

Synthese, Koordinationschemie und Ligandeneigenschaften sekundärer Phosphane R(Ar*)PH mit sperrigen aromatischen Resten – Molekülstruktur von Ph(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)PH, (2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂PH und ClAu[PhP(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)H]

Synthesis, Coordination Chemistry and Ligand Properties of Secondary Phosphines R(Ar*)PH with Bulky Aromatic Substituents – Molecular Structure of Ph(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)PH, (2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂PH and ClAu[PhP(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)H]

David J. Brauer^a, Frank Bitterer^a, Frank Dörrenbach^a, Gisbert Heßler^a, Othmar Stelzer^{*a}, Carl Krüger^{*b}, Frank Lutz^b

^a Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal

^b Max Planck Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5, D-45466 Mülheim/Ruhr

Frau Prof. Dr. Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51b**, 1183–1196 (1996); eingegangen am 17. Januar 1996

Secondary Phosphines, Complex Formation, X-Ray, Electronic and Steric Ligand Properties, Connolly Surface

The secondary phosphines R(Ar*)PH (R = Me, *i*Pr, Ph, Mes, Ar*) (**2a–2h**) with bulky aromatic substituents Ar* (Ar* = 2,3,6-R'₃C₆H₂, R' = *i*Pr, *t*Bu) are obtained in good yields by reaction of R₃PCl₂, PCl₃, PBr₃ or Ar*P(Cl,Br)₂ with 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂Li or 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂MgBr and subsequent reduction of the intermediate halophosphines R(Ar*)PX (X = Cl, Br) with LiAlH₄. The X-ray structural analysis of Ph(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)PH (**2g**), space group P1, shows P–C-distances of 1.824(1) and 1.838(1) Å. The lithium derivatives of **2a–2c** are monomeric in solution as indicated by the 1:1:1:1-quartet ⁷Li–³¹P fine structure of the ³¹P{¹H} NMR signals at low temperatures. **2a–2c** and **2f–2h** form Ni(0) and Fe(0) complexes (CO)₃NiL (**6a–6f**) and Fe(CO)₄L (**7a–7d**), respectively. The Tolman electronic parameters *ν* of the bulky ligands are almost identical. Within the series **2a–2h** the spatial shielding of the P atoms has been estimated using advanced molecular modeling techniques. The bulky ligand **2c** forms coinage metal complexes [Cu(CH₃CN)₂(**2c**)₂] [PF₆] (**8**), Cu₂Cl₂(**2c**)₂ (**9**) and Cl–Au(**2c**) (**10**). While **10** is monomeric in solution, in the solid state it forms pairs of head to tail oriented monomers with almost linear Cl–Au–P skeletons (Cl–Au–P 175.47(9)°) as shown by an X-ray structural analysis.

Einleitung

Die konsequente Anwendung des Konzepts der kinetischen Stabilisierung niederkoordinierter Verbindungen des dreiwertigen Phosphors durch sperrige organische Reste führte in den beiden letzten Jahrzehnten zu einer stürmischen Entwicklung der Chemie der Phosphaalkene und -alkine [1] und eröffnete den Zugang zu ungewöhnlichen Phosphor-Element-Mehrfachbindungssystemen mit P=P- [2a], P=Si- [2b] und P=B-Doppelbindungen [2c]. Neben den raumerfüllenden aliphatischen Substituenten wie C(CH₃)₃, C(SiMe₃)₃ und Adamantyl wurden insbesondere aromatische Reste Ar* vom Typ des 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ („Supermes-

tylrest“) zur Stabilisierung der niederkoordinierten Verbindungen durch Abschirmung der reaktiven Zentren eingesetzt [3].

Die Chemie funktioneller Derivate des dreifach koordinierten Phosphors mit diesen raumerfüllenden aromatischen Substituenten wurde dagegen bislang wenig untersucht [4,5]. Die sekundären Phosphane R(Ar*)PH (R = Me, Ph, Ar*; Ar* = 2,4,6-R'₃C₆H₂, R' = Me, *i*Pr, *t*Bu) sind als Ausgangsprodukte für die Synthese ein- oder mehrzähliger tertiärer Phosphane extremer Sperrigkeit und niederkoordinierter Komplexe mit aciden P–H-funktionellen Liganden oder terminalen Phosphidogruppierungen von besonderem Interesse.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. O. Stelzer.

Darstellung der sekundären Phosphane **2a–2e** und **2f–2i** mit sperrigen aromatischen Resten Ar*

Die Synthese der sekundären Phosphane des Typs R(Ar*)PH (R = Me, *i*Pr, Ph, Mes, Tpp; Ar* = 2,4,6-R'₃C₆H₂, R' = *i*Pr (Tpp), *t*Bu (Tbp)) **2a–2d** und **2f–2h** (s. Schema 1) gelingt in 60–70-proz. Ausbeute durch Umsetzung der Phosphane R₂PCl₂ (R = Me, *i*Pr, Ph, Mes) bzw. TppP(Cl,Br)₂ mit TbpLi oder TppMgBr und anschließende Reduktion der dabei gebildeten Halogenphosphane R(Ar*)PX (X = Cl, Br) mit LiAlH₄ (Gl. (1a)–(2b)). Während die Zwischenprodukte **1f–1h** als Gemisch der Cl- und Br-Derivate anfallen, liefert die Umsetzung von TppP(Cl,Br)₂ mit TbpLi dagegen ausschließlich die Chlorverbindung **1e**, die sich durch Reduktion mit LiAlH₄ in das äußerst sperrig substituierte Phosphan **2e** mit einem Tbp- und einem Tpp-Rest überführen läßt, das jedoch nicht analytisch rein isoliert werden konnte. Durch Vergleich seiner ³¹P-NMR-Daten mit denen ähnlich sperrig substituierter sekundärer Phosphane (z. B. **2c**, **2d**) ließ es sich jedoch zweifelsfrei identifizieren.

Im Gegensatz zu Berichten in der Literatur [4] gelingt es, **2h** durch Umsetzung von PCl₃ mit TppMgBr und anschließende Reduktion des Tpp₂PCl/Tpp₂PBr-Gemisches (**1h**) mit LiAlH₄ analytisch rein darzustellen (Gl. (2b),(3)). Die analoge Umsetzung mit PBr₃ (Gl. (5)) liefert neben Tpp₂PBr (**1j**) zwei weitere Produkte in geringen Mengen (δP = –41,9 und 63,3 ppm), von denen ersteres als das Diphosphan **3** identifiziert werden konnte. Es wurde auf unabhängige Weise durch Reduktion von **1h** mit Magnesium dargestellt (Gl. (6)) und analytisch sowie ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopisch charakterisiert [6]. Die Einführung zweier „Supermesityl“-Reste Tbp in PCl₃ entsprechend Gl. (4) gelingt jedoch nicht. Man erhält ausschließlich das Dichlorphosphan TbpPCl₂ (**1i**) [2a]. Versuche zur Darstellung von Tbp₂PH durch Umsetzung von TbpP(H)Li [5b] mit TbpBr bei –78 °C lieferten neben dem gewünschten Produkt **2i** (Gl. (7)) das Diphosphan Tbp(H)P–P(H)Tbp **4** [7] als Produkt einer Halogen-Metall-Austauschreaktion zwischen Tbp(Li)PH und TbpBr. **2i** und **4** konnten nicht voneinander getrennt werden. Sie wurden ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (**2i**: δP = –85,4 ppm, Dublett, ¹J(PH) = 221 Hz; vgl. Mes₂PH [8]: δP = –95,4 ppm, ¹J(PH) = 228 Hz; **4**:

Tab. I. ³¹P-NMR-spektroskopische Daten von **1a–10**. Chemische Verschiebung δP rel. zu 85% H₃PO₄, Kopplungskonstanten ¹J(PH) in Hz.

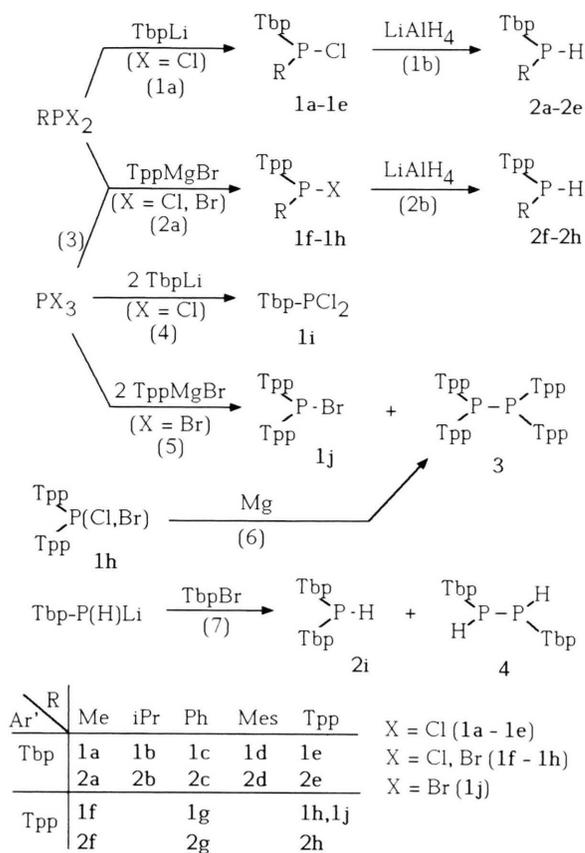
	δP	δP	¹ J(PH)	δP	¹ J(PH)
1a	78,2	2a	–91,4	6a	–51,8
1b	87,5	2b	–42,9	6b	2,3
1c	73,6	2c	–66,0	6c	–32,1
1d	94,6	2d	–72,4	6d	–68,6
1e	91,3	2e	–49,6	6e	–43,8
1f	81,1 ^b	2f	–113,2	6f	–72,1
	69,7 ^c	2g	–84,7	7a	–12,8
1g	77,2 ^b	2h	–104,9	7b	–17,5
	67,1 ^c	2i	–85,4	7c	0,3
1h	88,1 ^b	3	–41,9	7d	–38,6
1i	151,0 ^d	4 ^e	–64,6	8	–57,7
1j	76,9 ^c			9	–54,4
		5a	–91,7	10	–20,0
		5b	–33,6		
		5c	–37,7		
			196,0 ^f		
			96,0 ^g		
			85,0 ^g		
			84,0 ^g		

^a Lösungsmittel THF (**1a–1e**, **2a–2d**, **2i**, **3**, **4**, **6a–6c**, **7a**, **8**, **9**); THF/Et₂O (1:1) (**1f–1h**, **1j**) Et₂O (**2e–2h**); CH₂Cl₂ (**7b**, **7c**); *n*-Octan (**7d**); Petrolether 40/60 (**6d–6f**, **10**); ^b Cl-Verbindung; ^c Br-Verbindung; ^d M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4587 (1981); ^e Lit. [7]; ^f ¹J(PP); ^g ¹J(P–Li), MeTHF, –35 °C (**5a**, **5b**), –105 °C (**5c**); ^h PF₆[–]-Ion.

AA'XX'-Spinsystem, AA' = ³¹P, XX' = ¹H, δP = –64,6, ¹J(PH) = 228, ¹J(PP) = 196 Hz).

Phosphane des Typs Tbp(R)PH (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu, Oct, PhCH₂, *t*BuCH₂) wurden von Yoshifuji *et al.* [5a] in einer Mehrstufensynthese ausgehend von Tbp–P=P–Tbp im Gemisch mit Tbp(*n*Bu)P(S)Cl in mäßigen Ausbeuten dargestellt. Experimentelle Details für die Synthese werden nicht angegeben. Das Me-Derivat **2a** wurde durch Umsetzung von TbpPHLi mit MeI erhalten [5b]. Sekundäre zweizählige Liganden, z. B. R₂P–(CH₂)₃–P(Tbp)H (R = *t*Bu), mit der sperrigen P(Tbp)H-Gruppierung lassen sich, wie wir im Rahmen eigener Arbeiten zeigen konnten, durch Umsetzung von P(Tbp)HLi mit dem Phosphetaniumsalz [(CH₂)₃–PR₂]⁺ Br[–] in guten Ausbeuten darstellen [9].

Die chemischen Verschiebungen δP der von uns dargestellten sperrig substituierten sekundären Phosphane R(Ar*)PH (Ar* = Tbp, Tpp) liegen im Bereich von ca. –40 bis –115 ppm (vgl. Ph₂PH: δP = –43,8 ppm, Ph(Me)PH: δP = –72,3 ppm) [10a] (Tab. I). Die Halogenphosphane **1a–1d** und **1f–1b** wurden durch Vergleich ihrer ³¹P{¹H}-NMR-Daten mit denen von Ph₂PX (80,5, 73,2 ppm) [10b], Mes₂PX (83,6, 72,2 ppm) [10c] Ph(Me)PX (86,8, 77,0 ppm) [10b] (X = Cl, Br) und



Schema 1.

1e ($\delta_P = 91,3$ ppm), das in analytisch reiner Form isoliert werden konnte, identifiziert. Die in Tab. II zusammengefaßten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten von **1e**, **2a–2d** und **2f–2h** belegen die Struktur der Phosphane. Für die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale dienten Intensitätsargumente, der Vergleich der δ_C - und $^nJ(\text{PC})$ -Werte mit den entsprechenden Daten verwandter Verbindungen [10d] und die Gegenüberstellung der Daten von **1e**, **2a–2d**, **2f–2h** untereinander. Die Me-Gruppen des *i*Pr-Restes von **2b** sind aufgrund des asymmetrisch substituierten P-Atoms diastereotop. Dementsprechend werden im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signalgruppen mit der zu erwartenden Feinstruktur ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Dublett, $^2J(\text{PC})$; ^1H -NMR: Dublett von Dubletts, $^3J(\text{HH})$, $^3J(\text{PH})$) beobachtet.

Die Umsetzung von **2a–2c** mit *n*BuLi bei -78 °C liefert in glatter Reaktion die Li-Derivate

Tab. II. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1e**, **2a–2d**, **2f–2h**. Chemische Verschiebung rel. zu TMS extern (30 °C); Kopplungskonstanten in Hz^{a,b}.

	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^c		^1H -NMR	
	δ_C	$^nJ(\text{PC})$	δ_H	$^nJ(\text{PH})/^nJ(\text{HH})$
1e	$\text{CCH}_3/2^d$	39,4 s		
	$\text{CHCH}_3/2$	32,9 d	8,7 (3J)	2,8 m
	$\text{CCH}_3/2$	31,0 d	1,1 (4J)	1,2 s
	$\text{CHCH}_3/2$	23,6 d	6,2 (4J)	1,2 d
	$\text{CCH}_3/4^d$	34,0 s		
	$\text{CHCH}_3/4$	30,9 s		2,8 m
	$\text{CHCH}_3/4$	25,8 s		1,3 d
	$\text{CCH}_3/4$	31,4 s		1,3 s
	$\text{C}/1^c$	135,9 d	76,8 (1J)	
		137,5 d	43,2 (1J)	
	$\text{C}/2^c$	153,7 s		
		155,2 s		
	$\text{C}/3^c$	122,3 s		7,0 d
	123,2 s		7,1 s	
	147,3 d	3,1 (4J)		
	151,3 d	1,2 (4J)		
2a	$\text{CCH}_3/2$	38,6 s		
	$\text{CCH}_3/2$	33,8 d	7,3 (4J)	1,6 s
	$\text{CCH}_3/4$	35,0 s		
	$\text{CCH}_3/4$	31,4 s		1,3 s
	$\text{C}/1$	136,7 d	30,9 (1J)	
	$\text{C}/2$	154,9 d	8,1 (2J)	
	$\text{C}/3$	122,4 d	3,9 (3J)	7,6 s
	$\text{C}/4$	149,4 d	0,8 (4J)	
	CH_3	11,5 d	15,7 (1J)	1,0 dd
				5,4 ($^2J(\text{PH})$)
				6,9 ($^3J(\text{HH})$)
				222,9 ($^1J(\text{PH})$)
				6,9 ($^3J(\text{HH})$)
2b	$\text{CCH}_3/2$	38,6 s		
	$\text{CCH}_3/2$	34,3 d	6,9 (4J)	1,6 s
	$\text{CCH}_3/4$	34,9 s		
	$\text{CCH}_3/4$	31,6 s		1,3 s
	$\text{C}/1$	134,0 d	32,5 (1J)	
	$\text{C}/2$	155,3 d	6,7 (2J)	
	$\text{C}/3$	121,9 d	3,0 (3J)	7,4 s
	$\text{C}/4$	148,6 s		
	CH	29,2 d	12,3 (1J)	1,8 m
	CH_3	21,4 d	19,5 (2J)	1,2 dd
				7,1 ($^3J(\text{HH})$)
				17,3 ($^3J(\text{PH})$)
				7,3 ($^3J(\text{HH})$)
			7,3 ($^3J(\text{PH})$)	
			215,8 ($^1J(\text{PH})$)	
			8,6 ($^3J(\text{HH})$)	
2c	$\text{CCH}_3/2$	38,1 s		
	$\text{CCH}_3/2$	33,1 d	7,5 (4J)	1,5 s
	$\text{CCH}_3/4$	34,9 s		
	$\text{CCH}_3/4$	31,6 s		1,4 s
	$\text{C}/1$	127,7 d	26,2 (1J)	
	$\text{C}/2$	155,8 s		
	$\text{C}/3$	122,2 d	4,2 (3J)	7,5 s
	$\text{C}/4$	150,4 d	0,6 (4J)	
	$\text{C}/1^f$	140,2 d	15,2 (1J)	6,7 m
	$\text{C}/2^f$	130,6 d	16,6 (2J)	7,1 m
	$\text{C}/3^f$	127,7 d	5,6 (3J)	7,1 m
	$\text{C}/4^f$	126,6 s		
	PH			6,1 d
			228,7 ($^1J(\text{PH})$)	
2d	$\text{CCH}_3/2$	38,2 s		
	$\text{CCH}_3/2$	32,5 d	7,7 (4J)	1,4 s
	$\text{CCH}_3/4$	34,3 s		
	$\text{CCH}_3/4$	30,8 s		1,3 s
	$\text{C}/1$	130,2 d	32,1 (1J)	
	$\text{C}/2$	155,5 d	8,2 (2J)	
	$\text{C}/3$	122,2 s		7,4 s
	$\text{C}/4$	149,4 s		
$\text{CH}_3/2$	21,2 d	12,4 (3J)	2,2 s	
$\text{CH}_3/4$	20,2 s		1,9 s	

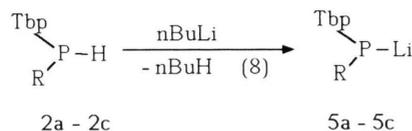
Tab. II. (Fortsetzung).

	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^c δC	$^nJ(\text{PC})$	^1H -NMR δH	$^nJ(\text{PH})/{}^mJ(\text{HH})$
C/1 ^g	132,3 d	24,2 (¹ J)		
C/2 ^g	141,2 d	13,0 (² J)		
C/3 ^g	129,2 s		6,7 m	
C/4 ^g	137,0 s			
PH			5,7 d	234,1 (¹ J(PH))
2f $\text{CHCH}_3/2$	32,7 d	14,4 (³ J)	3,8 dsp	4,8 (⁴ J(PH)) 6,8 (³ J(HH)) 6,8 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/2$	24,9 s		1,2 d	6,8 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/4$	34,7 s		2,8 sp	6,9 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/4$	24,2 s		1,3 d	6,9 (³ J(HH))
C/1	130,4 d	15,7 (¹ J)		
C/2	153,0 d	11,1 (² J)		
C/3	121,6 d	3,4 (³ J)	7,1 s	
C/4	149,7 s			
CH ₃	7,6 d	14,5 (¹ J)	1,1 d	4,6 (² J(PH))
PH ^h				
2g $\text{CHCH}_3/2$	33,2 d	14,2 (³ J)	3,8 m	6,7 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/2$	24,6 d	1,6 (⁴ J)	1,2 d	6,7 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/4$	34,8 s		2,8 sp	6,9 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/4$	24,1 s		1,23 d	6,9 (³ J(HH))
C/1	132,0 d	16,4 (¹ J)		
C/2	154,5 d	12,2 (² J)		
C/3	122,0 d	3,8 (³ J)	6,9–7,6 m	
C/1 ^f	136,8 d	14,1 (¹ J)		
C/2 ^f	126,5 d	12,0 (² J)		
C/3 ^f	128,6 d	5,3 (³ J)	6,9–7,6 m	
C/4 ^f	127,6 s			
PH			5,6 d	216,6 (¹ J(PH))
2h $\text{CHCH}_3/2$	32,3 d	12,2 (³ J)	3,5 dsp	3,7 (⁴ J(PH)) 6,7 (³ J(HH)) 6,7 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/2$	23,2 s		1,0 d	6,7 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/2$	23,6 s			
$\text{CHCH}_3/4$	33,9 s		2,8 sp	6,9 (³ J(HH))
$\text{CHCH}_3/4$	23,3 s		1,2 d	6,9 (³ J(HH))
C/1	129,7 d	17,2 (¹ J)		
C/2	152,1 d	11,0 (² J)		
C/3	121,2 d	2,8 (³ J)	7,0 d	2,3 (⁴ J(PH))
C/4	148,9 s			
PH			5,4 d	230,9 (¹ J(PH))

^a s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, sp = Septett, m = Multipllett; ^b Lösungsmittel C₆D₆ (**2a**, **2b**, **2f**, **2g**), CD₂Cl₂ (**2c**, **2d**, **2h**), CDCl₃ (**1e**); ^c Indizierung der C-

Atome der aromatischen Ringsysteme

^d /2 bzw. /4: Substituent in *o*- bzw. *p*-Position; ^e Tbp- und Tpp-Rest, Zuordnung nicht sicher; ^f Ph-Rest; ^g Mesityl-rest; ^h nicht beobachtet.



5a–5c (Gl. (8)). Das sekundäre Phosphan **2d** läßt sich jedoch auch bei Raumtemperatur und darüber mit *n*BuLi nicht metallieren. Offensichtlich

blockieren die beiden raumerfüllenden aromatischen Reste den Angriff des *n*BuLi an der PH-Gruppierung. Organolithiumphosphide RR'PLi (R, R' = H, Alkyl, Aryl) liegen in Lösungsmitteln niedriger Donorzahl und im Festkörper als Assoziate (Dimere, Trimere, Tetramere) mit P–Li–P-Brücken vor [11a]. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **5a–5c** in 2-Methyltetrahydrofuran zeigen bei Raumtemperatur infolge eines relativ zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden intermolekularen Li-Austausches [11b] keine P–Li-Kopplungsfeinstruktur. Beim Abkühlen der Lösungen auf –35 bzw. –105 °C wird eine 1:1:1:1-Quartettaufspaltung beobachtet ($^1J(\text{P–Li})$; ^7Li , $I = 3/2$). **5a–5c** liegen offensichtlich monomer vor. Die Bildung von Aggregaten wird durch den sperrigen aromatischen Rest Tbp unterdrückt. Über entsprechende Befunde für das 3,5-*t*Bu₂C₆H₃(*t*Bu)PLi berichteten Issleib *et al.* [11c].

Röntgenstrukturanalyse von **2g**

Um nähere Informationen über Struktur und Raumbedarf des sekundären Phosphans **2g** mit dem sperrigen aromatischen Rest Tpp zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Tab. III, IV). Die Ergebnisse der hochauflösenden Röntgenstrukturuntersuchung an **2h** wurden bereits an anderer Stelle [12] veröffentlicht und sollen zu Vergleichszwecken mit herangezogen werden.

Die Molekülstruktur von **2g** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. IV zusammengefaßt. Die beiden aromatischen Reste sind so gegeneinander verdreht (Interplanarwinkel 83,8°), daß ihre sterische Wechselwirkung minimalisiert wird. Sowohl das P-Atom als auch das sekundäre C-Atom der *o*-ständigen *i*Pr-Gruppen sind signifikant aus der mittleren Ebene des leicht verzerrten aromatischen Rings im Tpp-Substituenten ausgelenkt (P1: –0,48; C13: –0,22; C19: 0,15 Å). Die zunehmende sterische Wechselwirkung der Substituenten bei Einführung eines zweiten Tpp-Restes führt in **2h** zu einer deutlichen Aufweitung des P–C-Abstands (**2g**: 1,824(1), 1,838(1); **2h**: 1,853(1), 1,868(1) Å) und zur Abnahme des C–P–C-Winkels (**2g**: 105,3(1); **2h**: 104,1(1)°). Die Aufweitung des C–P–C-Valenzwinkels durch die sperrigen Tpp-Re-

Tab. III. Atomkoordinaten und Standardabweichungen (in Klammern) von **2g**.

Atom	x	y	z
P(1)	0,0961(1)	0,9588(1)	0,8751(1)
C(1)	-0,0293(1)	1,0690(1)	0,7630(1)
C(2)	-0,0927(1)	1,1871(1)	0,8015(1)
C(3)	-0,1975(1)	1,2653(1)	0,7184(1)
C(4)	-0,2410(1)	1,2267(1)	0,5949(1)
C(5)	-0,1804(1)	1,1082(1)	0,5555(1)
C(6)	-0,0756(1)	1,0299(1)	0,6383(1)
C(7)	0,2458(1)	0,9079(1)	0,8056(1)
C(8)	0,2499(1)	0,7612(1)	0,7758(1)
C(9)	0,3808(1)	0,7122(1)	0,7516(1)
C(10)	0,5067(1)	0,8037(1)	0,7551(1)
C(11)	0,4948(1)	0,9493(1)	0,7731(1)
C(12)	0,3663(1)	1,0042(1)	0,7973(1)
C(13)	0,1179(1)	0,6530(1)	0,7702(1)
C(14)	0,0675(1)	0,5702(1)	0,6472(1)
C(15)	0,1577(1)	0,5522(1)	0,8768(1)
C(16)	0,6551(1)	0,7449(1)	0,7442(1)
C(17)	0,7241(1)	0,6531(1)	0,8528(1)
C(18)	0,6328(2)	0,6600(2)	0,6241(1)
C(19)	0,3619(1)	1,1661(1)	0,8102(1)
C(20)	0,4968(1)	1,2309(1)	0,9118(1)
C(21)	0,3552(2)	1,2343(1)	0,6879(1)
H(2)	-0,061(1)	1,213(1)	0,890(1)
H(3)	-0,242(2)	1,344(2)	0,744(1)
H(4)	-0,313(2)	1,284(2)	0,538(1)
H(5)	-0,211(2)	1,089(2)	0,465(1)
H(6)	-0,034(1)	0,944(1)	0,611(1)
H(9)	0,385(1)	0,609(1)	0,735(1)
H(11)	0,581(1)	1,013(1)	0,769(1)
H(13)	0,027(1)	0,705(1)	0,778(1)
H(14a)	0,036(2)	0,637(2)	0,575(1)
H(14b)	0,151(2)	0,511(1)	0,639(1)
H(14c)	-0,018(2)	0,507(2)	0,643(1)
H(15a)	0,070(2)	0,483(2)	0,873(1)
H(15b)	0,247(2)	0,501(1)	0,878(1)
H(15c)	0,178(2)	0,607(2)	0,953(1)
H(16)	0,726(2)	0,827(1)	0,750(1)
H(17a)	0,823(2)	0,615(1)	0,853(1)
H(17b)	0,744(2)	0,710(1)	0,930(1)
H(17c)	0,660(2)	0,572(2)	0,856(1)
H(18a)	0,731(2)	0,627(2)	0,620(1)
H(18b)	0,593(2)	0,717(2)	0,557(2)
H(18c)	0,555(2)	0,568(2)	0,618(1)
H(19)	0,269(1)	1,185(1)	0,830(1)
H(20a)	0,599(2)	1,216(1)	0,895(1)
H(20b)	0,483(2)	1,336(2)	0,919(1)
H(20c)	0,502(2)	1,185(2)	0,994(1)
H(21a)	0,446(2)	1,213(1)	0,662(1)
H(21b)	0,384(2)	1,343(2)	0,692(1)
H(21c)	0,267(2)	1,203(2)	0,625(1)
H(22)	0,170(1)	1,061(1)	0,951(1)

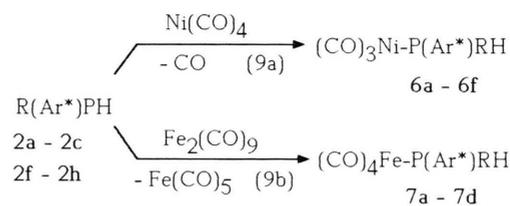
Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **2g**.

P(1)–C(1)	1,824(1)	C(19)–C(21)	1,532(2)
P(1)–H(22)	1,30(1)	P(1)–C(7)	1,838(1)
C(1)–C(6)	1,402(2)	C(1)–C(2)	1,390(2)
C(2)–H(2)	0,99(1)	C(2)–C(3)	1,386(2)
C(7)–C(8)	1,411(1)	C(3)–C(4)	1,389(2)
C(8)–C(9)	1,394(1)	C(4)–C(5)	1,383(2)
C(9)–C(10)	1,389(2)	C(5)–C(6)	1,385(2)
C(10)–C(11)	1,386(1)	C(7)–C(12)	1,411(1)
C(11)–C(12)	1,396(2)	C(8)–C(13)	1,519(1)
C(12)–C(19)	1,520(1)	C(10)–C(16)	1,519(2)
C(13)–C(15)	1,523(2)	C(16)–C(18)	1,531(2)
C(16)–C(17)	1,521(2)	C(19)–C(20)	1,522(2)
H(22)–P(1)–C(7)	100,5(6)	C(11)–C(10)–C(9)	118,1(1)
C(7)–P(1)–C(1)	105,3(1)	C(19)–C(12)–C(11)	117,9(1)
C(6)–C(1)–P(1)	121,3(1)	C(11)–C(12)–C(7)	118,8(1)
C(5)–C(6)–C(1)	120,7(1)	H(22)–P(1)–C(1)	98,2(6)
C(12)–C(7)–P(1)	122,8(1)	C(6)–C(1)–C(2)	118,4(1)
C(13)–C(8)–C(9)	118,2(1)	C(2)–C(1)–P(1)	120,0(1)
C(9)–C(8)–C(7)	119,0(1)	C(12)–C(7)–C(8)	119,4(1)
C(16)–C(10)–C(11)	121,1(1)	C(8)–C(7)–P(1)	117,1(1)

Ligandeneigenschaften und Koordinationschemie von **2a–2c** und **2f–2h**

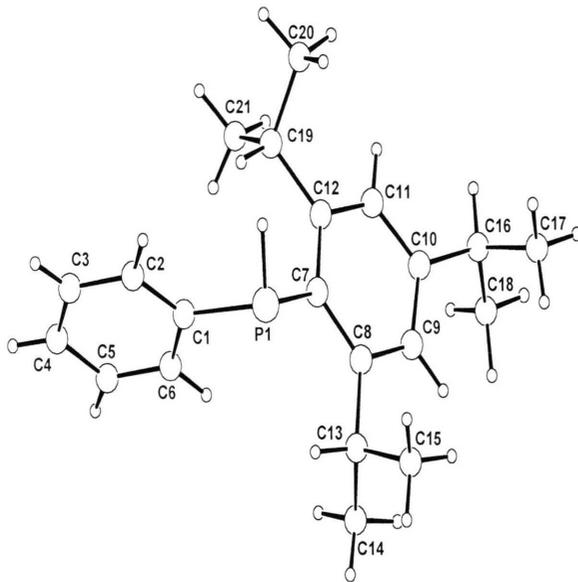
Die Ligandeneigenschaften unterschiedlich substituierter Phosphane (z. B. **2a–2c** und **2f–2h**) werden nach Tolman durch die elektronischen Parameter ν und den „cone angle“ θ beschrieben [14a–c]. Die elektronischen Parameter ν lassen sich aus den $(\text{CO})\text{A}_1$ -Valenzschwingungsfrequenzen der jeweiligen $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexe ableiten (Gl. (10)) und sind ein Maß für den Donorcharakter der Liganden. Die Werte von $\nu(\text{CO})\text{A}_1$ können durch Substituentenbeiträge χ_i dargestellt werden, wobei die $\nu(\text{CO})\text{A}_1$ -Valenzschwingungsfrequenz von $t\text{Bu}_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ ($2056,1 \text{ cm}^{-1}$) als Bezugswert dient.

Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der durch Umsetzung von **2a–2c** und **2f–2h** mit



L	2a	2b	2c	2f	2g	2h
	6a,7a	6b	6c	6d,7b	6e,7c	6f,7d

ste ist in beiden Fällen überraschend klein im Vergleich zu den für Ph_3P [13a] bzw. $\text{P}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ [13b] ($102,8$ bzw. $102,6^\circ$ (gemittelte Werte)) gefundenen Werten.

Abb. 1. Molekülstruktur von **2g**.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf einfache Weise zugänglichen $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexe **6a–6f** (Gl. (9a)) sind in Tab. V zusammengefaßt. Zu Vergleichszwecken wurden die Werte der $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexe von Ph_2PR ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Mes}, \text{Ph}$) und $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ mit aufgenommen. Die Werte von $\nu(\text{CO})\text{A}_1$ unterscheiden sich nur wenig. Entsprechendes gilt für die daraus nach Gl. (10) ableitbaren Werte von χ_i , die für $\text{Ph}, \text{Tbp}, \text{Tpp}, o\text{-}, m\text{-}$ und $p\text{-Tolyl}$ (3,5–4,3) nahezu identisch sind (Bereich: 0 (*t*Bu) bis 19,6 (CF_3)).

$$\frac{\nu(\text{CO})\text{A}_1((\text{CO})_3\text{Ni}-\text{PRR}'\text{H})}{\nu(\text{CO})\text{A}_1((\text{CO})_3\text{Ni}-t\text{Bu}_3\text{P})} + \sum \chi_i \quad (10)$$

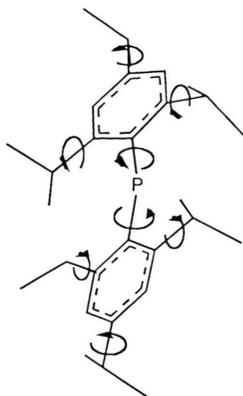
L	$\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsfrequenzen		Substituenten, χ_i -Parameter		Beitrag des P-Atoms zur Connolly-Oberfläche [\AA^2] ^b
	$\nu(\text{CO})\text{A}_1$	$\nu(\text{CO})\text{E}$			
2a	2071	1998	Ph	4,3 ^a	4,06
2b	2069	1992	Mes	2,7 ^a	2,51
2c	2073	1993	Tpp	4,0	3,53
2d			Tbp	4,0	0
2e			<i>o</i> -, <i>p</i> -Tol	3,5 ^a	0
2f	2071	1997	<i>m</i> -Tol	3,7 ^a	5,82
2g	2073	1999	Me	2,6 ^a	1,85
2h	2072	1996	<i>i</i> Pr	1,0 ^a	5,71
Ph_2PH	2073,3	1995 ^a	H	8,3 ^a	
Ph_2PMe	2067,6	1987 ^a	F	18,2 ^a	
Ph_2PMes	2067,4	1988			
Ph_3P	2068,9	1990 ^a			
$\text{P}(o\text{-Tol})_3$	2066,6	1986 ^a			

Tab. V. CO-Valenzschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe von **2a–2c, 2f–2h**, Substituentenparameter und Beiträge der P-Atome in **2a–2h** zur Connolly-Oberfläche.

^a Lit [14a]; ^b Lit. [16].

Die Ermittlung des Kegelwinkels θ als Maß für den Raumbedarf der Liganden nach dem von Tolman vorgeschlagenen Verfahren [14a–c] stößt für **2a–2h** auf Schwierigkeiten, da die sterischen Eigenschaften unsymmetrisch substituierter Phosphane durch einen regulären Kegelmantel (Spitze in M, Abstand $\text{M}-\text{P} = 2,28 \text{ \AA}$) nicht befriedigend dargestellt werden können. Ferguson *et al.* [14d] schlugen daher zur Beschreibung des effektiven Raumbedarfs von Phosphanen das „Ligandenprofil“ vor. Man erhält es durch Rotation des Phosphans um die $\text{M}-\text{P}$ -Achse und Messung des Winkels $\theta/2$, den die durch M verlaufende Tangente an die Van der Waals-Oberfläche der Substituenten mit der $\text{M}-\text{P}$ -Achse bildet. Dabei wird der konformativen Flexibilität von Liganden des Typs **2a–2h** nicht Rechnung getragen. Die Beschreibung der sterischen Eigenschaften der Phosphane durch Methoden des Molecular Modelings ist den eingangs beschriebenen deutlich überlegen, da hier der Einfluß der unterschiedlichen Konformationen berücksichtigt werden kann.

Bei der Modellierung der Phosphane wurden neu entwickelte Kraftfeldparameter für Phosphor genutzt [12], die im TRIPOS-Kraftfeld [15] eingesetzt wurden. Zur Erfassung der Ligandenflexibilität wurden alle möglichen Konformationen durch eine systematische Suche ermittelt (Inkrement: 5° ; vgl. Abb. 2), unter Anwendung des BFGS-Algorithmus minimiert (Konvergenzkriterien: RMS-Gradient $< 0,01 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA})$) und anschließend überlagert. Die räumliche Abschirmung des P-Atoms wurde dann durch die Berechnung des Bei-

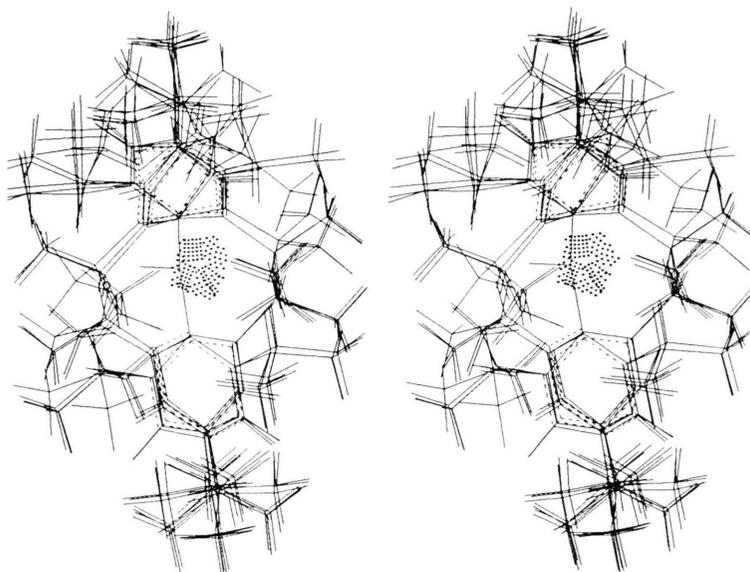
Abb. 2. Variation der Torsionswinkel für **2h**.

trags des Phosphoratoms zur Connolly-Oberfläche [16] bestimmt, wobei als Probe-Radius der Kovalenzradius des Nickels (1,15 Å) eingesetzt wurde. In Abb. 3 ist die Connolly-Oberfläche, die durch das P-Atom besetzt ist, als punktierte Fläche dargestellt. Der Beitrag der P-Atome zur Connolly-Oberfläche für **2a–2h** ist in Tab. V zusammengestellt.

Für **2d** und **2e** mit den sperrigen Tbp- bzw. Tpp-Resten ist die offene Oberfläche am P-Atom null und zeigt eine komplette Abschirmung des zentralen P-Atoms an. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß **2d** nicht mehr in der Lage ist, mit

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter den Bedingungen der Synthese von **6a–6f** einen $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplex zu bilden. **2c** (Beitrag des P-Atoms zur Connolly-Oberfläche: $3,53 \text{ \AA}^2$) mit dem im Vergleich zum Mesitylrest weniger sperrigen Ph-Rest reagiert dagegen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ rasch unter Bildung von **6c**. Während sich die elektronischen Parameter von **2a–2h** nur wenig unterscheiden, sind die Werte der Connolly-Oberfläche deutlich abgestuft. Dies zeigt, daß die unterschiedlichen Ligandeneigenschaften der hier beschriebenen sperrigen sekundären Phosphane im wesentlichen durch sterische Faktoren bestimmt werden.

Die sekundären Phosphane (**2a**, **2f**, **2g**, **2h**) setzen sich mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe **7a–7d** um (Gl. (9b)). Im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums weisen **7a–7c** drei Banden ($2A_1 + E$) auf (Lokalsymmetrie C_{3v}) [17a]. Die raumbeanspruchenden Liganden befinden sich, ähnlich wie z. B. das sperrige $t\text{Bu}_3\text{P}$ im $t\text{Bu}_3\text{P}-\text{Fe}(\text{CO})_4$ [17b], in axialer Position des trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeders. Im Falle von **7d** werden jedoch vier Banden beobachtet. Dies ist wohl eher auf eine Aufspaltung der Schwingung der Rasse E [17c] als auf eine equatoriale Position (C_{2v} -Lokalsymmetrie) des Liganden **2h** zurückzuführen. Dieses sperrige sekundäre Phosphan zeigt bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auch bei erhöhter Temperatur ($130 \text{ }^\circ\text{C}$) keine Nei-

Abb. 3. a) Überlagerung der Konformationen (lokale Minima von **2h**); b) Darstellung des Beitrags des P-Atoms (punktierte Fläche) zur Connolly-Oberfläche.

gung zur Bildung von μ_2 -Phosphidokomplexen des Typs $(\text{CO})_3\text{Fe}[\mu_2\text{-PAr}^*(\text{R})]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ bildet **2c** den zweifach substituierten Komplex **8** (Gl. (11)). Obwohl zwei sperrige Phosphan-Liganden an das tetraedrisch koordinierte Cu(I) gebunden sind, erweist sich **8** im Festkörperzustand als thermisch sehr stabil. Die Abspaltung von CH_3CN wird auch bei erhöhter Temperatur nicht beobachtet. Nach den Ergebnissen der Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie ist **8** bis 170°C stabil; erst ab 180°C tritt Zersetzung ein. Die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, daß **8** in CH_3OH -Lösung als 1:1-Elektrolyt vorliegt ($\Lambda_{10}^\infty = 76 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 26°C) [18]. Erwartungsgemäß findet man für **8** in Lösungsmitteln geringer Polarität wie z. B. CH_2Cl_2 niedrige Werte für die elektrische Leitfähigkeit (Λ_m ca. $30 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 20°C , 10^{-2} m). Dies ist auf die Bildung von solvensgetrennten Ionenpaaren zurückzuführen, wie die Bestimmung des Molekulargewichts (1062) an CH_2Cl_2 -Lösungen (10^{-2} m) nahegelegt. Der gefundene Wert entspricht in etwa dem Formelgewicht (999,65).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für das Kation von **8** ein Dublett bei $\delta\text{P} = -57,7$ ppm ($^1J(\text{PH}) \sim 330$ Hz, Halbwertsbreite ca. 65 Hz). Das Septett bei $\delta\text{P} = -145,3$ ppm ($^2J(\text{PF}) = 730$ Hz) entspricht dem PF_6^- -Anion (Integrationsverhältnis 2:1).

Wird CuCl anstelle von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ mit **2c** umgesetzt, so erhält man einen Komplex **9** der Zusammensetzung $\text{CuCl}(\mathbf{2c})$ (Gl. (12)). Das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht (in CH_2Cl_2 -Lösung) belegt mit einem Wert von 841 die dimere Struktur von **9** (Molekulargewicht 908) mit trigonal planarem Kupfer. Die Bildung tetramerer Verbände mit Cuban- [19a] oder Treppenstruktur [19b] wird offensichtlich durch die Sperrigkeit des Liganden unterdrückt. Dimere der Zu-

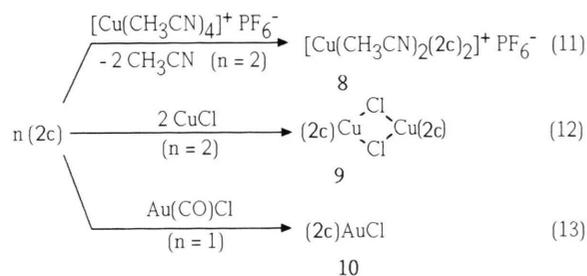
sammensetzung $(\text{LCuX})_2$ werden bevorzugt mit sperrigen Liganden, wie z. B. PCyH_2 , gebildet [20].

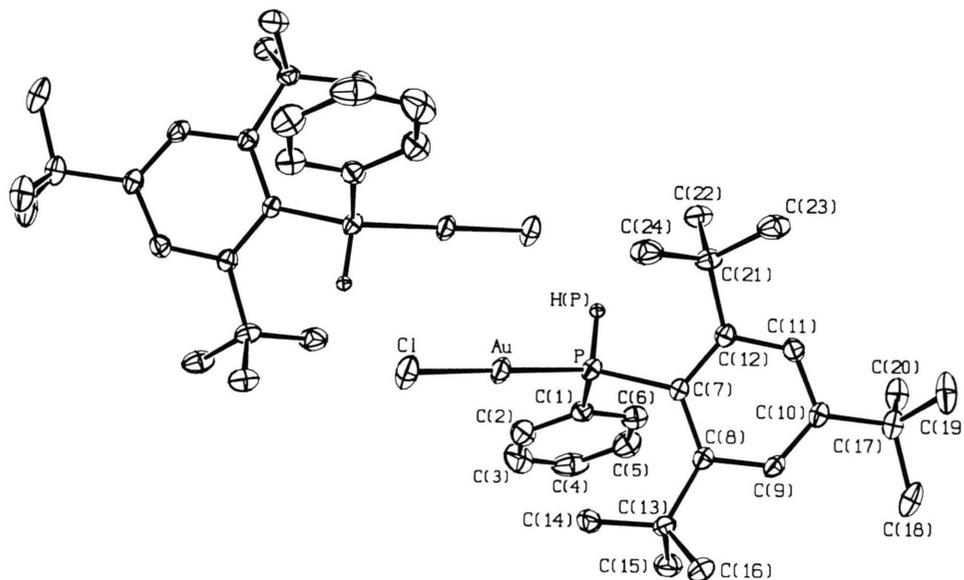
Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **9** ein verbreitertes Dublett bei $-54,4$ ppm ($^1J(\text{PH}) = 320$ Hz, Halbwertsbreite 70 Hz). Lösungen von **9**, denen freies **2c** zugesetzt wurde, zeigen bei Raumtemperatur infolge von Ligandenaustauschprozessen nur ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Die Koordinationschemie des einwertigen Golds mit Phosphanliganden L ist im Vergleich zu der des einwertigen Kupfers strukturell weniger vielfältig. Neben 1:1-Komplexen des Typs L-Au-X bilden Au(I)-Halogenide mit Phosphanen molekulare oder ionische 1:2, 1:3- und 1:4-Komplexe L_2AuX , $[\text{L}_2\text{Au}]^+\text{X}^-$, $[\text{L}_3\text{Au}]^+\text{X}^-$, $[\text{L}_4\text{Au}]^+\text{X}^-$ [21, 22]. Während Au(I)-Komplexe dieser Zusammensetzung mit tertiären Phosphanen gut bekannt sind, wurden solche mit PH-funktionellen Phosphanen bislang nur wenig untersucht [23]. Als raumbeanspruchender Ligand reagiert **2c** mit $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ unter Bildung eines Komplexes **10** der Zusammensetzung $\text{AuCl}(\mathbf{2c})$. Die Molekulargewichtsbestimmung in CH_2Cl_2 ($M_{\text{exp.}} = 588$; Formelgewicht 586,9) zeigt, daß **10** in Lösung monomer vorliegt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Dublett bei $\delta\text{P} = -20,0$ ppm ($^1J(\text{PH}) = 400$ Hz) beobachtet. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{PH})$ wächst bei Koordination von **2c** an Au(I) auf fast das Doppelte (400 Hz). Entsprechendes trifft für die zu **10** analogen Komplexe $\text{Cl-Au-PAr}_2\text{H}$ ($\text{Ar} = \text{Mes}$ (406 Hz), *o*-Tol (403 Hz)) zu [23a].

Röntgenstrukturanalyse von **10**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung (Abb. 4, Tab. VI, VII) zeigen, daß der Komplex **10** ein nahezu lineares P-Au-Cl -Gerüst besitzt (P-Au-Cl $175,47(9)^\circ$). Dabei liegen die Abstände Au-P ($2,244(2)$ Å) und Au-Cl ($2,288(2)$ Å) im typischen Bereich [23a, b]. Die Raumbeanspruchung des Tbp-Restes wird durch den ungewöhnlich großen Winkel $\text{Au-P-C}(7)$ ($122,8(3)^\circ$) reflektiert. In $\text{Cl-Au-P}(\text{Tbp})\text{H}_2$ [23b] ($122,3(3)^\circ$) findet man für den analogen Winkel einen nahezu identischen Wert. Der untere Wert für diesen Winkel wird vermutlich durch die Abstoßung zwischen den Methylgruppen der *o*-ständigen *t*Bu-Substituenten des Tbp-Restes und dem Au-Atom bestimmt, da die kürzesten $\text{CH}_3 \cdots \text{Au}$ -Kontakte (ca. $2,8$ Å) in **10** der Summe der van der Waals-Radien von Gold und Wasserstoff [24] entsprechen.



Abb. 4. Molekülstruktur von **10**.Tab. VI. Atomkoordinaten und Standardabweichungen (in Klammern) der nichtidealisierten Atome von **10**.

Atom	x	y	z
Au	0,32910(3)	-0,01883(4)	0,97466(2)
P	0,3369(2)	0,1119(2)	0,8940(1)
H(P)	0,448(5)	0,105(6)	0,885(3)
Cl	0,3111(2)	-0,1622(3)	1,0511(1)
C(1)	0,3332(7)	0,2795(9)	0,9103(4)
C(2)	0,3449(9)	0,321(1)	0,9722(5)
C(3)	0,349(1)	0,448(1)	0,9844(6)
C(4)	0,337(1)	0,533(1)	0,9342(9)
C(5)	0,327(1)	0,491(1)	0,8731(7)
C(6)	0,3247(8)	0,3640(9)	0,8610(5)
C(7)	0,2359(7)	0,0923(7)	0,8121(3)
C(8)	0,1135(7)	0,1499(7)	0,7946(3)
C(9)	0,0692(7)	0,1809(8)	0,7296(4)
C(10)	0,1324(8)	0,1584(7)	0,6835(4)
C(11)	0,2416(8)	0,0857(8)	0,7024(4)
C(12)	0,2934(7)	0,0486(7)	0,7643(4)
C(13)	0,0186(7)	0,1775(8)	0,8363(4)
C(14)	0,0549(8)	0,134(1)	0,9052(4)
C(15)	-0,0071(9)	0,3193(9)	0,8374(5)
C(16)	-0,1063(7)	0,1075(9)	0,8051(4)
C(17)	0,0883(9)	0,2049(9)	0,6139(4)
C(18)	-0,042(1)	0,268(1)	0,6033(5)
C(19)	0,075(1)	0,097(1)	0,5671(4)
C(20)	0,181(1)	0,301(1)	0,6017(4)
C(21)	0,4065(8)	-0,0460(7)	0,7743(4)
C(22)	0,5349(8)	0,0229(8)	0,7803(5)
C(23)	0,3886(9)	-0,1305(9)	0,7140(5)
C(24)	0,414(1)	-0,1343(9)	0,8306(5)

Tab. VII. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **10**.

Au-Cl	2,288(2)	P-C(1)	1,826(9)
Au-P	2,244(2)	P-C(7)	1,848(7)
P-H(P)	1,27(7)		
P-Au-Cl	175,47(9)	C(1)-P-C(7)	105,0(4)
Au-P-H(P)	107(3)	P-C(1)-C(2)	120,1(8)
Au-P-C(1)	117,0(3)	P-C(1)-C(6)	119,6(7)
Au-P-C(7)	122,8(3)	P-C(7)-C(8)	120,2(5)
H(P)-P-C(1)	99(3)	P-C(7)-C(12)	117,8(6)
H(P)-P-C(7)	103(2)		

Zur Beschreibung der Raumbeanspruchung des Phosphanliganden in **10** wurde das Ligandenprofil für **2c** nach dem von Oliver [14e] beschriebenen Verfahren unter Verwendung der in Lit. [24] angegebenen van der Waals-Radien ermittelt (z entlang Au-P, y entlang $z \times$ P-H(P)) (Abb. 5). Das Maximum im Profil bei *ca.* 30 bzw. 280° entspricht der C(24)H₃- bzw. C(14)H₃-Gruppe, während das bei *ca.* 195° dem H-Atom H(2) des Ph-Substituenten zugeordnet werden kann. Das H(P)-Atom liefert keinen Beitrag, da es im „Schatten“ des P-Atoms liegt. Insgesamt wird etwa ein Drittel des Profils durch das P-Atom selbst bestimmt.

Der kürzeste Au-Au'-Abstand (3,6324(7) Å) tritt über einem Inversionszentrum auf und liegt außerhalb des Bereichs (<3,5 Å) [25a], der eine si-

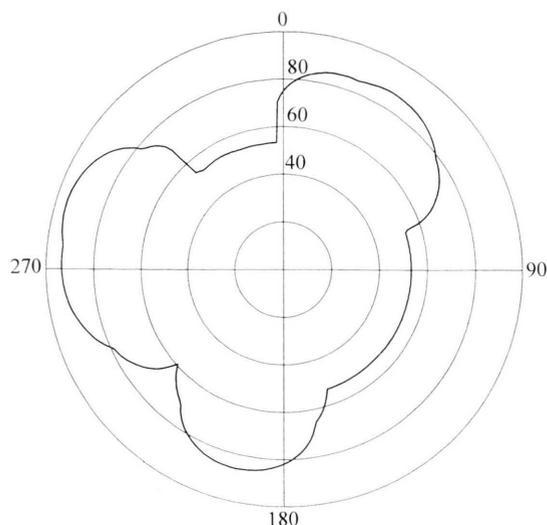
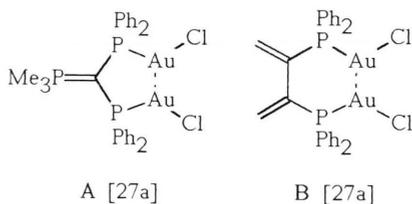


Abb. 5. Ligandenprofil und maximaler Halbkegelwinkel $\theta/2$ [14d] für **10**.

gnifikante Wechselwirkung der d^{10} -Systeme anzeigt [26–28] (vgl. **A** und **B**).



Da die benachbarten Au-Atome in **10** wegen der I-Symmetrie antiparallel ausgerichteten Molekülen zuzuordnen sind und da der Au–Au'-Vektor etwa senkrecht ($\angle \text{P–Au–Au}' = 86,3(1)^\circ$) auf den P–Au–Cl-Gerüsten steht, können sterische Abstoßungen zwischen den Phosphan- und Cl-Liganden in inversionsverwandten Molekülen auftreten. Obwohl der sperrige Phosphanligand mit seiner Profil-Lücke zwischen 73 und 160° dem Chloratom Cl' zugewandt ist, wird eine weitere Annäherung der Moleküle durch die schon deutlich unterhalb der Summe der van der Waals-Radien [24] liegenden H(P)–Cl'-Kontakte ($2,72(6) \text{ \AA}$) verhindert. In zentrosymmetrischen Dimeren der Gold(I)-Phosphan-Halogenid-Komplexe scheint die Ausbildung von kurzen Au...Au-Kontakten (unterhalb von $3,5 \text{ \AA}$) erschwert zu sein. Ähnlich wie in **10** findet man in den Verbindungen Cl–

Au–P(o-Tol) $_2$ H [23a] bzw. Cl–Au–P(Tbp) $_2$ H $_2$ [23b] lange Au...Au-Kontakte ($3,56$ bzw. $3,440 \text{ \AA}$). Im Falle von Cl–Au–P(Tbp) $_2$ H $_2$ wird durch Orientierung des Cl-Atoms in den Raum zwischen den beiden H-Atomen des P(Tbp) $_2$ H $_2$ -Liganden eine dichtere Packung der Komplexmoleküle im Kristall erreicht. Deutlich kürzere Au...Au-Abstände werden beobachtet, wenn die molekularen Halogen-Au–P-Gerüste nicht antiparallel stehen, sondern, wie z. B. im Falle des Br–Au–PPh $_2$ H [23c] (Au...Au: $3,256(1) \text{ \AA}$) und I–Au–PMe $_3$ [25b] (Au...Au: $3,168(1) \text{ \AA}$) um *ca.* 90° um die Au...Au-Achse gegeneinander verdreht sind. Im Falle von **10** ist diese Orientierung der Cl–Au–P-Gerüste offensichtlich energetisch ungünstig, da sehr kurze Kontakte zwischen den Ph- und Tbp-Resten auftreten, wie Untersuchungen an Molekülmodellen zeigen.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Ref. [9]. MesPCl $_2$ und Au(CO)Cl wurden nach Literaturangaben dargestellt [29,30].

Darstellung von **2a–2d**

$3,25 \text{ g}$ ($0,01 \text{ mol}$) 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol wurden in 50 ml THF gelöst und bei -78°C $6,3 \text{ ml}$ ($0,01 \text{ mol}$) einer $1,6 \text{ m}$ *n*-Butyllithiumlösung zugefroren. Dabei bildete sich unter Halogen-Metallaustausch 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium. Nach 2 h Rühren bei -78°C wurden je $0,01 \text{ mol}$ der Halogenphosphane RPCl $_2$ ($1,17 \text{ g}$ MePCl $_2$, $1,45 \text{ g}$ *i*PrPCl $_2$, $1,79 \text{ g}$ PhPCl $_2$, $2,21 \text{ g}$ MesPCl $_2$) innerhalb von 30 min zugegeben und die Reaktionsgemische langsam auf R.T. erwärmt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionsgemische zeigte die Bildung von **1a–1d** (siehe Tab. I) an. Die Lösungen der Dichlorphosphane **1a–1d** wurden bei -78°C innerhalb von 10 min zu einer Suspension bzw. Lösung von $0,38 \text{ g}$ LiAlH $_4$ in 10 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei R.T. gab man solange Wasser zu, bis der sich bildende Niederschlag (LiOH, Al(OH) $_3$) zusammenballte. Die THF-Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel abdestilliert. **2a**, **2c** und **2d** wurden aus Isopropanol umkristallisiert, **2b** wurde durch Destillation i. Vak. gereinigt.

Ausbeuten: $1,87 \text{ g}$ (64%) **2a**, $1,92 \text{ g}$ (60%) **2b**, $2,55 \text{ g}$ (72%) **2c**, $2,50 \text{ g}$ (63%) **2d**.

2a: Mol.-Gew. 292,5, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 292.

Ber. C 78,03 H 11,38%,

Gef. C 78,06 H 11,54%; Schmp.: 68–70 °C.

2b: Mol.-Gew. 320,5, massenspektrometr. bestimmt: ($M^+ - H$, m/e) 319.

Ber. C 78,70 H 11,64%,

Gef. C 78,40 H 11,38%; Sdp.: 105 °C, 0,02 mbar.

2c: Mol.-Gew. 354,5, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 354.

Ber. C 81,31 H 9,95%,

Gef. C 80,73 H 9,66%; Schmp.: 106–108 °C.

2d: Mol.-Gew. 396,6, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 396.

Ber. C 81,77 H 10,42 P 7,81%,

Gef. C 81,53 H 10,43 P 7,65%.

Darstellung von **1e**

Zu einer Lösung von 5,53 g (17 mmol) TbpBr in 40 ml THF wurden bei –60 °C 10,7 ml einer 1,6 m BuLi-Lösung (17,1 mmol) (in *n*-Pentan) getropft. Nach Erwärmung auf R.T. und 1 h Rühren wurden nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf –60 °C 6,0 g (17 mmol) TppPX₂ (X = Cl/Br = 1:1), gelöst in 40 ml Et₂O, zugegeben. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ausschließlich das Signal von **1e**. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (30 °C, 2 mbar) abgezogen, der verbleibende Rückstand in 60 ml Toluol aufgenommen. Ausgeschiedenes LiBr wurde durch Filtration über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (40 °C, 1 mbar) verblieb **1e** als farbloser Feststoff, der zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 6,7 g (76%).

1e: Mol.-Gew. 515,2, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 516 (bez. auf ³⁷Cl), 514 (bez. auf ³⁵Cl)

Ber. C 76,93 H 10,17%,

Gef. C 76,45 H 10,33%.

Darstellung von **2e–2h**

Zu den Lösungen der Chlorphosphane (je 0,2 mol; 23,4 g MePCl₂, 35,8 g PhPCl₂, 27,4 g PCl₃) in ca. 200 ml Et₂O wurden bei –60 °C langsam ein bzw. zwei Äquivalente einer Lösung von 2,4,6-Trisopropylphenylmagnesiumbromid in THF gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (30 °C, 2 mbar) abgezogen und die verbleibenden Rückstände in 300 ml *n*-Pentan aufgenom-

men. Nach Abtrennen der Niederschläge (MgBr₂, MgBrCl, MgCl₂) wurden die Filtrate bei 20 °C/0,1 mbar eingengt und die Rückstände im Hochvakuum (20 °C, 0,1 mbar) getrocknet. Man erhielt die jeweiligen Chlor-, Bromphosphangemische (**1f–1h**) als schwach gelb gefärbte Feststoffe. Die etherischen Lösungen von **1f–1h** und **1e** wurden bei –20 °C zu einer Suspension von LiAlH₄ in Et₂O gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde bei R.T. noch 1 h gerührt. Anschließend wurde bei 0 °C soviel Wasser zugegeben, bis sich der Niederschlag (LiOH, Al(OH)₃) zusammenballte. Die Etherphase wurde abdekantiert und der Niederschlag mit Et₂O gewaschen. Aus den vereinigten Etherphasen wurde das Lösungsmittel bei 20 °C, 2 mbar abgezogen und das Rohprodukt (ein gelbliches Öl, **2f**, **2g**, bzw. ein schwach gelb gefärbter Feststoff, **2e**, **2h**) entweder durch Vakuumdestillation oder durch Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt. Die Phosphane fielen als farblose übelriechende kristalline Substanzen an. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. VIII.

Reduktion von **1h** mit Magnesium

Zu einer Suspension von 0,024 g (1,0 mmol) Magnesiumgrieß in 10–15 ml THF wurden 1,0 g (2 mmol) **1h** gegeben und 24 h bei R.T. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20 °C, 2 mbar) abgezogen, der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen und über eine G3-Umkehrfritte von den Magnesiumsalzen abfiltriert. Die Umkristallisation (aus Toluol) des nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. anfallenden Feststoffes, lieferte das Diphosphan **3** in analysenreiner Form.

Ausbeute: 0,55 g (63%).

3: Mol.-Gew. 875,3, massenspektrometrisch bestimmt: (M^+ , m/e) 875

Ber. C 82,33 H 10,59%,

Gef. C 81,86 H 10,72%.

Darstellung der Nickelkomplexe **6a–6f**

Zu einer Lösung von 3,96 g (23,2 mmol) bzw. 2,64 g (15,5 mmol) Ni(CO)₄ in 20 ml Petrolether 40/60 wurden die sekundären Phosphane **2a** (1,0 g, 3,4 mmol), **2b** (1,0 g, 3,1 mmol), **2c** (2,09 g, 5,9 mmol), **2f** (1,25 g, 5 mmol), **2g** (1,56 g, 5 mmol), **2h** (1,75 g, 4 mmol), gelöst in 10 ml Petrolether 40/60 gegeben. Nach Abklingen der CO-Entwicklung wurde 8 h bei R.T. gerührt. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstände wurden bei –28 °C aus Petrolether 40/60 umkristallisiert. **6a–6f** fielen dabei als farblose Kristalle an.

	Halogenphosphan g (mmol)	LiAlH ₄ g (mmol)	Lösungsm. ml	Ausb. g (%)	Molmasse (<i>m/e</i>) ^b	Analysen C H	
2e^a	3,1 (6)	0,23 (6)	Et ₂ O 30	1,8 (62)	480,8		
2f	35,4 (124)	4,6 (121)	Et ₂ O 300	21,9 (73)	250,4 (250)	Ber. Gef.	76,76 10,87 77,11 10,64
2g	36,0 (104)	3,8 (100)	Et ₂ O 250	21,5 (67)	312,4 (312)	Ber. Gef.	80,73 9,36 79,97 9,46
2h	44,6 (94)	3,4 (90)	Et ₂ O 300	29,2 (71)	438,7 (438)	Ber. Gef.	82,14 10,80 81,95 10,76

Tab. VIII. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten für **2e–2h**.

^a **2e** konnte nicht in befriedigender analytischer Reinheit isoliert werden;
^b Molmassen massenspektrometrisch bestimmt.

Ausbeuten: 0,5 g (34%) **6a**, 0,7 g (49%) **6b**, 1,55 g (52%) **6c**, 1,2 g (61%) **6d**, 1,1 g (49%) **6e**, 1,5 g (65%) **6f**.

6a: Mol.-Gew. 435,2, massenspektrometr. bestimmt: (M⁺, *m/e*) 435.

Ber. C 60,72 H 7,64 P 7,12%,
Gef. C 60,96 H 7,61 P 7,22%.

6b: Mol.-Gew. 463,3, massenspektrometr. bestimmt: (M⁺ - 2 CO, *m/e*) 407

Ber. C 62,22 H 8,05 P 6,64%,
Gef. C 63,07 H 7,95 P 6,80%.

6c: Mol.-Gew. 497,3

Ber. C 65,22 H 7,04%,
Gef. C 64,84 H 7,28%.

6d: Mol.-Gew. 393,1

Ber. C 58,05 H 6,92%,
Gef. C 58,51 H 6,54%.

6e: Mol.-Gew. 455,2

Ber. C 63,33 H 6,42%,
Gef. C 64,02 H 6,44%.

6f: Mol.-Gew. 581,4

Ber. C 68,17 H 8,15%,
Gef. C 68,92 H 8,36%.

Darstellung der Eisenkomplexe **7a–7d**

3 mmol des Phosphans (0,878 g **2a**, 0,75 g **2f**, 0,93 g **2g**, 1,32 g **2h**) wurden in 20 ml Petrolether 40/60 gelöst und 1,09 g (3 mmol) Fe₂(CO)₉ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (30 °C, 2 mbar) abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde in 5 ml Petrolether 40/60 aufgenommen und durch „Flash-Chromatographie“ (Polyethylenschlauch 25×1000 mm, Kieselgel Si 60, Fa. Wolem, Laufmittel Petrolether 40/60) aufgetrennt. Die schwach zitronengelbe Zone wurde abgetrennt, in CH₂Cl₂ aufgenommen

und das Kieselgel abfiltriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende gelbe Rückstand wurde aus Pentan bei -78 °C umkristallisiert.

Ausbeuten: 0,59 g (47%) **7b**, 0,71 g (49%) **7c**, 1,11 g (61%) **7d**.

7a: IR-Spektrum ($\nu(\text{CO})$, *n*-Hexan): 2051 s, 1977 s, 1943 br.

7b: Mol.-Gew. 418,3, massenspektrometr. bestimmt: (M⁺, *m/e*) 418.

Ber. C 57,43 H 6,51%,
Gef. C 58,00 H 6,62%.

IR-Spektren ($\nu(\text{CO})$, *n*-Hexan): 2047 s, 1971 s, 1935 s.

7c: Mol.-Gew. 480,3, massenspektrometr. bestimmt: (M⁺, *m/e*) 480.

Ber. C 62,51 H 6,09%,
Gef. C 62,05 H 6,32%.

IR-Spektren ($\nu(\text{CO})$, *n*-Hexan): 2052 s, 1980 s, 1947 s.

7d: Mol.-Gew. 606,6, massenspektrometr. bestimmt: (M⁺, *m/e*) 606.

Ber. C 67,32 H 7,81%,
Gef. C 67,21 H 7,78%.

IR-Spektren ($\nu(\text{CO})$, *n*-Hexan): 2054 m, 1973 s, 1969 s, 1953 vs.

Darstellung von **8**

Der Acetonitrilkomplex [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (0,93 g, 2,5 mmol) und 1,77 g (5 mmol) Tbp(Ph)PH wurden in 15 ml Methanol suspendiert. Nach 16 h Rühren bei R.T. fiel **8** als farbloser Niederschlag an, der abfiltriert und mit 10 ml Methanol gewaschen und bei 25 °C, 0,01 mbar getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,63 g (65%).

8: Mol.-Gew. 999,7, osmometr. bestimmt
(CH₂Cl₂): 1061.

Ber. C 62,49 H 7,66 P 9,30%,
Gef. C 62,82 H 7,78 P 9,82%.

Darstellung des Kupferkomplexes **9**

Zur Suspension von 0,99 g (10 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 20 ml Methanol wurden innerhalb von 5 min 3,54 g (10 mmol) **2c** zugegeben. Nach 6 h Rühren bei R.T. wurde die aus der Reaktionslösung ausgefallene Komplexverbindung abfiltriert. Der farblose Niederschlag wurde mit 10 ml Methanol gewaschen und i. Vak. (20 °C, 0,01 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 3,5 g (77%).

9: Mol.-Gew. 907,0, osmometr. bestimmt
(CH₂Cl₂): 841.

Ber. C 63,56 H 7,78%,
Gef. C 62,90 H 7,68%.

Darstellung des Goldkomplexes **10**

0,50 g (1,9 mmol) Au(CO)Cl wurden in einer CO-Atmosphäre in 20 ml THF suspendiert und innerhalb von 1 h mit 0,67 g (1,9 mmol) **2c** versetzt. Nach 14 h Rühren bei R.T. wurde das Lösungsmittel bei 30 °C/0,1 mbar abgezogen und das Rohprodukt aus CH₂Cl₂/CH₃CN (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 0,7 g (63%).

10: Mol.-Gew. 586,9, osmometr. bestimmt
(CH₂Cl₂): 588.

Ber. C 49,11 H 6,01%,
Gef. C 48,78 H 6,11%.

Kristallstrukturanalysen von **2g** und **10**

Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **2g** und **10** sind in Tab. IX zusammen-

Tab. IX. Experimentelle Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **2g** und **10**.

	2g	10
Formel	C ₂₁ H ₂₉ P	C ₂₄ H ₃₅ AuCIP
Molmasse	312,4	586,9
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P ₂ /c
<i>a</i> [Å]	9,108(1)	10,876(2)
<i>b</i> [Å]	9,335(1)	10,675(3)
<i>c</i> [Å]	11,418(2)	21,502(9)
α [°]	90,97(1)	
β [°]	106,53(1)	104,00(2)
τ [°]	92,74(1)	
<i>Z</i>	2	4
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	1,18	1,609
Temperatur [°C]	-173	24
μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	1,39	62,2
gemessene Reflexe	28895	11958
unabhängige Reflexe	9492	5532
mit $F_o > 4\sigma(F_o)$		3986
verfeinerte Parameter	316	259
<i>R</i>	0,055	0,060
<i>R</i> _w ; $w = 1/\sigma^2(F_o)$	0,061	0,065
ρ [e/Å ³]	1,22	2,34 bis -2,32

gefaßt. Die Struktur von **10** wurde konventionell gelöst und unter Verwendung des Programmsystems SHELX-76 [30] verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoff wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern versehen. Die an Kohlenstoff gebundenen H-Atome wurden mit dem Reitermodell (C-H 0,95 Å) eingesetzt, die Parameter des H(P)-Atoms wurden frei verfeinert [31,32].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

- [1] O. J. Scherer, M. Regitz in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, S. 1 (Herausg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1990).
- [2] a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587 (1981);
b) C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3011 (1984); Y. van den Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **49/50**, 333 (1990);
c) R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6817 (1986).

- [3] a) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **96**, 905 (1984); H. H. Karsch, F. Koehler, H. U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3687 (1984); A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **23**, 2582 (1984);
b) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova, L. K. Polyachenko, L. N. Markovski, *Phosphorus and Sulfur* **22**, 365 (1985).
- [4] J. B. Lambert, J. Ho So, *J. Org. Chem.* **56**, 5960 (1991).

- [5] a) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 115;
 b) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1983**, 1653.
- [6] (δ C: C/1 131.0 (26.4); 131.9 (34.8); C/2: 153.6 (33.5); 155.1 (38.2); C/3: 121.6 (6.2); 122.0 (6.8); C/4: 153.7 (4.6); 154.0 (8.7); alle Signale zeigen Triplettfeinstruktur (X-Teil von ABX-Spinsystemen, A, B = ^{31}P , X = ^{13}C ; Werte in Klammern: $|\text{N}(\text{PC})|$ (Hz); $\text{CH}_3/2,4$: 22.4–25.3; $\text{CH}/2,4$: 30.0–34.2 ppm).
- [7] a) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakuluski, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5820 (1982);
 b) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakuluski, *J. C. S. Dalton Trans.* **1986**, 1801;
 c) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Watanabe, *Chem. Lett.* **1983**, 585; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten für das Haupt-Isomer: $\delta\text{P} = -64.4$, $^1\text{J}(\text{PH}) = 220.2$ Hz, $^1\text{J}(\text{PP}) = 191.8$ Hz.
- [8] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **26**, 1941 (1987).
- [9] D. J. Brauer, A. J. Ciccu, G. Heßler, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **125**, 1987 (1992).
- [10] a) L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 1, S. 1 (Herausg.: L. Maier, G. M. Kosolapoff), John Wiley Interscience, New York, Sydney, Toronto (1972);
 b) M. Fild, R. Schmutzler in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4, S. 155 (Herausg.: L. Maier, G. M. Kosolapoff), John Wiley Interscience, New York, Sydney, Toronto (1972);
 c) P. C. Knüppel, Dissertation, Bergische Universität-GH Wuppertal (1988);
 d) H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1984).
- [11] a) A. Zschunke, M. Riemer, F. Krech, K. Issleib, *Phosphorus Sulfur* **22**, 349 (1985);
 b) I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Phosphorus Sulfur* **18**, 61 (1983);
 c) A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt, K. Issleib, *Phosphorus Sulfur* **17**, 237 (1983).
- [12] J. Bruckmann, C. Krüger, F. Lutz, *Z. Naturforsch.* **50b**, 351 (1995).
- [13] a) B. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta Crystallogr.* **C47**, 345 (1991); *J. J. Daly, J. Chem. Soc. (A)* **1964**, 3799; F. Lutz, Dissertation, Bergische Universität-GH Wuppertal (1992);
 b) T. S. Cameron, B. Dahlen, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1975**, 1737.
- [14] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, 313 (1977);
 b) C. A. McAuliffe, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2, Edit. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, S. 1001, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1987);
 c) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 53 (1974);
 d) E. C. Alyea, S. A. Dias, G. Ferguson, R. J. Restivo, *Inorg. Chem.* **16**, 2329 (1977); J. T. De Santo, J. A. Mosbo, B. N. Storhoff, P. L. Bock, R. E. Bloss, *Inorg. Chem.* **19**, 3086 (1980);
 e) J. D. Smith, J. D. Oliver, *Inorg. Chem.* **17**, 2585 (1978).
- [15] SYBYL 6.03, Tripos Assoc. Inc., St. Louis, USA (1994).
- [16] M. L. Connolly, *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 548 (1983); M. L. Connolly, *Science* **221**, 709 (1983). – Die Connolly-Oberfläche wurde ursprünglich eingeführt, um die Van der Waals-Oberfläche eines Moleküls zu berechnen, die für ein Lösungsmittel zugänglich ist. Dabei wird das Lösungsmittelmolekül durch eine Kugel modelliert, die über das betrachtete Molekül abgerollt wird und dabei eine glatte Kontur der äußeren Oberfläche erzeugt.
- [17] a) H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **47**, 2996 (1967);
 b) J. Pickardt, L. Rösch, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **107**, 241 (1976);
 c) D. J. Darensbourg, H. H. Nelson, III, C. L. Hyde, *Inorg. Chem.* **13**, 2135 (1974).
- [18] R. K. Bogess, D. A. Zatko, *J. Chem. Educ.* **52**, 649 (1975); R. D. Feltham, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4587.
- [19] a) J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 831;
 b) G. Nardin, L. Randaccio, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1377 (1974); A. Camus, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 23 (1975).
- [20] K. Issleib, H. R. Roloff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 250 (1963).
- [21] J. A. Creighton, E. R. Lippincott, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5135.
- [22] a) H. Schmidbaur in *Organogold Compounds*, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, S. 1 (Herausg.: A. Slawisch), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980); H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, *Z. Naturforsch.* **34b**, 23 (1979);
 b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **88**, 830 (1976).
- [23] a) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1503 (1989);
 b) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **123**, 285 (1990);
 c) D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 907.
- [24] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1968).
- [25] a) P. G. Jones, *Gold Bull.* **14**, 102 (1981); **16**, 114 (1983); **19**, 46 (1986);
 b) S. Ahrland, K. Dreisch, B. Noren, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.* **A41**, 173 (1987).
- [26] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **103**, 622 (1991).
- [27] a) H. Schmidbaur, K. Dziwok, A. Grohmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **122**, 893 (1989);
 b) H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **100**, 439 (1988).
- [28] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **23**, 11 (1990).
- [29] T. Oshikawa, M. Yavashita, *Chem. Ind. (London)* **1985**, 12.
- [30] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* **103**, 1099 (1973).
- [31] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programm for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).
- [32] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 59404 (2g) und CSD 405195 (10) angefordert werden.