



Stabilisierung von tetraedrischen P_4 - und As_4 -Molekülen als Gäste in polymerer und sphärischer Umgebung**

Christoph Schwarzmaier, Andrea Schindler, Claudia Heindl, Sabine Scheuermayer, Eugenia V. Peresypkina, Alexander V. Virovets, Maria Neumeier, Ruth Gschwind und Manfred Scheer*

Die Chemie als Wissenschaft hat ihren Ursprung in der Erforschung und Handhabung von natürlichen Elementen wie Schwefel oder den Edelgasen, die die Formulierung des sehr wichtigen Konzeptes eines chemischen Elementes ermöglichte. Ungeachtet großer Erfolge der anorganischen Chemie im letzten Jahrhundert, sind die Strukturmerkmale einiger einfacher Substanzen immer noch nicht eindeutig geklärt. Es ist bemerkenswert, dass die moderne Röntgenstrukturanalyse bei der Bestimmung von Proteinen, die über einige tausend Atome verfügen, erfolgreich war, aber immer noch mit der Charakterisierung einiger elementarer Verbindungen Schwierigkeiten hat. Zum Beispiel vereitelte die extrem hohe Reaktivität von gasförmigem Fluor, das im Jahre 1886 entdeckt wurde, 78 Jahre lang dessen strukturelle Charakterisierung.^[1] Eine weitere Barriere ist die Instabilität und chemische Reaktivität von allotropen Modifikationen wie O_3 , dessen Kristallstruktur bis 2001 nicht aufgedeckt wurde,^[2] oder den molekularen Allotropen von Phosphor und Arsen. Die hoch dynamische Bewegung der tetraedrischen P_4 -Moleküle in weißem Phosphor führte zu einer kompletten Fehlordnung der kubischen α - P_4 -Phase bei Raumtemperatur.^[3] Um dieses Problem zu überwinden und eine überzeugende Röntgenstrukturbestimmung zu erhalten, mussten Einkristalle der geordneten β - P_4 -Phase bei Temperaturen unterhalb von $-77^\circ C$ gezüchtet werden.^[4] Von Arsen ist bekannt, dass es in drei allotropen Modifikationen existiert, von denen das gelbe Arsen, bestehend aus tetraedrischen As_4 -Molekülen, die giftigste und instabilste ist. Es kann in einer zeitaufwändigen Synthese erhalten werden, indem graues Arsen auf $750^\circ C$ erhitzt wird. Das entstehende As_4 wird durch einen konstanten Strom von Trägergas in ein heißes Lösungsmittel eingebracht. Im Unterschied zu weißem Phosphor kann gelbes Arsen nicht als Feststoff gelagert werden. Es ist überraschenderweise schwer löslich in üblichen

organischen Lösungsmitteln und polymerisiert bereitwillig unter normalen Bedingungen zu grauem Arsen, insbesondere wenn es Licht oder Röntgenstrahlung ausgesetzt wird. Somit ist bisher keine Festkörperstruktur von gelbem Arsen bekannt. Überdies beschleunigen Spuren von grauem Arsen die Polymerisation von As_4 sogar in Lösung. Daher sind nur wenige Fakten über seine Reaktivität oder sein Koordinationsverhalten bekannt.^[5]

Eine Möglichkeit zur Stabilisierung instabiler Moleküle ist, diese als Gast in einen molekularen Container oder eine polymere Matrix einzuschließen.^[6] Es wurde gezeigt, dass die Oxidation von P_4 an der Luft verhindert wird, wenn es im Hohlraum einer supramolekularen Anordnung eines vierkernigen Eisenkomplexes eingeschlossen ist.^[7] Außerdem wurde über die Kokristallisation von P_4 im Kristallgitter von festem C_{60} berichtet.^[8] Kürzlich beschrieben Fujita et al. eine elegante Methode zur Röntgenstrukturbestimmung organischer Verbindungen, die nur im Nanogramm-Maßstab vorhanden sind, beruhend auf der Einlagerung in ein einkristallines poröses 3D-Koordinationspolymer.^[9] Zudem gelang unserer Gruppe die Stabilisierung des instabilen paramagnetischen 16-Valenzelektronen-Komplexes $[Cp^*Cr(\eta^5-As_5)]$, der als Gast im riesigen Molekül $[Cu_{20}Cl_{20}(Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]_{12}$ eingebettet ist.^[10] Wir folgerten daraus, dass die Verwendung von Wirtmolekülen nicht nur die Stabilität der E_4 -Moleküle ($E = P, As$), besonders von As_4 , steigern, sondern auch die molekulare Bewegung im Festkörper herabsetzen könnte. Wir haben im Vorfeld berichtet, dass das System $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ und Cu^I -Halogenide entweder polymere Strukturen^[11] oder große Fullerene-artige sphärische Moleküle bildet,^[10,12] die imstande sind, Gastmoleküle und vielleicht die E_4 -Tetraeder selbst einzuschließen. Wir berichten hier über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse der Molekül- und Kristallstruktur von polymeren Wirtverbindungen, die intakte E_4 -Tetraeder als Gäste aufnehmen. Weiterhin zeigen wir, dass $[Ag(\eta^2-As_4)_2]^+[pftb]^-$ ($pftb = \{Al(OC(CF_3)_3)_4\}^{[5c]}$) zur Freisetzung von As_4 als bemerkenswert lichtstabile und hochkonzentrierte Lösung benutzt werden kann, was es zu einem idealen Lagermedium für gelbes Arsen macht. Letztlich werden diese As_4 -Lösungen, wie auch Lösungen von P_4 , genutzt, um sphärische Makromoleküle zu bilden, die intakte E_4 -Tetraeder als Gastmoleküle enthalten.

In Gegenwart von P_4 oder As_4 führt die Reaktion von $CuCl$ mit $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ zur Bildung der isostrukturellen Verbindungen $[Cu_2Cl_2(Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]_2 \cdot (P_4)_n$ (**1**) und $[Cu_2Cl_2(Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]_2 \cdot (0.75 As_4)_n$ (**2**), in denen die tetraedrischen Hohlräume mit perfekt angeordneten E_4 -Molekü-

[*] Dr. C. Schwarzmaier, Dr. A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, Dr. M. Neumeier, Prof. Dr. R. Gschwind, Prof. Dr. M. Scheer
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.Scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. E. V. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets
Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
Ak. Lavrentiev prosp. 3, Novosibirsk 630090 (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. C.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306146> zu finden.

len gefüllt sind. Überraschenderweise sind die Kristalle von **1** und **2** tagelang licht- und luftstabil und in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass in **1** alle Hohlräume vollständig durch P_4 besetzt sind, während in **2** die As_4 -Moleküle statistisch 75 % der verfügbaren Plätze besetzen (Abbildung 1), wahrscheinlich infolge der geringen und schnell abnehmenden Konzentration von As_4 im Reaktionsmedium.

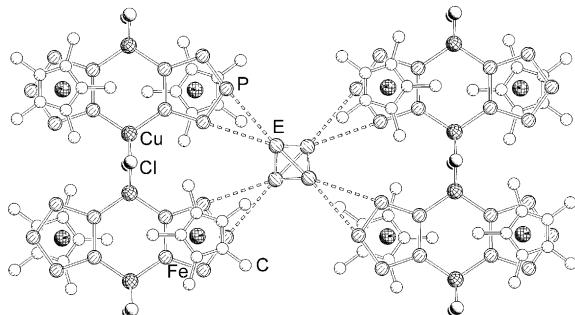


Abbildung 1. Molekülstruktur von E_4 im Kristallgitter von **1** und **2**. Das E_4 -Molekül ist zwischen zwei polymeren Ketten eingeschlossen. Gestrichelte Linien zeigen die nichtkovalenten intermolekularen $E\cdots P$ -Kontakte. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Die E_4 -Tetraeder sind zwischen den polymeren Ketten durch vier Paare intermolekularer $E\cdots P(P_5)$ -Kontakte von 3.98 und 4.00 Å in **1** und 3.98 und 4.04 Å in **2** (Abbildung 1) fixiert, zusammen mit zahlreichen $CH_3\cdots E$ -Kontakten, die alle länger als 3.2 Å sind. Entsprechend den Van-der-Waals-Radien von 1.80 bzw. 1.85 Å für P und As ,^[13] weisen die $E\cdots P(P_5)$ -Abstände auf eher schwache Wirt-Gast-Wechselwirkungen hin. Diese Wechselwirkungen könnten zwischen dem LUMO (e_1) oder LUMO+1 (e_2) von $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ stattfinden,^[14] die an den *cyclo*- P_5 -Ringen und den freien Elektronenpaaren der E_4 -Moleküle lokalisiert sind^[15] und zu den HOMO-5 (a_1) beitragen. Zusätzlich rasten die Methylgruppen der Cp^* -Liganden sterisch die Gastmoleküle in ihren Orientierungen ein. Eine Rotationsfehlordnung ist deshalb unwahrscheinlich und wird auch nicht beobachtet. Die spezifischen Strukturen von **1** und **2** zwingen die isolierten E_4 -Moleküle in eine Ordnung und ermöglichen somit eine zuverlässige Bestimmung ihrer Molekülstruktur bei $T=123\text{ K}$. Im Fall von As_4 handelt es sich um die erste auf Einkristallstrukturanalyse beruhende Molekülstrukturbestimmung.

In den letzten Jahrzehnten wurde die P-P-Bindungslänge von weißem Phosphor als Prototyp einer kovalenten P-P-Einfachbindung bestimmt, indem eine Vielfalt von physikalischen und theoretischen Methoden genutzt wurde, was aber zu widersprüchlichen Ergebnissen führte. Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase ergaben P-P-Bindungslängen von 2.21(1) Å,^[16] was gut mit 2.223(1) Å, dem durch Raman-Spektroskopie gefundenen Wert, übereinstimmt.^[17] Neuere Elektronenbeugungsstudien bei 100°C führten zu einem Wert von 2.1994(3) Å.^[18] Die gemittelte P-P-Bindungslänge in der Tieftemperaturphase von weißem Phosphor, β - P_4 (-115°C , Normaldruck), wurde mit 2.182 Å (2.1756(5)–2.1920(5) Å) bestimmt, was durch Librationsana-

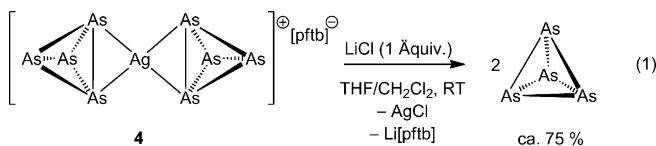
lyse auf einen Wert von 2.204 Å (2.190–2.212 Å) korrigiert wurde.^[4] DFT-Rechnungen sagen abhängig von den Basisätzen Werte von 2.194 Å^[19] oder 2.186 Å voraus.^[18,20] Die P-P-Bindungslängen in **1** betragen 2.160(3)–2.165(3), durchschnittlich 2.162(2) Å, und sind etwas kleiner als die Bindungslängen, die durch andere experimentelle Methoden bestimmt wurden, ähneln aber dem theoretischen Wert von 2.186 Å.^[18,20] Ein Strukturbestimmung von **1** bei Raumtemperatur zeigt eine signifikant größere thermische Bewegung der P_4 -Gastmoleküle (siehe Hintergrundinformationen), welche einerseits auf recht schwache Wirt-Gast-Wechselwirkungen hinweist, uns aber andererseits daran hinderte, präzise P-P-Bindungslängen bei Raumtemperatur zu bestimmen. Die erhaltenen Werte von 2.051(6)–2.077(4), durchschnittlich 2.06 Å, die über sehr nahe Positionen der fehlgeordneten Gastmoleküle gemittelt wurden, sind sogar noch kleiner als die Werte, die bei 123 K erhalten wurden.

Die As-As-Bindungslänge in As_4 wurde durch Elektronenbeugung in der Gasphase zu Werten von 2.44(3) Å und 2.435(4) Å ermittelt.^[16,21] DFT-Rechnungen sagen As-As-Abstände von 2.4372 Å^[5d] voraus, welche gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit von gelbem Arsen gegenüber Röntgenstrahlung berichtet nur eine Studie zur Röntgenbeugung an As -Filmen über As-As-Bindungslängen von 2.42(2) Å bei 30 K.^[22] In **2** variieren die As-As-Bindungslängen im Bereich von 2.3907(12) bis 2.3998(15), durchschnittlich 2.396(5) Å; diese Werte sind etwas kleiner als alle vorhergehenden Daten.

Um auszuschließen, dass starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf die E-E-Bindungslängen Einfluss nehmen, haben wir zusätzliche spektroskopische Untersuchungen an **1** und **2** durchgeführt. Das Festkörper-MAS-³¹P-NMR-Spektrum von **1** zeigt eine scharfe Resonanz bei $\delta=-506$ ppm, was nahe an der chemischen Verschiebung von weißem Phosphor in einer Lösung in Benzol ($\delta=-520$ ppm) und in der Gasphase ($\delta=-551$ ppm) liegt.^[23] Im Unterschied dazu zeigen fester oder flüssiger weißer Phosphor ein scharfes Singulett bei $\delta=-461.5$ bzw. -460 ppm.^[23] Die Tieffeldverschiebung deutet auf starke Wechselwirkungen zwischen den P_4 -Molekülen in der kondensierten Phase hin, die für **1** nicht beobachtet werden. Im Fall von **2** schlugen MAS-NMR-Untersuchungen infolge des großen Quadrupolmomentes des ⁷⁵As-Kerns fehl. Daher wurde ein Raman-Spektrum von **2** mit dem des ursprünglichen Polymers $[Cu_2Cl_2[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]_2]_{\infty}\cdot CH_2Cl_2$ verglichen (siehe Hintergrundinformationen).^[11b] Die Raman-Banden für die eingebetteten As_4 -Moleküle bei $\tilde{\nu}=202$ (breit), 259 und 347 cm⁻¹ stimmen gut mit denen für As_4 in der Gasphase berechneten bei $\tilde{\nu}=203$ (zweifach entartet), 259 (dreifach entartet) und 349 cm⁻¹ überein. Für **1** und **2** zeigen die spektroskopischen Untersuchungen nur schwache Wechselwirkungen zwischen den eingebetteten E_4 -Molekülen und der polymeren Gastmatrix an. Folglich ist die Molekülstruktur von E_4 durch die Festkörperumgebung fast unbeeinflusst, und die E-E-Bindungslängen können als Referenz für die E_4 -Moleküle zuverlässig genutzt werden.

Neben der Bildung von polymeren Strukturen haben wir auch das Potenzial des Systems $CuX/[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ ($X=Cl$, Br) bei der templatgesteuerten Bildung von sphärischen

Strukturen gezeigt.^[10,12,24] Interessanterweise haben wir nie-
mals sphärische Wirt-Gast-Verbindungen erhalten, wenn wir
CuI als Ausgangsverbindung nutzten. Überraschenderweise
entstand in Gegenwart von P_4 die Verbindung $P_4@[\{Cp^*Fe(\eta^5-P_5)\}_{10}Cu_{30}I_{30}(MeCN)_6] \cdot 2 MeCN$ (**3**) als das erste CuI-ent-
haltende Käfigmoleköl ohne Fullerene-Topologie. Jedoch
gelang uns dies nicht, wenn wir instabile Lösungen von As_4
verwendeten, die auf einem klassischen Syntheseweg herge-
stellt wurden. Deshalb suchten wir nach indirekten Wegen,
um As_4 -Lösungen zu erzeugen. Unlängst berichteten wir über
die Synthese des homoleptischen Silberkomplexes $[Ag(\eta^2-As_4)_2][pftb]$ (**4**), in dem zwei As_4 -Tetraeder im side-on-
Modus an das Silberkation koordiniert sind.^[5c]



Die Reaktion von **4** mit einem Äquivalent LiCl führt zur
Bildung von AgCl sowie Li(pftb), welche beide fast quanti-
tativ innerhalb von 20 Minuten aus der Reaktionslösung
ausfallen [Gleichung (1)]. Um die Freisetzung von As_4 aus **4**
zu prüfen, wurden ^{75}As -NMR-Experimente durchgeführt.
Während Lösungen von As_4 , die aus grauem Arsen erhalten
wurden, ein breites Signal bei $\delta = -892$ ppm ($\omega_{1/2} = 2060$ Hz)
aufweisen, zeigt **4** keinerlei Signal im Bereich von $\delta = 0$ bis
 -1200 ppm infolge der Quadrupol-Relaxation und der damit
verbundenen Linienverbreiterung, zusammen mit der gerin-
gen lokalen Symmetrie der koordinierenden As_4 -Tetraeder.
Bei Zugabe von LiCl wird ein Signal bei $\delta = -908$ ppm ($\omega_{1/2} = 2364$ Hz) detektiert, das die erfolgreiche Freisetzung von As_4
aus **4** klar anzeigt. Die erhaltenen As_4 -Lösungen enthalten ca.
75 % des ursprünglich verwendeten Arsens und weisen eine
einzigartige Lichtstabilität (> 4 h) auf. Ein Grund hierfür
könnte das Fehlen von Keimen von grauem Arsen sein, die
die autokatalytische As_4 -Polymerisation bewirken. Zusätzlich
sind die As_4 -Lösungen ungefähr fünfmal höher konzentriert
als die bei der Hochtemperatursynthese erhaltenen.

Werden diese stabileren Lösungen von As_4 für die Re-
aktion von CuI mit $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ verwendet, kommt es zur
Bildung von $As_4@[\{Cp^*Fe(\eta^5-P_5)\}_{10}Cu_{30}I_{30}(MeCN)_6] \cdot 2 MeCN$ (**5**), dem Arsenanalogon des P_4 -haltigen Supramoleküls **3**. Diese einzigartigen Supramoleküle bestehen aus zwei Halb-
schalen, die durch ein Kupferiodid-Gerüst verbunden sind, welches zuvor bei den sphärischen Supramolekülen auf CuCl-
oder CuBr-Basis nicht beobachtet wurde.^[12] Der Gürtelbe-
reich wird durch vier schalenartige $\{Cu_4(\mu_4-I)(\mu_3-I)(\mu_2-I)_3\}$ -
Einheiten gebildet. Sie verbinden vier $[Cp^*Fe(P_5)]$ -Einheiten
jeder Halbschale (Abbildung 2), welche der Reihe nach über
zwei $\{CuI\}$ - und zwei $\{Cu(MeCN)\}$ -Einheiten an ein überda-
chendes $\{Cu_2(\mu_2-I)_2(MeCN)CuI\}$ -Gerüst angebunden sind. Jede Halbschale wird durch eine heraushängende Penta-
phosphaferrocen-Einheit mit einem 1,2-Koordinationsmodus
komplettiert. Insgesamt bestehen die anorganischen Gerüste
von **3** und **5** aus 100 Atomen. Die Supramoleküle **3** und **5**
haben ähnliche Abmessungen von $2.08 \text{ nm} \times 3.33 \text{ nm}$ bzw.
 $2.09 \text{ nm} \times 3.41 \text{ nm}$.^[25]

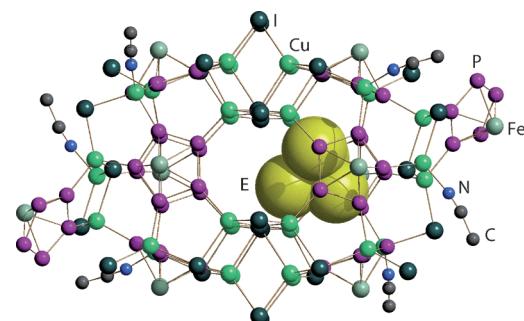


Abbildung 2. Der E_4 -Tetraeder ($E = P, As$), eingeschlossen in einem ellipsoiden Gastmoleköl von **3** bzw. **5**. Nur eine Position der fehlgeordneten E_4 -Moleküle ist wiedergegeben und die Cp^* -Liganden sind weg-
gelassen.

Die Supramoleküle verfügen über einen länglichen
Hohlraum von 10.3 \AA Länge, der von vier Iodatomen des
mittleren Gürtels in zwei Teile geteilt wird (Abbildung 2). In
jedem Teil beträgt der Abstand zwischen zwei gegenüberlie-
genden *cyclo-P₅*-Ringen ca. 4.9 \AA , was genug Platz für den
Einschluss eines E_4 -Moleküls lässt. Die Teile sind durch die
 E_4 -Gäste mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % statistisch
besetzt. Weiterhin zeigen sie eine Fehlordnung in der Ori-
entierung über zwei oder mehr nahe Positionen infolge der
ungünstigen quaderförmigen Gestalt des Hohlraums. Unge-
achtet der Fehlordnung sind die Wirt-Gast-Wechselwirkun-
gen signifikanter als diese in **1** und **2**, da das E_4 -Moleköl die
kürzesten intermolekularen Kontakte von 3.68 \AA für $E = P$
und 3.55 \AA für $E = As$ mit den *cyclo-P₅*-Ringen und von 3.71
für $E = P$ und 3.64 \AA für $E = As$ mit den benachbarten Iod-
atomen bildet. Für **3** variiert die P-P-Bindungslänge der P_4 -
Einheit von 1.94 bis 2.28 \AA . Beim As_4 -Tetraeder in **5** mussten
die As-As-Bindungslängen während der Strukturverfeine-
rung auf einen festen Wert gesetzt werden. In beiden Fällen
wurden die Bindungslängen infolge der Fehlordnung mit nur
geringer Präzision bestimmt, sie stimmen jedoch gut mit den
in **1** und **2** gefundenen Werten überein.

Abschließend kann festgestellt werden, dass wir die te-
traedrischen P_4 - und As_4 -Moleküle erfolgreich in den Tetra-
ederlücken der polymeren Matrix von $[Cu_2Cl_2(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_2]_\infty$ eingeschlossen haben. In den daraus resultieren-
den Produkten $[Cu_2Cl_2(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_2] \cdot (E_4)_x$ ($E = P, x = 1$;
 $E = As, x = 0.75$) wechselwirken die E_4 -Gäste nur sehr
schwach mit der Polymermatrix, sodass eine präzise Struk-
turanalyse von intakten E_4 -Molekülen durch Röntgenbeu-
gung an Einkristallen möglich wird. Für As_4 ist dies die erste
Strukturbestimmung auf der Basis von Beugungsmethoden
an Einkristallen. In beiden Fällen sind die Werte für die E-E-
Bindungslängen kleiner als die früher berichteten, stimmen
aber gut mit den berechneten Werten überein. Weiterhin
gelang uns ebenfalls der Einschluss von E_4 -Molekülen in
große ellipsoide Käfigmoleküle durch Verwendung einer
neuen Methode zur Erzeugung stabiler und hochkonzen-
trierter As_4 -Lösungen, die $[Ag(\eta^2-As_4)_2][pftb]$ als Arsen-
quelle nutzt. Da dieses Salz lichtstabil und lagerfähig ist, re-
präsentiert es ein einzigartiges As_4 -Speichermaterial, was
neue Richtungen in der Chemie des gelben Arsens eröffnen
wird.

Eingegangen am 15. Juli 2013
Online veröffentlicht am 2. September 2013

Stichwörter: Arsen · Phosphor · Röntgenstrukturanalyse ·
Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] T. H. Jordan, W. D. Streib, H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 777–778.
- [2] R. Marx, R. M. Ibberson, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 195–202.
- [3] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *Nature* **1952**, *170*, 629–629.
- [4] A. Simon, H. Borrman, H. Craubner, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, *30*, 507–510.
- [5] a) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757–1763; b) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38; c) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77–86; d) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243; e) C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 858–861; f) C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421–7424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283–7286; g) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7751–7755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7600–7603.
- [6] C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5932–5935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5830–5833.
- [7] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697–1699.
- [8] R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, S. J. Heyes, M. J. Rosseinsky, J. F. C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1367–1368.
- [9] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *495*, 461–466.
- [10] A. Schindler, C. Heindl, G. Balázs, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835.
- [11] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; b) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179.
- [12] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) 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; c) 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.
- [13] R. G. A. Bone, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10892–10911.
- [14] H. Krauss, G. Balazs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342.
- [15] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2916–2920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2834–2838.
- [16] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699–709.
- [17] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 346–348.
- [18] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8459–8465.
- [19] M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703–3711.
- [20] B. J. Persson, P. R. Taylor, T. J. Lee, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5051–5057.
- [21] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64–71.
- [22] M. F. Daniel, A. J. Leadbetter, *Philos. Mag. B* **1981**, *44*, 509–529.
- [23] G. Heckmann, E. Fluck, *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 175–183.
- [24] S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438.
- [25] Die äußeren Abmessungen der ellipsoidalen Supramoleküle wurden als Summe der Abstände zwischen den H-Atomen der am weitesten gegenüberliegenden Cp*-Liganden und den doppelten Van-der-Waals-Radien der H-Atome (1.20 Å) bestimmt.