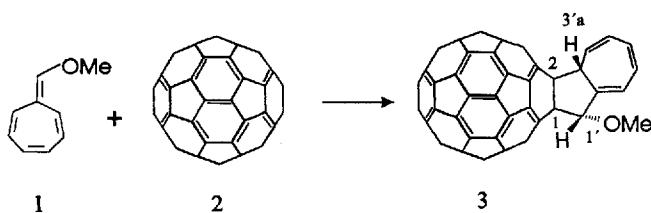


## Funktionalisierung von Buckminsterfullerenen C<sub>60</sub> durch [8 + 2]-Cycloaddition: spektroskopische und Elektronentransfereigenschaften eines Tetrahydroazulenofullerens \*\*

Ernst Beer, Michaela Feuerer, Andreas Knorr, Albert Mirlach und Jörg Daub\*

8-Methoxyheptafulven **1** hat ausgeprägte  $\pi$ -Donoreigenschaften<sup>[1]</sup>. Mit acceptorsubstituierten Alkenen reagiert **1** in regiospezifischer [8 + 2]-Cycloaddition zu Tetrahydroazulenen<sup>[2]</sup>. Buckminsterfulleren C<sub>60</sub> **2** hingegen hat eine hohe Elektronenaffinität ( $E_A = 2.6\text{--}2.8\text{ eV}$ )<sup>[3]</sup>. Dies ist die Ursache dafür, daß einerseits das  $\pi$ -Elektronensystem elektrophil ist – wobei die Reaktionen vorwiegend an den Bindungen zwischen zwei Sechsringen (6,6-Bindung) stattfinden – und daß andererseits **2** bis zum Hexaanion reduziert werden kann<sup>[4, 5]</sup>. Aufgrund dieser Eigenschaften sollte die [8 + 2]-Cycloaddition von **1** und **2** zu anellierten Fullererenen führen<sup>[6]</sup>. Damit eröffnet sich möglicherweise ein neuer Zugang zu polyfunktionellen Fullerenderivaten mit optoelektronischen Eigenschaften. Wir berichten nun erstmals über eine [8 + 2]-Cycloaddition von **2** (Schema 1).



Schema 1. Umsetzung von 8-Methoxyheptafulven **1** mit C<sub>60</sub> **2**.

Bei der Umsetzung von 8-Methoxyheptafulven **1** mit C<sub>60</sub> **2** (in Toluol, unter Stickstoff, bei Raumtemperatur) entsteht ein Produktgemisch, dessen HPLC-Diagramm ein Hauptprodukt mit einem mengemäßigen Anteil von über 90 % zeigt. Durch präparative Gelpermeationschromatographie (GPC) an Polystyrolgel (Laufmittel: Chloroform) wurde die Hauptfraktion abgetrennt und anschließend durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Elutionsmittel Toluol/Hexan 6:4) weiter gereinigt<sup>[7]</sup>. Dem Hauptprodukt wurde aufgrund massenspektrometrischer, NMR- und elektronenspektroskopischer Befunde die Struktur **3** zugeordnet. So tritt im Massenspektrum (Negativionen-Sekundärionen-Massenspektrometrie) ein Peak bei  $m/z$  854 der die Bildung eines Monoadduktes belegt. Außerdem tritt das Signal für C<sub>60</sub> ( $m/z$  720) auf, was auf eine thermische Retro-[8 + 2]-Cycloaddition hinweist. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die typischen Resonanzsignale einer Tetrahydroazulen-Teilstruktur<sup>[8]</sup>. Die Signale von 1'-H, 8'-H, 3'a-H in **3** sind im Vergleich zu denen von strukturell ähnlichen Tetrahydroazulenen tieffeldverschoben und somit Indikatoren für die magnetische Anisotropie der kugelförmigen C<sub>60</sub>-Einheit. Im Gegensatz zu bisher untersuchten

C<sub>60</sub>-Derivaten können aufgrund der Symmetrierniedrigung ( $I_h$  nach C<sub>1</sub>) im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **3** die Signale sämtlicher 60 C-Atome aufgelöst werden. Die beiden Signale bei  $\delta = 75.13$  und 71.58, die von quartären aliphatischen Kohlenstoffatomen stammen, belegen eindeutig, daß keine Bindung innerhalb der Kohlenstoffkugel gespalten wurde. Weiter abgesichert wurde der Strukturvorschlag durch <sup>13</sup>C-NMR-Polarisationstransferexperimente (<sup>13</sup>C-DEPT). Die sieben Methinkohlenstoffatome und das Kohlenstoffatom der Methoxygruppe ergeben ein positives Signal. Das UV/VIS-Spektrum zeigt bei  $\lambda = 432\text{ nm}$  eine Bande, die auch bei anderen, an der 6,6-Bindung verbrückten C<sub>60</sub>-Cycloaddukten beobachtet wird<sup>[9]</sup>.

Die [8 + 2]-Cycloaddition kann an den 6,6- oder 6,5-Doppelbindungen in **2** erfolgen, wobei bei einer Reaktion an der 6,6-Verknüpfung theoretisch zwei *cis/trans*-Diastereomere entstehen können. Im Falle einer Reaktion an der 5,6-Doppelbindung würden maximal vier Diastereomere entstehen. In Analogie zu den bisher bekannten Cycloadditionen und aufgrund der Tatsache, daß die [8 + 2]-Cycloaddition langsam abläuft, ordnen wir dem entstandenen Hauptprodukt die Struktur **3** zu: Die 6,6-Doppelbindung in **2** reagiert dabei mit der sterisch weniger gehinderten Seite von **1** unter Bildung von **3** mit *cis*-ständigen Wasserstoffatomen an C-3'a und C-1'. Die räumliche Nähe von 3'a-H und 1'-H wird durch einen eindeutigen Kern-Overhauser-Effekt bestätigt. Die Regioselektivität der Umsetzung wird durch semiempirische Berechnungen (MNDO, AM1, PM3) ebenfalls gestützt<sup>[10]</sup>. Die ermittelten molaren Bindungsenthalpien  $H_f$  möglicher Regiosomere von **3** sowie die Länge der verknüpfenden Einfachbindung der C<sub>60</sub>-Einheit sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Mit semiempirischen Methoden berechnete molare Bindungsenthalpien möglicher Regiosomere von **3** und Länge der verknüpfenden Einfachbindung im C<sub>60</sub>-Teil.

Isomer	MNDO	Methode AM1	PM3
	$H_f$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]		
<i>cis</i> -6,6	851.51	954.75	797.53
<i>cis</i> -6,5	866.69	972.51	815.32
$\Delta$ - <i>cis</i> -(6,6-6,5)	15.81	17.76	17.79
$d$ [Å]			
<i>cis</i> -6,6	1.616	1.580	1.586
<i>cis</i> -6,5	1.640	1.623	1.618

Cyclovoltammetrische und spektroelektrochemische Untersuchungen<sup>[12]</sup> zeigen, daß das Fünfring-anellierte Fullerene **3** in vier reversiblen/quasireversiblen Einelektron-Transfer-Schritten reduziert wird (Tabelle 2, Abb. 1).

Tabelle 2. Cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufenpotentiale der Reduktion von C<sub>60</sub> **2** und vom C<sub>60</sub>-Derivat **3** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Potential [mV] [a]	Verbindung und Lösungsmittel			
	C <sub>60</sub> in Benzol/CH <sub>3</sub> CN 10:1	C <sub>60</sub> in Toluol/CH <sub>3</sub> CN 8:2	3 in THF 8:2	3 in Toluol/CH <sub>3</sub> CN 8:2
$E_{1/2}^I$	-990	-1000	-1090	-1120
$E_{1/2}^{II}$	-1370	-1410	-1640	-1510
$E_{1/2}^{III}$	-1900	-1910	-2260	-2080
$E_{1/2}^{IV}$	-2410	-2380	-2710	-2520

[a] Bestimmt gegen Ferrocen/Ferrocenium.

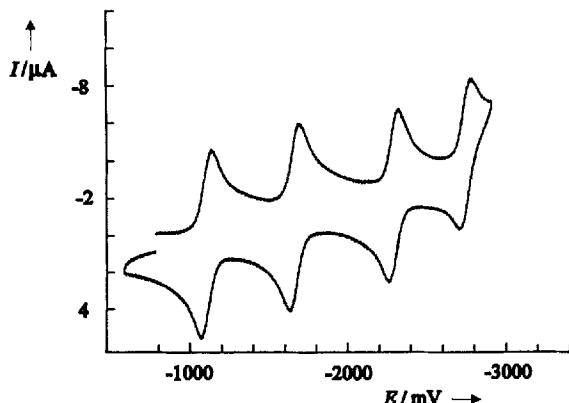


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **3** in THF, 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 500 mVs<sup>-1</sup>; die Potentiale sind gegen Ferrocen/Ferrocenium angegeben.

Mittels UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie (Tabelle 3, Abb. 2) wurden das Radikal-anion **3<sup>•-</sup>**, das Dianion **3<sup>2-</sup>** und das Radikal-trianion **3<sup>3-</sup>** eindeutig identifiziert. Die Reversibilität

Tabelle 3. UV/VIS/NIR-Daten des Radikal-anions, Dianions und Radikal-trianions von **3** in THF. Zum Vergleich ist jeweils die niedrigerenergetische Absorption von C<sub>60</sub> **2** aufgeführt.

Ion	$\lambda$ [nm]	isosbestische Punkte [nm]	$\lambda_{\max}$ von <b>3</b> [nm]	$\lambda_{\max}$ von <b>2</b> [nm]
<b>3<sup>•-</sup></b>	257, 343 (sh), 563, 984	238, 259, 304, 332	984	1072
<b>3<sup>2-</sup></b>	254, 377 (sh), 710, 864	250, 263, 323, 343, 914	864	799
<b>3<sup>3-</sup></b>	250, 375 (sh), 480, 669, 871, 1342	223, 696, 882	1342	1364

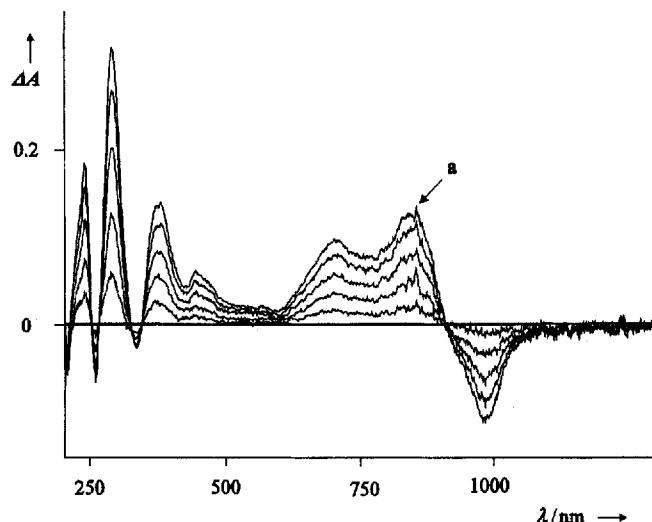


Abb. 2. Potentialstufen-UV/VIS/NIR-Differenzspektroskopie. Dargestellt ist in Kurve a das Spektrum von **3<sup>•-</sup>**, subtrahiert vom Spektrum von **3<sup>2-</sup>**. Die weiteren Kurven verdeutlichen die elektrochemisch einheitliche Reduktion von **3<sup>•-</sup>** zu **3<sup>2-</sup>**.

dcr Reduktionsschritte wird durch die isosbestischen Punkte belegt. Gegenüber der Stammverbindung C<sub>60</sub> **2** weist **3** bei allen Reduktionsschritten negativeres Potential auf, das heißt, das anellierte Fullerenderivat **3** wird weniger leicht reduziert. Die längstwelligen Banden sind beim Radikal-anion und Radikal-

trianion am weitesten in den NIR-Bereich verschoben (**3<sup>•-</sup>**: 984 nm/1.26 eV; **3<sup>3-</sup>**: 1342 nm/0.92 eV). Im Dianion **3<sup>2-</sup>** liegt die niedrigerenergetische Absorption bei 864 nm/1.43 eV.

Diese [8+2]-Cycloaddition von Buckminsterfulleren C<sub>60</sub> zeigt einen Zugang zu chiralen Fullerenderivaten mit Tetrahydroazulen-Teilstruktur auf. Dies ermöglicht die Synthese von Fullerenen mit nichtalternierenden und elektronentransferaktiven Substrukturen. Die Umsetzung von **3** mit Triphenylmethinium-hexachloroantimonat führt, wie erste Untersuchungen zeigen, unter Hydridabspaltung zu einem Fulleren-Tropylium-Ion. Darüberhinaus reagiert der Cycloheptatrien-Strukturteil mit 4,5-Dihydro-4-methyl-3H-1,2,4-triazol-3,5-dion unter Cyclo-addition<sup>[13]</sup>. Gegenwärtig noch untersucht werden weitere Verbindungen, die aus C<sub>60</sub> und elektronenreichen fulvenoiden und nichtfulvenoiden π-Elektronensystemen aufgebaut sind.

### Experimentelles

Unter Stickstoff werden 121 mg (0.9 mmol) **1** in 350 mL wasserfreiem Toluol gelöst. Zu der braunen Lösung gibt man 500 mg (0.7 mmol) C<sub>60</sub> **2** und röhrt eine Woche bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird auf 50 mL eingeeignet und auf 0 °C gekühlt. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der abgesaugt, mit wenig Toluol und mit Diethylether gewaschen und im Vakuum (0.01 Torr) bei Raumtemperatur getrocknet wird. Es verbleibt 401.4 mg eines schwarzbraunen Pulvers. Neben C<sub>60</sub> zeigt das HPL-Chromatogramm mehrere Reaktionsprodukte, wobei ein Hauptprodukt mit einem mengenmäßigen Anteil von über 90 % vorhanden ist. GPC [7] von 30 mL einer gesättigten Lösung des Rohprodukts in CHCl<sub>3</sub> und anschließende Säulenchromatographie der Fraktion mit einer Retentionszeit von 30.1 min an einer 3 × 40 cm SiO<sub>2</sub>-Säule mit Toluol/Hexan 6:4 unter Stickstoff [14] liefert 17 mg reines **3**.

NI-LISIMS-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol/Toluol): *m/z* (%): 886 (13) [M<sup>+</sup> + O<sub>2</sub>] [13], 854 (20) [M<sup>•+</sup>], 720 (100) [C<sub>60</sub>]. UV/VIS (Toluol):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 285 (4.70), 308 (4.65) sh, 327 (4.64) sh, 432 (3.65), 483 (3.30) sh, 547 (3.09) sh, 640 (2.69) sh, 706 (2.62); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CS<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6:1, 25 °C, TMS) δ = 3.37 (s, 3 H; OMe); 3.90 (ddd, <sup>3</sup>J(4',3'a) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5',3'a) = 1.4 Hz, <sup>4</sup>J(8',3'a) = 1.4 Hz, 1H; H-3'a); 5.54 (d, <sup>4</sup>J(8',1') = 0.9 Hz, 1H; H-1'); 6.25 (ddd, <sup>3</sup>J(5',4') = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J(3'a,4') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(6',4') = 0.7 Hz, 1H; H-4'); 6.39–644 (m, 1H; H-5'); 6.81 (dd, <sup>3</sup>J(7',8') = 4.5 Hz, <sup>4</sup>J(1',8') = 0.9 Hz, 1H; H-8'); 6.91–6.94 (m, 2 H; H-7', H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CS<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6:1, 25 °C, TMS): δ = 156.03, 153.26, 153.03, 152.28, 146.41, 146.36, 146.07, 145.40, 145.38, 145.26, 145.24, 145.20, 145.16, 145.07, 145.05, 145.00, 144.98, 144.73, 144.69, 144.65, 144.61, 144.34, 144.30, 144.21, 144.19, 144.06, 144.04, 143.79, 143.70, 143.67, 143.36, 143.32, 142.21, 142.09, 142.06, 141.70, 141.58, 141.56, 141.44, 141.40, 141.26, 141.25, 141.18, 141.11, 141.10, 140.97, 140.82, 140.72, 140.59, 140.48, 139.20, 139.06, 138.81, 138.80, 137.50, 135.96, 134.85, 132.32 (58 sp<sup>2</sup>-C von C<sub>60</sub>); 133.66 (quartäres Siebenring-C-8'a); 131.55, 128.74, 124.00, 122.99, 120.74 (sp<sup>2</sup>-C vom Siebenring); 90.20 (C-3'a), 75.13, 71.58 (2 sp<sup>3</sup>-C von C<sub>60</sub>); 55.42, 55.01 (C-1', OMe).

Eingegangen am 23. Dezember 1993 [Z 6577]

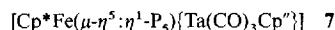
- [1] a) J. Daub, *Chimia* **1987**, *41*, 52–59; b) W. Bauer, J. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1154–1173.
- [2] J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1836–1856.
- [3] S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 233–238.
- [4] Übersichtsartikel: a) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685–693; b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157–161; c) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141.
- [5] a) Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3980; b) D. Dubois, G. Moninot, W. Kutzner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7137–7145; c) D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4364–4366; d) G. A. Heath, J. E. McGrady, R. L. Martin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *17*, 1272–1274; e) M. Baumgarten, A. Gügel, L. Ghergel, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 458–461.
- [6] Arbeiten über [4+2]-Cycloadditionen: a) M. Prato, T. Suzuki, H. Forouidian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickborn, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594–1595; b) P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78–80; c) F. Diederich, U. Jonas, V. Framlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2445–2453, zit. Lit.
- [7] GPC-Trennung erfolgte über eine 30 × 600 mm Polystyrolgelsäule (10 μm, 500 Å) der Fa. PPS, Mainz, mit CHCl<sub>3</sub> als Eluenten. Der apparative Aufbau entspricht dem in Lit. [6b] beschriebenen. Die Trennung wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Müllen von Dipl.-Chem. F. Beer durchgeführt.

- [8] J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, G. Maas, *Z. Naturforsch. Teil B* **1986**, *41*, 1151–1160.
- [9] Vgl.: L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231–1250.
- [10] Alle Berechnungen wurden mit dem Progammpaket VAMP 4.5 [11] ohne Symmetrierestriktionen auf Restricted-Hartree-Fock (RHF)-Niveau durchgeführt. Die berechneten Geometrien wurden durch Schwingungsanalysen als Minima auf der Energienhyperfläche charakterisiert.
- [11] G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clark, *VAMP 4.5, Oxford Molecular Ltd.*, Oxford, **1993**.
- [12] J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *Dechema Monogr.* **1988**, *112*, 177–191; J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2169–2173.
- [13] Innerhalb von 20 Minuten reagiert **3** vollständig zu einer sehr polaren Spezies. Die Umsetzung von **3** mit 4,5-Dihydro-4-methyl-3H-1,2,4-triazol-3,5-dion führt nach 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektroskopischen Untersuchungen zu einem Gemisch aus mindestens drei Isomeren, wobei im Massenspektrum nur ein Molekülonpeak bei *m/z* 968 auftritt.
- [14] Gelöstes **3** reagiert mit Sauerstoff.

Das Ferrocen-Analogon **1**<sup>[4]</sup> weist seinerseits vielfältige Ligandeneigenschaften auf. Sowohl bei der terminalen Koordination von zwei Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragmenten<sup>[5]</sup> als auch bei der Aufstokung zum kationischen 30-Valenzelektronen-Tripeldeckerkomplex [Cp\*Fe(P<sub>5</sub>)FeCp\*]<sup>+</sup><sup>[5]</sup> bleibt der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Baustein intakt und planar.

Zwei bemerkenswerte P<sub>5</sub>-Ringöffnungsreaktionen beobachtet man bei der Umsetzung von **1** mit dem Tantalkomplex **2** und dem Diiridiumkomplex **4**.

Die entscheidende Vorstufe für die Bildung von **3** ist der Diimetallkomplex **7**<sup>[6]</sup>, der durch Kurzzeit-Photolyse hergestellt und anschließend isoliert werden kann. In **7** ist der intakte *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand terminal an das Ta(CO)<sub>3</sub>Cp"-Fragment koordiniert. Sowohl seine photochemische als auch thermische CO-Eliminierung führt unter Spaltung einer P-P-Bindung zur Bildung von **3**.



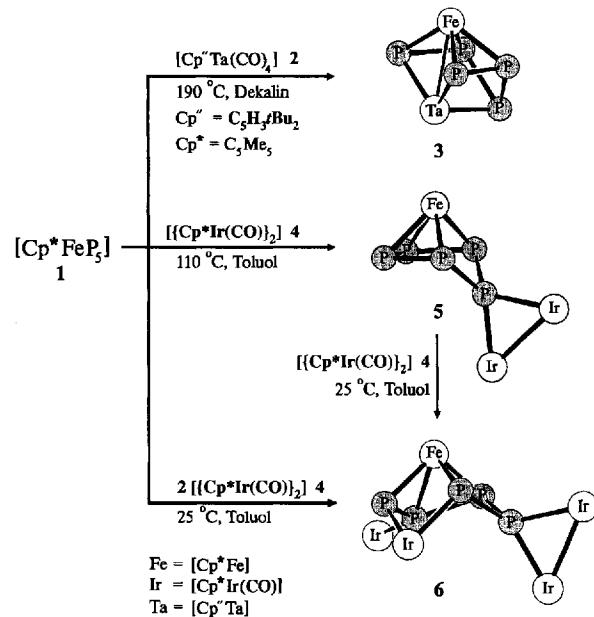
Die Verbindungen **3**, **5** und **6** bilden schwarzgrüne Kristalle, die kurzzeitig an Luft handhabbar sind und sich in Pentan mäßig, in Toluol gut und in Dichlormethan sehr gut lösen. Die Ausbeuten der entsprechenden Reaktionen liegen zwischen 52 und 90%. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der neuen Komplexe<sup>[6]</sup> sind mit den röntgenographischen Befunden<sup>[7]</sup> in Einklang. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> ergibt als Gerüst von **3** ein verzerrtes TaP<sub>5</sub>-De- war-Benzol, dessen zwei P=P-Bindungen (P1-P2 = 2.150(2), P4-P5 = 2.152(2) Å) vom 13-Valenzelektronen-Fragment FeCp\* überdeckt werden (Abb. 1). Mit einer Ta-Fe-Bindung (Metall-

## [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>, ein Sandwichkomplex mit vielfältigen Ligandeneigenschaften \*\*

Michaela Detzel, Thomas Mohr, Otto J. Scherer\* und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der *cyclo*-P<sub>n</sub>-Komplexliganden<sup>[1]</sup> nimmt das Pentaphosphacyclopentadienyl-Anion, P<sub>5</sub><sup>-</sup>, eine Schlüsselstellung ein. Beispiele hierfür sind die Sandwichkomplexe [Cp\*<sup>+</sup>M( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>, M = Fe (**1**), Ru<sup>[1a]</sup> und Os<sup>[2]</sup> sowie die in Form stabiler Lösungen herstellbaren Verbindungen MP<sub>5</sub>, M = Li, Na und K<sup>[3]</sup>.



[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Detzel, Dipl.-Chem. T. Mohr, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[1]</sup>

Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Telefax: Int. + 631/205-3200

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Degussa AG danken wir für eine Spende von  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; Herrn Dr. Öfele, München, für die Hilfe bei der Herstellung von **1**. Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl.

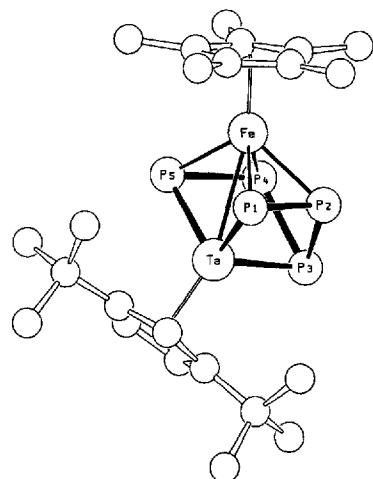


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ta-Fe 2.854(1), Ta-P1 2.378(2), Ta-P5 2.377(2), Ta-P3 2.391(2), Fe-P1 2.357(2), Fe-P5 2.369(2), Fe-P2 2.300(2), Fe-P4 2.281(2), P1-P2 2.150(2), P4-P5 2.152(2), P2-P3 2.271(2), P3-P4 2.265(2), P2···P4 2.80, P1···P5 3.60, Fe-Cp\*<sub>(zeoz)</sub> 1.723, Ta-Cp\*<sub>(zent)</sub> 2.106; Ta-P1-P2 74.63(6), Ta-P5-P4 74.56(6), P1-P2-P3 111.40(8), P3-P4-P5 111.23(8), P2-P3-Ta 72.26(6), P4-P3-Ta 72.32(6), P1-Ta-P3 99.99(6), P3-Ta-P5 99.74(6), P1-Ta-P5 98.51(5), P2-P3-P4 76.37(7), Winkelsummen der Vierringe: Ta,P1,2,3 358.3, Ta,P3,4,5 357.8, Fe,P1,Ta,P5 345.8, Fe,P2,3,4,5 352.6, Diederwinkel: P1,2,4,5|P2,3,4 108.8.

Metall-Abstand 2.845(1) Å ergibt sich für das Eisenzentrum die 18-Valenzelektronen-Konfiguration. Deutlich länger sind die übrigen P-P-Bindungen (P2-P3 = 2.271(2), P3-P4 = 2.265(2) Å). Der P<sub>5</sub>-Ligand von **3** lässt sich als Triradikal Pentaphospha-1,4-pentadien-1,3,5-triyl **A** oder als Trianion P<sub>5</sub><sup>3-</sup> **B** beschreiben.

