

Eine metallorganische Nanokapsel aus *cyclo-P₅*-Einheiten und Kupfer(I)-Ionen**

Stefan Welsch, Christian Gröger, Marek Sierka und Manfred Scheer*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Bildung molekularer Kapseln ist ein faszinierendes und aktuelles Teilgebiet der Chemie. In Abhängigkeit von ihrer Größe und Zusammensetzung können molekulare Kapseln als Reaktionsgefäße und supramolekulare Behälter für spezielle Gastmoleküle dienen.^[1] Die meisten bekannten Systeme werden durch oligotope organische Einheiten (mit N-, O- und S-Gruppen) gebildet, die durch komplementäre Wechselwirkungen basierend auf Wasserstoffbrücken oder der Koordination zu Lewis-aciden Metallzentren verknüpft sind.^[2] Manchmal spielen für solche organischen Baueinheiten auch eine π -Stapelung und eine CH \cdots π -Wechselwirkung zwischen Wirt und Gastmolekülen eine wichtige Rolle.^[3] Für anorganische Systeme sind kapselartige Metall-Ligand-Aggregate bekannt, in denen Polyoxometallate der Übergangsmetalle^[4] und, wie kürzlich berichtet, auch Hauptgruppenmetalleinheiten wie Zinnsulfide^[5] durch organische Brückenzugliganden verknüpft sind. Diese kovalent gebundenen Systeme können als molekulare Behälter mit flexiblen porösen Oberflächen fungieren.^[4d,6] Dagegen sind bisher keine metallorganischen Kapseln mit schwachen nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Cavitanden bekannt. Wir konnten unlängst das Potenzial metallorganischer Komplexe mit Polyphosphor-Donorliganden für die Selbstorganisation von sphärischen Fulleren-artigen Supramolekülen zeigen. Hierbei wurden die Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)^[7] und $[\text{Cp}'\text{Ta}(\text{CO}_2)(\eta^4\text{-P}_4)]$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3t\text{Bu}_2$, 1,3) mit einem *cyclo-P₅*- bzw. einem *cyclo-P₄*-Ligand als verknüpfende Einheiten zwischen Kupfer(I)-Halogeniden genutzt.^[8,9] Stark abhängig von den Reaktionsbedingungen kann die thermodynamisch begünstigte Bildung von Polymeren^[8] vermieden werden, sodass ausschließlich sphärische Supramoleküle erhalten werden.^[9] In all diesen Verbindun-

gen dient der *cyclo-P₅*-Ligand von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ als Baustein fünfzähliger Symmetrie, der zu Strukturmotiven ähnlich denen der Fullerene führt. Im Unterschied dazu haben wir nun mehr gefunden, dass durch Variation der Lösungsmittel und, noch wichtiger, des stöchiometrischen Verhältnisses eine neue Aggregation verläuft, die supramolekulare Kapseln dreizähliger Symmetrie ergibt. In diesen Wirt-Gast-Strukturen sind zwischen zwei schwach assoziierten Cavitanden zwei Moleküle von **1** eingeschlossen.

Generell entscheidet die Konzentration der Ausgangsverbindungen über die Bildung von unlöslichen Polymeren (Konzentrationen $> 15 \text{ mmol L}^{-1}$) oder löslichen sphärischen Produkten (Konzentrationen $< 15 \text{ mmol L}^{-1}$). Weiterhin beeinflusst die Art des Halogenids die Bildung unterschiedlicher Polymere (zweidimensional für $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$: 1,2,4-Koordinationsmodus des *cyclo-P₅*-Rings von **1** (**A**, Abbildung 1a) und eindimensional für $\text{X} = \text{Cl}$: 1,2-Koordinationsmodus (**B**, Abbildung 1a)) und des Balls mit 90 Gerüstatomen **1@{[1]}₁₂**.

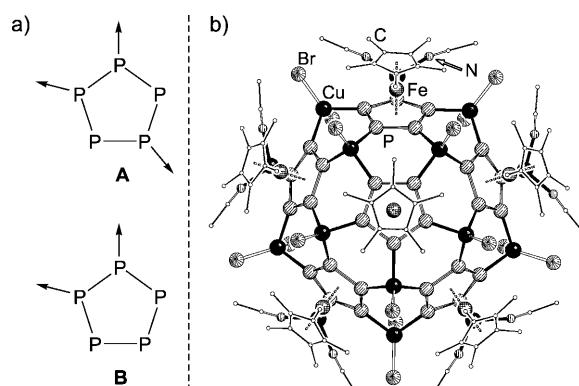


Abbildung 1. a) Koordinationsmodi von **1** in 1D- und 2D-Polymeren mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). b) Sphärisches Aggregat aus 90 Gerüstatomen in **2b**.^[15] (Eine Halbschale ist hinter der anderen versteckt.)

$[\text{CuX}]_{10}\{\text{Cu}_2\text{X}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5$ (**2a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **2b**: $\text{X} = \text{Br}$; Abbildung 1b). Letztere Struktur wurde für $\text{X} = \text{Cl}$ und Br gefunden, während für $\text{X} = \text{I}$ bislang keine sphärischen Moleküle erhalten wurden. Bei diesen Beobachtungen ergab sich die Frage nach der Rolle der anderen Reaktionsparameter, Lösungsmittel und Stöchiometrie. Bislang wurden Lösungsmittelgemische von CH_3CN und CH_2Cl_2 verwendet mit CuX und **1** im Verhältnis 2:1, das der Zusammensetzung der Produkte entsprach. Unlängst wurde bei der Wirt-Gast-kontrollierten Bildung Kohlenstoff-freier sphärischer Moleküle mit 99 oder 80 Gerüstatomen die Löslichkeit der Template C_{60}

[*] S. Welsch, Dr. C. Gröger, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. M. Sierka
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
10099 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde umfassend durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Autoren danken Dr. M. Neumaier und Prof. Dr. H. Schnöckel für die Messung des CSI-Massenspektrums. S.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Der COST-Aktion CM0802 PhoSciNet wird herzlich gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005910> zu finden.

und *o*-Carboran erhöht, indem *o*-Cl₂C₆H₄ anstelle von CH₂Cl₂ verwendet wurde.^[9d,e]

Um diesen Punkt zu adressieren, haben wir nunmehr Toluol-Lösungen von **1** verwendet, die mit CH₃CN-Lösungen von CuCl bei einem CuCl/**1**-Verhältnis von 2:1 überschichtet wurden. Somit wurde das bislang unbekannte 2D-Koordinationspolymer **3** mit dem 1,2,4-Koordinationsmodus **A** erhalten (Abbildung 1a); außerdem entstand zunächst auch das sphärische Molekül **2a**, das sich wieder auflöst, um letztlich **3** zu bilden. Verwendet man aber die gleiche Lösungsmittel-mischung aus Toluol und CH₃CN mit einem Unterschuss an CuCl, nämlich dem umgekehrten Verhältnis 1:2 von CuCl und **1**, so werden zusätzlich schwarze Kristalle der neuen Verbindung **4** gebildet, die an der Phasengrenze zu Beginn der Diffusionsreaktion kristallisieren. Der verwendete Unterschuss an CuCl spiegelt sich in der Zusammensetzung des Produkts wider: Das Verhältnis CuCl/**1** ist nunmehr 1:1 und nicht mehr 2:1 wie in den vorher gefundenen Kugeln. Mehr noch wird im Unterschied zu **2** die Bildung von **4** ebenfalls beobachtet, wenn mit Konzentrationen > 15 mmol L⁻¹ gearbeitet wird.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10] zeigt, dass es sich bei **4** um ein kapselartiges Riesenmolekül handelt (Abbildung 2). Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* und besteht aus zwei Halbschalen, die jeweils durch 10 CuCl-Einheiten und 9 Moleküle von **1** gebildet werden. Im Unterschied zu der fünfzähligen Symmetrie der Halbschalen von **2** und verwandter Verbindungen^[9a,b,f] haben die Halbschalen von **4** eine dreizählige Symmetrie (Abbildung 2b und Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Eine zentrale CuCl-Einheit ist durch drei Moleküle von **1** umgeben, die im 1,2,3,4,5-Modus an neun weitere CuCl-Einheiten koordinieren. Der obere Rand der Halbschalen wird durch drei Komplexe **1** im 1,2,3-Koordinationsmodus und drei weitere Komplexe **1** im 1,2-Koordinationsmodus gebildet. Insgesamt bestehen die Halbschalen aus 9 *cyclo-P₅*-Ringen und 12 sechsgliedrigen Cu₂P₄-Ringen mit Wannenkonformation. Die Fünfecke sind jeweils voneinander isoliert („isolated pentagon rule“), und jedes Cu^I-Ion ist tetraedrisch durch einen Chloroliganden und drei P-Atome von **1** koordiniert. Die beiden Halbschalen von **4** werden im Festkörper durch schwache Dispersionswechselwirkungen zusammengehalten, was zu einem kapselförmigen Aggregat aus 110 anorganischen Gerüstatomen mit Außenmaßen von 3.0 nm × 2.3 nm und Innenmaßen von 1.5 nm × 0.8 nm führt (Abbildung 2a und Abbildung S2).^[11] In dieser Nanokapsel sind zwei Komplexe von **1** eingeschlossen, die vermutlich während der Bildung der Kapsel als Template fungieren (Abbildung 2a). Interessanterweise lassen sich an der Schnittstelle der Halbschalen sechs Hohlräume erkennen. Diese sind mit Toluolmolekülen gefüllt, die perfekt in die Poren passen (Abbildung S6). Die P-P-Bindungslängen im Koordinationsnetzwerk von **4** liegen zwischen 2.094(3) und 2.126(3) Å. Sie sind etwas länger als in dem kugelförmigen Aggregat **2a** (2.072(6)–2.122(6) Å)^[9a] und dem anorganischen C₈₀-Analogen C₂B₁₀H₁₂@[**(1)**₁₂(CuCl)₂₀] (**5**; 2.086(5)–2.103(4) Å).^[9e] Die mittleren P-P-Abstände von 2.108(3) Å sind jedoch kleiner als im freien Liganden **1** (2.120(2) Å).^[7c] Die Cu-P-Abstände (2.283(2)–2.335(2) Å) in **4** sind etwas größer als in **2a**.

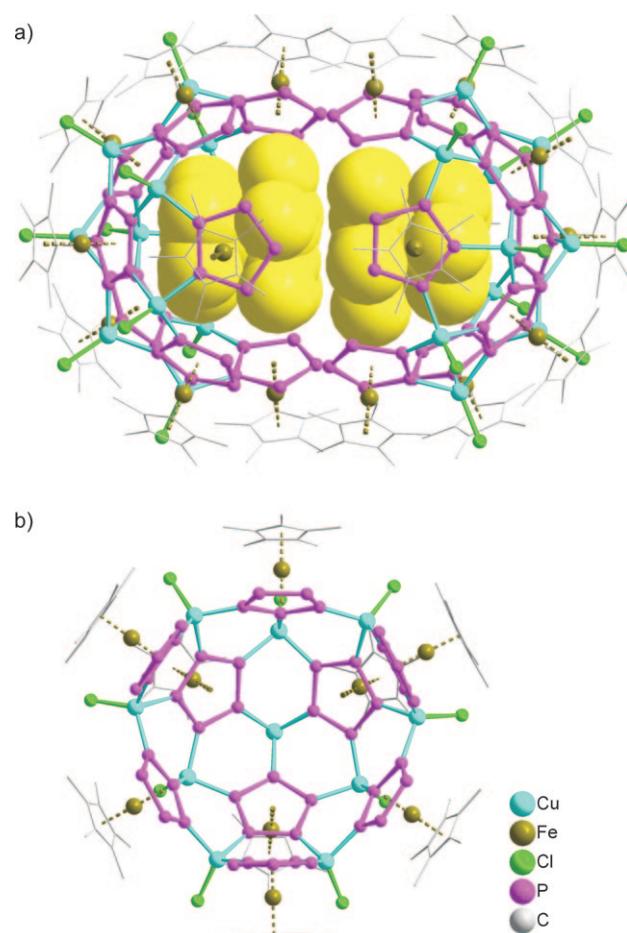


Abbildung 2. a) Molekülstruktur von **4** im Festkörper (ohne H-Atome; Kalottenmodell für die eingeschlossenen Komplexe **1**; Kugel-Stab-Modell für das anorganische Wirtmoleköl). b) Blick auf eine Halbschale von **4** (ohne Gastmoleköl), der die dreizählige Symmetrie veranschaulicht.

(2.264(5)–2.319(5) Å) und **5** (2.282(3)–2.307(4) Å). Die beiden Gastmoleküle in den unterschiedlichen Halbschalen zeigen eine π-Stapelung mit einem kleinsten C-C-Abstand von 3.64(2) Å (Abbildung S5a).^[12]

Im Unterschied zu den [Cp*²FeP₅]-Gastmolekülen in **2** und verwandten Verbindungen^[9a,f] zeigen die eingeschlossenen Einheiten von **1** in **4** keine *cyclo-P₅*···*cyclo-P₅*-Kontakte mit den Komplexen von **1** in der Wirtstruktur. Zusätzlich zur π-Stapelung zwischen den eingeschlossenen Komplexen werden die gesamten Kapseln im Festkörper durch acht Cp^{*}···Cl- und vier Cp^{*}···Cp^{*}-Kontakte verkettet (Abbildung S4). Die Schwerpunkte der metallorganischen Wirt-Gast-Komplexe bilden dabei ein A-zentriertes Packungsmotiv (Abbildung S5b).

Das 2D-Polymer **3** kristallisiert in Form brauner Plättchen in der tetragonalen Raumgruppe *P*42₁*c*.^[10] Jedes Cu^I-Ion in **3** ist tetraedrisch durch einen Chloro- und drei Pentaphosphaferrocen-Liganden umgeben (Abbildung 3 und Abbildung S1). Die η⁵···η¹···η¹-Koordinationsform der *cyclo-P₅*-Liganden von **1** mit Bindungen zu den Kupferionen über die 1-, 2- und 4-Position führt zur Bildung gewellter Schichten. Diese Schichten besitzen ein anorganisches Rückgrat aus Cu₂P₄-

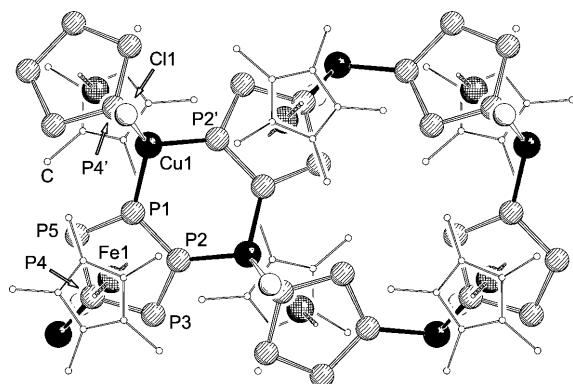


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem 2D-Polymer 3 (ohne H-Atome; Blick entlang der kristallographischen c -Achse).^[15] Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–P2 2.099(6), P2–P3 2.1006(7), P3–P4 2.1054(7), P4–P5 2.1072(7), P5–P1 2.1079(7), Cu1–P1 2.2760(4), Cu1–P2' 2.2754(4), Cu1–P4' 2.3230(5), Cu1–Cl1 2.2159(5); P1–Cu1–P2' 103.07(2), P1–Cu1–P4' 101.86(2), P2'–Cu1–P4' 102.89(2).

Ringen in der Wannenkonformation (Faltungswinkel 23.72(1) $^\circ$) und Cu₄P₁₂-Ringen. Die P-P-Bindungslängen (2.099(1)–2.108(1) \AA) der unlöslichen Verbindung sind innerhalb der Standardabweichungen identisch mit den entsprechenden Bindungslängen im isotopen CuBr-Analogon^[8] und etwas kürzer als in **4**, im CuCl-1D-Polymer (2.109(2)–2.124(1) \AA)^[8] und im freien Liganden **1** (2.120(2) \AA).^[7e]

Die Nanokapsel **4** ist unlöslich in Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, Toluol oder *n*-Alkanen. Im polarereren Lösungsmittel CH₃CN ist sie nur schwerlöslich unter Abbau der Kapselstruktur. In den ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **4** in CD₃CN wurde freies **1** beobachtet. Im hochauflösenden Kaltsprayionisations(CSI)-Massenspektrum einer CH₃CN-Lösung von **4** wurde eine große Zahl an Abbau- und Reaggregationsprodukten der Halbschalen eindeutig identifiziert, darunter Ionen wie [(**1**)₄(CuCl)₉Cu]⁺. Ein Festkörper-³¹P{¹H}-MAS-NMR-Spektrum von **4** zeigt eine Gruppe von breiten überlagerten Signalen zwischen 40 und 180 ppm.^[13]

DFT-Rechnungen mit empirischer Dispersionskorrektur (DFT+D) wurden durchgeführt, um die Natur der Wechselwirkungen in **4** aufzuklären. Die vollständige Strukturoptimierung ergab nur geringfügige Abweichungen von der experimentell ermittelten Struktur. Für die Analyse der Wechselwirkungen in **4** haben wir drei hypothetische Prozesse in Betracht gezogen: I) die Bildung von **4** aus zwei Halbschalen, die je ein Gastmolekül [Cp*FeP₅] enthalten, II) die Bildung von **4** aus dem Wirtmolekül und dem Gastkomplex aus zwei Molekülen **1** und III) die Bildung des Gastkomplexes aus zwei isolierten Molekülen von **1**. Tabelle 1 zeigt die entsprechenden Reaktionsenergien und ihre Aufschlüsselung in die DFT- und Dispersionsbeiträge. Alle Energien wurden durch Einzelpunkt-Rechnungen für die Struktur von **4** erhalten.

Um die Zuverlässigkeit der DFT+D-Näherung zu testen, haben wir zusätzlich die Reaktionsenergie für III mit der MP2-Methode evaluiert. Die berechnete Energie ist mit $-35.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den DFT+D-Ergebnissen. Diese in Tabelle 1 zusammengestellten Daten zeigen, dass Dispersionswechselwirkungen ent-

Tabelle 1: Berechnete DFT+D-Wechselwirkungsenergien [kJ mol^{-1}] zwischen unterschiedlichen Teilen von **4** entsprechend den Reaktionen I–III. Die Energien sind in reine DFT-Beiträge (mit SVP- und TZVP-Basisätzen) und in eine Dispersionskorrektur (D) aufgespalten.

Reaktion	DFT+D	DFT/TZVP ^[a]	DFT/SVP ^[a]	D
I	-268.0	192.9 (174.9)	203.8 (108.6)	-460.9
II	-453.8	248.8 (209.0)	256.9 (66.6)	-702.6
III	-36.7	35.9 (33.9)	36.9 (28.1)	-72.6

[a] Energien ohne BSSE-Korrektur in Klammern.

scheidend für das Zusammenhalten der zwei Halbschalen in **4** sind. Die reinen DFT-Beiträge, die die elektrostatischen, aber keine dispersiven Wechselwirkungen einschließen, sind strikt repulsiv. Die Energie für Reaktion I kann als intramolekulare Adhäsionsenergie zwischen den zwei Halbschalen von **4** betrachtet werden. Der Wert von -268 kJ mol^{-1} mag groß erscheinen, wird er aber auf die Kontaktfläche (ca. 290 \AA^2) normiert, erhält man einen Wert von ungefähr $-0.92 \text{ kJ mol}^{-1} \text{\AA}^{-2}$, der kleiner ist als ein entsprechender Wert für Graphit ($-3.14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{\AA}^{-2}$).^[14]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch Modifizierung der Bedingungen bei der Reaktion zwischen CuCl und [Cp*FeP₅] (**1**) das neue 2D-Koordinationspolymer **3** und das erstaunliche kapselartige metallorganische Riesenmolekül **4** zugänglich wurden. Diese beispiellose Verbindung weist Halbschalen auf, die durch Aggregationsausgangspunkte dreizähleriger Symmetrie gebildet wurden und zwei Komplexe **1** einschließen. Vier verschiedene Koordinationsarten von **1** werden innerhalb einer Verbindung beobachtet: Zweifach-, Dreifach- und Fünffachkoordination sowie gar keine Koordination. DFT-Rechnungen an **4** belegen, dass das Wirt-Gast-System ausschließlich durch dispersive Wechselwirkungen aufgebaut ist – ein Merkmal, das bisher noch nie bei anorganischen und metallorganischen Kapseln gefunden wurde. Die Ergebnisse zeigen auf bemerkenswerte Weise, wie kleine Änderungen in den Reaktionsbedingungen eine entscheidende Auswirkung auf komplexe supramolekulare Selbstorganisationsprozesse haben.

Eingegangen am 20. September 2010
Online veröffentlicht am 5. Januar 2011

Stichwörter: Molekulare Kapseln · Phosphor · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

- [1] a) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289–299; b) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3537; c) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; d) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 91–121; e) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983; f) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 371–380; g) C. Schmuck, *Angew. Chem. 2007*, *119*, 5932–5935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5830–5833; h) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841; i) E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 842–855; j) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1660–1668; k) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita,

- Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438.
- [2] a) V. M. Dong, D. Fielder, B. Carl, R. B. Berg, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14464–14465; b) N. P. Power, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8755–8758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8601–8604; c) D. Ajami, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9443–9446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9283–9286; d) D. Ajami, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6148–6150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6059–6061; e) P. Jin, S. J. Dalgarno, C. Barnes, S. J. Teat, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17262–17263; f) P. Mal, B. Breiner, R. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697–1699; g) M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164–5175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053.
- [3] a) S. J. Dalgarno, S. A. Tucker, D. B. Bassil, J. L. Atwood, *Science* **2005**, *309*, 2037–2039; b) S. Hiraoka, K. Harano, T. Nakamura, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7140–7143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7006–7009.
- [4] a) A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193–218; b) J. M. Breen, W. Schmitt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7010–7014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6904–6908; c) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758; d) A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, J. M. Pigga, M. L. K. Langston, T. Liu, R. Prozorov, M. Luban, C. Schröder, W. H. Casey, A. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 524–529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 514–519.
- [5] Z. H. Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2848–2849.
- [6] a) C. Schäffer, H. Bögge, A. Merca, I. A. Weinstock, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8195–8200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8051–8056.
- [7] a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; b) O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935–938; c) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; d) F. Dielmann, R. Merkle, S. Heinl, M. Scheer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 3–10.
- [8] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740.
- [9] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; c) B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473–2475; d) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; e) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; f) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107.
- [10] Für Details der Röntgenstrukturanalysen siehe die Hintergrundinformationen.
- [11] Der Außendurchmesser wurde aus den H-H-Abständen der Methyl-H-Atome plus zweimal die Van-der-Waals-Radien von H (0.12 nm) berechnet. Der Innendurchmesser wurde analog als P-P-Abstände minus zweimal die Van-der-Waals-Radien von P (0.18 nm) berechnet.
- [12] Die eingeschlossenen $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ -Komplexe zeigen im Kristallgitter eine Fehlordnung über zwei Positionen, wobei beide Positionen die diskutierte π -Stapelung aufweisen.
- [13] Ein berechnetes MAS-NMR-Spektrum von **4** ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten Signalbereich. Infolge der Breite der Signale und ähnlicher chemischer Verschiebungen kann das gleichzeitige Vorliegen von **3** in den Proben auf der Grundlage der experimentellen Daten nicht definitiv ausgeschlossen werden.
- [14] T. Kerber, M. Sierka, J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2088–2097.
- [15] Die Zeichnungen wurden mit dem Programm SCHAKAL 99 von E. Keller, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, erzeugt: E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, *14*, 56–60.