-Spin-d⁶-Konfiguration vorliegen. Die $^{11}\text{B-NMR}$ -chemische Verschiebung ($\delta = 24.5$ ppm) liegt im typischen Bereich von η^6 -Boratabenzol-Übergangsmetallkomplexen.^[2] Die Produkte der präparati-ven Oxidation von **1** bestätigen die voltammetrischen Schlussfolgerungen von schrittweisen, metallzentrierten Ein-

Elektronen-Prozessen, die zu einem geschlossenschaligen Cobalt(III)-Komplex führen.

Um mehr über die komplexen und zahlreichen elektro- nischen Zustände des Bis(boratabenzol)-Komplexes **1** her- auszufinden, haben wir Energieminimierungs-Rechnungen mit der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (Kohn-Sham-DFT) auf dem OLYP/TZP-Niveau durchgeführt. Die Ener- gien der verschiedenen Spinzustände wurden daraufhin un- tersucht, um eine möglichst gute Charakterisierung der Oxida-tions- und Reduktionsprodukte zu erhalten. Durch Verändern der Spinzustände im neutralen System konnten starke Belege für die experimentellen Befunde der EPR- und SQUID-Messungen gefunden werden; der $S=1$ -Zustand ist um lediglich 19 cm^{-1} weniger stabil als der $S=0$ -Grundzu- stand und damit im Einklang, dass der $S=1$ -Zustand bei Temperaturen über 10 K merklich populiert ist.

Die Beiträge der Molekülorbitale der Valenzelektronen liefern eine Erklärung für die nahezu identischen Geometrien der $S=0$ - und $S=1$ -Spinzustände. Im HOMO des $S=0$ -Zu- standes sind die beiden ungepaarten Elektronen im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital der Cobalt-Atome lokalisiert, während sie im $S=1$ - Spinzustand nicht länger auf ein einzelnes Metallzentrum beschränkt sind. Allerdings machen noch die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der beiden Cobalt-Zentren den Hauptanteil an den HOMO- und HOMO-1-Orbitalen aus. Die Beiträge der Molekülorbitale zum $S=0$ -Zustand beleuchten eine wichtige Eigen- schaft des Singulett-Grundzustands; die Beschränkung der spinpaarten α - und β -Elektronen auf die einzelnen Cobalt- Zentren deutet darauf hin, dass der $S=0$ -Spinzustand ein möglicher Kandidat zur Bildung eines neutralen Singulett- Biradikals ist. Die offenkundige Spinpaarung der Elektronen, die sich fast ausschließlich auf den einzelnen Metall-Zentren befinden, legt nahe, dass ein gewisser Grad an Kommunikation zwischen den Cobalt-Zentren im Singulett-Grundzu- stand vorherrscht. In Abbildung 4 ist das HOMO-2 für die

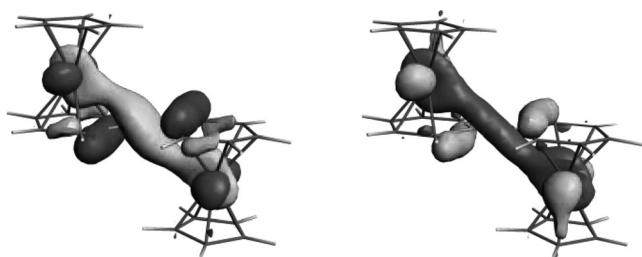


Abbildung 4. HOMO-2 des neutralen $S=1$ -Systems, einmal für die α - (links) und einmal für die β -Elektronen (rechts).

α - und β -Elektronen des Triplett-Grundzustandes ($S=1$) dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass, vermittelt durch die B-B-Bindung, eine merkliche Konjugation zwi- schen den Cobalt-Zentren vorliegt, womit eine elektronische Wechselwirkung zustande kommt. Demnach scheinen sowohl der Singulett- als auch der Triplett-Grundzustand, die beide bei Temperaturen über 10 K populiert sind, einen möglichen Mechanismus zur intramolekularen Metall-Metall-Kommu-nikation aufzuweisen.

Zusammenfassend haben wir einen zweikernigen Übergangsmetallkomplex mit einem verbrückenden Bis(boratabenzol)-Liganden synthetisiert, der eine Bor-Bor-Einfachbindung aufweist. Durch die Separation der Halbstufenpotentiale in aufeinanderfolgenden Redoxprozessen im Cyclovoltammogramm wurde gezeigt, dass der dianionische Diborligand, der isoelektronisch und isostrukturell zu Biphenyl ist, die elektronische Kopplung zwischen Metallzentren vermittelt. Das Ausmaß der Metall-Metall-Wechselwirkung hängt dabei von der Ladung der Metallzentren ab; die negative Ladung wird effizienter über die Bis(boratabenzol)-Einheit delokalisiert. Magnetische Studien belegen, dass die Cobalt(II)-Ionen im Komplex schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind. Derzeitige Untersuchungen zielen darauf ab, den freien Bis(boratabenzol)-Liganden durch Dekomplexierung der η^5 -koordinierenden Cobalt-Einheiten zu gewinnen und die gemischtkovalenten Komplexe zu charakterisieren.

Danksagung

Wir danken der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (H.B.), der Georg-August-Universität Göttingen (F.M.) und der Universität Sussex (A.V.) für finanzielle Förderung.

Stichwörter: Bor · Borabenzol · Heterocyclen · Metall-Metall-Wechselwirkungen · π -Wechselwirkungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7708–7711
Angew. Chem. **2016**, *128*, 7839–7842

- [1] a) R. N. Grimes, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 251–268; b) A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, X. Fang, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 92–97; c) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [2] Übersichtsartikel: a) G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199–236; b) G. C. Fu, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 101–119.
- [3] a) R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644–1654; b) R. Boese, N. Finke, T. Keil, P. Paetzold, G. Schmid, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1327–1332; c) D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315–1318; d) M. C. Amendola, K. E. Stockman, D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 267–269; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 278–281; e) D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1252–1255; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1290–1293; f) C. A. Jaska, D. J. H. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorenson, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885–10896; g) T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4009–4012; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4069–4072; h) A. Languerand, S. S. Barnes, G. Bélanger-Chabot, L. Maron, P. Berrouard, P. Audet, F.-G. Fontaine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6695–6698; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6823–6826; i) T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12199–12206; j) I. A. Cade, A. F. Hill, *Organometallics* **2012**, *31*, 2112–2115; k) M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, G. D. Robillard, A. Languerand, L. Maron, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2014**, *33*, 3596–3606.
- [4] a) S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329–6330; b) D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8176–8177; c) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. Müller, M. Schneider, *Organometallics* **1996**, *15*, 387–393; d) D. A. Hoic, M. DiMare, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7155–7156; e) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, J. R. Waas, *Organometallics* **1997**, *16*, 163–167; f) P. Cui, Y. Chen, G. Wang, G. Li, W. Xia, *Organometallics* **2008**, *27*, 4013–4016; g) Y. Yuan, Y. Chen, G. Li, W. Xia, *Organometallics* **2010**, *29*, 3722–3728; h) P. Cui, Y. Chen, Q. Zhang, G. Li, W. Xia, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2713–2719; i) S. S. Barnes, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12439–12442.
- [5] a) G. C. Bazan, G. Rodriguez, A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2291–2292; b) J. S. Rogers, G. C. Bazan, C. K. Sperry, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9305–9306; c) J. S. Rogers, R. J. Lachicotte, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1288–1298; d) Z. J. A. Komon, J. S. Rogers, G. C. Bazan, *Organometallics* **2002**, *21*, 3189–3195; e) P. Cui, Y. Chen, X. Zeng, J. Sun, G. Li, W. Xia, *Organometallics* **2007**, *26*, 6519–6521; f) B. B. Macha, J. Boudreau, L. Maron, T. Maris, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2012**, *31*, 6428–6437.
- [6] a) J. Heck, U. Hagenau, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7863–7866; b) U. Behrens, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1421–1430.
- [7] D. O'Hare, T. Hascall, V. Beck, S. Barlow, A. R. Cowley, *Organometallics* **2004**, *23*, 3808–3813.
- [8] a) B. Y. Lee, S. Wang, M. Putzer, G. P. Bartholomew, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3969–3970; b) G. E. Herberich, T. S. B. Baul, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *43*–48; c) D. A. Loginov, D. V. Muratov, D. S. Perekalin, Z. A. Starikova, E. A. Petrovskaya, E. I. Gutsul, A. R. Kudinov, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1715–1721; d) I. A. Cade, A. F. Hill, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10563–10567.
- [9] Ein Komplex, in dem zwei Platinatome durch eine B-B-Bindung verbunden sind, ist bekannt: H. Braunschweig, R. Bertermann, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2439–2441.
- [10] Die erste Arbeit: G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 805–806; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 838–839.
- [11] C. W. Garland, J. W. Nibler, D. P. Shoemaker, *Experiments in Physical Chemistry*, 8. Aufl., McGraw-Hill, New York, **2009**.
- [12] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [13] G. E. McManis, R. M. Nielson, M. J. Weaver, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1827–1829.
- [14] G. E. Herberich, T. Lund, J. B. Raynor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 985.
- [15] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Applications*, RSC, Cambridge, **2003**, S. 175.
- [16] R. F. Winter, *Organometallics* **2014**, *33*, 4517–4536.
- [17] CCDC 1470487 (1) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 8. April 2016
 Online veröffentlicht am 30. Mai 2016