

Borylenkomplexe

DOI: 10.1002/ange.200503807

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 Ge- genstücke von so grundlegenden metallorganischen Verbindungs klassen 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 halverbrückenden^[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

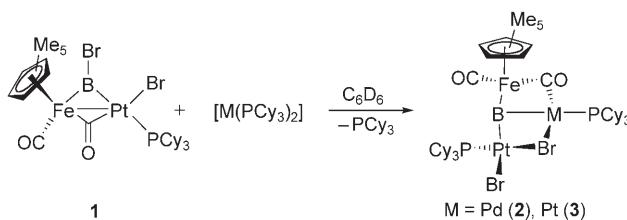
[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt. D.R. dankt der Alexander von Humboldt-Gesellschaft für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Prof. Dr. M. Kaupp für die Unterstützung bei den Rechnungen.



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 ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$).

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 $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ ^[8] 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 $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -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 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -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 ($^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}) = 4559$ 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 $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** ein breites Singulett bei $\delta = 130$ ppm ($\omega_{1/2} = 1320$ Hz), während das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei scharfe Signale für Platin-gebundene PCy_3 -Liganden bei $\delta = 31.1$ ppm ($^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}) = 4703$ Hz) und $\delta = 57.3$ ppm ($^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}) = 4626$ Hz) aufweist.

Die Strukturen von **2** und **3** wurden durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt^[12] und sind zusammen mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkel 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*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}(\text{Fc})\text{Br})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{f}}_4)]$ [1.966(4) Å], in dem das Platinzentrum lediglich dreifach koordiniert ist ($\text{Ar}^{\text{f}} = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$).^[13]

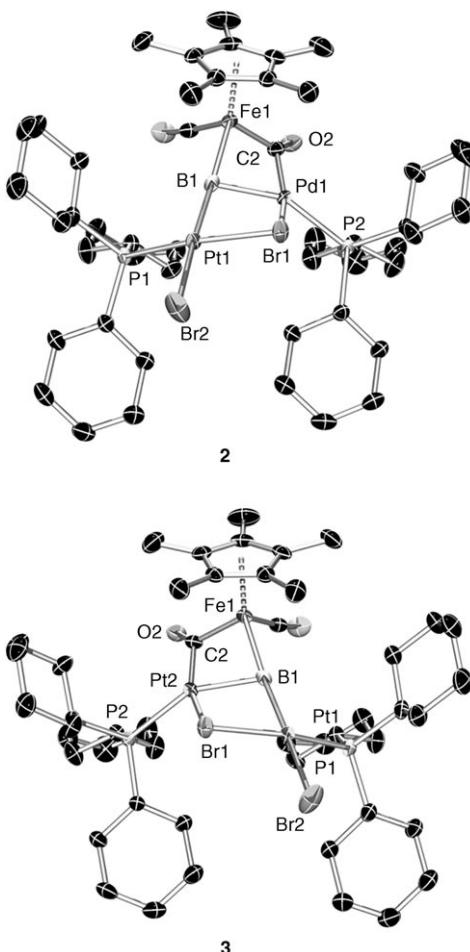


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **2** und **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **2:** Pt1–B1 1.923(4), Fe1–B1 1.910(4), Pd1–B1 2.150(4); Fe1–B1–Pt1 168.7(2), Fe1–B1–Pd1 78.46(15), Pt1–B1–Pd1 104.96(17). **3:** Pt1–B1 1.938(4), 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-[2.150(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 $\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) stabilisiert wird. Über eine ähnliche Wechsel-

wirkung des $\{Pd(PCy_3)\}$ -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 Modellsubstanz durchgeführt.^[14] Zur Verringerung der Rechenzeit wurden PM_{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 Modellsubstanz 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 $\{Pd(PMe_3)\}$ -Fragment ein d_{z^2} -ähnliches HOMO entlang der Pd-P-Bindung aufweist, war es von Interesse, nach einem geeigneten Acceptororbital zu suchen, das an dem hypothetischen Metallocborylenmolekül $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe-B=PtBr_2(PMe_3)]$ lokalisiert ist. Tatsächlich sind die ersten sechs unbesetzten Orbitale dieser Einheit partiell am Lewis-aziden Borzentrum lokalisiert und ermöglichen eine Wechselwirkung mit der $\{Pd(PMe_3)\}$ -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 $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe-B=PtBr_2(PMe_3)]$ 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 $\{Pd(PMe_3)\}$ -Fragment verändert diese elektronische Situation: Der Ringattraktor wird unsymmetrisch und verformt sich zu einem Punktattraktor. 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

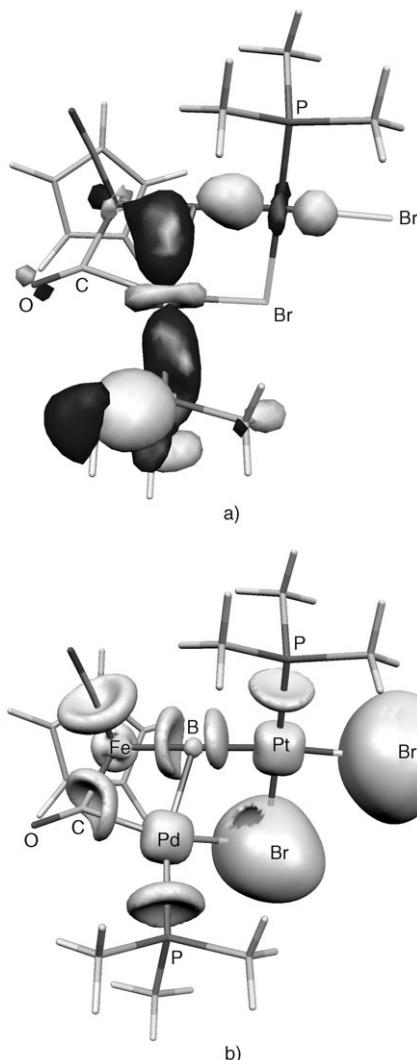


Abbildung 2. a) Das Kohn-Sham-Orbital der σ -Komponente der $Pd \rightarrow B$ -Bindung und b) ELF = 0.7-Graph für das Modell von **2**. Die ELF-Anteile einiger Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. ELF = Elektronenlokalisierungsfunktion.

realisiert. Aufgrund der strukturellen Befunde und der DFT-Studien sind die neuen Verbindungen am besten als Metall-Basen-stabilisierte Metallocborylenkomplexe 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 $[Pd(PCy_3)_2]$ (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); 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 17 °C, TMS): $\delta = 1.82$ (s, 15 H, C_5Me_5), 2.26–1.49 ppm (m, 66 H, Cy); $^{13}C[^1H]$ -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); $^{31}P[^1H]$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 ,

17°C, H₃PO₄): δ = 32.5 (¹J(Pt,P) = 4559 Hz, Pt-PCy₃), 31.9 ppm (Pd-PCy₃); ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 17°C, Et₂O-BF₃): δ = 144 ppm (ω_{1/2} = 1990 Hz). C,H-Analyse: ber. für C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂PdPtO₂·0.5C₆D₆: 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): ν = 1940 (s, CO), 1771 cm⁻¹ (s, CO); ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, TMS): δ = 1.93 (s, 15H, C₅Me₅), 2.42–1.20 ppm (m, 66H, Cy); ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, TMS): δ = 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); ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, H₃PO₄): δ = 57.3 (¹J(Pt,P) = 4626 Hz), 31.1 ppm (¹J(Pt,P) = 4703 Hz); ¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 17°C, Et₂O-BF₃): δ = 130 ppm (ω_{1/2} = 1320 Hz). C,H-Analyse: ber. für C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂Pt₂O₂·0.5C₆D₆: 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. Wilcock, 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. Miyaura, *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. Stammmer, 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. Wilcock, *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. Shimoji, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Yasuro, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.*
- [7] 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;
- [8] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [9] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [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 Mo_{Kα}-Strahlung aufgenommen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst, mit SHELLX verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELLXL-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**: C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂PdPtO₂·0.5C₆D₆, M_r = 1319.09, orangefarbene Blöcke, 0.34 × 0.29 × 0.21 mm, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, a = 10.5758(8), b = 14.5329(11), c = 19.3246(14) Å, α = 69.1460(10), β = 86.5450(10), γ = 73.7620(10)°, V = 2662.3(3) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.646 g cm⁻³, μ = 4.821 cm⁻², F(000) = 1322, T = 173(2) K, R₁ = 0.0345, wR₂ = 0.0756, 10563 unabhängige Reflexe [20° ≤ 52.34°] und 555 Parameter. Kristalldaten für **3**: C₄₈H₈₁BBBr₂FeP₂Pt₂O₂·0.5C₆D₆, M_r = 1407.78, orangefarbene Blöcke, 0.22 × 0.21 × 0.16 mm, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, a = 10.5663(8), b = 14.5257(11), c = 19.3244(14) Å, α = 68.9980(10), β = 86.6100(10), γ = 73.6760(10)°, V = 2654.4(3) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.761 g cm⁻³, μ = 7.129 cm⁻², F(000) = 1386, T = 173(2) K, R₁ = 0.0276, wR₂ = 0.0672, 10521 unabhängige Reflexe [20° ≤ 52.28°] und 555 Parameter. CCDC 281718 (**2**) und CCDC 281719 (**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, *TopModD*, 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.