

# Synthese eines metallorganischen molekularen Quadrats durch Selbstorganisation phosphorhaltiger Baueinheiten\*\*

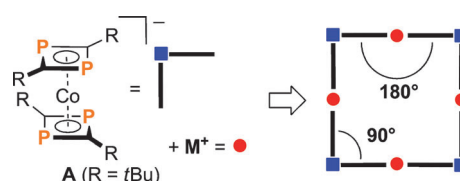
Jennifer Malberg, Michael Bodensteiner, Daniel Paul, Thomas Wiegand, Hellmut Eckert und Robert Wolf\*

**Abstract:** Molekulare Quadrate gehören zu den bekanntesten Typen von supramolekularen Architekturen. Phosphorhaltige metallorganische Baueinheiten fanden in derartigen Strukturen bisher allerdings keine Verwendung. Hier beschreiben wir die Synthese eines molekularen Quadrats aus vier Gold- und vier Cobaltatomen, das durch Selbstorganisation von anionischen 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexen und Gold(I)-Kationen gebildet wird. Die röntgenkristallographische Bestimmung der Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]_4$  (**1**) wird durch  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen im Festkörper komplementiert. DFT-Rechnungen bestätigen die Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale.

Seitdem Lehn und Mitarbeiter in ihren bedeutenden Arbeiten zur spontanen Bildung von mehrkernigen helikalen Metallkomplexen<sup>[1]</sup> erstmals das Konzept der durch Metallkoordination getriebenen Selbstorganisation demonstrierten, ziehen metallhaltige supramolekulare Verbindungen großes Interesse auf sich.<sup>[2]</sup> In der Zwischenzeit wurde eine Vielzahl von Strukturen zugänglich gemacht, die in diversen Bereichen wie z.B. der Wirt-Gast-Chemie und der Katalyse Anwendung finden.<sup>[2,3]</sup> Die Entwicklung neuer, funktionaler Bausteine für derartige supramolekulare Baugruppen ist eine aktuelle Herausforderung.

Das molekulare Quadrat ist der am ausgiebigsten erforschte supramolekulare Architekturtyp. Molekulare Quadrate lassen sich durch die Kombination von linearen Baueinheiten und rechtwinkligen Eckstücken auf rationalem Weg aufbauen. Bekannte Verbindungen enthalten Metallkationen mit oktaedrischer oder planar-quadratischer Koordination, z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$ , und zweizählige Liganden wie Cyanid, Stickstoff-Heterocyclen, ditopische N-heterocyclische Carbene, Isonitrile und Phosphane.<sup>[4]</sup> Um die be-

eindruckende strukturelle Vielfalt der molekularen Quadrate noch weiter aufzufächern, sind neue Synthesestrategien erforderlich. Hier beschreiben wir zum ersten Mal die Synthese eines molekularen Quadrats unter Verwendung von phosphoorganometallischen Baueinheiten.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 1.** Konstruktionsprinzip für neue phospho-organometallische Quadrate.

Abbildung 1 illustriert unsere neue Synthesestrategie, bei der wir den kürzlich veröffentlichten anionischen Sandwich-Komplex **A** verwendeten. Dieser Komplex weist eine  $D_{2d}$ -symmetrische Struktur auf und ist durch die metallvermittelte Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaalkin mit einem niedervalenten Anthracen-Cobaltat-Komplex leicht zugänglich.<sup>[6,7]</sup> Die Molekülstruktur von **A** weist zwei coplanare 1,3-Diphosphacyclobutadien-Liganden in einer gestaffelten Anordnung auf, die um  $90^\circ$  verdreht zueinander vorliegen. Wir vermuteten, dass dieses strukturelle Detail die Konstruktion eines völlig neuen Typs eines Quadrates ermöglichen sollte, wenn geeignete Metallkationen durch das Anion vom Typ **A** linear koordiniert werden. Angesichts der bereits zuvor etablierten Fähigkeit von 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexen zur Koordination von einwertigen Münzmetallionen<sup>[8]</sup> fokussierten wir uns auf Gold(I)-Verbindungen. Wir berichten nun über die Synthese und die strukturelle Charakterisierung der neuen, achtkernigen  $\text{Au}_4\text{Co}_4$ -Verbindung  $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]_4$  (**1**), die aus vier  $\text{Au}^+$ -Kationen und vier  $[\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]^-$ -Einheiten gebildet wird.

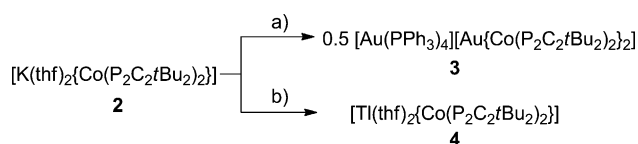
Anfängliche Versuche die Zielverbindung **1** durch Metathese des Kaliumsalzes  $[\text{K}(\text{thf})_2\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]$  (**2**) mit Gold(I)-Halogeniden zu synthetisieren, verliefen nicht erfolgreich. Stattdessen lieferte die Reaktion von **2** mit  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  den neuen „at-Komplex“  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_4][\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}_2]$  (**3**) in Form von tiefroten Kristallen in 32 % Ausbeute (Schema 1 a). Die Röntgenkristallstrukturanalyse von **3** (Abbildung 2 a) zeigt eine ionische Verbindung aus dem linear koordinierten  $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}_2]^-$ -Anion (Au1-P1, P5 2.2786(10) und 2.2786(11) Å) und dem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_4]^+$ -Kation.<sup>[9]</sup> Letzteres besitzt eine verzerrte trigonal-pyramidale Struktur analog zur bekannten Struktur von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_4]\text{BPh}_4$ .<sup>[10]</sup>

[\*] Dr. J. Malberg, Dr. M. Bodensteiner, MSc D. Paul, Prof. Dr. R. Wolf  
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: robert.wolf@ur.de  
Homepage: <http://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-wolf/index.html>

Dr. T. Wiegand, Prof. Dr. H. Eckert  
Universität Münster, Institut für Physikalische Chemie und Graduate School of Chemistry  
Corrensstraße 28/30, 48149 Münster (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der DFG (WO1496/4-1 und EC168/10-2) für finanzielle Unterstützung und Prof. Stefan Grimme (Universität Bonn) für Unterstützung bei den DFT-Rechnungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309493> zu finden.



**Schema 1.** Synthese von **3** und **4**. Reagentien: a)  $+[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]/-\text{KCl}$  und Nebenprodukte, b)  $+\text{TlPF}_6/-\text{KPF}_6$ .

Komplex **3** zeigt aufgrund der labilen Koordination der Gold(I)-Kationen temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Lösung.<sup>[11]</sup> Bei Raumtemperatur in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  sind im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei stark verbreiterte Signale bei +10.4 ppm ( $\nu_{\text{FWHM}} = 1000$  Hz) und +26.1 ppm ( $\nu_{\text{FWHM}} = 1000$  Hz) zu beobachten. Bei  $-80^\circ\text{C}$  zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale bei  $-27.0$ , +14.3 und +37.4 ppm, die wir dem  $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}_2]^-$ -Anion zuordnen, und ein weiteres, extrem breites Signal bei +41.1 ppm ( $\nu_{\text{FWHM}} = 1100$  Hz) für die koordinierten Triphenylphosphan-Liganden. Die große Linienbreite des Signals bei +41.1 ppm deutet darauf hin, dass die in Lösung vorliegenden Gleichgewichte auch bei niedriger Temperatur nicht vollständig spektroskopisch aufgelöst sind. Sorgfältiges Integrieren der aromatischen Signale und der *tert*-Butyl-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergibt ein Verhältnis Ph:*t*Bu von 52:72, wohingegen für den reinen Komplex **3** ein Verhältnis von 60:72 zu erwarten ist. Dies kann vermutlich durch die Verunreinigung der isolierten Verbindung **3** mit ca. 20 % des Tris(triphenylphosphan)komplexes  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]$  erklärt werden.<sup>[12]</sup>

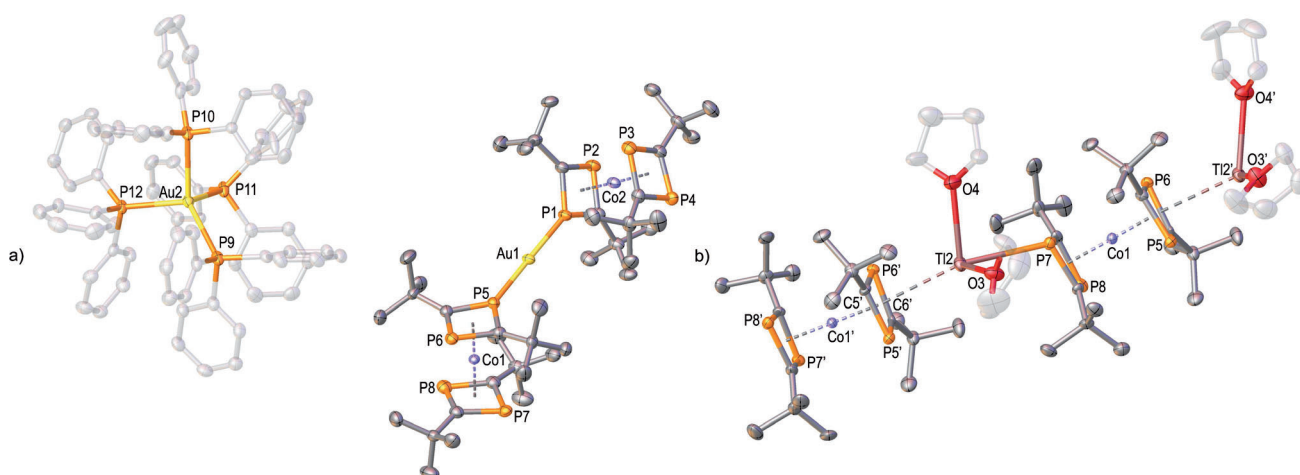
Um die Transmetallierung leichter zu ermöglichen, synthetisierten wir anschließend den Thallium(I)-Komplex  $[\text{Tl}(\text{thf})_2\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]$  (**4**). Diese neue Verbindung lässt sich in 81 % Ausbeute durch die Umsetzung von **2** mit  $\text{TlPF}_6$  (Schema 1 b) herstellen. Der dunkelbraune Komplex **4** ist der

erste strukturell charakterisierte Komplex eines Anions vom Typ **A** mit einem p-Block-Metall. Die Einkristallstrukturanalyse von **4** (Abbildung 2 b) zeigt eine polymere Struktur mit zwei strukturell sehr ähnlichen, jedoch kristallographisch unabhängigen  $[\text{Tl}(\text{thf})_2\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]^-$ -Molekülen in der asymmetrischen Einheit.<sup>[9]</sup> Die  $\text{Tl}^+$ -Kationen werden durch zwei THF-Moleküle und insgesamt drei Phosphoratome von zwei verschiedenen  $[\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]^-$ -Anionen koordiniert und weisen vergleichsweise lange Tl-P-Abstände im Bereich von 3.1606(15)–3.4268(15) Å auf.<sup>[13,14]</sup>

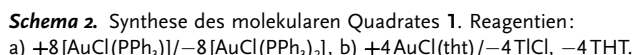
In  $\text{C}_7\text{D}_8/[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung zeigt die Verbindung **4** ein scharfes  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei +1.18 ppm für die *t*Bu-Gruppen und ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Singulett bei +30.0 ppm. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz ist somit im Vergleich zum Kaliumsalz **2** (+5.1 ppm in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) um ca. 25 ppm zu höherer Frequenz verschoben. Bei tiefen Temperaturen bis  $-80^\circ\text{C}$  wird keine Aufspaltung der Signale beobachtet. Vermutlich werden die symmetrischen NMR-Spektren entweder durch die Bildung einer ionischen Struktur  $[\text{Tl}(\text{thf})_x]^+[\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]^-$  in Lösung hervorgerufen, oder es finden schnelle intra- oder intermolekulare Austauschprozesse zwischen dem  $\text{Tl}^+$ -Kation und den verschiedenen  $\text{P}_2\text{C}_2$ -Ringen statt, die eine geringe kinetische Barriere aufweisen.

Glücklicherweise lassen sich sowohl **3** als auch **4** erfolgreich zur Synthese der gewünschten  $\text{Au}_4\text{Co}_4$ -Verbindung  $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]_4$  (**1**) verwenden. Das Erwärmen einer THF-Lösung von **3** mit vier Äquivalenten  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  für 2 h bei  $70^\circ\text{C}$  liefert die Verbindung **1** in 46 % isolierter Ausbeute (Schema 2 a). Alternativ erhält man **1** in 20 % Ausbeute durch die langsame Zugabe von **4** zu einer stark verdünnten THF-Suspension von  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  (tht = Tetrahydrothiophen, Schema 2 b).<sup>[15,16]</sup>

Die Verbindung **1** kristallisiert in Form von tiefroten Blöcken in der Raumgruppe  $I4/mmm$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.<sup>[9]</sup> Die Molekülstruktur im

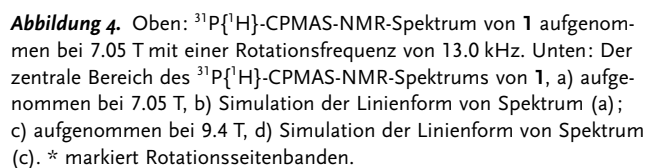


**Abbildung 2.** Molekülstrukturen von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_4][\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}_2]$  (**3**, links) und  $[\text{Tl}(\text{thf})_2\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}]$  (**4**, rechts) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide schließen die Schwerpunkte der Atome mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Die Wasserstoffatome, die Fehlordnung von Au2 von **3** und die Fehlordnung eines THF-Moleküls von **4** sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$  von **3**: Au1–P1 2.2786(10), Au1–P5 2.2786(11), P1–Au1–P5 177.93(4), Au2–P9 2.4035(11), Au2–P10 2.3821(11), Au2–P11 2.3592(11), Au2–P12 3.366(13); P9–Au2–P10 100.01(4), P9–Au2–P11 101.81(5), P10–Au2–P11 99.69(5), P9–Au2–P12 118.05(5), P10–Au2–P12 118.71(5), P11–Au2–P12 115.44(5); ausgewählte Bindungslängen [Å] von **4**: Tl2–P7 3.1606(15), Tl2–P6' 3.4268(15), Tl2–P5' 3.1810(15), Tl2–O3 2.770(6), Tl2–O4 2.703(6), Tl2–C5' 3.296(6), Tl2–C6' 3.327(6), Symmetrioperation zur Generierung der symmetrieäquivalenten Atome von **4**: ' + x, 0.5 – y, 0.5 + z.



sind, woraus eine gefaltete Struktur resultiert. Die Faltung des  $[\text{Au}[\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]_4]$ -Moleküls wird in der Verdrillung der P-Au-P-Vektoren ersichtlich, die einen Winkel P1,Au1,P1a/P1d,Au1d,P1e von  $31.2^\circ$  einschließen (Abbildung 3b). Im Mittelpunkt des Moleküls befindet sich ein Hohlraum mit einem Durchmesser von ca. 1.5 bis 6.6 Å, der frei von Lösungsmittelmolekülen zu sein scheint.<sup>[17]</sup>

Die NMR-Spektren von **1** in Lösung und im Festkörper stehen in vollem Einklang mit der symmetrischen Festkörperstruktur. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4) zeigt zwei Resonanzen bei  $-21.4$  und  $+37.5$  ppm, jeweils mit einer markanten Anisotropie der magnetischen Abschirmung  $\Delta\sigma = -297 \pm 30$  ppm für beide Signale sowie einem Asymmetrieparameter  $\eta_o$  von  $0.3$  bzw.  $0.7$ . Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen) zeigt zwei Singulets bei  $-19.5$  ppm und  $+38.9$  ppm, deren chemische Verschiebungen sehr gut mit denen im Festkörper übereinstimmen. Allerdings weist das Festkörper-NMR-Spektrum eine deutliche Verbreiterung der Signale auf. Die Abhängigkeit der Linienbreite (in Hz) von der Magnetfeldstärke lässt den Einfluss der heteronuklearen Spin-Spin-Kopplungen mit dem Quadrupolkern  $^{59}\text{Co}$  ( $I = 7/2$ ) auf die Linienform des MAS-NMR-





Spektrums erkennen. Dieser Effekt erzeugt eine asymmetrische Aufspaltung des  $J$ -Multipletts und wird durch den „verbleibenden dipolaren Kopplungsparameter“,  $d$ , beschrieben.<sup>[18–20]</sup> Es ist anzunehmen, dass das strukturierte Multiplett bei niedriger Frequenz von  $^{31}\text{P}$ - $^{59}\text{Co}$ -Spin-Spin-Kopplungen herrührt ( $J(^{31}\text{P}\text{-}^{59}\text{Co}) = 175\text{ Hz}$ ,  $d(^{31}\text{P}\text{-}^{59}\text{Co}) = 250\text{ Hz}$  bei  $7.05\text{ T}$ ), während die Resonanz bei hoher Frequenz zusätzlich durch die Wechselwirkungen mit dem  $^{197}\text{Au}$ -Kern ( $I = 3/2$ ) beeinflusst wird, was zum Verlust der Hyperfeinaufspaltung führt.<sup>[21,22]</sup> Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum im Festkörper zeigt nur ein Signal für die  $\text{C}_2\text{P}_2$ -Spezies (C1 und C6) bei  $103.8\text{ ppm}$ , das ebenfalls durch  $^{31}\text{P}$ - $^{59}\text{Co}$ -Spin-Spin-Wechselwirkungen beeinflusst wird.<sup>[15]</sup>

Die Bildung des präzedenzlosen molekularen Quadrats  $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_7\text{Bu}_2)\}_4]$  (**1**) in einem Selbstorganisationsprozess aus Gold(I)-Kationen und Sandwich-artigen 1,3-Diphosphacyclobutadien-Anionen veranschaulicht eine neue Strategie zur Herstellung von metallorganischen molekularen Quadraten. Die Synthese analoger molekularer Quadrate mit Kupfer(I)- und Silber(I)-Kationen wird derzeit untersucht. Möglicherweise kann die Fähigkeit von phosphorhaltigen metallorganischen Komplexen zur Metallkoordination<sup>[5,8]</sup> in Zukunft auch zur Herstellung von anderen Typen von supramolekularen Aggregaten genutzt werden. Die Erweiterung der Arbeiten über die Gruppe 11 hinaus könnte den Zugang zu strukturell diversen Verbindungen mit interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften eröffnen.

Eingegangen am 31. Oktober 2013

Online veröffentlicht am 4. Februar 2014

**Stichwörter:** Cobalt · Gold · Metallomakrocyclen · Sandwich-Komplexe · Selbstorganisation

- [1] a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; b) J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095; c) R. Kramer, J. M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, RSC, Cambridge, **2000**; c) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed., VCH, New York, **2009**; d) S. Sato, T. Murase, M. Fujita in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. W. Steed, P. A. Gale), Wiley, Hoboken, **2012**; e) *Metallofoldamers: Supramolecular Architectures from Helicates to Biomimetics* (Hrsg.: G. Maayan, M. Albrecht), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [3] Ausgewählte Beispiele: a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781; b) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, *312*, 251; c) S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Science* **2006**, *313*, 1273; d) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Science* **2007**, *316*, 85; e) C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938; f) P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697; g) Y.-F. Han, W.-G. Jia, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6234; h) G. Steinfeld, V. Lozan, H.-J. Krüger, B. Kersting, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1954; i) Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144; j) S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, P. I. Dron, M. Allain, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10018; k) M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1319.
- [4] Aktuelle Beispiele für metallhaltige molekulare Quadrate: a) F. Karadas, E. J. Schelter, A. V. Prosvirin, J. Bacsá, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2005**, 1414; b) S. T. Meally, K. Mason, P. McArdle, E. K. Brechin, A. G. Ryder, L. F. Jones, *Chem. Commun.* **2009**, 7024; c) C. Radloff, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2009**, 9392; d) B. Di Credico, F. Fabrizi de Biani, L. Gonsalvi, A. Guerri, A. Ienco, F. Laschi, M. Peruzzini, G. Reginato, A. Rossin, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11985; e) J. Mercurol, Y. Li, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rous-seliere, R. Lescouezec, M. Julve, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8995; f) S. Shanmugaraju, A. K. Bar, K.-W. Chi, P. S. Mukherjee, *Organometallics* **2010**, *29*, 2971; g) F. M. Conrady, R. Fröhlich, C. Schulte-Brinke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11496; h) F. Li, J. K. Clegg, L. Goux-Capes, G. Chastanet, D. M. D'Alessandro, J.-F. Letard, C. J. Kepert, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2820; i) A. G. L. Olive, K. Parkan, C. Givélet, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20108; j) A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 6393; k) A. Stephenson, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10360; l) M. Schmidtendorf, T. Pape, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2195; m) A. Mondal, Y. Li, M. Seuleiman, M. Julve, L. Toupet, C. M. Buron-le, R. Lescouezec, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1653.
- [5] a) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201; b) M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**; c) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**; d) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578; e) A. Chirila, R. Wolf, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, DOI: 10.1016/j.ccr.2013.10.005.
- [6] a) R. Wolf, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, M. Lutz, D. Gudat, M. Hunger, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4584; b) R. Wolf, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, F. Hartl, B. de Bruin, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2993.
- [7] W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1211.
- [8] a) H. F. Dare, J. A. K. Howard, M. U. Pilotti, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1409; b) H. F. Dare, J. A. K. Howard, M. U. Pilotti, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2263; c) J. Malberg, T. Wiegand, H. Eckert, M. Bodensteiner, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2356; d) T. Wiegand, H. Eckert, S. Grimme, J. Malberg, R. Wolf, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2013**, *53*, 13; e) J. Malberg, T. Wiegand, H. Eckert, M. Bodensteiner, R. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ejic.2013-01173.
- [9] CCDC 969295 (**1**), 969296 (**3**) und 969297 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Siehe auch die elektronische Hintergrundinformation zu dieser Publikation für Details zu den Röntgenkristallstrukturen.
- [10] P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1031.
- [11] Die Bildung von Gleichgewichten in Lösung wurde bereits für das System  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]/\text{PPh}_3$  beobachtet: E. C. Alyea, J. Malito, S. Attar, J. H. Nelson, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2409.
- [12] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1980**, *36*, 3105; b) L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 271.

- [13] Eine Suche in der Cambridge Crystal Structure Database, Version 5.34 (Nov. 2012), ergab 47 Einträge für phosphorhaltige Thalliumverbindungen mit Tl-P-Bindungslängen im Bereich von 2.688–3.4347 Å (Median 3.044 Å).
- [14] Ähnliche Tl-P-Bindungslängen wurden in Tl<sup>I</sup>-Addukten von tertiären Phosphanen und Übergangsmetallpolyphosphiden beobachtet: a) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323; b) S. Kealey, N. J. Long, P. W. Miller, A. J. P. White, A. D. Gee, *Dalton Trans.* **2008**, 2677.
- [15] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [16] Der farblose Bis(triphenylphosphan)komplex [AuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde anhand seines <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Singulets bei +29.7 ppm in [D<sub>8</sub>]THF und der Bestimmung der Elementarzelle identifiziert. Der Komplex kann während der Aufarbeitung aufgrund seiner geringen Löslichkeit in *n*-Hexan gut abgetrennt werden: a) G. H. Woehrle, L. O. Brown, J. E. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2172; b) T. J. Harrison, J. A. Kozak, M. Corbella-Pane, G. R. Dake, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4525.
- [17] Abbildung S15 der Hintergrundinformationen zeigt einen Van-der-Waals-Plot. Die Größe des Hohlraums wurde durch Subtraktion der entsprechenden Van-der-Waals-Radien von den interatomaren Abständen über den Hohlraum hinweg abgeschätzt. Der minimale Durchmesser beträgt 1.5 Å und ergibt sich durch zweifache Subtraktion des Van-der-Waals-Radius einer CH<sub>3</sub>-Gruppe (2 × 2.0 Å) vom C-C-Abstand der beiden diagonal gegenüber angeordneten CH<sub>3</sub>-Gruppen (5.48(2) Å). Der Maximalwert für den Durchmesser des Hohlraums von 6.6 Å ergibt sich durch Subtraktion des zweifachen Van-der-Waals-Radius von Gold(I) (2 × 2.1 Å) vom Au-Au-Abstand (9.82 Å). Die Van-der-Waals-Radien wurden den folgenden Quellen entnommen: a) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**; b) S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.
- [18] A. Olivieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5758.
- [19] K. L. Moran, T. E. Gier, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky, H. Eckert, K. Eichele, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10553.
- [20] T. Wiegand, H. Eckert, O. Ekkert, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4236.
- [21] Quadrupolare <sup>197</sup>Au-Relaxationseffekte können möglicherweise zu diesem Verlust an Auflösung beitragen. Für die Simulationen der zentralen MAS-NMR-Linien wurden die gleichen Parameter *J* und *d* für P1 und P2 verwendet. Der Effekt von <sup>197</sup>Au auf das Signal von P1 wurde mit einem zusätzlichen Parameter für die Linienverbreiterung berücksichtigt. Man beachte, dass die Intensitäten der zentralen Bande und die Verteilung der Intensitäten in den Rotationsseitenbanden stark durch heteronukleare dipolare <sup>31</sup>P-<sup>59</sup>Co-Kopplungen beeinflusst werden: a) R. Gobetto, R. K. Harris, D. C. Apperley, *J. Magn. Reson.* **1992**, *96*, 119; b) P.-J. Chu, J. H. Lunsford, D. J. Zalewski, *J. Magn. Reson.* **1990**, *87*, 68.
- [22] Die Zuordnung des Signals bei hoher Frequenz zum an Gold koordinierten Phosphoratom P1 und des Signals bei niedriger Frequenz zu P2 wird durch relativistische ZORA(Zeroth Order Regular Approximation)-DFT-Rechnungen<sup>[23]</sup> (Tabelle S1) gestützt. Die Ergebnissen sind im Einklang mit der Zuordnung bei verwandten Komplexen.<sup>[8c,d]</sup>
- [23] a) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597; b) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783; c) E. van Lenthe, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943; d) E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.