

Synthese und Charakterisierung stabiler Bis(phosphonio)isophosphindolylium-Carbonylmetallate und eines kationischen Bis(phosphonio)isophosphindolylium-Gold-Komplexes[☆]

Dietrich Gudat*, Martin Nieger und Martin Schrott

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

Eingegangen am 8. Juli 1994

Key Words: Bis(phosphonio)isophosphindolylium cation / Gold complexes / Bis(phosphonio)isophosphindolylium carbonylmetallates

Synthesis and Characterisation of Stable Bis(phosphonio)isophosphindolyliumcarbonylmetallates and a Cationic Bis(phosphonio)isophosphindolylium-Gold Complex[☆]

Reaction of 1,3-bis(triphenylphosphonio)isophosphindolylium bromide, $[L^+][Br^-]$ (**1a**), with $Ti[Co(CO)_4]$, $Na[MoCp(CO)_3]$, or $Na[WCp(CO)_3]$ (**5a–c**) yields the corresponding ionic isophosphindolylium-carbonylmetallates, **6a–c**. Whereas **1a** fails to react with neutral metal carbonyls, a mixture of ionic complexes of the type $[LAuX^+][AuYZ^-]$ (**7a**, X, Y, Z = Cl or Br) is formed by reaction with two equivalents of AuCl. Treatment of AuCl with the triflate $[L^+][OTf^-]$ (**1b**), which is accessible from **1a** via anion metathesis, furnishes

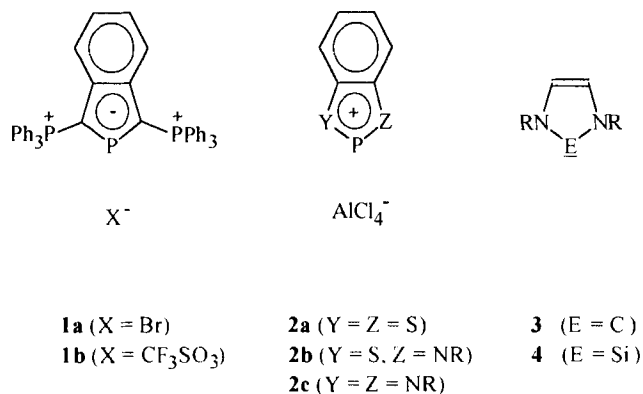
$[LAuCl^+][OTf^-]$ (**7b**). Both the carbonylmetallate **6c** and the complex **7b** have been characterized by X-ray structure analyses. **7b** displays enhanced reactivity as compared to **1b** towards MeOH and H₂O, forming the addition products **8** and **9a, b**, the latter existing as two different diastereomers. Reactions of **7b** with LiF, $(Me_2N)_3P=O$, and $(Et_2N)_2C=NH$, respectively, proceed via ligand exchange to yield equilibrium mixtures containing the cations $[L^+]$ and $[LAuCl^+]$.

Das Bis(phosphonio)isophosphindolylium-Kation der Salze **1**^[1] kann bei Betonung der Ylid-Struktur ($\text{>C}^{(-)}\text{--P}^{(+)}\text{<}$) der exocyclischen P–C-Bindungen als isolobal und isoelektronisch zu den Benzoheterophospholium-Kationen **2a–c**^[2] angesehen und wie diese als ein innerhalb eines „heteroaromatischen“ π -Elektronensystems stabilisiertes Phosphenium-Ion^[3] beschrieben werden. Bei formalem Ersatz des anellierten Benzolrings in **1** durch eine Doppelbindung wird weiter die Analogie zu den neutralen Aminocarbenen **3**^[4] bzw. Aminosilandiolen **4**^[5] offensichtlich.

gen Vorhandensein eines nichtbindenden Elektronenpaares und eines formal vakanten Orbitals am zweifach koordinierten Phosphor-Atom resultierende Amphoterie^[3] wider, jedoch zeigt sich eine gegenüber anderen Phosphenium-Ionen deutlich stärkere Ausprägung des Lewis-basischen Charakters^[1]. Das Kation von **1a** sollte somit als Ligand für Übergangsmetallkomplexe geeignet sein. Auch wenn die Chemie kationischer Phosphenium-Komplexe $[R_2P \rightarrow ML_n]^+$ bisher weit weniger im Blickpunkt stand als die der freien Phosphenium-Ionen, deuten sich Analogien zu den Carbenkomplexen^[6] $[R_2C \rightarrow ML_n]$ bzw. deren schwereren Homologen^[3] an. Angesichts der Bedeutung von Carben-Komplexen in der Katalyse und der organischen und metallorganischen Synthesechemie erscheinen eingehendere Untersuchungen von Phosphenium-Komplexen von Interesse. Wir berichten im folgenden über Versuche, kationische sowie neutrale (Metallphosphane^[7]) Übergangsmetallkomplexe mit dem Isophosphindolylium-Kation von **1** zu erzeugen.

Neutrale Metallophosphane des Typs $R_2P=ML_n$ mit einer formalen Metall-Phosphor Doppelbindung^[7] sind unter anderem durch die unter Salzeliminierung und Abspaltung eines CO-Liganden verlaufende Umsetzung von Halogenphosphanen mit Metallcarbonylat-Anionen zugänglich^[7,8]. Unter der Annahme, daß eine Reaktion zwischen **1a** und anionischen Übergangsmetallverbindungen in analoger Weise verläuft, wurden Umsetzungen mit den Übergangsmetall-Carbonylaten **5a–c** (1 Äquivalent des Metallats, THF, 25°C) untersucht. Alle Reaktionen verliefen unter

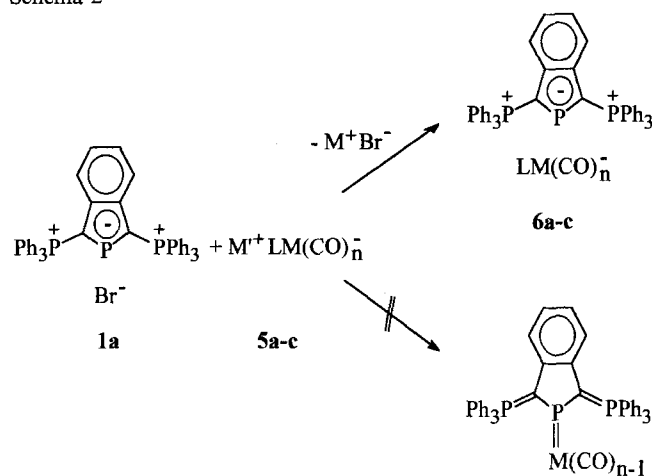
Schema 1



Das chemische Verhalten von **1a**^[1] spiegelt zwar die für Phosphenium-Ionen charakteristische, aus dem gleichzeiti-

quantitativer Auflösung des in THF schwerlöslichen **1a**, jedoch wurde in keinem Fall eine CO-Entwicklung beobachtet. Die ^{31}P -NMR- und IR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten nur unwesentliche Veränderungen gegenüber den spektroskopischen Daten der Edukte. Offensichtlich liegen das Kation von **1a** und die Carbonylmetallat-Anionen unverändert nebeneinander vor, ohne daß eine Metall-Phosphor-Bindung gebildet wurde. Die demnach als Phosphenium-Carbonylmetallate **6a–c** zu formulierenden Produkte konnten in Form stabiler, farbloser bis gelber Kristalle isoliert und durch analytische und spektroskopische Methoden charakterisiert werden.

Schema 2



	M'	LM(CO) _n
5,6a	Tl	Co(CO) ₄
5,6b	Na	CpMo(CO) ₃
5,6c	Na	CpW(CO) ₃

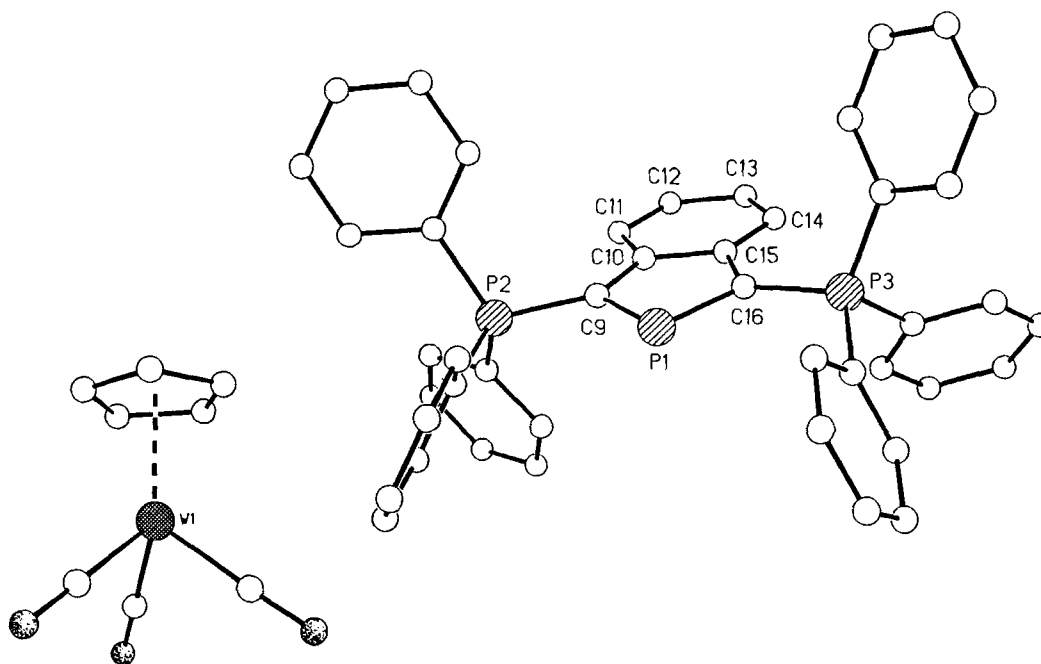
Wie die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6a–c** eine weitgehende Übereinstimmung der dem Kation zuzuordnenden Signale mit den Daten von **1a**^[1]; die beobachteten geringfügigen Unterschiede sind durch Solvatationseffekte erklärlich. In den FAB-Massenspektren von **6a–c** tritt als schwerstes Ion ein Signal bei $m/z = 655$ auf, dessen Masse der des Isophosphindolylum-Kations entspricht.

Das Vorliegen einer salzartigen Struktur wird durch die Einkristallstrukturanalyse von **6c** bestätigt (Abb. 1). Danach sind im Kristall getrennte Ionen vorhanden, deren kürzeste Abstände im Bereich von van-der-Waals-Kontakten liegen. Die asymmetrische Einheit enthält zusätzlich zwei Lösemittelmoleküle (THF). Die „Klavierstuhlgeometrie“ und die Bindungslängen innerhalb des $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$ -Anions (C–O 116–119 pm, C–C 133–142 pm, C(Cp)–W 235–237 pm) belegen die große Ähnlichkeit mit dem leichteren Homologen $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ ^[9]. Im Kation sind die Ringatome P1, C9–C16 und die Phosphor-Atome P2, P3 der Phosphoniogruppen in einer Ebene angeordnet (max. Abstand von der least-squares-Ebene durch 11 Atome: 5 pm; Winkelsummen an C9, C10, C15, C16: 360°C). Die

beiden vom zweifach koordinierten Phosphoratom P1 ausgehenden Bindungen sind gleich lang (173 pm) und liegen im Bereich der Mittelwerte von Einfach- und Doppelbindungsabständen in Heterophospholen (170–175 pm)^[10]. Die ebenfalls gleichen Abstände C9–P2 und C16–P3 (175 pm) entsprechen den Bindungslängen in stabilisierten Yliden $[\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2) 149(1) \text{ pm}^{[12]}$ und kommen den Werten entsprechender Bindungslängen in Indolen nahe (C3–C3a: 143–144 pm^[12]). In Verbindung mit der Aufweitung der anellierten C10–C15 Bindung [142.3(6) pm] gegenüber den übrigen Bindungen im Sechsring (mittlere Bindungslänge: 138.7 pm) kann dies im Sinn einer Delokalisation der π -Elektronen über beide Ringe interpretiert werden. Die übrigen Bindungslängen und -winkel sind unauffällig, jedoch erscheint die sterische Abschirmung des zweifach koordinierten Phosphors durch die Rotationskegel der Triphenylphosphonio-Substituenten erwähnenswert. In der im Kristall vorliegenden Konformation wird das an P1 befindliche „lone-pair“ durch zwei Phenylringe flankiert, deren Ringebenen so angeordnet sind, daß eine „Tasche“ mit einer Weite von 676 pm (Abstand zwischen den Ringmittelpunkten) entsteht (vergl. Abb. 1). Insgesamt spiegeln die Strukturparameter des Kations von **6c** eine ähnliche Bindungssituation wider wie sie im Fall der Kationen der Salze **2** beobachtet wurde^[2], so daß auch für **6** eine Beschreibung als Heteronaphthalin-analoges 10π -Elektronensystem^[2] naheliegt. Legt man für die exocyclischen P–C Bindungen eine reine Ylidstruktur $\langle \text{C}^{(-)}-\text{P}^{(+)} \rangle$ zugrunde, so erweist sich eine derartige Interpretation als weitgehend deckungsgleich mit der von Schmidpeter diskutierten Annahme eines mesomeriestabilisierten Phosphenium-Ions^[1]; die vorgeschlagenen mesomeren Grenzformeln^[1] repräsentieren dann die dominanten Resonanzstrukturen im Rahmen einer VB-Beschreibung des delokalisierten π -Systems.

Versuche zur Erzeugung kationischer Komplexe^[13] aus **1a** mit gängigen, zur Komplexierung von Phosphenium-Ionen geeigneten Metallcarbonylverbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[3] verliefen zunächst ohne Erfolg. Angesichts der erhöhten Basizität von **1a** im Vergleich zu anderen Phosphenium-Ionen^[1] vermuten wir als Ursache dieser Reaktionsträgheit eine räumlichen Abschirmung des Koordinationszentrums. Diese Hypothese wird durch die Betrachtung von Molekülmodellen auf der Basis der experimentell ermittelten Struktur von **6c** unterstützt. Danach ist die Annäherung des Liganden an eine ML_n -Einheit mit sphärischer (tetraedrischer, trigonal-bipyramidal oder oktaedrischer) Koordinationsgeometrie des Metalls mit einer starken sterischen Hinderung zwischen den flankierenden Phenylgruppen und den Liganden im ML_n -Fragment verbunden, so daß eine Komplexierung nur unter beträchtlicher Deformation des ML_n -Gerüsts erfolgen kann. Derselbe Effekt dürfte auch der zunächst überraschenden Reaktionsträgheit von **1a** gegenüber den Carbonylmetallaten **5** zugrunde liegen, da – trotz der im Ver-

Abb. 1. Anion und Kation von **6c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°): P1–C9 172.8(4), P1–C16 172.9(4), P2–C9 174.7(4), P3–C16 174.9(4), C9–C10 144.9(6), C10–C11 139.8(6), C11–C12 138.0(8), C12–C13 139.1(8), C13–C14 136.3(7), C14–C15 140.2(6), C15–C16 144.1(6), C10–C15 142.3(6); C9–P1–C16 91.8(2)

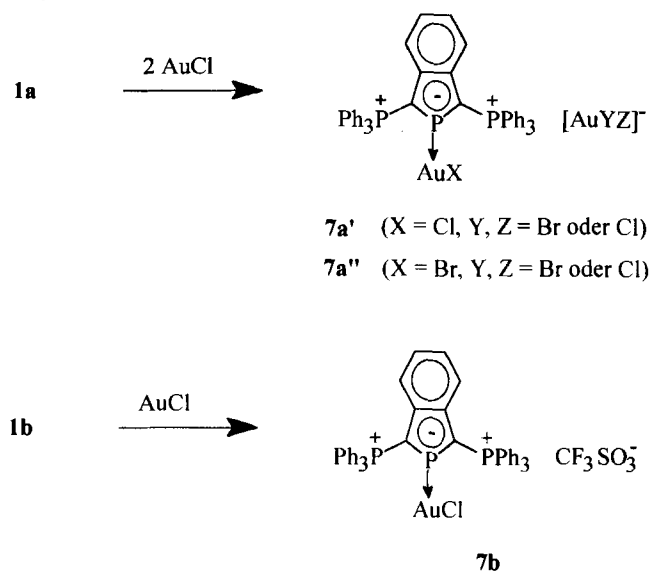


gleich zu anderen Phosphenium-Ionen geringeren Elektrophilie – entsprechende Reaktionen von **1a** mit kleinen Nucleophilen (OMe^- , OH^-) durchaus bekannt sind^[1]. Eine Minimierung der sterischen Hinderung sollte bei Vorliegen einer planaren oder linearen Koordinationsgeometrie am Metall zu erwarten sein. In der Tat konnte gezeigt werden, daß konstitutionell verwandte Aminocarbene **3** auch bei Anwesenheit sperriger Substituenten R zur Bildung homoleptischer Komplexe mit linear koordinierten Metallzentren in der Lage sind^[14].

Erwartungsgemäß reagiert das durch doppelte Umsetzung aus **1a** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ erhältliche Triflat **1b** mit Gold-(I)chlorid spontan unter Bildung eines 1:1 Komplexes **7b**, der in Form blaßgelber Kristalle isoliert und durch analytische und spektroskopische Methoden charakterisiert wird. Bei der analogen Reaktion des Bromids **1a** wird ein vollständiger Umsatz erst nach Zugabe von zwei Äquivalenten AuCl erreicht. Bei -90°C aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektren zeigen zwei Sätze von Resonanzsignalen, die wir den komplexen Kationen von **7a'** ($\text{X} = \text{Cl}$, 80%, identische ^{31}P -NMR-Parameter wie **7b**) und **7a''** ($\text{X} = \text{Br}$, 20%) zuordnen. Angesichts der eingesetzten Menge der Edukte **1a** und AuCl wird die gleichzeitige Bildung von Dihalogenaurat-Anionen postuliert. Die dem metallständigen Phosphor zuzuordnenden ^{31}P -NMR-Signale von **7a'** und **7a''** koaleszieren bei -60°C ; weitere Temperaturerhöhung auf $+30^\circ\text{C}$ resultiert jedoch entgegen der Erwartung in einer weiteren Verbreiterung des Mittelwertsignals. Die beobachteten Befunde sprechen dafür, daß eine aus den beiden Kationen sowie mehreren verschiedenen $[\text{AuYZ}]^-$ -Anionen ($\text{Y}, \text{Z} = \text{Cl}$ oder Br) bestehende Gleichgewichtsmischung vorliegt, deren Bestandteile sich unter formaler Halogenid-Meta-

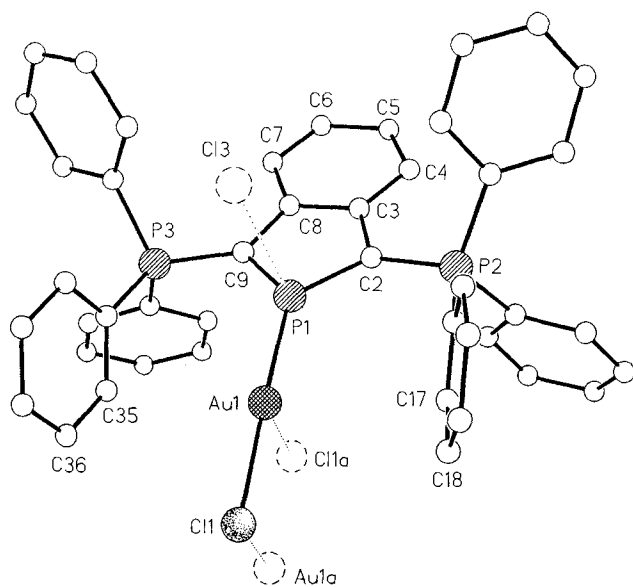
these gegenseitig ineinander umwandeln. Fällung mit Ether liefert einen hellgelben Feststoff, dessen ^{31}P -NMR-Spektren eine ähnliche Dynamik wie bei der Reaktionslösung aufweisen, jedoch eine Anreicherung des Kations von **7a'** auf 90% anzeigen. Da keine einheitliche Elementaranalyse des Produkts erhalten werden konnte, wird davon ausgegangen, daß ein Gemisch verschiedener Salze der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{LAuX}][\text{AuYZ}]$ ($\text{X}, \text{Y}, \text{Z} = \text{Br}$ oder Cl) vorliegt, die infolge ihres sehr ähnlichen Löslichkeitsverhaltens gemeinsam abgeschieden werden.

Schema 3



Die Konstitution der gebildeten Goldkomplexe wird aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet. Die identischen ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von **7a'** und **7b** sprechen für das Vorhandensein desselben komplexen LAuCl^+ -Kations in beiden Fällen. Im Vergleich zu **1b** sind die Resonanzsignale des zentralen Phosphor- und der benachbarten Kohlenstoff-Atome in **7b** zu höheren Feldstärken verschoben ($\Delta\delta^{31}\text{P} = -55$ ppm, $\Delta\delta^{13}\text{C} = -10$ ppm). Die Größenordnung dieser Koordinationsverschiebungen legt eine σ -Koordinations des Metalls am Phosphor-Atom nahe, für das in Analogie zu bekannten Heterophosphol-Metallkomplexen^[10, 15] eine trigonal planare Koordinationsgeometrie erwartet werden kann.

Abb. 2. Kation von **7b** im Kristall; relevante intermolekulare Wechselwirkungen zwischen benachbarten Kationen (Au1a, Cl1a) bzw. zum Chloratom eines Solvensmoleküls (Cl3) sind durch punktierte Linien angedeutet. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): P1–C2 172.1(7), P1–C9 170.7(6), P2–C2 174.4(6), P3–C9 175.5(6), P1–Au1 220.7(2), Au1–Cl1 228.0(2), Au–Cl1a (Au1a–Cl1) 360, P1–Cl3 380, C9–P1–C2 96.1(3), C2–P1–Au1 130.2(2), C9–P1–Au1 129.9(2), P1–Au1–Cl1 176.5(1)



Die postulierte Struktur wird durch die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung von **7b** bestätigt (Abb. 2). Die Kationen sind im Kristall paarweise um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet, wobei die kürzesten intermolekularen Abstände ($\text{Au}\cdots\text{Cl1a}$ 360 pm) im Bereich der Summe von van-der-Waals-Radien (340–370 pm^[16]) liegen. Ein weiterer van-der-Waals-Kontakt (380 pm) tritt zwischen dem metallständigen Phosphor-Atom P1 und einem der Chlor-Atome (Cl3) eines kokristallisierten Solvensmoleküls (CH_2Cl_2) auf. Die Bindungslängen im Liganden sowie die schirmartige Anordnung der Ph_3P -Substituenten unterscheiden sich nicht signifikant von denen in **6c**. Mit der Komplexbildung geht jedoch eine Aufweitung des Valenzwinkels an P1 um 4.3°C einher. Als Folge ist die durch die gegenüberliegenden Phenylringe gebildete „Tasche“ um das zentrale Phosphor-Atom verglichen mit **6c** etwas erweitert (Abstand zwischen den Ringmittelpunkten 730 pm). Eine schwache Pyramidalisierung von P1 (Winkelsumme

356°C) entspricht einer unwesentlichen Abweichung von der unter Annahme einer sp^2 -Hybridisierung erwarteten Planarität.

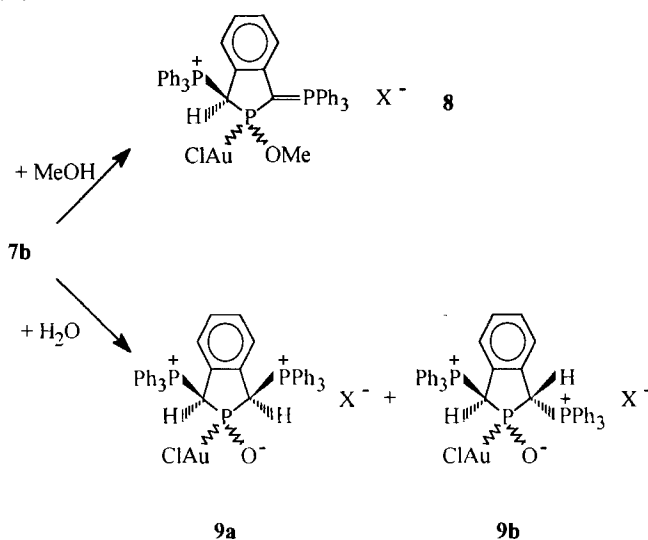
Die Koordinationsgeometrie am Gold ist linear [$\angle\text{PAuCl1}$ 176.5(4) $^\circ\text{C}$], und die Bindungslängen [P–Au 220.7(2) pm, Au–Cl 228.0(2) pm] entsprechen den für Komplexe des Typs R_3PAuCl (Au–P 219–223 pm, Au–Cl 227–229 pm^[17]) typischen Werten. Zusätzliche kurze Kontakte zu den *ortho*-C-Atomen der benachbarten Phenylringe (Au–C17 332 pm, Au–C35 329 pm) liegen geringfügig unter der Summe der van-der-Waals-Radien (340 pm^[16]), wogegen die Abstände zu den nächsten *meta*-Kohlenstoff-Atomen (Au–C18 380 pm, Au–C36 368 pm) etwas länger als van-der-Waals-Kontakte sind. Das Gold-Atom halbiert in etwa eine gedachte Verbindung zwischen den Mittelpunkten der C17–C18 und C35–C36-Bindungen in den gegenüberliegenden Phenylringen und wird dadurch gegenüber einer möglichen Annäherung weiterer Liganden senkrecht zu der durch die Atome Au1, Cl1 und Cl1a definierten Ebene abgeschirmt (Abb. 2). Angesichts der sehr ähnlichen Stellung der Ph_3P -Substituenten in **7b** und **6c** sollten die kurzen Au–C17- bzw. Au–C18-Abstände eher durch die Rigidität des Molekülgerüsts als durch das Vorhandensein schwacher Bindungen zu erklären sein. Die Größenordnung der beobachteten Au–C Abstände läßt die Deutung zu, daß zwar die Einlagerung eines Metallatoms in die durch die gegenüberliegenden Ringe gebildete „Tasche“ möglich ist, der vorhandene Raum aber nicht mehr für die Aufnahme zusätzlicher Liganden, die aus der zentralen Au1–Cl1–Cl1a-Ebene herausstehen, ausreicht. In diesem Sinn kann die in den untersuchten Reaktionen von **1a**, **b** mit Übergangsmetallkomplexen zutage tretende Selektivität als Ausdruck eines „Templateffektes“ verstanden werden.

In ihren chemischen Eigenschaften zeichnen sich die Goldkomplexe **7a**, **b** durch eine im Vergleich zu **1a**, **b** deutlich gesteigerte Reaktivität der Liganden gegenüber Methanol und Wasser aus. Während sich **1a**, **b** über mehrere Stunden in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen als chemisch inert erweisen, reagiert **7b** in methanolischer Lösung augenblicklich unter Bildung von **8** als einzigem Produkt. In Gegenwart von Wasser entsteht ein Gemisch der zwei diastereomeren Reaktionsprodukte **9a** und **9b** im Verhältnis 28:72 (nach Integration geeigneter ^1H -NMR-Signale), dessen weitere Auftrennung nicht gelang. Ein Produktgemisch mit identischen ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren konnte auch durch Hydrolyse von **7a** erhalten werden. Die Reaktionsprodukte **8** bzw. die Mischung aus **9a**, **b** wurden in Form schwach gelber (**8**) bzw. farbloser (**9a**, **b**) Feststoffe isoliert und mit Hilfe spektroskopischer (FAB-MS, IR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR) und analytischer Methoden charakterisiert.

Einen wesentlichen Hinweis auf die Konstitution von **8** liefert neben dem Habitus des ^{31}P -NMR-Spektrums (AMX-Spektrum) das Auftreten zweier verschiedener ^{13}C -NMR-Signale für die den Phosphor-Atomen benachbarten Ring-Kohlenstoff-Atome. Über ein ^1H , ^{13}C -korreliertes 2D-NMR-Spektrum (^1H , ^{13}C -COSY) kann ein Signal ($\delta = 41.46$) als Kohlenstoff einer CH-Gruppe identifiziert wer-

den, dessen zugehöriges Proton bei $\delta = 6.26$ im ^1H -Spektrum erscheint. Das zweite Resonanzsignal ($\delta = 48.71$) rührt von einem quartären C-Atom her, das gegenüber den entsprechenden ^{13}C -Resonanzen in **7b** deutlich nach höherem Feld verschoben ist und einem ylidischen Kohlenstoff-Atom zugeordnet wird. Die nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vorhandene CH_3O -Gruppe ist laut ^1H , ^{31}P -COSY am mittleren Phosphor-Atom lokalisiert. Die Anwesenheit eines AuCl -Fragments kann aus dem im FAB-Massenspektrum beobachteten Molpeak ($m/z = 919$, korrektes Isotopenmuster) abgeleitet werden. Alle NMR-spektroskopischen Befunde sprechen dafür, daß bei der Methanolyse von **7b** nur eines der beiden möglichen Diastereomere von **8** entsteht, wobei allerdings keine Aussage über die relative Anordnung der Substituenten an den benachbarten Chiralitätszentren möglich ist.

Schema 4



Die für die Konstitutionsaufklärung notwendige Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Hydrolyseprodukte **9a** und **9b** konnte in eindeutiger Weise aus einem Satz von 2D-NMR-Spektren (^1H , ^{13}C -, ^1H , ^{31}P -, ^{31}P -relayed ^1H , ^1H -COSY) abgeleitet werden. In beiden Produkten ist eine Protonierung beider den Phosphor-Atomen benachbarter Ringkohlenstoffatome nachweisbar. Das Vorhandensein des negativ geladenen $\text{P}(\text{AuCl})\text{O}^-$ -Fragments wird aus der Beobachtung des entsprechenden Molpeaks im FAB-Massenspektrum ($m/z = 905$, korrektes Isotopenmuster) sowie dem Fehlen einer $\nu(\text{OH})$ -Absorption im IR-Spektrum abgeleitet. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Chiralitätszentren lassen sich für das vorliegende Molekül drei unterschiedliche Diastereomere formulieren. Zwei der möglichen Isomere weisen eine *cis*-Anordnung der Ph_3P -Gruppen am Fünfring auf und unterscheiden sich durch die Stellung der Substituenten am endocyclischen Phosphor-Atom. Im dritten Fall liegt eine *trans*-Stellung der Ph_3P -Fragmente vor. Die drei Phosphor-Atome bilden in den beiden ersten Fällen jeweils ein AX_2 -Spinsystem und im drit-

ten Fall ein AMX -Spinsystem. Aufgrund des beobachteten Habitus des ^{31}P -NMR-Spektrums (**9a**: AX_2 -Spektrum, **9b**: AMX -Spektrum) wird **9b** eindeutig als das Diastereomer mit *trans*-ständigen Ph_3P -Substituenten identifiziert. In **9a** liegt eine *cis*-Stellung beider Gruppen vor, allerdings kann wie im Fall von **8** keine Aussage über die Stellung der Substituenten am endocyclischen Phosphor-Atom getroffen werden. Ein drittes Isomer wird nicht beobachtet.

Die im Vergleich zu **1a**, **b** festzustellende erhöhte Reaktivität von **7a**, **b** deutet auf eine durch die AuCl -Koordination bedingte Steigerung des elektrophilen Charakters am metallständigen Phosphor-Atom hin. Dies sollte die Anlagerung von Nucleophilen erleichtern, die als Initialschritt der zur Bildung von **8** führenden 1,2-Addition von Methanol an eine endocyclische $\text{P}-\text{C}$ -Bindung postuliert werden kann. Die Entstehung der Hydrolyseprodukte **9a** und **9b** kann durch eine zweistufige Reaktion erklärt werden, in deren Verlauf ein durch 1,2-Addition von Wasser gebildetes Zwischenprodukt anschließend unter Wanderung des aciden OH -Protons zum verbleibenden ylidischen Kohlenstoff-Atom tautomerisiert. Da keine Anzeichen für nachträgliche Konformationsumwandlungen der Reaktionsprodukte **8** und **9a**, **b** vorliegen, weist das in beiden Fällen beobachtete Fehlen jeweils eines der möglichen Diastereomere auf einen möglichen diastereoselektiven Verlauf der 1,2-Additionsreaktionen hin.

Im Unterschied zu den Reaktionen von **7b** mit CH_3OH und H_2O liefern Umsetzungen mit äquimolaren Mengen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$ (HMPT) oder LiF Lösungen, deren ^{31}P -NMR-Spektren bei Raumtemperatur jeweils einen einzigen Satz stark verbreiteter Resonanzsignale zeigen. Abkühlung auf -30°C führt zu einer Signalaufspaltung in zwei scharfe AX_2 -Multipletts, die dem Edukt **7b** sowie dem freien Isophosphindolylium-Kation (**1b**) zugeordnet werden können. Der Anteil des unkomplexierten Kations in den vorliegenden Produktgemischen ist in der Reaktion von **7b** mit LiF höher (15% nach Integration der ^{31}P -NMR-Signale) als im Fall von HMPT (4%) und nimmt in beiden Fällen bei weiterer Reagenzzugabe zu. Die quantitative Entstehung des Kations von **1b** als einzigem ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Produkt wird der Umsetzung von **7b** mit einer äquimolaren Menge $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ beobachtet.

Die spektroskopischen Befunde können zwanglos unter der Annahme einer Liganden-Austauschreaktion erklärt werden, bei der eine Verdrängung des Isophosphindolylium-Liganden durch den nucleophilen Reaktionspartner L' ($\text{L}' = \text{F}^-$, HMPT, $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$) erfolgt. Neben **1b** sollten dabei Komplexe des Typs $\text{L}'\text{AuCl}$ entstehen, auf deren expliziten Nachweis jedoch verzichtet wurde. Die in den ^{31}P -NMR-Spektren auftretenden dynamischen Effekte weisen auf einen Austausch zwischen freien und koordinierten Isophosphindolylium-Ionen hin und unterstreichen die bereits bei der Darstellung von **7a** bemerkte kinetische Labilität der kationischen Isophosphindolylium-Gold-Komplexe. Aus dem Vergleich der bei Anwesenheit verschiedener Reaktanden L' beobachteten Gleichgewichtskonzentrationen von **1b** und **7b** kann eine Zunahme der Donorstärke von L' in Gold(I)-Komplexen in der Reihenfolge $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O} < \text{F}^-$

< [Isophosphindolylium]⁺ ≪ (Et₂N)₂C=NH abgeleitet werden. Das Guanidinderivat mit Ph₃PAuCl unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht unter Ligandenaustausch reagiert, ist das Isophosphindolylium-Kation von **1b** im Vergleich zu Phosphanen R₃P erwartungsgemäß als deutlich schwächerer Donor einzuschätzen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell gefördert.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösemittel waren entsprechend vorbereitet. Das Bis(phosphonio)isophosphindolylium-Salz **1a**^[1], Gold(I)-chlorid^[18], sowie die komplexen Carbonylmetallate **5a–c**^[18] wurden entsprechend der angegebenen Literatur dargestellt. – NMR: Bruker AMX 300 [¹H: 300.13 MHz, ext. Standard Me₄Si; ¹³C: 75.46 MHz, ext. Standard Me₄Si; ³¹P: 121.5 MHz, ext. Standard 85% H₃PO₄; ⁵⁹Co: 71.21 MHz, ext. Standard K₃Co(CN)₆]. Ein positives Vorzeichen der δ-Werte bedeutet eine Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken relativ zum Standard; Kopplungskonstanten werden als Absolutwerte angegeben. Spektren von Proben in undeutertierten Lösemitteln wurden unter Unterdrückung der Lösemittelsignale durch Vorsättigung erhalten. Die Atome des Isophosphindol-Gerüsts werden mit C-1 bis C-7a bzw. 1-H bis 7-H, die Atome der C₆H₅-Substituenten mit C(H)^{para}, C(H)^{meta} usw. bezeichnet. Bei ¹³C-NMR-Signalen, die als X-Teil eines AA'BB'X- oder AA'X-Spinsystems erscheinen, bezeichnet |J + J'| die Summe der Kopplungen zu den Atomen der Ph₃P⁽⁺⁾-Gruppen und J_M die Kopplung mit dem endocyclischen Phosphor-Atom P-2. Signalzuordnungen in den ¹H- und ¹³C-NMR Spektren von **8**, **9** basieren auf den Ergebnissen von ¹H-, ³¹P-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-relayed-¹H-, ¹H-Shift-Korrelationen (alle Spektren unter ¹H-Detektion mit Standardmethoden aufgenommen); für die Signale der C₆H₅-Gruppen in **9** kann aufgrund der starken Überlagerungen keine eindeutige Zuordnung angegeben werden. Art und Menge kokristallisierter Lösemittel wurde aus ¹H-NMR Spektren von Proben in geeigneten deutertierten Lösemitteln bestimmt; die Daten sind nicht explizit angegeben. – MS: Kratos Concept 1H, Xe-FAB, *m*-Nitrobenzaldehyd-Matrix; die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. – Schmelzpunkte: Bestimmung in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil (Schweiz). Elementaranalysen: Heraeus CHNO-Rapid und Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen.

1,3-Bis(triphenylphosphonio)-1H-isophosphindolylium-trifluormethansulfonat (1b): Eine Lösung von 5.00 g (6.80 mmol) **1a** in 10 ml Methanol wird mit einer gesättigten methanolischen Lösung von 1.06 g (6.80 mmol) CF₃SO₃Li vereinigt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Teilweise in Form eines weißen Niederschlags abgeschiedenes Produkt wird durch leichtes Erwärmen aufgelöst; die erhaltene klare Lösung wird langsam auf 0°C abgekühlt und zur Kristallisation mehrere Tage bei dieser Temperatur aufbewahrt. Die anfallenden farblosen Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.92 g (90%), Zers. >200°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.76 (m, 6 H) und 7.70–7.55 (m, 24 H) [C₆H₅], 7.05 (2 H) und 6.95 (2 H) [AA'BB'X-System (X = ³¹P), 4-H–7-H]. – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 242.1 (t, J = 91.6 Hz, P-2), 15.5 (d, J = 91.6 Hz, Ph₃P⁽⁺⁾). – C₄₅H₃₄F₃O₃P₃S: ber. C 67.16 H 4.26, gef. C 67.03, H 4.30.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Isophosphindolylium-carbonylmetallate (6a–c): Zu einer Suspension von 0.77 g

(1.0 mmol) **1a** · 0.5 THF in 15 ml THF wird langsam eine Lösung von Ti[Co(CO)₄]₂ (**5a**, 0.38 g, 1.0 mmol) bzw. Na[CpM(CO)₃] (M = Mo (**5b**), W (**5c**), frisch zubereitet durch Na/Hg-Reduktion von 0.50 mmol [CpM(CO)₃]₂) in 10 ml THF gegeben. Nach 3 h Rühren bei 20°C wird von den ausgefallenen Salzen (TiBr, NaBr) abfiltriert. **6a** wird nach Aufkonzentrieren der Lösung auf das halbe Volumen und Zugabe von 10 ml Pentan in Form eines farblosen Pulvers erhalten. **6b**, **c** fallen nach Zugabe von wenig Hexan und Kühlung auf 0°C in Form gelber Kristalle an.

[1,3-Bis(triphenylphosphonio)-1H-isophosphindolylium]tetracarbonylcobaltat (6a): Ausb. 0.63 g (76%), Zers. > 200°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1886 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (THF): δ = 7.71 (m, 6 H, H^{para}), 7.68 (m, 12 H, H^{ortho}), 7.56 (m, 12 H, H^{meta}), 7.13 (2 H) und 6.83 (2 H) [AA'BB'X-System (X = ³¹P), 4-H–7-H]. – ¹³C{¹H}-NMR (THF): δ = 203.6 (oktett, ¹J_{Co¹³C} = 282 Hz, CO), 144.42 (m, |J + J'| = 24.9 Hz, J_M = 2.1 Hz, C-3a/C-7a), 133.99 (m, |J + J'| = 10.5 Hz, J_M = 1.6 Hz, C^{ortho}), 134.00 (m, C^{para}), 129.50 (m, |J + J'| = 12.6 Hz, C^{meta}), 122.60 (ddd, J_{PC} = 91.0, 2.4, 0.8 Hz, C^{ipso}), 121.10 (m) und 121.00 (m) [C-4/C-7 und C-5/C-6], 110.33 (ddd, J_{PC} = 96.7, 56.3, 14.1 Hz, C-1/C-3). – ⁵⁹Co-NMR (THF): δ = -3009 (¹J_{Co¹³C} = 282 Hz), – (+)-FAB-MS: *m/z* (%) = 655 (100) [C₄₄H₃₄P₃⁺]. – C₄₈H₃₄CoO₄P₃: ber. C 69.74 H 4.15, gef. C 69.73, H 4.51.

[1,3-Bis(triphenylphosphonio)-1H-isophosphindolylium]cyclopentadienyltricarbonylmolybdat (6b): Ausb. 0.81 g (90%), Zers. >200°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1900, 1780 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (THF): δ = 7.75–7.65 (m, 18 H, H^{ortho/para}), 7.57 (m, 12 H, H^{meta}), 7.01 (2 H) und 6.81 (2 H) [AA'BB'X-System (X = ³¹P), 4-H–7-H], 4.79 (s, 5 H, C₅H₅). – (+)-FAB-MS: *m/z* (%) = 655 (100) [C₄₄H₃₄P₃⁺]. – C₅₂H₃₉MoO₃P₃ · 2 THF: ber. C 68.97 H 5.31, gef. C 68.93, H 5.19.

[1,3-Bis(triphenylphosphonio)-1H-isophosphindolylium]cyclopentadienyltricarbonylwolframat (6c): Ausb. 0.91 g (92%), Zers. >200°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1895, 1780 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (THF): δ = 7.75–7.65 (m, 18 H, H^{ortho/para}), 7.57 (m, 12 H, H^{meta}), 7.01 (2 H) und 6.81 (2 H) [AA'BB'X-System (X = ³¹P), 4-H–7-H], 4.78 (s, 5 H, C₅H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (THF): δ = 224.85 (¹J_{W¹³C} = 199.6 Hz, CO), 144.46 (m, |J + J'| = 24.8 Hz, J_M = 2.1 Hz, C-3a/C-7a), 133.97 (m, |J + J'| = 10.5 Hz, J_M = 1.6 Hz, C^{ortho}), 133.96 (m, C^{para}), 129.60 (m, |J + J'| = 12.6 Hz, C^{meta}), 122.61 (ddd, J_{PC} = 91.0, 2.4, 0.8 Hz, C^{ipso}), 121.12 (m) und 121.03 (m) [C-4/C-7 und C-5/C-6], 110.30 (ddd, J_{PC} = 96.5, 56.3, 14.1 Hz, C-1/C-3), 82.94 (¹J_{W¹³C} = 3.6 Hz, C₅H₅). – (+)-FAB-MS: *m/z* (%) = 655 (100) [C₄₄H₃₄P₃⁺]. – C₅₂H₃₉O₃P₃W · 2 THF: ber. C 63.61, H 4.89, gef. C 63.21, H 4.49.

Die ³¹P{¹H}-NMR-Daten von **6a–c** sind identisch und entsprechen den für **1a**^[1] bzw. **1b** angegebenen Werten.

Reaktion von 1a mit Gold(I)-chlorid: Auf eine Mischung aus 221 mg (0.30 mmol) **1a** und 70 mg (0.30 mmol) Gold(I)chlorid werden an einer Vakuumlinie 10 ml getrocknetes CH₂Cl₂ aufkondensiert (Kühlung mit fl. N₂). Nach Auftauen und 30 min Rühren bei 0°C entsteht eine gelbe Lösung, deren ³¹P-NMR-Spektrum (bei +30°C) zwei Signale aufweist [δ = 190 (br), 12.5 (br d, J_{PC} = 65 Hz)]. Die Linienbreite des Tieffeldsignals nimmt bei Abkühlen ab und erreicht bei -45°C ein Minimum. Weitere Temperaturerniedrigung resultiert wieder in einer Verbreiterung und schließlich Aufspaltung der Signale (Koaleszenztemperatur -60°C). Bei -90°C werden die scharfen Linien von zwei AX₂-Spinsystemen beobachtet, die den Kationen von **7a'** [80%, δ = 188.5 (t, J = 65.4 Hz, P-2), 12.4 (d, J = 65.4 Hz, Ph₃P⁽⁺⁾)] und **7a''** [20%, δ = 193.5 (t, J = 65 Hz, P-2), 12.4 (d, J = 65 Hz, Ph₃P⁽⁺⁾)] zugeordnet werden. Die Reaktionslösung wird anschließend auf 5 ml eingengt

und mit 10 ml Ether überschichtet. Nach mehrtägiger Aufbewahrung bei 0°C werden hellgelbe Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und im schwachen Ar-Strom getrocknet werden (Ausb. 219 mg). Laut Elementaranalysen mehrerer Stichproben besitzt das Produkt eine inhomogene Zusammensetzung. Nach Auflösung des gesamten Produkts in CH₂Cl₂ aufgenommene ¹H-NMR-Spektren sind mit denen von **7b** identisch. Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen bei -90°C die Signale der Kationen von **7a'** und **7a''** in einem Verhältnis von 90:10. Bei Temperaturerhöhung werden dieselben dynamischen Effekte wie in den Spektren der Reaktionslösung beobachtet.

{Chloro[1,3-bis(triphenylphosphonio)-1H-isosphosphindolylium]-gold(I)}-trifluormethansulfonat (**7b**): Auf eine Mischung aus 218 mg (0.27 mmol) **1b** und 63 mg (0.27 mmol) Gold(I)chlorid werden an einer Vakuumlinie 10 ml getrocknetes CH₂Cl₂ aufkondensiert (Kühlung mit fl. N₂). Zu der nach Auftauen und 30 min Rühren bei 0°C entstandenen klaren, gelben Lösung werden 5 ml Ether aufkondensiert. Nach Auftauen und mehrtägiger Aufbewahrung bei -78°C fällt **7b** in Form hellgelber Kristalle an. Ausb. 251 mg (89%), Zers. >200°C. - ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 7.85 (m, 6 H, H^{para}), 7.77-7.60 (m, 24 H, H^{ortho/meta}), 7.04 (s, 4 H, 4-H-7-H). - ¹³C{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 140.45 (m, |J + J'| = 20 Hz, J_M = 10 Hz, C-3a(C-7a)), 134.86 (m, |J + J'| = 3 Hz, C^{para}), 133.86 (m, |J + J'| = 10.5 Hz, J_M = 0.7 Hz, C^{ortho}), 130.06 (m, |J + J'| = 13.1 Hz, C^{meta}), 122.94 (m, C-5/C-6), 121.66 (m, |J + J'| = 9.5 Hz, J_M = 2 Hz, C-4/C-7), 119.88 (dd, J_{PC} = 95.2, 3.8 Hz, C^{ipso}), 99.35 (ddd, J_{PC} = 104.0, 45.0, 9.8 Hz, C-1/C-3). - ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = 188.5 (t, J = 65.2 Hz, P-2), 12.4 (d, J = 65.2 Hz, Ph₃P⁽⁺⁾). - (+)-FAB-MS: m/z (%) = 887 (100) [C₄₄H₃₄P₃AuCl⁺]. - C₄₅H₃₄AuClO₃P₃S · CH₂Cl₂, ber. C 49.24, H 3.23, gef. C 49.14, H 3.30.

{Chloro(2,3-dihydro-2-methoxy-1-triphenylphosphonio-3-triphenylphosphoranyliden-1H-isosphosphindol)gold(I)}-trifluormethansulfonat (**8**): Zu einer Lösung von 250 mg (0.240 mmol) **7b** in 5 ml CH₂Cl₂ werden an einer Vakuumlinie 0.5 ml getrocknetes Methanol kondensiert. Nach Auftauen und 30 min Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine gelbe Lösung, die eine geringe Menge eines schwarzgrünen, flockigen Niederschlags enthält. Die überstehende Lösung wird abgehebert, und nach erneutem Einfrieren werden 4 ml Ether aufkondensiert. Nach Auftauen und mehrtägiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur scheidet sich **8** in Form hellgelber Kristalle ab. Ausb. 139 mg (54%), Zers. >200°C. - ¹H-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆ 9:1): δ = 7.76 (m, 6H) und 7.17 (m, 6H) [H^{ortho}], 7.57 (m, 3H) und 7.47 (m, 3H) [H^{para}], 7.42 (m, 6H) und 7.17 (m, 6H) [H^{meta}], 6.65 (m, 1H, 5-H), 6.56 (m, 1H, 7-H), 6.33 (m, 1H, 6-H), 6.26 (dd, J_{PH} = 18.3, 10.4 Hz, 1H, 1-H), 5.98 (m, 1H, 4-H), 3.51 (d, 3H, J_{PH} = 15.4 Hz, OCH₃). - ¹³C{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆ 9:1): δ = 148.9 (ddd, J_{PC} = 8.4, 7.4, 6.0 Hz, C-3a), 135.0 (d, J_{PC} = 3.1 Hz) und 133.8 (d, J_{PC} = 2.9 Hz) [C^{para}], 134.5 (d, J_{PC} = 9.2 Hz) und 134.0 (d, J_{PC} = 10.7 Hz) [C^{ortho}], 130.5 (t, J_{PC} = 12.6 Hz, C-7), 130.3 (d, J_{PC} = 12.5 Hz) und 129.8 (d, J_{PC} = 12.5 Hz) [C^{meta}], 128.2 (dd, J_{PC} = 3.4, 5.4 Hz, C-6), 124.3 (ddd, J_{PC} = 15.3, 5.0, 2.7 Hz, C-7a), 123.2 (dd, J_{PC} = 91.2, 4.2 Hz) und 118.3 (br d, J_{PC} = 86.2 Hz) [C^{ipso}], 119.5 (d, J_{PC} = 3.1 Hz, C-5), 119.4 (dt, J_{PC} = 10.7, 3.0 Hz, C-4), 54.8 (d, J_{PC} = 5.7 Hz, OCH₃), 48.71 (ddd, J_{PC} = 118.6, 72.1, 1.5, C-3), 41.5 (ddd, J_{PC} = 47.3, 32.0, 10.7 Hz, C-1). - ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆ 9:1): δ = 114.8 (dd, J = 46.8, 64.5 Hz, P-2), 20.3 (d, J = 46.8 Hz, CH-PPh₃⁽⁺⁾), 12.6 (d, J = 64.5 Hz, C⁽⁻⁾-PPh₃⁽⁺⁾). - (+)-FAB-MS: m/z (%) = 919 (100) [C₄₅H₃₈OP₃AuCl⁺]. - C₄₆H₃₈AuClF₃O₄P₃S · 0.5 CH₂Cl₂; ber. C 50.24, H 3.54, gef. C 49.92, H 3.61.

{Chloro[2,3-dihydro-2-oxy-1,3-bis(triphenylphosphonio)-1H-isosphosphindol]gold(I)}-trifluormethansulfonat (**9**): Eine Lösung von

250 mg (0.240 mmol) **7b** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 1.0 ml H₂O-gesättigtem Ether versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene farblose Lösung wird mit weiteren 2.0 ml Ether versetzt und mehrere Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der abgeschiedene farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausb. 203 mg (80%), Zers. >200°C. Das Produkt wird spektroskopisch als Gemisch der beiden Isomere **9a**, **b** (Mengenverhältnis **9a**:**9b** 28:72 nach Integration der 1-H/3-H-Signale) charakterisiert. - (+)-FAB-MS (Gemisch): m/z (%) = 905 (100) [C₄₄H₃₆OP₃AuCl⁺].

9a: ¹H-NMR (CH₃CN/CD₃CN 9:1): δ = 6.98 (m, 2 H) und 6.89 (m, 2 H) [AA'BB'X-System (X = ³¹P), 4-H-7-H], 5.38 (dd, J_{PH} = 4.6, 15.8 Hz, 2H, 1-H/3-H). - ¹³C{¹H}-NMR (CH₃CN/CD₃CN 9:1): δ = 135.1 (m) und 132.9 (m) [C-4/C-7 und C-5/C-6], 54.4 (dd, J_{PC} = 7.0, 50.0 Hz) [C-1/C-3]. - ³¹P{¹H}-NMR (CH₃CN/CD₃CN 9:1): δ = 102.3 (t, J = 4.7 Hz, P-2), 28.4 (d, J = 4.7 Hz, PPh₃⁽⁺⁾). **9b**: ¹H-NMR (CH₃CN/CD₃CN 9:1): δ = 7.22 (m, 1 H) und 7.18 (m, 1 H) [5-H und 6-H], 6.99 (m, 1 H) und 6.85 (m, 1 H) [4-H und 7-H], 5.75 (dd, J_{PH} = 13.1, 15.3 Hz, 1H) und 3.94 (dd, J_{PH} = 3.9, 6.2 Hz, 1H) [1-H und 3-H]. - ¹³C{¹H}-NMR (CH₃CN/CD₃CN 9:1): δ = 134.8 (m), 134.4 (m), 132.9 (m) [C-4-C-7], 53.5 (dd, J_{PC} = 6.0, 45.2 Hz) und 51.5 (dd, J_{PC} = 18.0, 36.2 Hz) [C-1 und C-3]. - ³¹P{¹H}-NMR (CH₃CN/CD₃CN 9:1): δ = 97.8 (dd, J = 26.6, 1.1 Hz, P-2), 28.4 (dd, J = 5.4, 1.1 Hz) und 24.3 (dd, J = 26.6, 5.4 Hz) [PPh₃⁽⁺⁾].

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von **7b** mit LiF, (Me₂N)₃P=O und (Et₂N)₂C=NH: Zu frisch zubereiteten Lösungen von je 112 mg (0.100 mmol) **7b** in 2 ml getrocknetem CH₂Cl₂ werden mit Hilfe einer Mikroliterspritze 0.10 ml einer jeweils 1 M Lösung von LiF in THF (A) bzw. (Me₂N)₃P=O (B) oder (Et₂N)₂C=NH (C) in CH₂Cl₂ gegeben. Die erhaltenen Lösungen werden ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren von (A) und (B) zeigen bei +30°C verbreiterte Resonanzlinien. Bei Abkühlung auf -50°C erfolgt eine Aufspaltung unter Bildung von zwei AX₂-Multipletts unterschiedlicher Intensität, die den Kationen von **7b** bzw. **1b** zugeordnet werden können. Im Spektrum von (A) treten mit geringer Intensität (≈5%) die Signale der Hydrolyseprodukte **9a**, **b** auf, bei (B) wird zusätzlich das Signal von (Me₂N)₃P=O beobachtet (δ = 22.5, br s). Das durch Integration der Hochfeld-Signale bestimmte Intensitätsverhältnis **1b**:**7b** beträgt bei -50°C ca. 4:96 (A) bzw. 15:85 (B). Das ³¹P-NMR-Spektrum von (C) bei +30°C ist mit dem von reinem **1b** identisch.

Kristallstrukturanalyse von **6c** · 2 THF: Gelbe Platten, [C₄₄H₃₄P₃][C₈H₈O₃W] · 2 THF, M = 1132.80, Kristalldimensionen 0.60 × 0.50 × 0.35 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2): a = 1078.8(2) pm, b = 1611.4(4) pm, c = 1678.5(4) pm; α = 108.15(2)°, β = 106.11(2)°, γ = 93.51(2)°, V = 2629(1) · 10⁶ pm³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.431 Mg m⁻³, F(000) = 1148, μ(Mo-K_α) = 2.34 mm⁻¹. Auf einem Nicolet R3m-Diffraktometer (Mo-K_α-Strahlung) wurden 9267 symmetrieunabhängige Reflexe (ω-Scan) im Bereich 1.54 ≤ θ ≤ 25.05° gemessen. Davon wurden 9266 zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (Full-matrix least squares für F², 632 Parameter, 76 „restraints“, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell) verwendet; wR₂ = 0.103 [R₁ = 0.039 für I > 2σ(I)]. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ-Scans durchgeführt. Eines der beiden THF-Moleküle ist fehlgeordnet.

Kristallstrukturanalyse von **7b** bei 208(2) K: Gelbe Platten, [C₄₄H₃₄AuClP₃][CF₃O₃S] · CH₂Cl₂, M = 1122.03, Kristalldimensionen 0.40 × 0.35 × 0.15 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2): a = 971.3(4) pm, b = 1514.5(4) pm, c = 1609.8(1) pm, α = 107.46(1)°, β = 97.03(2)°, γ = 90.54(3)°, V = 2239(1) · 10⁶ pm³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.664 Mg m⁻³, F(000) = 1108, μ = 9.717 mm⁻¹. Auf

einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer (Cu-K α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden 8452 symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta/\omega$ -Scan) im Bereich $2.90 \leq \theta \leq 69.80^\circ$ gemessen. Davon wurden 8449 zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (Full-matrix least squares für F^2 , 542 Parameter, Nicht-Wasserstoff-Atome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell) verwendet; $wR_2 = 0.194$ [R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.074]. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS^[19] durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim FIZ Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58651, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Herrn Professor Alfred Schmidpeter zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] A. Schmidpeter, M. Thiele, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 308–310.
- [2] N. Burford, B. W. Royan, A. Linden, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 144–150; N. Burford, A. I. Dipchand, B. W. Royan, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4938–4944; N. Burford, A. I. Dipchand, B. W. Royan, P. S. White, *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1485–1487.
- [3] Übersicht: M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Ed.: M. Regitz, O. J. Scherer), G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 129–148.
- [4] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; A. J. Arduengo, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [5] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [6] Übersicht: K. H. Dötz et al., *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- [7] R. W. Light, R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2230–2231.
- [8] H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, W. Malisch, K. Jörg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 468–470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 468–470.
- [9] D. E. Crotty, E. R. Corey, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 920–924.
- [10] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (Ed.: M. Regitz, O. J. Scherer), G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 258–286, und zit. Lit.
- [11] U. Linger, H. Burzlaff, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1974**, *30*, 1715, und zit. Lit.
- [12] B. F. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor in *International Tables for Crystallography* (Ed.: A. J. C. Wilson), Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**, S. 685 ff.
- [13] R. G. Montemayor, D. T. Sauer, S. Fleming, D. W. Bennett, M. G. Thomas, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2231–2233.
- [14] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391–4394.
- [15] K. C. Dash, H. Schmidbaur, A. Schmidpeter, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *46*, 167–170.
- [16] A. J. Bondi, *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [17] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, *14*, 102–117, und zit. Lit.
- [18] *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, (Ed.: G. Brauer), Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [19] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1983**, *39*, 158–166.

[267/94]