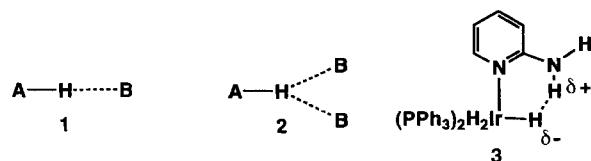


- [2] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509. Wie in dieser Arbeit vermerkt (Fußnote [14]), bildet Turcasarin ein Bisuranyl-Chelat.
- [3] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *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; **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 ( $4n$ )  $\pi$ -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  $\alpha,\omega$ -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  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 12.851(3)$ ,  $b = 14.341(3)$ ,  $c = 18.897(5)$  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-CAD-4-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 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···H<sub>2</sub>Re-Wasserstoffbrücke zwischen [ReH<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 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<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>, so bei **3**<sup>[2a]</sup>, sind inzwischen auch



intramolekulare H-Brücken ungewöhnlicher Art gefunden worden, in denen die schwache Base ein Metallhydrid ist. Aus spektroskopischen und Strukturdaten wurden H···H-Abstände von 1.7 bis 1.9 Å und H···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)60 193 302  
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.

Ir-X-Einheit ( $X = F, Cl, Br, I$ ) ersetzt, bilden sich konventionelle  $N-H \cdots X$ -Brücken, die überraschenderweise schwächer ( $X = Cl, Br, I$ ) oder nur unwesentlich stärker ( $X = F$ )<sup>[3]</sup> sind. Wir wollten herausfinden, ob sich mit einem geeigneten H-Brücken-Donor AH intermolekulare H-Brücken bilden lassen und welche Geometrien diese in Abwesenheit struktureller Zwänge (z.B. Chelatbildung wie bei **3**) annehmen würden. Wir wählten Indol, weil es ein guter H-Brücken-Donor ist, aber wegen eines fehlenden H-Brücken-Acceptors keiner merklichen Selbstassoziation unterliegt. Wir berichten nun über die Kristallisation des Polyhydrids  $[\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3]$  in Gegenwart von Indol in Benzol, bei der große, gelbe Kristalle der Verbindung entstanden.



Die mit Röntgenmethoden bestimmte Struktur von **4** zeigt deutlich, daß das Proton am Indol-Stickstoffatom zwei der fünf Hydrid-Ionen der Rheniumverbindung so nahe kommt, daß sich eine über Dreizentren-H-Brücke vom Typ **2** bildet. Neutronenbeugungsexperimente bestätigten dieses Ergebnis (Abb. 1). Beide Analyseverfahren lieferten für die Wasserstoffatome ähnliche Positionen wie in  $[\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3]$ , bei dem sie ebenfalls durch Neutronenbeugung bestimmt worden waren<sup>[4]</sup>.

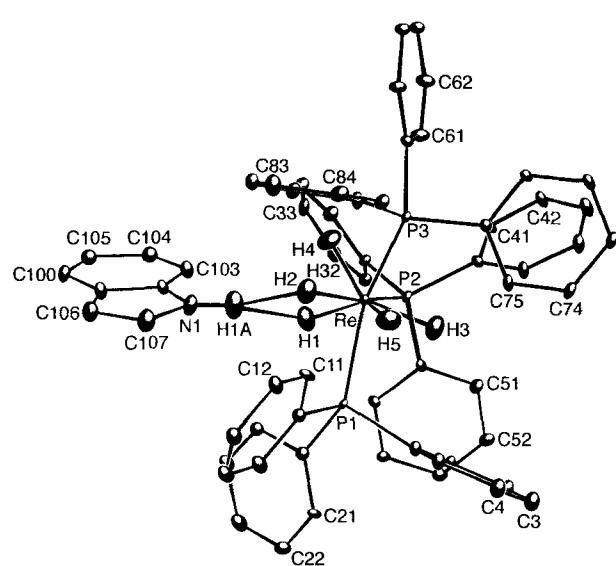


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der aus Neutronenbeugungsdaten (20 K) ermittelten Struktur von **4** (die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Für die metrischen Parameter der  $\text{NH} \cdots \text{H}_2\text{Re}$ -Einheit siehe Abb. 2. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Re-P1 2.396(3), Re-P2 2.387(4), Re-P3 2.376(3), Re-H1 1.683(6), Re-H2 1.683(5), Re-H3 1.686(5), Re-H4 1.683(6), Re-H5 1.681(6), P1-Re-P2 110.0(1), P2-Re-P3 105.6(1), P1-Re-P3 133.9(1), H1-Re-H2 79.2(3).

Eine ähnliche Verbindung,  $[\text{ReH}_5(\text{Cytp})]$  (Cytp =  $[\text{C}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3]_2\text{PPh}$ ), kann mit  $\text{H}[\text{SbF}_6] \cdot C_6\text{H}_6$  zu  $[\text{ReH}_6(\text{Cytp})]\text{SbF}_6$  protoniert werden<sup>[5]</sup>. In unserem Fall kristallisiert  $[\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3]$  mit der viel schwächeren Säure Indol und bildet Kristalle, in denen die  $\text{L}_3\text{H}_3\text{ReH}_2 \cdots \text{HNC}_8\text{H}_6$ -Wechselwirkung stark genug ist, um die beiden Komponenten im Kristall beieinander zu halten, ohne daß ein vollständiger Protonentransfer erfolgt. Ein Benzolmolekül pro Re-Komplex konnte ebenfalls in der Struktur lokalisiert werden, aber außer der  $\text{ReH}_2 \cdots \text{HN}$ -Wechselwirkung gibt es keine weiteren Kontakte.

Die ungewöhnlich präzise Neutronenbeugungsstudie<sup>[6]</sup> zeigt, daß die beiden kurzen  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände in **4** stark unterschied-

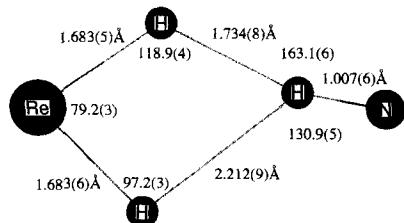


Abb. 2. Struktur der  $\text{NH} \cdots \text{H}_2\text{Re}$ -Brücke im Detail.

lich sind ( $\text{H1A-H1} 2.212(9) \text{ \AA}$ ,  $\text{H1A-H2} 1.734(8) \text{ \AA}$ ) (Abb. 2), wobei der kürzere Abstand denen ähnlich ist, die bei Verbindungen mit intramolekularen  $\text{N-H} \cdots \text{H-M}$ -Brücken (1.7–1.9 Å) gefunden wurden. Nichtbindende H-H-Kontakte entsprechen normalerweise dem zweifachen van-der-Waals-Radius von Wasserstoff (2.4 Å); alle anderen  $\text{NH} \cdots \text{HRe}$ -Abstände bei Verbindung **4** sind größer als 2.6 Å. Das Proton am Indol-Stickstoffatom ragt nur um 0.066(7) Å aus der Ebene heraus, die durch N1, H1 und H2 definiert wird, so daß die Kriterien für eine Dreizentren-H-Brücke vom Typ **2** erfüllt sind<sup>[1c]</sup>. Die N-H-Bindung zeigt auf das näherliegende Hydrid-Ion H2 ( $\text{N-H-H2} 163.1(6)^\circ$ ,  $\text{N-H-H1} 130.9(5)^\circ$ ), was dafür spricht, daß die Wechselwirkung zwischen H2 und dem NH-Proton die größte ist. H2 ist insofern einzigartig, als es das einzige Wasserstoffatom vom Typ a in **4** und damit das sterisch am wenigsten gehinderte ist (Abb. 3).

Um die Möglichkeit ausschließen zu können, daß unspezifische Kristallpackungskräfte für die Struktur von **4** verantwortlich sind, versuchten wir, Kristalle mit Inden zu züchten. Inden ist isoster zu Indol, hat aber keine N-H-Bindung. Sollte die  $\text{N-H} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkung in **4** nicht für den Zusammenhalt des Supramoleküls wesentlich sein, müßte man mit Inden dieselbe Struktur erhalten. Es konnten unter denselben Kristallisationsbedingungen aber lediglich kleine Kristalle erhalten werden, die nur  $[\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3]$ , aber kein Inden enthielten, was durch NMR- und IR-Spektroskopie belegt wurde. Somit kann man davon ausgehen, daß die  $\text{NH} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkung tatsächlich die Struktur von **4** bestimmt und die H-Brücke den kurzen  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstand bedingt. Schwache Stapelwechselwirkungen zwischen Indol und Triphenylphosphoranionen, tragen möglicherweise zusätzlich zur Stabilisierung der supramolekularen Einheit bei.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt eine Verschiebung der N-H-Bande von  $3437 \text{ cm}^{-1}$  in freiem Indol nach  $3242 \text{ cm}^{-1}$  in Kristallen von **4**. Nach der Logansen-Gleichung<sup>[7]</sup>, die die Bindungsenergie mit der IR-Verschiebung in Beziehung setzt, liegt die Energie der H-Brücke in **4** bei  $4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , also nahe an den Werten, die für intramolekulare  $\text{MH} \cdots \text{HN}$ -Wechselwirkungen bestimmt wurden ( $3–6 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>.

Die nichtlineare  $\text{ReH} \cdots \text{H-N}$ -Anordnung (analog zu der in **3**) in der spannungsfreien Verbindung **4** könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein Elektrophil dazu neigt, eine  $\sigma$ -Bindung seitlich anzugreifen<sup>[8]</sup>. So interpretiert, kann **4** als Momentaufnahme zu Beginn der Protonierung von „ $\text{ReH}_2$ “ zum  $\text{H}_2$ -Komplex, in dem

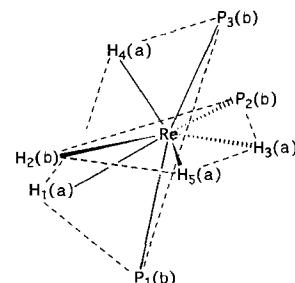


Abb. 3. Dodekaedrische Koordination von Rhenium in  $[\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3]$  (Orientierung wie in Abb. 1). Gezeigt sind die Zentren vom a- und b-Typ und die beiden senkrecht aufeinander stehenden baab-Trapeze (gestrichelt).

$H_2$  side-on gebunden wäre, angesehen werden. Dies spricht dafür, daß auch andere  $\sigma$ -Bindungen H-Brücken ausbilden können sollten, und wir haben auch tatsächlich ähnliche intramolekulare  $B-H \cdots H-N$ -Wechselwirkungen mit  $B-H \cdots H-N$ -Winkeln deutlich  $> 180^\circ$  in einigen Amin-Boranen gefunden<sup>[9]</sup>.

Theoretische Arbeiten bestätigen, daß die Wechselwirkung zwischen Indol und  $[ReH_5(PH_3)_3]$  attraktiv ist. Die Modellverbindung  $[ReH_5(PH_3)_3] \cdot NH_3$  wurde mit ab-initio-Rechnungen (Dichtefunktionalmethoden, Effective Core Potential(ECP)) untersucht<sup>[10a]</sup>. Die Struktur von  $[ReH_5(PH_3)_3]$  wurde zunächst optimiert, wobei sich herausstellte, daß sie gut mit der aus der Neutronenbeugung an **4** erhaltenen Struktur übereinstimmt<sup>[4]</sup>. Die optimierte Struktur wurde „eingefroren“, und  $NH_3$  wurde in der unmittelbaren Nähe von  $H1$  und  $H2$  positioniert. Die Optimierung der relativen Positionen der beiden Moleküle zueinander – auf einer sehr flachen Potentialhyperfläche – ergab eine Struktur, die der von **4** ähnlich ist. Vor allem stellte sich heraus, daß eine Dreizentren-H-Brücke gegenüber einer Zwei- oder Vierzentren-H-Brücke bevorzugt wird, und ebenso konnte die Asymmetrie der experimentell bestimmten Struktur reproduziert werden ( $H \cdots H$ -Abstände: 1.92 Å ( $H2$ ) und 2.48 Å ( $H1$ )). Die Wechselwirkungsenergie von 8 kcal mol<sup>-1</sup> stimmt gut mit der experimentell bestimmten überein (4.3 kcal mol<sup>-1</sup>). Bei der berechneten Struktur ist die  $NH$ -Gruppe etwas näher an  $P1$  als in **4**, was sterische Gründe haben könnte. Es ist allseits bekannt<sup>[11]</sup>, daß das freie Elektronenpaar in einem dodekaedrischen  $d^2$ -Komplex senkrecht auf den beiden trapezförmigen Ebenen steht (Abb. 3). Obschon es nicht weit von  $H2$  entfernt ist, zeigt es nicht zur  $N-H$ -Bindung und trägt deshalb vermutlich nicht zur Stabilisierung der H-Brücke bei. Dies unterstreicht die Elektronendonorwirkung von M-H-Bindungen, was sich auch darin zeigt, daß bei der Protonierung von Metallhydriden glatt  $H_2$ -Komplexe entstehen (sogar in Konkurrenz mit der Protonierung des Metalls)<sup>[18]</sup>. Ebenso wird dies dadurch deutlich, daß M-H-Bindungen in Komplexen wie  $[Cp_2Zr(H)_2(CO)]^{[12]}$  an der Rückbindung beteiligt sein können. Auch der M-H/ $H_{2-}, cis$ -Effekt<sup>[13]</sup> spricht für die Donorfähigkeit der M-H-Bindung.

Unsere Arbeiten zeigen, daß die Gegenwart von Indol in einer Lösung von  $[ReH_5(PPh_3)_3]$  in Benzol zur schnellen Bildung wesentlich größerer Kristalle (ca. 5 mm<sup>3</sup>) als ohne Indol führt. Die Struktur des Rheniumkomplexes ist aber durch die H-Brücken nicht wesentlich verändert worden. Indol könnte daher als wertvolles Agens für Kristallisierungen dienen, wenn eine Verbindung, die ein potentielles Acceptorzentrum für Wasserstoffbrückenbindungen aufweist, nicht zufriedenstellend kristallisiert. So ergänzt Indol die Verbindung Triphenylphosphinoxid, die von Etter zur Kristallisation von Verbindungen vorgeschlagen wurde, die H-Brücken-Donorgruppen enthalten<sup>[14]</sup>.

### Experimentelles

Für allgemeine Syntheseverfahren und spektroskopische Methoden siehe Lit. [2a]. Pentahydrido(tris(triphenylphosphoran))rhenium(v)- $C_6H_5N$ : 0.8 mL einer filtrierten Lösung des Komplexes  $[ReH_5(PPh_3)_3][15]$  (1.1 g, 1.1 mmol) in Benzol (10 mL) wurde in ein Schlenck-Rohr mit Indol (50 mg, 0.4 mmol) gegeben. Darauf wurde Hexan geschichtet und das Gefäß bei 5 °C aufbewahrt. Nach einem Tag hatten sich große, gelbe Kristalle von **4** gebildet (18 mg, 21%).

Eingegangen am 18. Januar,  
ergänzte Fassung am 1. August 1995 [Z 7639]

**Stichworte:** Hydride · Indole · Rheniumverbindungen · Wasserstoffbrücken

- [1] a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991; b) Lit.[1a], S. 110; c) Lit.[1a] S. 22.
- [2] a) J. C. Lee, E. Peris, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11014; G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, P. Das, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3474; b) S. Park, R. Ramachandran, A. J. Lough,

- R. H. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2201. c) Eine deutlich schwächere Wechselwirkung dieser Art ist ebenfalls bekannt: R. C. Stevens, R. Bau, D. Milstein, O. Blum, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1429.
- [3] E. Peris, J. C. Lee, J. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3485.
- [4] T. J. Emge, T. F. Koetzle, J. W. Bruno, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4012.
- [5] Y. Kim, H. Deng, D. W. Meek, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2798.
- [6] a) Neutronenbeugung an **4** ( $M_r = 1173.3$ ), triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ;  $T = 20$  K;  $a = 13.037(3)$ ,  $b = 13.410(4)$ ,  $c = 19.221(5)$  Å,  $\alpha = 91.67(2)$ ,  $\beta = 107.79(2)$ ,  $\gamma = 119.02(2)^\circ$ ,  $V = 2733(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.425$  g cm<sup>-3</sup>, Kristallabmessungen  $3.4 \times 1.9 \times 0.72$  mm<sup>3</sup>;  $2\theta_{\text{max.}} = 91^\circ$ ,  $\mu = 1.952$  cm<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\text{Neutronen.}} = 1.0462$  Å; Scantyp  $\omega$ : 20, 12394 unabhängige Reflexe beobachtet, alle in Verfeinerung einbezogen. Konventionelles  $R(F)$ ,  $[R > 3\sigma(F)] = 0.052$ . Messung am Brookhaven Hochflußreaktor. Der Kristall wurde in ein Aluminiumgefäß unter Helium eingeschlossen, in einem DISPLEX-Kühlschrank montiert und auf dem Diffraktometer plaziert. Der reziproke Raum wurde innerhalb der Grenze  $\sin\theta/\lambda = 0.67$  Å<sup>-1</sup> vermessen. Die aus dem  $\omega/2\theta$ -Scan erhaltenen Profile wurden zu integrierten Intensitäten reduziert. Das erste und das letzte Zehntel jedes Scans wurde dabei als Untergrundintensität interpretiert. Lorentz-Faktoren und Absorptionskorrekturen (Bereich:  $e^{-\mu t} = 0.702 - 0.865$ ) wurden mit einer analytischen Methode berechnet[6b]. Die makroskopische Beschaffenheit des Kristalls wurde durch sieben Flächen angenähert: (010), (001), (111), (112), (110). Die Startkoordinaten stammen von der Struktur, die mit Röntgenmethoden bestimmt worden war. Verfeinerung mit Kleinstem-Quadrat-Verfahren[6c]; Minimierung von  $\Sigma w(F_o^2 - k^2 F_c^2)^2$  mit allen unabhängigen Reflexen. Gewichtung gemäß  $w = \sigma^{-2}$  mit  $\sigma^2 = (\sigma_{\text{exp.}}^2 + (0.015)F\delta)^2$ . Das Strukturmodell enthielt justierbare Positions- und anisotrop thermische Parameter für alle 136 Atome, einen Skalierungsfaktor  $k$  und einen Parameter für eine isotrope Typ-I-Extinktionskorrektur mit Lorentz-Mosaik-Verteilung[6c]. Die maximale Extinktionskorrektur betrug 10% für den (123)-Reflex. Die Neutronenstreuängen wurden einer neueren Zusammenstellung von Sears[6e] entnommen:  $b_C = 0.66484$ ,  $b_H = -0.3741$ ,  $b_N = 0.936$ ,  $b_P = 0.513$ ,  $b_{Re} = 0.920$  (alle  $\times 10^{-12}$  cm). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. b) J. DeMeulenaer, H. Tompa, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 1014; L. K. Templeton, D. H. Templeton, *Am. Crystallogr. Assoc. Mtg., Storrs, CT Abstract E10*, **1973**; c) J.-O. Lundgren, *Crystallographic Computer Programs* in Report UUIC-B13-4-05, Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden, 1982. d) P. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1974**, *30*, 129; *ibid.* **1975**, *A31*, 417; e) V. F. Sears in *International Tables for Crystallography*, Vol. C (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [7] S. G. Kazarian, P. A. Hamley, M. Poljakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9069.
- [8] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- [9] T. Richardson, S. deGala, P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [10] a) Gaussian 92/DFT, Revision F.4: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992 Für weitere Details der Berechnung siehe Lit.[10b]. b) Für Rhenium wurde ein relativistisches ECP[10c] gewählt. Die Valenzschale von Rhenium umfaßt die 5s- und 5p-Orbitale mit einem Basissatz auf Triple-zeta-Niveau. Für Phosphor wurde das ECP von Stevens und Bash[10d] gewählt (Double-zeta-Niveau mit Polarisationsfunktion). Statt Indol wurde in der Rechnung planares  $NH_3$  verwendet. Für die Hydrid-Ionen wurde ein Triple-zeta-Basisatz mit Polarisationsfunktion und für die Wasserstoffatome von  $PH_3$  ein Single-Zeta-Basisatz verwendet. Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit den Hybrid-Funktionen von Becke (B3LYP)[10e] durchgeführt. c) D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; d) W. J. Stevens, H. Bash, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *61*, 6026. e) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frish, *ibid.* **1994**, *98*, 11623.
- [11] J. K. Burdett, R. Hoffmann, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2553.
- [12] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2716; *ibid.* **1976**, *98*, 6733.
- [13] L. S. Van der Sluys, J. Eckert, O. Eisenstein, J. H. Hall, J. C. Huffman, S. A. Jackson, T. F. Koetzle, G. J. Kubas, P. J. Vergamini, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4831.
- [14] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [15] J. Chatt, R. S. Coffey, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1963.