

$Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.050 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 1.33 \text{ cm}^{-1}$; 4229 gemessene Reflexe; 1251 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 22^\circ$; $R1 = 0.12$, $wR2 = 0.25$. Vorläufige Kristallstrukturdaten von **15b**: $C_{72}H_{96}N_8Cl_4O_{16}$, Kristalle aus Dichlormethan/Hexan (1:1); monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 28.004(8)$, $b = 10.138(4)$, $c = 28.014(9) \text{ \AA}$, $\beta = 104.57(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 2.22 \text{ cm}^{-1}$; 6975 gemessene Reflexe; 2209 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 21^\circ$; $R1 = 0.13$, $wR2 = 0.24$. Vorläufige Kristallstrukturdaten von **19**: $C_{70}H_{90}N_8$, Kristalle aus Dichlormethan/Hexan (1:1); triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 13.258(3)$, $b = 14.410(3)$, $c = 19.150(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.15(2)$, $\beta = 84.97(2)$, $\gamma = 66.67(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.65 \text{ cm}^{-1}$; 4487 gemessene Reflexe; 2525 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 20^\circ$; $R1 = 0.070$, $wR2 = 0.153$.

- [15] Die Kondensation von 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrolen mit 5,5'-Dicarboxy-2,2'-dipyrrylmethanen wird bezüglich der Bildung von Corrolen zwar als erfolglos beschrieben (M. Conlon, A. W. Johnson, W. R. Overend, D. Rajapaksa, C. M. Elson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1973*, 2281, doch schien es uns aus verschiedenen Gründen angezeigt, sich der Reaktion erneut zuzuwenden.
- [16] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem. 1994*, **106**, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994*, **33**, 1509. Für das decapyrrolische Turcasarin wird aufgrund der Röntgenstrukturanalyse seines Tetrakishydrochlorids eine 8er-Konformation angenommen.
- [17] Auf dem Gebiet der Helicene und Cyclophane sind Moleküle mit 8er-Topologie bereits bekannt; siehe B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B 1976*, **30**, 688; R. Schenk, K. Müllen, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett. 1990*, **31**, 7367.
- [18] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem. 1975*, **87**, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975*, **14**, 564.

Octaphyrin-(1.0.1.0.1.0.1.0)

Martin Bröring, Jörg Jendrny, Lars Zander, Hans Schmickler, Johann Lex, Yun-Dong Wu*, Maja Nendel, Jiangang Chen, Dietmar A. Plattner, Kendall N. Houk* und Emanuel Vogel*

Professor Wolfgang R. Roth zum 65. Geburtstag gewidmet

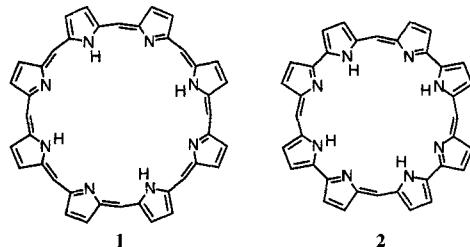
Polypyrrolische Makrocyclen mit acht oder mehr Pyrrolringen sind unter anderem als potentielle Liganden für zweikernige Komplexe^[1] von aktuellem Interesse. Nachdem der erste Repräsentant derartiger Makrocyclen, das zehn Pyrrolringe enthaltende Turcasarin, erst kürzlich von J. L. Sessler et al.^[2] im Zuge von Arbeiten über „expandierte Porphyrine“^[3, 4] beschrieben worden war, stellten wir beim Versuch der – bislang nicht realisierten – Synthese des Porphyrin-Isomers (*E*)-Corrphycen^[5] fest, daß Cyclooctapyrrole unterschiedlichen Strukturtyps bei der säurekatalysierten Kondensation von dipyrrolischen Baustein en eine zum Teil relativ hohe Bildungstendenz aufweisen. Wie es scheint, hat die Bildung von Cyclooctapyrrolen stets dann eine Chance, wenn der Ringschluß zu den entsprechenden Cyclotetrapyrrolen konformativ oder mechanistisch erschwert ist. Die bisher bekannten Cyclooctapyrrole haben das gemeinsame geometrische Merkmal, daß sie in chiralen 8er-Konformationen vorliegen, die wegen ihrer eingeschränkten Beweglichkeit möglicherweise in Enantiomere getrennt werden können^[6].

[*] Prof. Dr. E. Vogel, M. Bröring, J. Jendrny, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. +221/470-5102

Prof. Dr. Y.-D. Wu
Department of Chemistry
The Hong Kong University of Science & Technology
Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)
Telefax: Int. +2358-1594

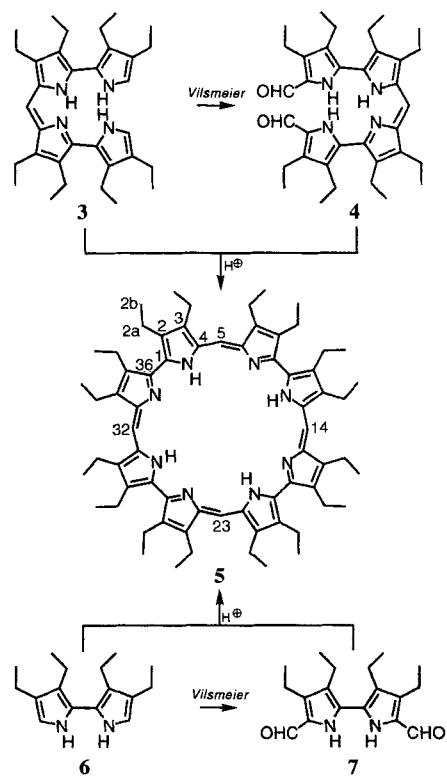
Prof. Dr. K. N. Houk, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. +310/206-1843

Bei Auslotung der strukturellen Variabilität octapyrrolischer Makrocyclen mit dieser Vorzugskonformation anhand von Molekülmodellen stößt man geradezu zwangsläufig auf die in planarer Darstellung hochsymmetrischen Verbindungen **1** und **2**, das Octaphyrin-(1.1.1.1.1.1.1.1) bzw. das Octaphyrin-(1.0.1.0.1.0.1.0)^[7],



als mögliche Kandidaten. Während **1** formal ein Homologes des Porphyrins^[8] ist, mit diesem hinsichtlich der π -Elektronenstruktur aber nicht konform geht^[9], handelt es sich bei **2** um einen Makrocyclus, der sich von Porphyrin durch Austausch der vier Pyrrolringe durch vier Bipyrrrol-Einheiten ableitet. Anders als **1**, dessen Synthese nach wie vor eine Herausforderung bedeutet, konnte **2** jetzt auf zwei Wegen hergestellt werden.

Der konzeptionell einfachste Zugang zu Octaphyrinen-(1.0.1.0.1.0.1.0), die der Rothemund'schen Synthese^[10] von tetra-meso-substituierten Porphyrinen nachempfundene Kondensation eines tetraalkylsubstituierten (freie α, α' -Positionen) Bipyrrols mit aromatischen Aldehyden unter acidischen, oxidierenden Bedingungen, wurde bereits vor einigen Jahren von Sessler et al.^[11] ins Auge gefaßt. Wider Erwarten ergab diese Reaktion jedoch nicht das cyclische Tetrakondensationsprodukt, sondern lieferte mit sehr guter Ausbeute das hexapyrrolische „expandierte Porphyrin“ Rosarin [Hexaphyrin-(1.0.1.0.1.0)], das mit wässriger Salzsäure sehr leicht ein Trishydrochlorid bildet und als solches strukturchemisch charakterisiert wurde. Die Verfügbarkeit des linearen Tetrapyrrols **3** und des daraus durch



Vilsmeier-Reaktion erhältlichen α,ω -Dialdehyds **4** – Zwischenstufen unserer Synthese von Isocorrolen^[1,2] – lud dazu ein, die Kondensation der beiden Tetrapyrrole als alternativen Syntheseweg zu Octaphyrinen-(1.0.1.0.1.0.1.0) zu untersuchen. Unterwirft man **3** und **4** der Behandlung mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei Raumtemperatur, so entsteht in der Tat das octapyrrolische Homologe **5** des Rosarins, das als einziges definiertes Produkt isoliert wird. Wie sich nachträglich herausstellte, ist **5** vorteilhafter dadurch erhältlich, daß man das Bipyrrrol **6** und den Bipyrraldialdehyd **7**^[1,3] säurekatalytisch kondensiert (siehe Arbeitsvorschrift). Das in beiden Fällen chromatographisch aufgearbeitete Octaphyrin **5** wurde nach Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan in dunkelgrünen, metallisch glänzenden Rhomben gewonnen (Ausb. 11 bzw. 7%).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , Al_2O_3 zur Bindung von Wasserspuren) von **5** besteht lediglich aus einem Singulett ($\delta=6.57$, *meso*-Protonen), einem breiten Signal ($\delta=13.30$, NH-Protonen) und zwei ABX_3 -Systemen (Ethylgruppen mit jeweils diastereotopen CH_2 -Protonen). Bei Aufnahme des Spektrums zwischen -100 und $+100$ °C, nunmehr in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ als Solvens, ist keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale zu beobachten. Diese NMR-Befunde sind, wie sich anhand von Molekülmodellen leicht nachvollziehen läßt, mit den folgenden beiden – die Erhaltung der Diastereotopie der CH_2 -Protonen berücksichtigenden – sterischen Szenarien vereinbar: 1. Das Octaphyrin **5** existiert in einer an Cyclooctatetraen erinnernden, achiralen Wannenform, die – bezogen auf die NMR-Zeitskala – keiner raschen Inversion unterliegt. 2. Bei **5** hat man es mit zwei enantiomeren 8er-Konformatoren zu tun, die sich – wiederum bezogen auf die NMR-Zeitskala – rasch ineinander umwandeln, wobei die Wannenform als Zwischenstufe durchlaufen wird.

Zur Klärung der Frage, ob **5** ein statisches (NH-Tautomerie nicht berücksichtigt) oder dynamisches Molekül ist, wurde eine Konformationsanalyse anhand von Kraftfeldmodellen durchgeführt. Diese ergab, daß das Szenario 2, das die Möglichkeit der Enantiomerentrennung praktisch ausschließt, zutreffend ist und daß der konformativ Proze (Enantiomerenumwandlung) mit der NH-Tautomerie gekoppelt ist^[14].

Das Octaphyrin **5** hat vier basische Stickstoffatome, die mit 70%iger Perchlorsäure in Dichlormethan unter Bildung eines Tetrakishydroperchlorats protoniert werden können. Da dieses im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch das gleiche Aufspaltungsmuster zeigt wie **5**, ist unwahrscheinlich, daß die Salzbildung tiefergreifende konformativ Veränderungen im Produkt zur Folge hat.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse von **5** als freier Base wird die für den Makrocyclus in Lösung erwogene 8er-Konformation von diesem im Kristall tatsächlich eingenommen (Abb. 1)^[1,5]. Wie aus den Strukturparametern hervorgeht, setzt sich **5** aus vier näherungsweise planaren Dipyrin-Substrukturen (Torsionswinkel zwischen 1° und 10°), deren Individualität bis zu einem gewissen Grade erhalten geblieben ist, zusammen^[1,6]. Die beobachtete Konformation des Moleküls kommt hauptsächlich dadurch zustande, daß die Pyrrolringe der Bipyrrrol-Einheiten relativ stark gegeneinander verdreht sind (Torsionswinkel im Bereich von 43° bis 52°). Eine Zuordnung der vier Imino-Wasserstoffatome zu bestimmten Stickstoffatomen war möglich. Offensichtlich als Folge der 8er-Konformation des Moleküls sind die Wasserstoffatome jedoch nicht entsprechend Formel **5** verteilt, sondern an N1, N3, N4 und N6 lokalisiert (Abb. 1).

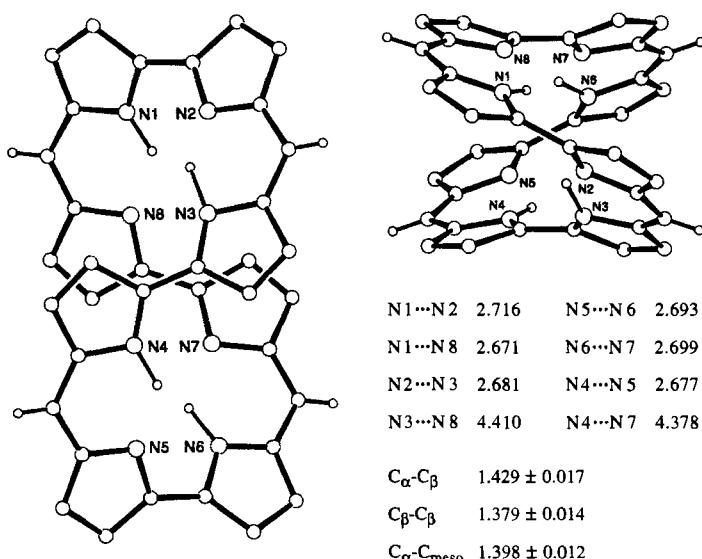
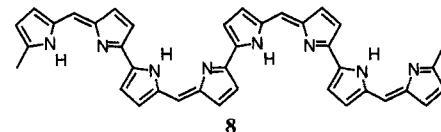


Abb. 1. Struktur von Octaphyrin **5** im Kristall (links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht; N-N-Kontaktabstände und ausgewählte Bindungslängen [\AA]; die Ethylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Der Gedanke liegt nahe, von dem auffallend stabilen Octaphyrin **5** auf das aus monobasischen Dipyrin-Einheiten^[1,6] (als Monomer) aufgebaute Polymer **8** zu extrapolieren, das in helicaler Konformation besondere Beachtung verdient.



Experimentelles

Eine Lösung von 900 mg (3 mmol) 3,3',4,4'-Tetraethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol **7** und 732 mg (3 mmol) 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-bipyrrrol **6** in 300 mL Tetrahydrofuran läßt man zu einer Mischung aus 300 mL Methanol und 15 mL 70proz. Perchlorsäure zutropfen. Anschließend wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit verdünnter Natronlauge alkaliert, mit Dichlormethan extraktiv aufgearbeitet und an Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II–III nach Brockmann mit Hexan/Toluol (2:1) chromatographiert (10×2 cm). Als einziger nicht-polymeres Produkt erhielt man hierbei Octaphyrin-(1.0.1.0.1.0.1.0) **5**, das nach Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan (5:1) metallisch glänzende dunkelgrüne Rhomben lieferte; Schmp. > 300 °C, Ausb. 84 mg (7%). – Ausgewählte spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Al_2O_3): $\delta=13.30$ (br. s, 4H; NH); 6.57 (s, 4H; H-5, 14,23,32), 2.57 (ABX_3 -System, AB-Teil, 16H; H-3a,3a',7a,7a',12a,12a',16a,16a',21a,21a',25a,25a',30a,30a',34a,34a'), 2.57 (ABX_3 -System, A-Teil, 8H; H-2a,8a,11a,17a,20a,26a,29a,35a), 2.45 (ABX_3 -System, B-Teil, 8H; H-2a',8a',11a',17a',20a',26a',29a',35a'); 1.22 (ABX_3 -System, X₃-Teil, 24H; H-3b,7b,12b,16b,21b,25b,30b,34b), 1.13 (ABX_3 -System, X₃-Teil, 24H; H-2b,8b,11b,17b,20b,26b,29b,35b); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , Al_2O_3): $\delta=147.49$, 140.40, 139.73, 132.12, 115.17, 18.32, 17.82, 17.33, 15.73; IR (CsI): $\tilde{\nu}=3196, 2961, 2928, 2869, 1589, 1464, 1388, 1301, 1278, 1207, 1185, 1110, 1056, 1009, 950, 867, 764 \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon)=361$ (28 500), 548 nm (104 000); MS (FAB): m/z (%): 1018 (98) [$(M+2\text{H})^+$], 1017 (100) [$(M+\text{H})^+$], 1016 (78) [M^+].

Eingegangen am 3. Juni 1995 [Z 8058]

Stichworte: Makrocyclen · Porphyrinoide · Octaphyrin

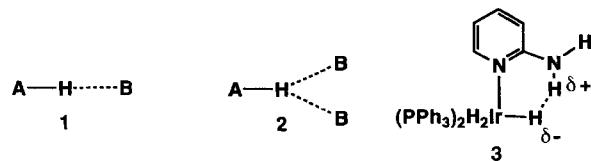
- [1] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1537; J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131; H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, S. Moss, C. O. Rodriguez de Barbarin, G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 693; F. V. Acholla, F. Takusagawa, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6902; F. V. Acholla, K. B. Mertes, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3269.

- [2] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509. Wie in dieser Arbeit vermerkt (Fußnote [14]), bildet Turcasarin ein Bisuranyl-Chelat.
- [3] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177; J. L. Sessler, S. J. Weghorn, Y. Hisada, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 56.
- [4] T. Wessel, B. Franck, M. Müller, U. Rodewald, M. Läge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1148; H. König, C. Eickmeier, M. Müller, U. Rodewald, B. Franck, *ibid.* **1990**, *102*, 1437; bzw. **1990**, *29*, 1393; G. Knübel, B. Franck, *ibid.* **1988**, *100*, 1203 bzw. **1988**, *27*, 1170; M. Gosmann, B. Franck, *ibid.* **1986**, *98*, 1107; bzw. **1986**, *25*, 1100.
- [5] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Nendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 21.
- [6] Im Falle eines chiralen Octaphyrins, des formal „dimeren Corrphycens“ [5], konnte bereits sichergestellt werden, daß eine Enantiomerentrennung möglich ist (persönliche Mitteilung von Prof. O. Hofer und Dr. A. Werner, Universität Wien).
- [7] Für Cyclopolypyrole, die aus *n* Dipyrin (Pyrromethen)-Strukturelementen aufgebaut sind, bietet sich alternativ die Bezeichnung Cyclo[*n*]dipyrine an. Als Anfangsglied der Reihe ist das Cyclo[3]dipyrin (Rosarin [11]) zu betrachten. Octaphyrin 2 entspricht Cyclo[4]dipyrin.
- [8] Die einzigen bisher bekannten Homologen des Porphyrins (Tetraphyrin) sind Pentaphyrin und Hexaphyrin (jeweils als Derivate): H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275; A. Gossauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, *92*, 793; A. Gossauer, *Chimia* **1983**, *37*, 341; A. Gossauer, *ibid.* **1984**, *38*, 45; A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4690.
- [9] Der Hauptkonjugationsweg von **1** (aufgrund der geometrisch bedingten Konjugationsbehinderung vermutlich ohne große Bedeutung) umfaßt 36 ($4n$) π -Elektronen.
- [10] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625; P. Rothmund, A. R. Menotti, *ibid.* **1941**, *63*, 267.
- [11] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306.
- [12] Die reduktive Kupplung von tetrapyrrolischen α, ω -Dialdehyden des Typs **4** nach McMurry stellt eine allgemeine Methode zur Synthese von Isocorrolen (alkylsubstituiert) dar; Y. Hellwig, Dissertation, Universität Köln, **1994**; B. Binsack, Dissertation, Universität Köln, voraussichtlich **1995**; Isocorrole entstehen außerdem durch eine in basischem Medium hervorgerufene Umlagerung von Porphycenen, die an allen Pyrrolringen zwei Substituenten aufweisen; S. Will, A. Rahbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1390; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143.
- [13] E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukau-
loo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
- [14] Die Konformationsanalyse von **5**, für die nicht nur Kraftfeld-, sondern auch quantenmechanische und Moleküldynamik-Methoden herangezogen wurden, wird in einer separaten Publikation ausführlich diskutiert.
- [15] Kristallstrukturdaten von **5**: $C_{68}H_{88}N_8$, Kristalle aus Hexan; triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 12.851(3)$, $b = 14.341(3)$, $c = 18.897(5)$ Å, $\alpha = 77.51(2)$, $\beta = 70.45(2)$, $\gamma = 75.70(2)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.074$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.63$ cm $^{-1}$; 17372 gemessene Reflexe; 6071 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_c^2$); $\theta_{\text{max.}} = 28^\circ$; $R^1 = 0.075$, $wR2 = 0.151$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**). Gerechnet auf Computern des Regionalen Rechenzentrums der Universität Köln. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21EZ, unter Angabe des Regionalen Rechenzentrums der Universität Köln. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] Zur Struktur und zum Komplexierungsverhalten von Dipyrinen siehe die sehr informative Monographie: H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, Wien, **1989**.

Eine ungewöhnliche intermolekulare Dreizentren-N-H \cdots H₂Re-Wasserstoffbrücke zwischen [ReH₅(PPh₃)₃] und Indol im Kristall**

Jeremy Wessel, Jesse C. Lee, Jr., Eduardo Peris, Glenn P. A. Yap, Jeffrey B. Fortin, John S. Ricci, Gjergji Sini, Alberto Albinati*, Thomas F. Koetzle*, Odile Eisenstein*, Arnold L. Rheingold* und Robert H. Crabtree*

In der Hoffnung, Ideen aus dem Bereich der molekularen Erkennung auf die Komplexierung von Übergangsmetallen und auf die Katalyse übertragen zu können, haben wir Wasserstoffbrückenbindungen^[1] in Metallkomplexen näher untersucht. Sie treten gewöhnlich zwischen einer schwachen Säure A-H und einer oder zwei schwachen Basen B auf und bilden, wie in **1**, Zweizentren- oder, wie in **2**, Dreizentrenbindungen. Bei einer Reihe von Verbindungen^[2], so bei **3**^[2a], sind inzwischen auch



intramolekulare H-Brücken ungewöhnlicher Art gefunden worden, in denen die schwache Base ein Metallhydrid ist. Aus spektroskopischen und Strukturdaten wurden H \cdots H-Abstände von 1.7 bis 1.9 Å und H \cdots H-Bindungsenergien von 3 bis 6 kcal mol $^{-1}$ abgeleitet. Wird die Ir-H-Einheit in **3** durch eine

[*] Prof. Dr. R. H. Crabtree, J. Wessel, Dr. J. C. Lee, Jr., Dr. E. Peris
Department of Chemistry, Yale University
225 Prospect Street, New Haven, CT 06511 (USA)
Telefax: Int. + 203/432-6144
E-mail: crabtree@minerva.cis.yale.edu

Prof. Dr. A. L. Rheingold, Dr. G. P. A. Yap
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)
Telefax: Int. + 302/831-6335
E-mail: arnrhein@strauss.udel.edu

Dr. T. F. Koetzle
Brookhaven National Laboratory
Upton, NY 11973 (USA)
Telefax: Int. + 516/282-5815
E-mail: koetzle@chm.chm.bnl.gov

J. B. Fortin, Prof. Dr. J. S. Ricci
Brookhaven National Laboratory
und
Department of Chemistry, University of Southern Maine
Portland, ME 04103 (USA)

Prof. Dr. O. Eisenstein
Laboratoire de Chimie Théorique, URA 506
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)
Telefax: Int. + (1)60193302
E-mail: odile.eisenstein@cth.u-psud.fr

Dr. G. Sini
Université de Cergy-Pontoise
F-95806 Cergy-Pontoise (Frankreich)
Prof. Dr. A. Albinati
Istituto di Chimica Farmaceutica, Università degli Studi di Milano
I-20131 Milano (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der CNRS (URA 506), der NSF (unter anderem Stipendium für J.W.) und von W. R. Grace & Co. für J.W. unterstützt. Die Neutronenbeugungsversuche wurden am Hochflussreaktor des Brookhaven National Laboratory (gefördert unter DE-AC02-76CH00016, vom Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, USA) durchgeführt.