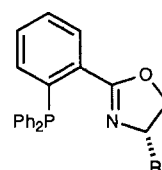


- [4] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, B. Engelen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, C45–C51; A. Maercker, W. Brieden, F. Kastner, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2033–2036.
- [5] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, M. Jung, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 413–414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 404–405.
- [6] A. Maercker, W. Brieden, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 933–938; W. Brieden, T. Kellersohn, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 845–847.
- [7] A. Groos, Neue Darstellungsmethoden von Chalkogen- und Metallocen-Verbindungen mit 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien unter besonderer Berücksichtigung heterocyclischer Verbindungen, Shaker, Aachen, **1995**, S. 82.
- [8] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1678–1680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1605–1607.
- [9] B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1570–1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1480–1482.
- [10] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, C4–C8.
- [11] Vergleiche: P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York, **1974**; G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 29–42; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3311–3323; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1984**, 3, 128–133; M. Albrecht, G. Erker, C. Krüger, *Synlett* **1993**, 441–448; C. McDade, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 281–315; S. A. Cohen, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, 4, 1006–1014; S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2544–2546; S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047–1058.
- [12] G. Avar, W. Rüssler, H. Kisch, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1441–1446.
- [13] CAS-Nr. 96363-96-1; vergleiche: H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3717–3718; *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 61–67.
- [14] CAS-Nr. 130320-35-3; vergleiche: H. G. Alt, G. S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 159–169.
- [15] K. M. Doxsee, J. J. Juliette, K. Zientara, G. Nieckarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2147–2148.
- [16] CAS-Nr. 10412-57-4; vergleiche: A. C. Day, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 991–1003; L. Skattebøl, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1107–1117.

ser Probleme drängt es sich auf, nach anderen Liganden und Katalysatoren zu suchen, die den Anwendungsbereich enantioselektiver Heck-Reaktionen erweitern.

Im Laufe unserer Arbeiten über Phosphanyldihydrooxazole **1**^[4–6], die sich als leistungsfähige Liganden für enantioselektive



- 1a** R = CH₃
1b R = CH(CH₃)₂
1c R = C(CH₃)₃
1d R = C₆H₅
1e R = CH₂(C₆H₅)
1f R = CH₂CH(CH₃)₂
1g R = CH₂C(CH₃)₃

Pd-[^{4a, 5}] und W-katalysierte^[6] allylische Substitutionen erwiesen haben, prüften wir diese Verbindungen auch als Steuerliganden für intermolekulare Heck-Reaktionen mit cyclischen Olefinen. Um verschiedene Liganden und Katalysatorvorläufer miteinander zu vergleichen und die Reaktionsbedingungen zu optimieren, wurde die Umsetzung von 2,3-Dihydrofuran mit 1-Cyclohexenyltriflat, die bereits von Ozawa, Hayashi et al. untersucht worden war^[2b], als Testreaktion gewählt (Tabelle 1). Sowohl die beste Enantioselektivität als auch die höchste Katalysatoraktivität wurden mit dem *tert*-Butyldihydrooxazol-Derivat **1c** erhalten. Bei Verwendung von 3 Mol-% Katalysator, der in situ aus [Pd(dba)₂]^[7] und 1.5–2 Äquiv. **1c** hergestellt wurde, bildete sich das 2,5-Dihydrofuran-Derivat **2** in hoher Ausbeute und mit ausgezeichneter Enantioselektivität [Gl. (a), Tabelle 1].

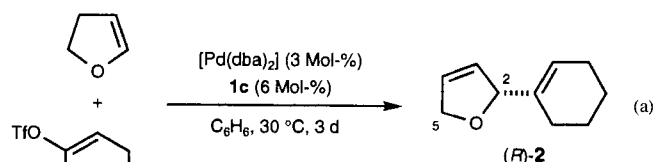


Tabelle 1. Enantioselektive Heck-Reaktion mit 2,3-Dihydrofuran zu (*R*)-**2** gemäß Gleichung (a).

Base	ee [%]	Ausb. [%] [a]
1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin	98	95
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin	99	95
Triethylamin	> 99	78
<i>N,N</i> -Diisopropylamin	> 99	92
<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin	99	98 [b]
Natriumcarbonat	98	34
Natriumacetat	98	50

[a] Bestimmt durch Gaschromatographie mit *n*-Tridecan als internem Standard.
 [b] Ausbeute an gereinigtem Produkt: 92%.

Chirale Phosphanyldihydrooxazole in der asymmetrischen Katalyse: enantioselektive Heck-Reaktionen**

Olivier Loiseleur, Peter Meier und Andreas Pfaltz*

Die Entwicklung enantioselektiver Varianten der Heck-Reaktion hat dieser wichtigen C-C-Verknüpfungsmethode eine neue Dimension verliehen^[1, 2]. Ausgezeichnete Enantioselektivitäten sind bereits erreicht worden, und eine Reihe von eindrucksvollen Anwendungen in der Synthese komplexer Naturstoffe belegen das Potential dieser Methode. Als leistungsfähigster Ligand hat sich bisher BINAP erwiesen^[1–3]. Der Anwendungsbereich von Pd(BINAP)-Katalysatoren scheint jedoch auf bestimmte Substratklassen beschränkt zu sein. Auch die geringe Katalysatoraktivität führt oft zu Problemen. Außerdem bewirken diese Katalysatoren häufig eine C-C-Doppelbindungswanderung, die zwar zu nützlichen Produkten führen kann, in vielen Fällen jedoch unerwünschte Isomergemische liefert. Angesichts die-

Das entsprechende 2,3-Dihydrofuran wurde nicht beobachtet, im Unterschied zur Pd(BINAP)-katalysierten Reaktion^[2b], die zum thermodynamisch stabileren 2,3-Dihydro-Isomer als Hauptprodukt in 58% Ausbeute mit 87% ee führt. Mit Pd(BINAP)-Katalysatoren werden die besten Ergebnisse bei Verwendung von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (Protonenschwamm) als Base erhalten, während in unserem Fall auch einfachere Basen wie Triethylamin oder *N,N*-Diisopropylethylamin genügen. Katalysatoren, die sich von analogen Liganden mit weniger sperrigen Substituenten am Chiralitätszentrum ableiten, sind deutlich weniger reaktiv und ergeben etwas niedrigere Enantioerenüberschüsse [Umsatz/ee: 97/98 mit **1c**, 24/90 mit **1e**, 18/

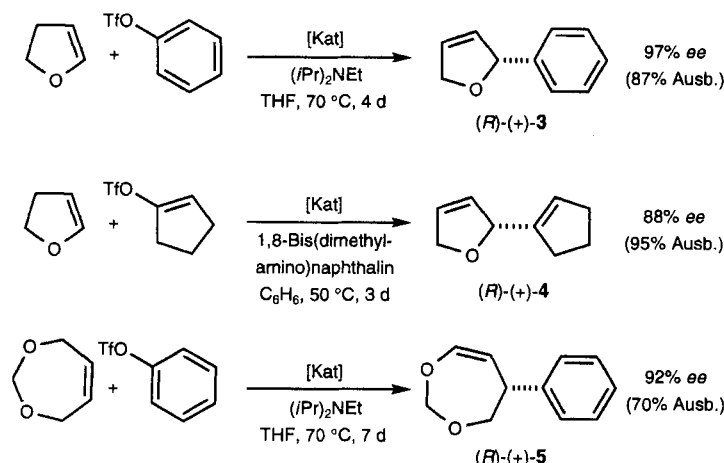
[*] Prof. Dr. A. Pfaltz^[1, 2], Dipl.-Chem. O. Loiseleur, P. Meier
 Institut für Organische Chemie der Universität
 St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[†] Neue Adresse:
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
 Telefax: Int. + 208/306-2992

[**] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Hoffmann-La Roche AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

95 mit **1f**; Protonenschwamm, 50 °C, weitere Bedingungen: siehe Gleichung (a)].

Phenyl- und 1-Cyclopentenyltriflat liefern ähnliche Ergebnisse (Schema 1). Auch die Arylierung von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepin, die zu einem maskierten Hydroxyaldehyd führt, verläuft mit guter Enantioselektivität und in befriedigender Ausbeute. Mit BINAP als Liganden werden in diesem Fall 72% *ee* und 84% Ausbeute erhalten^[2d].



Schema 1. [Kat] = [Pd(dba)₂] (3 Mol-%), **1c** (6 Mol-%).

Die Reaktivität des Katalysators wird durch Spuren von Chlorid-Ionen oder Chloroform erheblich beeinträchtigt. In Gegenwart von Et₄NCl oder bei Verwendung von [(**1c**)PdCl₂]/BuLi als Katalysator wird kein Produkt gebildet. Mit [Pd₂(dba)₃ · CHCl₃] als Katalysatorvorläufer werden geringere

Umsätze als mit [Pd₂(dba)₃ · dba] erhalten, und die Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse schwanken stark^[8].

Da die Aktivität von (Phosphanyldihydrooxazol)palladium-Komplexen, C-C-Doppelbindungsverschiebungen zu katalysieren, gering ist, lassen sich auch Substrate wie Cyclopenten einsetzen, die mit Pd(BINAP)-Katalysatoren Isomerengemische liefern (Schema 2). Die Produktverteilung hängt stark vom Lösungsmittel und von der verwendeten Base ab. Unter optimierten Bedingungen werden jedoch die gewünschten chiralen 3-substituierten Cyclopenten-Derivate **6** und **9** in guter Ausbeute erhalten, während die achiralen Isomere **7** und **10** nur in geringen Mengen entstehen. Weitere Isomere werden unter diesen Bedingungen nur in Spuren gebildet im Gegensatz zu den entsprechenden Pd(BINAP)-katalysierten Umsetzungen, die komplexe Isomerengemische und niedrige Enantiomerenüberschüsse ergeben, als Folge einer ausgedehnten Wanderung der C-C-Doppelbindung im Fünfring.

Eine mechanistische Interpretation der erhaltenen Enantioselektivitäten scheint zum jetzigen Zeitpunkt wenig sinnvoll, da wir noch nichts über die Struktur, Stabilität und Reaktivität der Zwischenprodukte im Katalysezyklus^[11] wissen und auch nicht zwischen zwei möglichen Reaktionswegen unterscheiden können, von denen einer über eine *cis*-, der andere über eine *trans*-Koordination des Olefins und des P-Atoms verläuft.

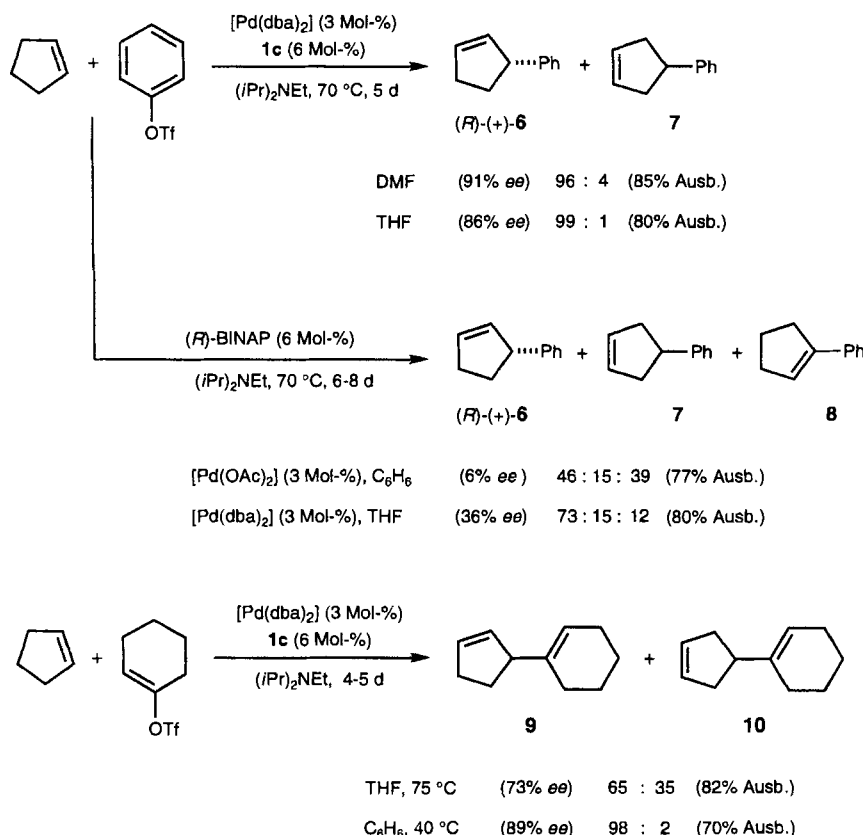
Die bemerkenswerten Selektivitäten, die mit Phosphanyldihydrooxazolen erzielt werden können, lassen ein beträchtliches Potential von P,N-Liganden dieses Typs für enantioselective Heck-Reaktionen erkennen. Da nahezu keine Isomerisierung der Produkte durch C-C-Doppelbindungswanderung beobachtet wird, kann sich eine völlig andere Produktverteilung als mit Pd(BINAP)-Katalysatoren ergeben. Phosphanyldihydrooxazole sind attraktive Liganden, da sie sehr leicht aus einfachen Bausteinen zugänglich und modular aufgebaut sind^[4,5], was

eine breite strukturelle Variation des Grundgerüsts, der Substituenten am Dihydrooxazolring und der Phosphangruppe erlaubt. Es sollte deshalb möglich sein, die hier beschriebenen Katalysatoren durch systematische Optimierung der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden noch weiter zu verbessern.

Experimentelles

In einer Ampulle mit Magnetrührer und Young-Teflon-Drehverschluß wurden [Pd₂(dba)₃ · dba] (77.5 mg, 0.135 mmol) und (–)-(S)-**1c** (104.6 mg, 0.270 mmol) unter Argon vorgelegt und mit einer Lösung von 1-Cyclohexenyltriflat (1.048 g, 4.55 mmol) und *n*-Tridecan (424 mg, 2.30 mmol) als internem GC-Standard in 10 mL Ar-gesättigtem Benzol versetzt, gefolgt von 2,3-Dihydrofuran (1.35 mL, 17.9 mmol), *N,N*-Diisopropylethylamin (1.57 mL, 9.17 mmol) und Benzol (40 mL, mit Ar gesättigt). Die Ampulle wurde unter Argon verschlossen und die rote Reaktionslösung bei 24 °C gerührt (Niederschlag von *N,N*-Diisopropylethylammonium-triflat, bis der Umsatz gemäß GC-Analyse vollständig war (65 h; MN Permapond. OV 1701; 50 m, 90–210 °C, 0.7 °C min^{–1}, 120 kPa: *t_R* = 21.7 min (*n*-Tridecan), 22.3 min (**2**)). Das Reaktionsgemisch wurde mit 150 mL Pentan verdünnt und die erhaltene rote Suspension durch Kieselgel (*h* = 2 cm, Ø = 7 cm) filtriert. Man eluierte mit Et₂O nach, engte ein und reinigte das erhaltene rote Öl durch Flashchromatographie (Kieselgel, 4 × 25 cm; *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1). Anschließende Kugelrohr-Destillation (125 °C, 12 kPa) ergab (*R*)-(+)-**2** (629 mg, 92%) als farbloses Öl [9]. [*α*]_D²⁰ = +201 (*c* = 1.06, CHCl₃, 24 °C, 99% *ee* nach GC). GC (Chiraldex γ-CD-TFA; 30 m, 80–140 °C, 0.3 °C min^{–1}, 60 kPa): 29.3 min (*S*), 30.4 min (*R*).

Eingegangen am 18. September 1995 [Z 8409]



Schema 2. Heck-Reaktionen mit Cyclopenten. Vergleich des Liganden **1c** mit BINAP.

Stichworte: Asymmetrische Katalyse · Dihydrooxazole · Heck-Reaktionen · Pd-Katalysatoren · P,N-Liganden

- [1] Übersichten: a) H. G. Schmalz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 270; b) R. C. Larock, *Adv. Met. Org. Chem.* **1994**, 3, 97; c) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2379; d) W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 2.
- [2] Vgl. beispielsweise a) Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4738; K. Kondo, M. Sodeoka, M. Mori, M. Shibasaki, *Synthesis* **1993**, 920; K. Kondo, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4322; b) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1417; F. Ozawa, Y. Kobatake, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2505; F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi, K. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, 12, 4188; c) A. Ashimori, T. Matsuura, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6949; L. E. Overman, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1423; d) Y. Koga, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1227; e) L. F. Tietze, R. Schimpf, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1089.
- [3] BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin: R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345.
- [4] a) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566; P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefebvre, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 573; b) G. Koch, G. C. Lloyd-Jones, O. Loiseleur, A. Pfaltz, R. Prétôt, S. Schaffner, P. Schneider, P. von Matt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, 114, 206.
- [5] Vgl. auch: a) J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1523; P. Sennhenn, B. Gabler, G. Helmchen, *ibid.* **1994**, 35, 8595; b) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *ibid.* **1993**, 34, 3149; G. J. Dawson, J. M. J. Williams, *ibid.* **1995**, 36, 461; I. C. Baldwin, J. M. J. Williams, R. P. Beckett, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 679.
- [6] G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 462.
- [7] [Pd₂(dba)₃ · dba]: Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1065; T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 253.
- [8] Der Einfluß von Halogenid-Ionen in der Heck-Reaktion wird z.B. in Lit. [1d] diskutiert. Eine oxidative Addition von Chloroform an [(Diphasphano)(dba)-Pd⁰]-Komplexe wird beschrieben von: W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priemer, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 51.
- [9] Bestimmung der absoluten Konfiguration: **2** und (R)-(-)-2-(1-Cyclohexenyl)-2,3-dihydrofuran [2b] wurden in (R)-(+)-2-(1-Cyclohexenyl)tetrahydrofuran überführt. (R)-(+)-**3**: Lit. [2b]. (R)-(+)-**4**: durch CD-Vergleich mit (R)-(+)-**2**. (R)-(+)-**5**: Lit. [2d]. (R)-(+)-**6**: H. B. Hopps, *Diss. Abstr.* **1962**, 23, 439.

Synthese und Struktur des Bis(imido)gold-Komplexes [Au₅(NtBu)₂(PPh₃)₄]⁺Cl⁻ · 2 C₆H₅CH₃; ein höheres Homologes des Organotris(triphenylphosphanaurio)ammonium-Ions**

Robert E. Allan, Michael A. Beswick, Michael A. Paver, Paul R. Raithby, Alexander Steiner und Dominic S. Wright*

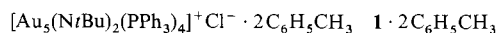
Vor kurzem untersuchten wir Synthese und Strukturen von Imidohauptgruppenmetall-Verbindungen, die sich aus Dime-thylimidometall-Komplexen mit primären Aminen RNH₂ oder

[*] Dr. D. S. Wright, R. E. Allan, Dr. M. A. Beswick, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, Dr. A. Steiner
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336362
E-mail: DSW1000@Cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council) (R. E. A., M. A. B., M. A. P., P. R. R.), der Royal Society (D. S. W., P. R. R.), der Nuffield Foundation (D. S. W.), der Associated Ocel Co. Ltd., Ellesmere Port, Großbritannien (M. A. P., D. S. W.), und der Europäischen Gemeinschaft (Forschungsspendium für A. S.). Johnson Matthey danken wir für eine Spende von [HAuCl₄ · nH₂O].

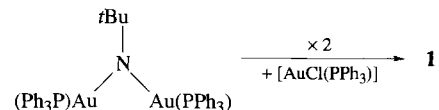
metallierten primären Amiden RNHLi erzeugen lassen^[1]. Von besonderem Interesse war hierbei die Entwicklung von anionischen Imiden von Elementen der Gruppe 15 (Sb und Bi)^[1c,d], die neuartige Liganden für Übergangsmetalle sind. So ergibt die Transmetallierung von [Sb₂(Ncy)₄]₂Li₄ mit CuCl den Komplex [Sb₂(Ncy)₄]₂Cu₄ (cy = Cyclohexyl), in dem ein quadratisch-planarer Cu₄-Kern von zwei [Sb₂(Ncy)₄]²⁻-Ionen stabilisiert wird^[2]. Momentan richten wir unser Augenmerk auf den Einsatz von [Sn(NMe₂)_x] (x = 2 oder 4) in der Synthese anionischer Sn^{II}- und Sn^{IV}-Liganden^[1e].

Beim Versuch, einen Sn^{IV}/Au^I-Dimetallkomplex mit einem [Sn(NtBu)₄]⁴⁻-Ion in situ herzustellen, wurde [tBuNHLi] mit [Sn(NMe₂)₄] im molaren Verhältnis 4:1 umgesetzt. Die Zugabe von vier Äquivalenten [AuCl(PPh₃)] zum Reaktionsgemisch führt jedoch unter Imidogruppentransfer zum Bis(imido)-gold(I)-Komplex **1** und nicht, wie angenommen, zum Hetero-



metallkomplex. Offensichtlich spielt in dieser Reaktion [Sn(NMe₂)₄] nur die Rolle einer Base. Letzteres wird deutlich, wenn [tBuNHLi] direkt mit [AuCl(PPh₃)] (1:1 Äquiv.) zur Reaktion gebracht wird, und hierbei nun überschüssiges tBuNHLi als Base reagiert. Auf diesem Wege läßt sich **1** am einfachsten darstellen (siehe Experimentelles).

Bisher wurden Imidogold(I)-Kationen der Formel [Au₃(μ₃-NR)(PPh₃)₃]⁺ aus RNH₂ oder RNCO mit dem Oxoniumsalz [(AuPPh₃)₃O]⁺BF₄⁻ unter Bildung von Organotris(triaurio)-ammoniumsalzen und H₂O bzw. CO₂ synthetisiert^[3]. Wir nehmen an, daß das Kation in **1** das Ergebnis der Wechselwirkung von [Au₂(μ₂-NtBu)(PPh₃)₂], mit [AuCl(PPh₃)] ist (Schema 1). Der erstgenannte Komplex wird dabei während der Reaktion gebildet.



Schema 1.

Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **1** als ionenseparierter Komplex vorliegt, der aus einem Bis(imido)-Au₅-Kation und einem Cl⁻-Gegenion besteht (Abb. 1)^[4]. Zusätzlich sind zwei Toluolmoleküle als Kristallsolvens pro Formeleinheit in **1** vorhanden. Zwei Au₃-Dreiecke sind über das zentrale Au₅-Atom verknüpft und bilden den „schmetterlingsförmigen“ Kern des Kations. Die Ebenen der Au₃-Einheiten stehen dabei in einem Winkel von 43° zueinander. Der Au ··· Au-Abstand zwischen dem zentralen Au₅-Atom und den vier terminal angeordneten phosphankomplexierten Au-Zentren (gemittelt: 3.04 Å) ist deutlich länger als die Abstände zwischen den terminal angeordneten Metallatomen des „Schmetterlingsgerüsts“ (gemittelt: 2.94 Å). Diese Au ··· Au-Abstände entsprechen denen in den wenigen bisher strukturell charakterisierten Imido-Au^I-Komplexen (in [Au₃(μ₃-NR)(PPh₃)₃]⁺-Ionen: 2.93–3.30 Å)^[3]. Die beiden Au₃-Ringe werden durch μ₃-NtBu-Liganden überkappt, die auf dem Au₅-Gerüst zueinander *trans* angeordnet sind und dem Kation eine transoide Konformation verleihen. Das Kation in **1** kann dabei als „nacktes“ Au^I-Zentrum betrachtet werden, das von zwei neutralen [Au₂(μ₂-NtBu)(PPh₃)₂]-Einheiten komplexiert wird. Sowohl das zentrale Goldatom (N-Au-N 176°), als auch die terminal angeordneten Goldatome (gemittelt: P-Au-N 174°) sind linear koordiniert.