

# Ein 16-gliedriger Au<sub>8</sub>P<sub>8</sub> Makrozyklus bestehend aus Gold(I) und Diphospha(III)guanidin

Anup K. Adhikari, Menyhárt B. Sárosi, Toni Grell, Peter Lönnecke, and Evamarie Hey-Hawkins\*

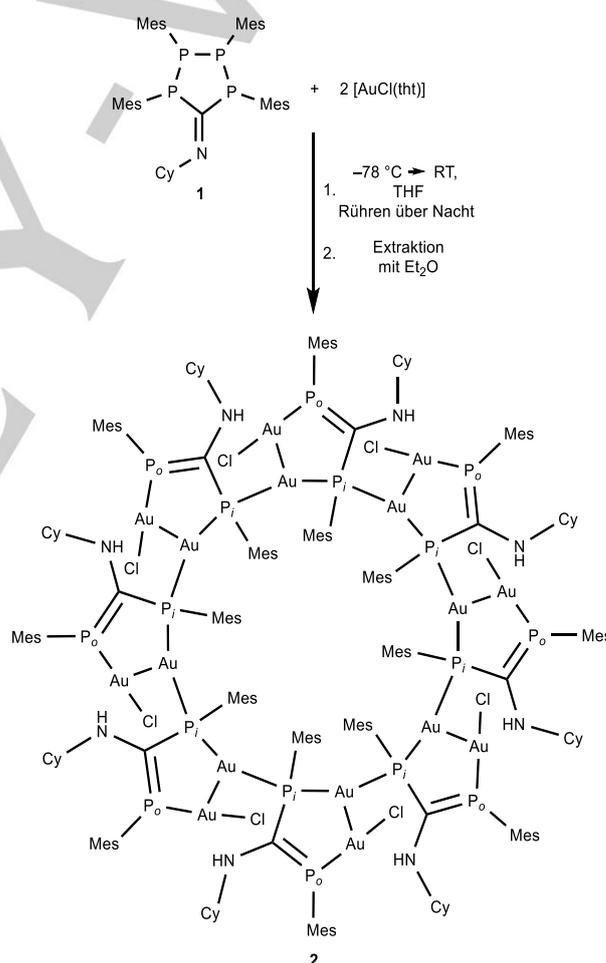
Zu Ehren von Professor Gerd Becker

**Abstract:** Die Reaktion von *cyclo*-P<sub>4</sub>Mes<sub>4</sub>C(NCy) (**1**) mit zwei Äquivalenten von [AuCl(tht)] (tht = Tetrahydrothiophen) führte zur Bildung des ungewöhnlichen 16-gliedrigen Au–P Makrozyklus **2**. Der Makrozyklus besteht aus Diphospha(III)guanidin-Liganden, welche durch Spaltung der P–P-Bindungen in **1** gebildet werden. Die Charakterisierung der Verbindung **2** erfolgte durch multinukleare NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse.

Selbst-assemblierung einfacher Moleküle ist eine der entscheidenden Kräfte der supramolekularen Chemie.<sup>[1]</sup> Wohldefinierte selbst-assemblierte Strukturen sind zum Beispiel in den Materialwissenschaften entscheidend für die Entwicklung neuer Anwendungen. Gold(I) hat sich dabei als ein vielseitig anwendbarer Baustein für die Konstruktion von anorganischen Makromolekülen oder organometallischen Netzwerken und Polymeren erwiesen weil es eine lineare Koordination (mit geringem sterischem Anspruch) aufweist und darüber hinaus aurophile Wechselwirkungen ausbilden kann.<sup>[2]</sup> Von den ersten Gold(I)-Phosphanidokomplexe [{Au(PPh<sub>2</sub>)<sub>n</sub>}] wurde 1976 berichtet.<sup>[3]</sup> Im Laufe der darauf folgenden Jahrzehnte wurden weitere Gold(I)-Phosphanidokomplexe des gleichen Typs [{Au(PR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>}] (R = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>tBu-*p*, Et, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) beschrieben jedoch nicht röntgenkristallographisch charakterisiert.<sup>[4]</sup> Die ersten Einkristallstrukturen einer Reihe von Gold(I)-Phosphanidokomplexen [{Au(PR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>}] [R = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Mes), 2,4,6-(tBu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, tBu, and 2,4,6-(iPr)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] wurden 2003 von Glueck und Mitarbeitern veröffentlicht und zeigten 6-, 8- beziehungsweise 12-gliedrige (Au<sub>n</sub>P<sub>n</sub>) (n = 3, 4, 6) Ringe.<sup>[5]</sup> Diese Reihe wurde kürzlich ergänzt durch Gold(I)-Phosphanidokomplexe mit 6- (Au<sub>3</sub>P<sub>3</sub>) und 8-gliedrigen (Au<sub>4</sub>P<sub>4</sub>) Ringen unserer Arbeitsgruppe<sup>[6]</sup> sowie durch einen Gold(III)-Zyklus [{Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-PHPh)]<sub>3</sub> mit einem 6-gliedrigem Ring von Fernández et al. welcher durch die Reaktion von primären Phosphanen mit [{Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sub>2</sub> erhalten wurde.<sup>[7]</sup>

Vor kurzem haben wir die Synthese eines neuartigen *cyclo*-Heterooligophosphans, *N*-(Tetramesityltetraphosphacyclopentyliden)cyclohexylamin [cyclo-P<sub>4</sub>Mes<sub>4</sub>C(NCy) (**1**)] beschrieben. Die Reaktion mit Kupfer(I)bromid führte zu einem Bromid-verbrückten dimeren 1:1-Komplex mit Stickstoff als Donoratom.<sup>[8]</sup> Ein entsprechender

Komplexierungsversuch mit Gold(I)-chlorid (als Tetrathiophenkomplex) führt dagegen zur Spaltung der P–P-Bindungen und zur Bildung eines Diphospha(III)guanidin-Derivats. Dieses fungiert als P,P'-koordinierender Ligand und bildet zusammen mit Gold(I) den oktameren Komplex **2** mit einem 16-gliedrigen Au<sub>8</sub>P<sub>8</sub> Kern (Schema 1). Diese Verbindung ist der erste Übergangsmetallkomplex mit einem Diphospha(III)guanidin-Derivat als Ligand und der bisher größte beschriebene Au–P Makrozyklus.



**Schema 1.** Synthese des Gold(I)-Makrozyklus **2**.

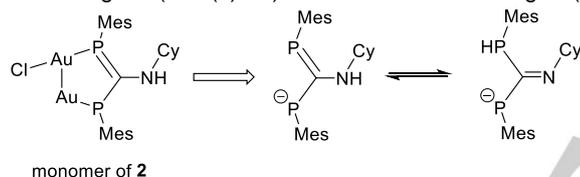
[a] M.Sc. A. K. Adhikari, Dr. M. B. Sárosi, M.Sc. T. Grell, Dr. P. Lönnecke, Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E. Hey-Hawkins  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig  
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Germany)  
E-mail: hey@uni-leipzig.de  
Homepage: <http://research.uni-leipzig.de/hh/>

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Um den Bildungsmechanismus des Diphospha(III)guanidin-Derivats zu verstehen wurden DFT-Berechnungen durchgeführt (siehe SI). Das LUMO von **1** (Abbildung S2, SI) weist zwei antibindende Orbitale zwischen den (C)P–P(P) Bindungen auf, was auf eine leichte Spaltbarkeit hindeutet. Die Dissoziation dieser beiden Bindungen würde zur Bildung des

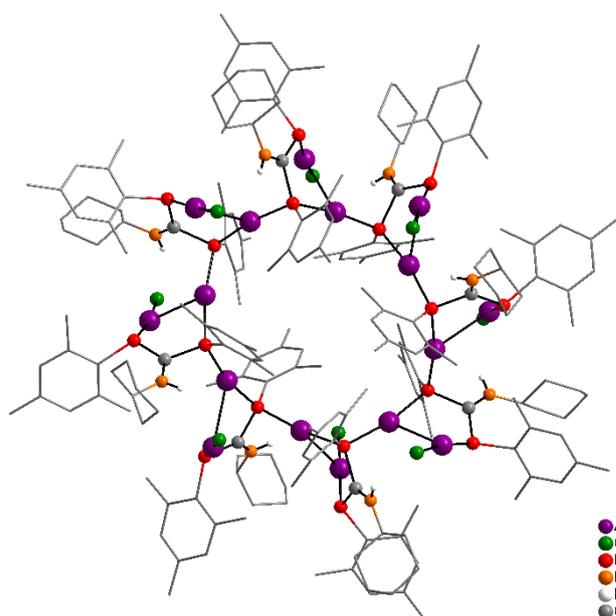
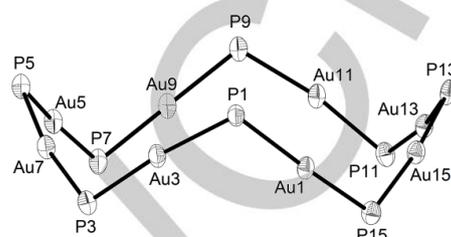
Diphospha(III)guanidin-Derivats und anschließend des Makrozyklus **2** führen.

Gelbe Einkristalle der Verbindung **2**, welche geeignet für die röntgenkristallographische Untersuchung<sup>[9]</sup> waren, wurden durch Extraktion der Reaktionsmischung mit Diethylether und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels im Vakuum erhalten. Die monomere Einheit in Verbindung **2** besteht aus einem 5-gliedrigen Au-Au-P-C-P-Ring mit starker aurophiler Wechselwirkung [durchschnittl. Au–Au 2.9691(9) Å]<sup>[10]</sup> und einem Diphospha(III)guanidin-Anion (Abbildung 1),<sup>[11]</sup> welches ein Proton von Wasser<sup>[12]</sup> abstrahiert hat, was durch Aufreinigung der Verbindung **1** mit Aceton mitgeschleppt wurde.<sup>[8]</sup> Die monomeren Einheiten sind durch ein anionisches Phosphoratom verbunden und bilden so einen oktameren 16-gliedrigen Au<sub>8</sub>P<sub>8</sub> Makrozyklus (Abbildung 2). Die tetraedrisch koordinierten Phosphoratom des Au<sub>8</sub>P<sub>8</sub> Makrozyklus in Verbindung **2** weisen eine kronenähnliche Struktur (Abbildung 3) auf welche der von S<sub>8</sub> ähnelt. Die P–Au–P-Gruppen des Au<sub>8</sub>P<sub>8</sub> Kerns sowie die externen P–Au–Cl-Fragmente sind fast linear (Abbildung 3). Die Au–P<sub>r</sub>-Bindungslängen des Makrozyklus [2.296(4) to 2.321(4) Å] befinden sich im typischen Bereich;<sup>[5]</sup> die Au–P<sub>o</sub>-Bindungslängen des 5-gliedrigen Rings sind kürzer [2.237(5) to 2.268(5) Å]. Die durchschnittliche Länge der C(N)–P<sub>o</sub>-Bindungen (1.75(2) Å) sowie der C–N-Bindungen (1.33(2)



Å) rangieren zwischen den entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen, was auf eine Delokalisierung der nichtbindenden Elektronenpaare des Stickstoffs mit der P–C-Doppelbindung hindeutet.<sup>[13,14]</sup> Die durchschnittliche Länge der C(N)–P<sub>o</sub>-Bindung beträgt 1.85(2) Å was typische für eine P–C-Einfachbindung ist.<sup>[8,15]</sup> Des Weiteren liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der NH-Gruppe und dem Chlorid-Anion eines benachbarten 5-gliedrigen Ringes vor [durchschnittl. N–H...Cl 2.659(5) Å].

**Abbildung 1.** Monomere Einheit der Verbindung **2** und der koordinierende anionische Diphospha(III)guanidin-Ligand (Tautomere).



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2**. Auslenkungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt (H-Atome mit Ausnahme der N–H-Atome sowie fehlgeordnete Lösungsmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt). Durchschnittliche Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **2** (*o* = außenliegende und *i* = innenliegende, Bereiche in Klammern): Au–P<sub>o</sub> 2.252(5) [2.237(5)–2.268(5)], Au–P<sub>i</sub> 2.309(4) [2.296(4)–2.321(4)], Au–Cl 2.306(5) [2.294(5)–2.312(5)], C(N)–P<sub>o</sub> 1.75(2) [1.73(2)–1.77(2)], C(N)–P<sub>i</sub> 1.85(2) [1.82(2)–1.86(3)], C–N 1.33(2) [1.29(2)–1.35(2)], Au–Au 2.9691(9) [2.9532(9)–2.9918(9)], P–Au–P 169.2(2) [167.0(1)–169.7(2)], Au–P–Au 106.1(2) [101.6(2)–110.0(2)], P–C–P 114.7(9) [112.6(9)–117.0(1)], P–Au–Cl 172.4(2) [169.8(2)–176.2(2)].

**Abbildung 3.** Kronenähnliche Anordnung der Phosphoratom im Au<sub>8</sub>P<sub>8</sub> Makrozyklus **2**.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Verbindung **2** in THF-d<sub>8</sub> zeigt zwei breite Singulets bei 7.1 und 20.7 ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

sind sechs Singulets für die Methylgruppen der Mesitylsubstituenten zu beobachten was auf eine gehinderte Rotation dieser Gruppen hindeutet. Das ESI-Massenspektrum deutet darauf hin, dass die oktamere Struktur in Lösung nicht erhalten bleibt und somit dynamisches Verhalten des Makrozyklus vorliegt. Nichtsdestotrotz kann die Verbindung jederzeit wieder durch Kristallisation aus der Lösung erhalten werden, es handelt sich daher vermutlich um einen reversiblen Prozess.

## Zusammenfassung

Die Reaktion von *cyclo*-P<sub>4</sub>Mes<sub>4</sub>C(NCy) (**1**) mit [AuCl(tht)] führte zur Bildung eines Digold(I)-diphosph(III)guanidinat-Komplexes, dem ersten Übergangsmetallkomplex mit einem solchen Liganden. Der Komplex oligomerisiert zu einem ungewöhnlichen Au<sub>8</sub>P<sub>8</sub> Makrozyklus, dem bisher größten Au–P Makrozyklus. Weitere Untersuchungen Verbindung **1** als Vorläufer für Diphosph(III)guanidin zu verwenden stehen aus.

## Danksagung

Wir möchten dem Deutschen Akademischem Austauschdienst (DAAD-GSSP Promotionsstipendium für A.K.A.), der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Promotionsstipendium für T.G.), der Graduiertenschule BuildMoNa sowie dem COST Action CM1302 Smart Inorganic Polymers (SIPs) herzlich für finanzielle Unterstützung danken.

**Keywords:** Gold • Phosphor • P Liganden • Makrozyklen • Diphosph(III)guanidine

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, Germany, **1995**; b) P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697–1699; c) R. Shunmugam, G. J. Gabriel, K. A. Aamer, G. N. Tew, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 784–793; d) G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188; e) R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27; f) M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **2011**, *472*, 334–337; g) X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042–6065; h) M. J. M. Muñoz, G. Fernández, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1395–1398; i) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817; j) T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777; k) J. Brassine, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2013**, *23*, 24–40; l) S. J. Bradberry, A. J. Savyasachi, M. Martinez-Calvo, T. Gunnlaugsson, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 226–241; m) A. Winter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5311–5357; n) E. Borré, S. Bellemin-Laponnaz, M. Mauro, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18718–18721; o) M.-J. Sun, X. Zhang, Y.-W. Zhong, C. Zhan, J. Yao, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 13007–13013; p) Nonappa, T. Lahtinen, J. S. Haataja, T.-R. Tero, H. Häkkinen, O. Ikkala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16035–16038; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16269–16272.
- [2] a) R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1998**, 1055–1062; b) R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 313–332; c) C. P. McArdle, S. Van, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3959–3965; d) F. Mohr, M.C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 217–223; e) T. J. Burchell, D. J. Eisler, M. C.

- Jennings, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **2003**, 2228–2229; f) W. W. H. Wong, J. Cookson, E. A. L. Evans, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, J. P. Maher, P. Bishop, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2005**, 2214–2216; g) H. -S. Tang, N. Zhu, V. W. -W. Yam, *Organometallics*, **2007**, *26*, 22–25; h) R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2012–2027; i) M. H. Mir, J. X. Ong, G. K. Kole, G. K. Tan, M. J. McGlinchey, Y. Wu, J. J. Vittal, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11633–11635; j) M. Streitberger, A. Schmied, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6794–6804; k) S. Kobiaka, C. Müller-Tautges, M. T. S. Schmidt, G. Schnakenburg, O. Hollóczki, B. Kirchner, M. Engeser, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6100–6111.
- [3] R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 395–403.
- [4] a) T. A. Annan, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 446–448; b) D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. Fields, *Hyperfine Interact.* **1988**, *40*, 327–330; c) D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 907–914; d) T. A. Annan, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 11–18; e) J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, M.-C. Lagunas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 915–916; f) J. Vicente, M. T. Chicote, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4960–4964.
- [5] a) D. M. Stefanescu, H. F. Yuen, D. S. Glueck, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1046–1048; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1076–1078; b) D. M. Stefanescu, H. F. Yuen, D. S. Glueck, J. A. Golen, L. N. Zakharov, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8891–8901; c) E. M. Lane, T. W. Chapp, R. P. Hughes, D. S. Glueck, B. C. Feland, G. M. Bernard, R. E. Wasylishen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3950–3957.
- [6] S. Gómez-Ruiz, R. Wolf, S. Bauer, H. Bittig, A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4511–4520.
- [7] M. C. Blanco, E. J. Fernández, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics* **2004**, *23*, 4373–4381.
- [8] A. K. Adhikari, M. B. Sárosi, T. Grell, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15664–15668.
- [9] Röntgenkristallographische Daten wurden an einem GEMINI CCD Diffraktometer (Rigaku Inc.) gesammelt,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 130(2) \text{ K}$ , numerische (R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 887–897) und empirische (SCALE3 ABSPACK scaling algorithm) Absorptionskorrektur, CrysAlis-Pro Datenreduktionssoftware (CrysAlis-Pro Software package, Oxford Diffraction Ltd. **2014**). Die Kristallstrukturen wurden gelöst mittels Direkter Methoden mit SHELXS-2013 (2-Et<sub>2</sub>O) oder Dual-space-Methoden mit SHELXT-2014 (2-THF/Et<sub>2</sub>O) (SHELXT: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8). Die Strukturverfeinerung wurde mit SHELXL-2016 durchgeführt (SHELX enthält SHELXS und SHELXL: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8) mit der Methode der kleinsten Quadrate gegen  $F^2$ . Die Abbildungen wurden mit dem Programm Diamond erstellt (K. Brandenburg, *Crystal Impact*, Bonn, Deutschland **1997–2014**). CCDC 1526614 (2-Et<sub>2</sub>O) und CCDC 1526615 (2-THF/Et<sub>2</sub>O) enthalten zusätzliche kristallographische Informationen für diese Publikation. Diese Daten können kostenfrei erhalten werden unter <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form> (oder vom Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- Kristallographische Daten für 2-Et<sub>2</sub>O: Au<sub>16</sub>Cl<sub>8</sub>(C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·4.5 Et<sub>2</sub>O,  $M = 7052.36$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 25.7777(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 28.5824(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 32.8227(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.748(1)^\circ$ ,  $V = 23902.1(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.960 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10.024 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 27.55^\circ$ ,  $R = 0.1576$  und  $R_w = 0.1309$  (alle Daten), 50595 unabhängige Reflexe, 2348 Parameter, 64 Restriktionen, Restelektronendichte 3.186 und  $-2.294 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .
- Kristallographische Daten für 2-THF/Et<sub>2</sub>O: Au<sub>16</sub>Cl<sub>8</sub>(C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·THF·n (Et<sub>2</sub>O/THF),  $M = 6790.93$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 25.9115(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 27.8004(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 32.6925(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.968(2)^\circ$ ,  $V = 23262.2(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.939 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10.295 \text{ mm}^{-1}$ ,

$\theta_{\max} = 25.48^\circ$ ,  $R = 0.1818$  und  $R_w = 0.1480$  (alle Daten), 39855 unabhängige Reflexe, 1263 Parameters, 25 Restraints, Restelektronendichte 1.710 und  $-1.371 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  (siehe SI).

Charakterisierung von **2**:  $^1\text{H}$  NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta = 0.26$ – $1.51$  (m, 10 H, cyclohexyl protons),  $1.96$ – $3.16$  (18 H,  $\text{CH}_3$  in Mes),  $3.05$  (m, 1 H, cyclohexyl proton, NCH),  $6.18$ – $6.87$  (4 H,  $m$ -H in Mes),  $8.43$  (bs, 1 H, NH) ppm.  $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ ) NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta = 15.2$ – $28.1$  (Mes- $\text{CH}_3$ ),  $24.0$ – $32.3$  (cyclohexyl carbons),  $60.8$  (br, cyclohexyl carbon, NCH),  $128.9$ – $131.3$  ( $m$ -CH in Mes),  $134.1$ – $145.9$  (C in mesityl),  $210.2$  (bd, CNHCy).  $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ ) NMR (THF- $d_6$ ):  $\delta = 7.1$  (bs),  $20.7$  (bs). LR-MS (ESI-MS, pos, THF):  $m/z = 2974.52$  [tetramer – 2 Au – 3 Cl – H +  $\text{NH}_4$  + THF] $^+$ ,  $3287.54$  [tetramer – 2 Cl – H] $^+$ ,  $2446.38$  [trimer – 2 Cl – H] $^+$ ,  $2214.45$  [trimer – 3 Cl – Au – H] $^+$ ; HR-MS (ESI-MS, pos, THF):  $m/z = 3287.4525$  [tetramer – 2 Cl – H] $^+$ . M.p.  $174$ – $178^\circ\text{C}$ .

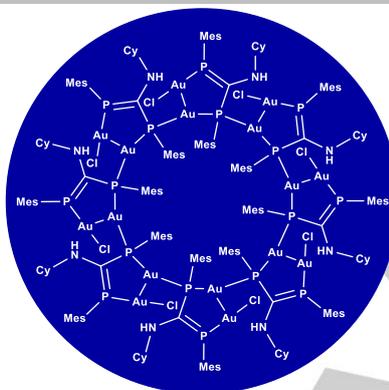
- [10] a) H. Schmidbaur, T. Pollok, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1345–1348; b) E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López de Luzuriaga, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1994**, *33*, 87–88; *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 96–98.
- [11] a) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2751–2757; b) H. Schmidbaur, J. E. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2236–2241; c) C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, C5–C8; d) J. Kozelka, H. R. Oswald, E. Dubler, *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 1007–1009; e) H. Schmidbaur, Th. Pollok, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 566–574; f) L. C. Porter, Md. N. I. Khan, C. King, J. P. Fackler Jr. *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 947–949; g) H.-R. C. Jaw, M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1028–1037; h) Md. N. I. Khan, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler Jr., L. C. Porter, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2150–2154; i) V. W.-W. Yam, T.-F. Lai, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1990**, 3747–3752; j) W.-F. Fu, K.-C. Chan, V. M. Miskowski, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2783–2785; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2953–2955; k) G. S. M. Tong, S. C. F. Kui, H.-Y. Chao, N. Zhu, C. -M. Che, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10777–10789.
- [12] Die Reaktion wurde in trockenem THF- $d_8$  sowie in THF- $d_8$  mit Spuren von  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt. Nur in Anwesenheit von mitgeschlepptem  $\text{D}_2\text{O}$  wurde die Bildung von deuteriertem **2** beobachtet. Das  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum weist eine breites Singulett bei  $\delta$  8.7 ppm auf welches dem N–D des Makrozyklus entspricht (Abbildung S3, SI).
- [13] a) F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; b) M. Yam, J. H. Chong, C. Tsang, B. O. Patrick, A. E. Lam, D. P. Gates, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5225–5234; c) J. I. Bates, B. O. Patrick, D. P. Gates, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1660–1666; d) A. Orthaber, E. Öberg, R. T. Jane, S. Ott, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2219–2224.
- [14] a) H. Feilchenfeld, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1346–1346; b) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [15] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.

Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 1:

## COMMUNICATION

**Abstract:** The reaction of *cyclo*-P<sub>4</sub>Mes<sub>4</sub>C(NCy) (**1**) with two equivalents of [AuCl(tht)] (tht = tetrahydrothiophene) resulted in the formation of unusual sixteen-membered Au–P macrocycle **2**. This macrocycle contains diphospha(III)guanidine as a coordinating ligand, which is formed by P–P bond cleavage of **1**. The macrocycle **2** was characterized by multinuclear NMR spectroscopy and X-ray crystallography.



Anup K. Adhikari, Menyhárt B. Sárosi,  
Toni Grell, Peter Lönnecke and  
Evamarie Hey-Hawkins\*

Page No. – Page No.

**A Sixteen-membered Au<sub>6</sub>P<sub>8</sub>  
Macrocycle Based on Gold(I) and  
Diphospha(III)guanidine**