

Bor in der Koordinationssphäre von drei Übergangsmetallen – Synthese und Strukturen von Metall-Base-stabilisierten Metalloborylenkomplexen***Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki,
Daniela Rais und Fabian Seeler*

Übergangsmetallkomplexe des Bors haben sich in den letzten 15 Jahren zu einem interessanten und vielfältigen Forschungsgebiet entwickelt.^[1] Dazu zählen vor allem Borylkomplexe $[L_xM-BR_2]$, für die zahlreiche Synthesestrategien entwickelt wurden und deren elektronische und strukturelle Eigenschaften mit experimentellen^[2] und quantenchemischen^[3] Methoden aufgeklärt wurden, woraus sich wichtige Anwendungen ergaben.^[4] Wesentlich weniger verbreitet sind terminale $[L_xM=B-R]$ -^[5] und homodimetallische $[L_xM-B(R)-ML_x]$ -^[6]Borylenkomplexe, die einen Großteil ihrer Bedeutung der Tatsache verdanken, dass sie die Bor-analogen Gegenstücke von so grundlegenden metallorganischen Verbindungsklassen wie Carbonyl- oder Vinylidenkomplexen sind.

Zusätzlich zu diesen beiden Substanzklassen wurden in jüngster Zeit einige Systeme beschrieben, in denen Bor-basierte Liganden ungewöhnliche Koordinationsmodi einnehmen, so z. B. in verbrückten Borylkomplexen, $[L_xM-B(R_2)-M'L_x]$,^[7] Heterodimetall-Verbindungen mit verbrückenden^[8] oder halbverbrückenden^[9] Borylenliganden, $[L_xM-B(R)-M'L_x]$, oder Metalloborylenkomplexen, $[L_xM=B-ML_x]$, die durch ein verbrückendes „nacktes“ Boratom charakterisiert sind.^[10] Alle diese Moleküle weisen zwei unterschiedliche Metalleinheiten auf, die durch Boratome mit einer abnehmenden Zahl an Hauptgruppenelement-Substituenten verbrückt sind. Seit kurzem arbeiten wir daran, die Zahl der Bor-gebundenen Metallfragmente auf drei zu erhöhen, ohne jedoch eine klassische Bindungssituation zugunsten einer nichtklassischen aufzugeben, in der Bor ohne weiteres einen höheren Grad an „Metall-Substitution“ erreichen kann, wie z. B. im Fall interstitieller Metallaborane.^[11] Hier berichten wir über die vollständig charakterisierten Komplexe $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Fe(\mu-CO)M(PCy_3)(\mu-Br)Pt(PCy_3)Br(\mu^3-B)]$ ($M = Pd$, **2**; $M = Pt$, **3**), die sich durch eine neuartige Koor-

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

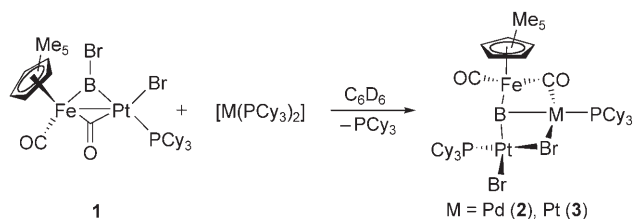
[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt. D.R. dankt der Alexander von Humboldt-Gesellschaft für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Prof. Dr. M. Kaupp für die Unterstützung bei den Rechnungen.



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

dination eines Boratoms an drei Metallzentren auszeichnen (Cy = Cyclohexyl).

Die Umsetzung des Dibromborylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BBr}_2)]$ mit einem Äquivalent $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ in Toluol liefert analog zu der vorher beschriebenen Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ den Heterodimetall-verbrückten Bromborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu\text{-BBr})\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}]$ (**1**). Nachfolgend wurde **1** mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ in C_6D_6 umgesetzt, und die Multikern-NMR-Spektren der Reaktionslösung belegen die quantitative Bildung einer neuen Verbindung **2** innerhalb weniger Minuten unter Freisetzung von PCy_3 (Schema 1). Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2**



Schema 1. Synthese von **2** und **3**.

zeigt ein breites Singulett bei $\delta = 144$ ppm ($\omega_{1/2} = 1990$ Hz), das im Vergleich zum Signal der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = 108$ ppm) tieffeldverschoben ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein scharfes Signal bei $\delta = 31.9$ ppm und ein weiteres Signal für einen Platin-gebundenen PCy_3 -Liganden bei $\delta = 32.5$ ppm ($^1J(\text{Pt},\text{P}) = 4559$ Hz) auf.

Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthese zu untersuchen, wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BBr}_2)]$ mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ in C_6D_6 umgesetzt. Multikern-NMR-Spektren belegten zunächst wie erwartet die Bildung des verbrückten Borylenkomplexes **1**. Nach 2 h wurde allerdings das Entstehen einer weiteren Verbindung **3** beobachtet; die Umwandlung von **1** in **3** war nach 24 h abgeschlossen. Ähnlich wie im Fall von **2** zeigt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** ein breites Singulett bei $\delta = 130$ ppm ($\omega_{1/2} = 1320$ Hz), während das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei scharfe Signale für Platin-gebundene PCy_3 -Liganden bei $\delta = 31.1$ ppm ($^1J(\text{Pt},\text{P}) = 4703$ Hz) und $\delta = 57.3$ ppm ($^1J(\text{Pt},\text{P}) = 4626$ Hz) aufweist.

Die Strukturen von **2** und **3** wurden durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt^[12] und sind zusammen mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 1 wiedergegeben. In beiden Verbindungen ist das Boratom von drei Übergangsmetallen umgeben und liegt lediglich 0.175 Å (**2**) bzw. 0.186 Å (**3**) oberhalb der Fe1-Pt1-Pd1- bzw. Fe1-Pt1-Pt2-Ebene. Die Fe1-B1-Abstände [**2**: 1.910(4) Å; **3**: 1.903(4) Å] sind recht klein und entsprechen innerhalb der experimentellen Fehlerabweichung dem Abstand in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BFc})\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Br}]$ [1.903(3) Å] (Fc = Ferrocenyl).^[8] Die Koordinationsgeometrie von Pt1 ist in beiden Verbindungen leicht verzerrt quadratisch-planar, wobei ein Tricyclohexylphosphinligand *cis* und ein Bromidligand *trans* zum Boratom angeordnet sind. Die Pt1-B1-Abstände [**2**: 1.923(4) Å; **3**: 1.938(4) Å] sind ebenfalls klein, vor allem im Vergleich zu *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}(\text{Fc})\text{Br})][\text{B}(\text{Ar}^f_4)]$ [1.966(4) Å], in dem das Platinzentrum lediglich dreifach koordiniert ist ($\text{Ar}^f = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$).^[13]

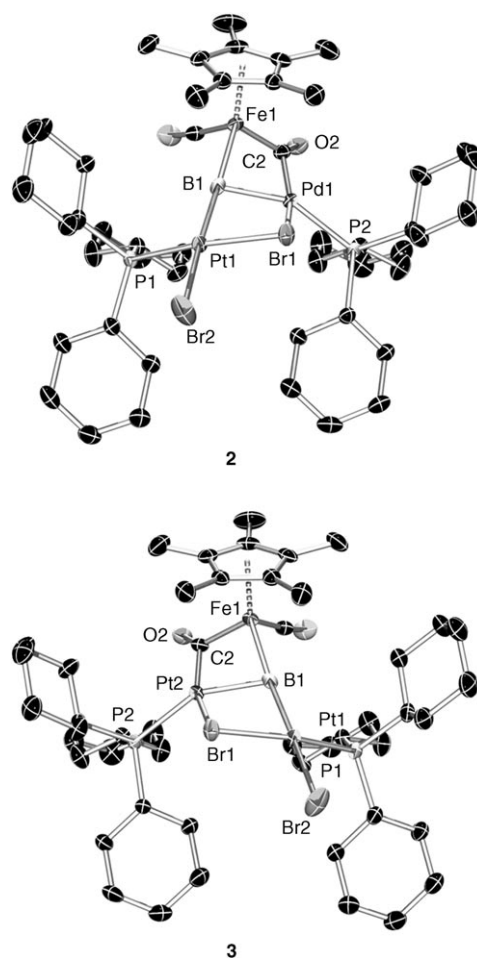


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **2** und **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **2**: Pt1–B1 1.923(4), Fe1–B1 1.910(4), Pd1–B1 2.150(4); Fe1–B1–Pt1 168.7(2), Fe1–B1–Pd1 78.46(15), Pt1–B1–Pd1 104.96(17). **3**: Pt1–B1 1.938(4), Fe1–B1 1.903(4), Pt2–B1 2.158(4); Fe1–B1–Pt1 167.1(2), Fe1–B1–Pt2 77.98(15), Pt1–B1–Pt2 107.22(17).

Das bemerkenswerteste Charakteristikum der beiden Strukturen ist die nahezu lineare Anordnung der Eisen-, Bor- und Platinzentren [**2**: Fe1–B1–Pt1 168.7(2)°; **3**: 167.1(2)°], wie es in ähnlicher Weise auch für die Metalloborylenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu\text{-B})\text{Cr}(\text{CO})_5]$ [Fe–B–Cr 177.75(11)°] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu\text{-B})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ [Fe–B–Fe 175.38(12)°] beschrieben wurde.^[10] Dies deutet auch in **2** und **3** auf eine sp-Hybridisierung des Boratoms hin, allerdings ist hier noch eine zusätzliche Bor-Metall-Wechselwirkung vorhanden. Beide Verbindungen weisen relativ lange Pd1–B1- [**2**: 2.150(4) Å] und Pt2–B1-Bindungen [2.158(4) Å] auf; beide Atome werden zusätzlich durch einen CO-Liganden zwischen Fe1 und Pd1 in **2** (Fe1 und Pt2 in **3**) sowie einen Bromidliganden zwischen Pt1 und Pd1 in **2** (Pt1 und Pt2 in **3**) verbrückt, woraus sich eine verzerrt tetraedrische Koordination für Pd1 in **2** und Pt2 in **3** ergibt. Auf der Grundlage dieser strukturellen Befunde ist eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **2** und **3** plausibel, derzufolge das Boratom in den zentralen Metalloboryleneinheiten Fe–B–Pt durch die Wechselwirkung mit einer Metall-Base vom Typ $\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}$ (M = Pd, Pt) stabilisiert wird. Über eine ähnliche Wechsel-

wirkung des $\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}$ -Fragments mit dem Boratom eines terminalen Aminoborylenkomplexes wurde kürzlich berichtet.^[9]

Um die Bindungsverhältnisse in diesem zuvor nicht bekannten BM_3 -System aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen an einer von **2** abgeleiteten Modellschubstanz durchgeführt.^[14] Zur Verringerung der Rechenzeit wurden PMe_3 bzw. C_5H_5 an Stelle von PCy_3 und C_5Me_5 eingesetzt. Die Energieminimierung auf B3LYP-Niveau reproduzierte die experimentell bestimmte Struktur von **2** in guter Übereinstimmung, wobei alle berechneten Bindungen etwas länger als die beobachteten waren.

Die zentrale BM_3 -Einheit der Modellschubstanz ist sehr unsymmetrisch. Die vier Atome liegen nicht in einer Ebene (das Boratom weicht 17.5 pm von der Pt,Fe,Pd-Ebene ab), und die Liganden aller drei Übergangsmetallzentren haben keine gemeinsame Spiegelebene. Demzufolge setzen sich die Molekülorbitale, die in die Bindungen des Borzentrums involviert sind, aus relativ komplexen Mischungen von s- und p-Orbitalen des Bors zusammen (Abbildung 2).

Da das $\{\text{Pd}(\text{PMe}_3)\}$ -Fragment ein d_z -ähnliches HOMO entlang der Pd-P-Bindung aufweist, war es von Interesse, nach einem geeigneten Acceptororbital zu suchen, das an dem hypothetischen Metalloborylenmolekül $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe-B-PtBr}_2(\text{PMe}_3)]$ lokalisiert ist. Tatsächlich sind die ersten sechs unbesetzten Orbitale dieser Einheit partiell am Lewis-aziden Borzentrum lokalisiert und ermöglichen eine Wechselwirkung mit der $\{\text{Pd}(\text{PMe}_3)\}$ -Einheit. Die verbrückenden CO- und Br-Liganden ergeben eine zusätzliche Stabilisierung, wie aus der Gegenwart entsprechender bindender Orbitale hervorgeht.

ELF-Berechnungen an dem hypothetischen terminalen Borylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe-B-PtBr}_2(\text{PMe}_3)]$ zeigen die Gegenwart eines Ringattraktors zwischen Bor und Platin, worin die Bedeutung beider orthogonalen π -Bindungsanteile für die B-Pt-Bindung zum Ausdruck kommt und woraus sich möglicherweise ein partieller Dreifachbindungscharakter ableiten lässt. Die Wechselwirkung mit dem $\{\text{Pd}(\text{PMe}_3)\}$ -Fragment verändert diese elektronische Situation: Der Ringattraktor wird unsymmetrisch und verformt sich zu einem Punkattraktor. Das Bassin der B-Fe-Bindung beeinflusst nun auch das Palladiumzentrum und repräsentiert quasi eine 3c,2e-Fe-B-Pd-Bindung (Abbildung 2).^[15]

Frühere DFT-Studien haben gezeigt, dass sich klassische Übergangsmetallkomplexe des Bors im Allgemeinen durch ein positiv geladenes Borzentrum auszeichnen, während das Übergangsmetall eine negative Partialladung trägt.^[16] In der Modellverbindung für **2** induzieren die elektronegativen Halogenliganden an Platin und Palladium jedoch positive Partialladungen in beiden Übergangsmetallen (+0.16 bzw. +0.21). Auch das Boratom ist erwartungsgemäß positiv geladen (+0.12), das Eisenzentrum dagegen leicht negativ (−0.25). Ein solch geringer ionischer Beitrag sollte den kovalenten Charakter aller Metall-Bor-Bindungen erhöhen. Trotzdem wurden relativ kleine Werte für die entsprechenden Wiberg-Bindungsindizes berechnet (Pt-B: 0.90, Fe-B: 0.71, Pd-B: 0.37), was auf die Bedeutung der verbrückenden CO- und Br-Liganden für die Stabilität des Moleküls hinweist.

Durch Bindung an drei Übergangsmetalle wurde ein neuartiger Koordinationsmodus für ein „nacktes“ Boratom

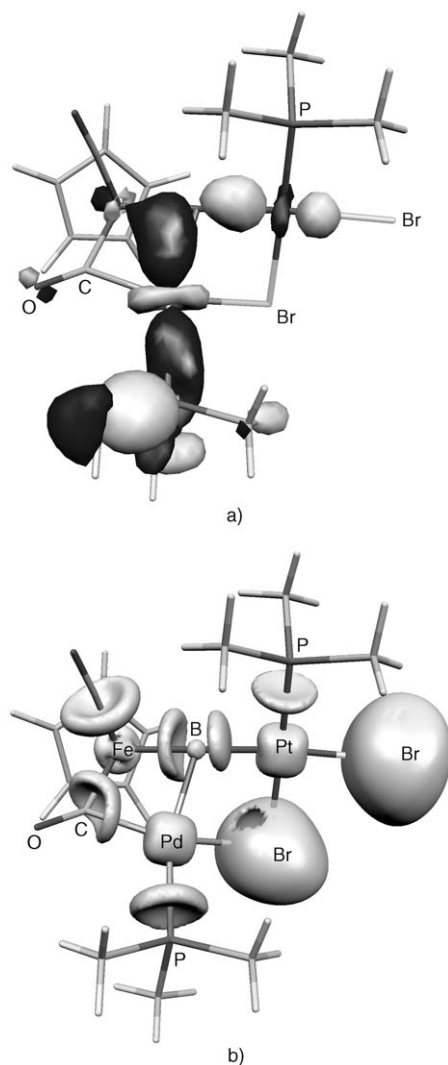


Abbildung 2. a) Das Kohn-Sham-Orbital der σ -Komponente der Pd-Bindung und b) ELF=0.7-Graph für das Modell von **2**. Die ELF-Anteile einiger Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. ELF = Elektronenlokalisierungsfunktion.

realisiert. Aufgrund der strukturellen Befunde und der DFT-Studien sind die neuen Verbindungen am besten als Metall-Basen-stabilisierte Metalloborylenkomplexe zu beschreiben.

Experimentelles

Alle Versuche wurden in einer trockenen Argonatmosphäre unter Anwendung von Standard-Schlenk-Techniken oder in einem Handschuhkasten durchgeführt.

2: Festes **1** (0.035 g, 0.039 mmol) wurde zu einer Lösung von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ (0.026 g, 0.039 mmol) in C_6D_6 (0.6 mL) gegeben. Nach 10 min wurde Hexan (1 mL) zugegeben. Der ausgefallene, gelbe Feststoff wurde mit Hexan gewaschen (2×0.5 mL) und im Vakuum getrocknet. **2** wurde als gelber Feststoff erhalten (0.028 g, 56 %). IR (Toluol): $\nu = 1950$ (s, CO), 1798 cm^{-1} (s, CO); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 17°C , TMS): $\delta = 1.82$ (s, 15H, C_5Me_5), 2.26–1.49 ppm (m, 66H, Cy); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 17°C , TMS): $\delta = 245.1$ (s, CO), 218.1 (s, CO), 97.4 (s, C_5Me_5), 33.5–26.7 (zahlreiche, überlappende Signale, Cy), 10.8 ppm (s, C_5Me_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 ,

17°C, H₃PO₄): $\delta = 32.5$ ($^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 4559$ Hz, Pt-PCy₃), 31.9 ppm (Pd-PCy₃); ^{11}B -NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 17°C, Et₂O-BF₃): $\delta = 144$ ppm ($\omega_{1/2} = 1990$ Hz). C,H-Analyse: ber. für C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂PdPtO₂·0.5 C₆D₆: C 46.33, H 6.63; gef.: C 46.12, H 6.92.

3: Festes [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe(BBr₂)] (0.028 g, 0.065 mmol) wurde zu einer Lösung von [Pt(PCy₃)₂] (0.100 g, 0.132 mmol) in C₆D₆ (0.5 mL) gegeben. Nach 24 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen (3 × 0.5 mL), um freies Tricyclohexylphosphan zu entfernen, und im Vakuum getrocknet. **3** wurde als ein orangefarbener Feststoff erhalten (0.045 g, 50%). IR (Toluol): $\nu = 1940$ (s, CO), 1771 cm⁻¹ (s, CO); ^1H -NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, TMS): $\delta = 1.93$ (s, 15H, C₅Me₅), 2.42–1.20 ppm (m, 66H, Cy); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, TMS): $\delta = 248.2$ (s, CO), 217.1 (s, CO), 97.8 (s, C₅Me₅), 35.2–26.5 (zahlreiche, überlappende Signale, Cy), 10.8 ppm (s, C₅Me₅); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, H₃PO₄): $\delta = 57.3$ ($^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 4626$ Hz), 31.1 ppm ($^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 4703$ Hz); ^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, Et₂O-BF₃): $\delta = 130$ ppm ($\omega_{1/2} = 1320$ Hz). C,H-Analyse: ber. für C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂Pt₂O₂·0.5 C₆D₆: C 43.42, H 6.22; gef.: C 44.07, H 6.25.

Eingegangen am 27. Oktober 2005

Online veröffentlicht am 3. Januar 2006

Stichwörter: Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Koordinationschemie · Strukturaufklärung · Übergangsmetalle

- [1] 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.
- [2] a) G. J. Irvine, M. G. J. 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) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [3] a) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774; b) K. T. Giju, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4776–4785; c) A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [4] Übergangsmetall-katalysierte Hydroborierung: I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026; Diborierung: T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; C-H-Bindungsfunktionalisierung: T. Ishiyama, N. Miayura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3–11.
- [5] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. G. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950; c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; d) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; e) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, J. L. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872; f) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208; g) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [6] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*–546, 163–167; c) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1295–1298; d) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468; e) M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Yasuro, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223; f) H. Braunschweig, C. Kollann, W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529; g) S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857; h) D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217.
- [7] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [8] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [9] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [10] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661.
- [11] a) A. K. Bandyopadhyay, R. Khattar, J. Pugar, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 465–472; b) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 297–330.
- [12] Die Kristallstrukturdaten von **2** und **3** wurden mit einem Bruker-APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektoren und Graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung aufgenommen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst, mit SHELX verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**) und mit Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden entsprechend ihrer idealisierten Positionen zugeordnet und in die Berechnungen der Strukturfaktoren mit einbezogen. Kristalldaten für **2**: C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂PdPtO₂·0.5 C₆D₆, $M_r = 1319.09$, orangefarbene Blöcke, 0.34 × 0.29 × 0.21 mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.5758(8)$, $b = 14.5329(11)$, $c = 19.3246(14)$ Å, $\alpha = 69.1460(10)$, $\beta = 86.5450(10)$, $\gamma = 73.7620(10)^\circ$, $V = 2662.3(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.646$ g cm⁻³, $\mu = 4.821$ cm⁻², $F(000) = 1322$, $T = 173(2)$ K, $R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0756$, 10563 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.34^\circ$] und 555 Parameter. Kristalldaten für **3**: C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂Pt₂O₂·0.5 C₆D₆, $M_r = 1407.78$, orangefarbene Blöcke, 0.22 × 0.21 × 0.16 mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.5663(8)$, $b = 14.5257(11)$, $c = 19.3244(14)$ Å, $\alpha = 68.9980(10)$, $\beta = 86.6100(10)$, $\gamma = 73.6760(10)^\circ$, $V = 2654.4(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.761$ g cm⁻³, $\mu = 7.129$ cm⁻², $F(000) = 1386$, $T = 173(2)$ K, $R_1 = 0.0276$, $wR_2 = 0.0672$, 10521 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.28^\circ$] und 555 Parameter. CCDC 287178 (**2**) und CCDC 287179 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Diese Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [13] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [14] Elektronenstrukturberechnungen wurden mit Gaussian 03 durchgeführt; Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004** (siehe Hintergrundinformationen). ELF's wurden mit dem TopMod-Paket (S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMod, Université Pierre et Marie Curie, **1997**) berechnet. Die NBO-Analyse wurde durchgeführt mit: NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold. Einzelheiten zu den Berechnungen können den Hintergrundinformationen entnommen werden.
- [15] Das Loch in der ELF-Oberfläche des μ -Br-Liganden ist ein Ergebnis der Pauli-Abstoßung, die charakteristisch für elektronegative Halogenidionen ist. Die Form der ELF um den verbrückenden Carbonylliganden ist typisch für verbrückende Liganden.
- [16] a) G. Frenking, N. Froehlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774; b) Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 434–440.