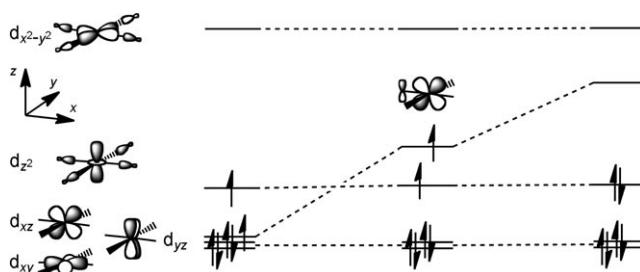


# Ein quadratisch-planarer Ruthenium(II)-Komplex mit Low-Spin-Konfiguration\*\*

Bjorn Askevold, Marat M. Khusniyarov, Eberhardt Herdtweck, Karsten Meyer und Sven Schneider\*

Professor Hubert Schmidbaur zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Koordinationschemie von d<sup>6</sup>-Ionen der Gruppe 8 wird dominiert von oktaedrischen Komplexen. Vierfachkoordination tritt vor allem bei tetraedrischen Eisenkomplexen auf, die im High-Spin-Zustand ( $S=2$ , HS) vorliegen. Mit makrocyclischen, chelatisierenden und wenigen einzähnigen Liganden sind auch quadratisch-planare Eisen(II)-Komplexe mit elektronischer Intermediate-Spin-Konfiguration ( $S=1$ , IS) bekannt (Schema 1 links).<sup>[1-3]</sup> Dagegen liegen vierfach



**Schema 1.** Qualitative d-Orbital-Aufspaltung für quadratisch-planare d<sup>6</sup>-Komplexe mit reinen  $\sigma$ -Donorliganden (links), mit einem schwachen  $\pi$ -Donorliganden (Mitte) und mit einem starken  $\pi$ -Donorliganden (rechts).

koordinierte Ruthenium(II)-Verbindungen typischerweise als Low-Spin-Komplexe mit Sägebockkonformation ( $S=0$ , LS) vor. Aufgrund des energetisch niedrig liegenden LUMO weisen solche Komplexe allerdings zumeist agostische C–H  $\rightarrow$  M-Wechselwirkungen mit dem Metall auf.<sup>[4]</sup> Tatsächliche Vierfachkoordination wurde in dieser Geometrie kürzlich

erstmalig beobachtet.<sup>[5]</sup> Anhand von DFT-Rechnungen wurde der PCP-Pinzenkomplex  $[\text{RuCl}(\text{HC}(\text{CH}_2\text{NHPtBu}_2)_2)]$  (**A**) als instabile Zwischenstufe mit quadratisch-planarer Koordination und Triplettgrundzustand (IS) postuliert.<sup>[6]</sup> Die verwandten PNP-Pinzenkomplexe  $[\text{RuX}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2)]$  ( $\text{X}=\text{F}$  (**B**<sup>F</sup>),  $\text{Cl}$  (**B**<sup>Cl</sup>), OTf (**B**<sup>OTf</sup>)) sind jedoch die einzigen experimentell zugänglichen quadratisch-planar koordinierten Ruthenium(II)-Verbindungen und liegen im Grundzustand ebenfalls mit elektronischer IS-Konfiguration vor.<sup>[7]</sup> DFT-Rechnungen ergaben, dass das höchstliegende einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) von **B**<sup>Cl</sup> aufgrund der  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Disilylamido- $\pi$ -Donor starken d<sub>xz</sub>-Orbitalcharakter aufweist (Schema 1 Mitte). Diese Wechselwirkung ist allerdings nicht stark genug, um Spinauspaarung zu bewirken. Entsprechend sind quadratisch-planare 14-Elektronenkomplexe von d<sup>6</sup>-Metallen mit Low-Spin-Konfiguration bisher nicht bekannt.<sup>[8,9]</sup>

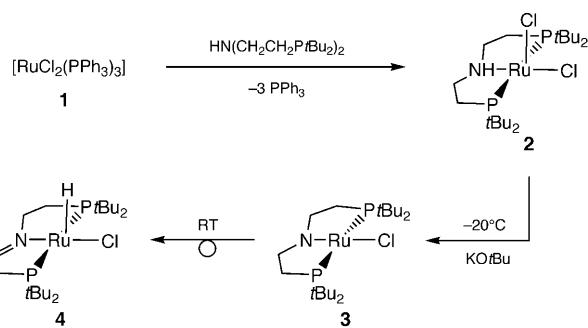
Mithilfe des Aminochelatliganden  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2)_2$  ( $\text{HPNP}^{\text{Pr}}$ ) gelang uns kürzlich die Synthese von oktaedrischen Ruthenium(II)-amino-Komplexen und deren fünfach koordinierten Amiden.<sup>[10]</sup> Die vergleichende Betrachtung von **A** und **B**<sup>Cl</sup> (siehe oben) lässt vermuten, dass die im Vergleich zu **B**<sup>Cl</sup> erwartungsgemäß noch stärkere  $\pi$ -Donation durch unseren PNP-Dialkylamidoliganden die Stabilisierung eines Low-Spin-Grundzustands ermöglichen könnte (Schema 1 rechts).<sup>[11]</sup>

Durch Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (**1**) mit  $\text{HPNP}^{\text{Bu}}$  in THF wird der Aminokomplex  $[\text{RuCl}_2(\text{HPNP}^{\text{Bu}})]$  (**2**) quantitativ erhalten (Schema 2).<sup>[12]</sup> Die je zwei Sätze von verbreiterten Signalen im <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Austauschsignale im <sup>1</sup>H-NOESY-NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **2** bei Raumtemperatur sind in Einklang mit zwei  $C_s$ -symme-

[\*] B. Askevold, Dr. E. Herdtweck, Dr. S. Schneider  
Department Chemie, Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-289-134-73  
E-Mail: sven.schneider@ch.tum.de  
Dr. M. M. Khusniyarov, Prof. Dr. K. Meyer  
Department Chemie und Pharmazie,  
Friedrich-Alexander-Universität  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

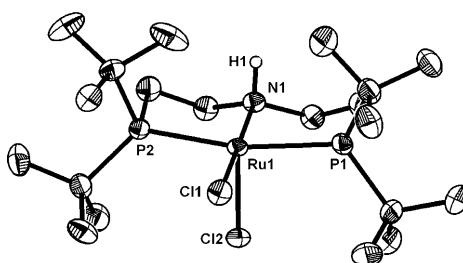
[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Emmy-Noether-Programms der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHN950/2-1) finanziell unterstützt. B.A. dankt dem Internationalen Doktorandenkolleg NANOCAT und der TUM Graduate School für Unterstützung. M.M.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002296> zu finden.



**Schema 2.** Synthese des Amidokomplexes **3** und  $\beta$ -Hydrideliminierung zu Verbindung **4** (RT = Raumtemperatur).

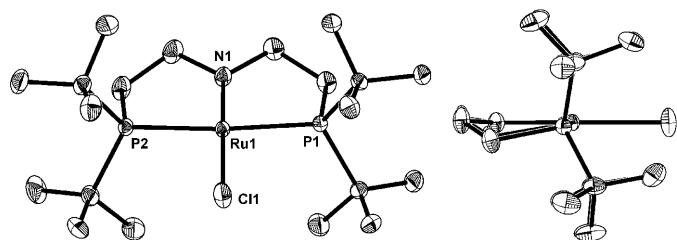
trischen, quadratisch-pyramidal koordinierten Diastereomeren, die auf der NMR-Zeitskala austauschen. Entsprechend werden unterhalb von 0°C im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum scharfe Signale erhalten, die eine Zuordnung anhand von  $^1\text{H}$ -COSY- und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektren ermöglichen. Weiteres Abkühlen auf –80°C führt zur Aufspaltung der *tert*-Butyl-Signale für jedes Diastereomer. Diese Beobachtung weist auf agostische C-H→M-Wechselwirkungen mit der freien Koordinationsstelle des Metalls hin. Im Einkristall wurde ein Diastereomer mit quadratisch-pyramidaler Koordinationsgeometrie gefunden (Abbildung 1).<sup>[12,13]</sup> Die kurzen Ru-H<sup>tBu</sup>-Kontakte (2.39 Å) an der freien Koordinationsstelle bestätigen eine Stabilisierung des koordinativ ungesättigten Metallzentrums durch agostische C-H→M-Wechselwirkungen.



**Abbildung 1.** DIAMOND-Darstellung der Struktur eines der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **2** im Kristall (Schwungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome außer H1 sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Werte für das zweite, kristallographisch unabhängige Moleköl in Klammern): Ru1-Cl1 2.4506(6) (2.4478(6)), Ru1-Cl2 2.3438(6) (2.3579(8)), Ru1-N1 2.130(2) (2.131(2)), Ru1-P1 2.3854(6) (2.3888(7)), Ru1-P2 2.3405(6) (2.3397(7)), N1-Ru1-Cl1 175.79(5) (176.47(6)), N1-Ru1-Cl2 90.52(5) (91.19(6)), P1-Ru1-P2 164.08(2) (163.81(2)).

Die Deprotonierung von **2** mit KO*t*Bu bei –78°C und die Isolierung bei –20°C ergibt den Amidokomplex [RuCl-(PNP<sup>tBu</sup>)] (**3**) in über 80% Ausbeute (Schema 2). Komplex **3** reagiert bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb von zwei Tagen unter  $\beta$ -H-Eliminierung quantitativ zu [RuHCl{N(CHCH<sub>2</sub>Pr<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pr<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)}] (**4**). Bei Temperaturen unter –30°C in Lösung oder als Feststoff bei Raumtemperatur kann **3** jedoch über Tage unzersetzt aufbewahrt werden. Signalfläche und chemische Verschiebung des Hydridsignals von **4** weisen auf die Abwesenheit eines weiteren H<sub>2</sub>-Liganden an der freien Koordinationsstelle hin. Auch die NMR-spektroskopische Verfolgung der  $\beta$ -H-Eliminierung von **3** zu **4** bei Raumtemperatur in [D<sub>8</sub>]THF gibt keine Hinweise auf weiteres freies oder koordiniertes H<sub>2</sub>.

Im Kristall (Abbildung 2) liegt das Metallzentrum von **3** mit planarer, leicht verzerrter Koordinationsgeometrie vor und weist einen typischen Bisswinkel P1-Ru1-P2 von 168.13(2)° und eine annähernd lineare N1-Ru1-Cl1-Bindung (Winkel 179.63(6)°) auf.<sup>[12,13]</sup> Die planare Koordination des Stickstoffatoms ( $\Sigma$ Winkel = 360.0°) und der besonders kleine Ru1-N1-Abstand (1.890(2) Å), z.B. im Vergleich zum quadratisch-planaren **B**<sup>Cl</sup> (2.050(1) Å) oder den fünffach koor-

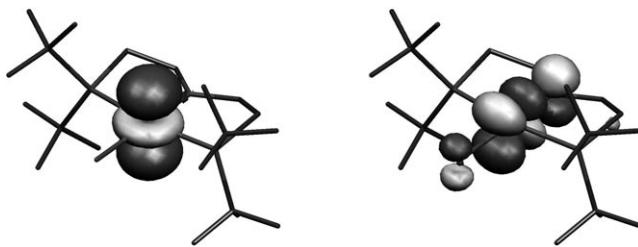


**Abbildung 2.** DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall (links: Vorderansicht; rechts: Seitenansicht; Schwungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1-N1 1.890(2), Ru1-Cl1 2.3805(6), Ru1-P1 2.3316(5), Ru1-P2 2.3240(6); N1-Ru1-Cl1 179.63(6), P1-Ru1-P2 168.13(2).

dinierten Ruthenium(II)-alkylamiden [RuH<sup>t</sup>PrMe<sub>3</sub>(PNP<sup>t</sup>Pr)] (2.023(1) Å) und [RuH(HNCMe<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1.967(1) Å), sprechen für einen starken N→Ru- $\pi$ -Bindungsbeitrag.<sup>[7a,10d,14]</sup> Auch der Ru1-Cl1-Abstand ist relativ klein (2.3805(6) Å), z.B. im Vergleich zur basalen Ru-Cl-Bindung in **2** (2.4506(6) bzw. 2.4478(6) Å).

Weder das IR- noch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (180–280 K) von **3** gibt Hinweise auf die Anwesenheit von Hydridliganden. Somit schließen sowohl die Reaktivität (siehe oben) als auch die spektroskopische Charakterisierung das Vorliegen eines Hydridokomplexes (z.B. [Ru(H)<sub>2</sub>Cl(PNP<sup>t</sup>Bu)]) aus. Die  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen auf  $C_{2v}$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala in Lösung hin. Insbesondere das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:  $\delta$  = –22.58 ppm;  $\Delta\nu_{1/2}$  = 8 Hz) und das NCH<sub>2</sub>- $^1\text{H}$ -NMR-Signal (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:  $\delta$  = 14.41 ppm;  $\Delta\nu_{1/2}$  = 12 Hz) sind jedoch leicht verbreitert und zeigen ungewöhnliche chemische Verschiebungen mit starker Temperaturabhängigkeit.<sup>[12,15]</sup> So wird das NCH<sub>2</sub>- $^1\text{H}$ -NMR-Signal durch Abkühlen von 280 auf 180 K in [D<sub>8</sub>]THF um 3.64 ppm zu höherem Feld verschoben. Die NMR-spektroskopischen Daten von **3** können mit dem Vorliegen eines LS-Grundzustands und eines energetisch niedrig liegenden, angeregten IS-Triplettzustands erklärt werden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale, die keine signifikanten paramagnetischen Verschiebungen zeigen,<sup>[11,16]</sup> weisen somit auf Hyperkonjugation als vorherrschenden Mechanismus der Spindichteübertragung hin.<sup>[17]</sup> Im Festkörper (SQUID) wurde jedoch kein magnetisches Moment im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K gemessen ( $\mu_{\text{eff}} < 0.01 \mu_{\text{B}}$ ). Daher wurden die thermodynamischen Parameter des Singulett-Triplett-Übergangs in Lösung über die Modellierung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen mit der Gleichung  $\delta = \delta^{\text{dia}} + C/(Te^{\Delta H + T\Delta S})$  abgeschätzt ([D<sub>8</sub>]Toluol:  $\Delta H^0 = (10.6 \pm 0.3)$  kJ mol<sup>–1</sup>;  $\Delta S^0 = (4.2 \pm 0.8)$  J mol<sup>–1</sup> K).<sup>[12,18]</sup> Der relativ kleine experimentell zugängliche Temperaturbereich ermöglicht zwar keine präzise Bestimmung, das Ergebnis ist allerdings in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die Population des Triplettzustands offensichtlich zu gering ist, um magnetometrisch detektiert zu werden.<sup>[19]</sup> Interessanterweise wurden auch beim verwandten Komplex [IrCl{=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pr<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] ungewöhnliche chemische Verschiebungen für die Ir=C–CH<sub>2</sub>-Protonen gefunden ( $\delta = –2.77$  ppm), jedoch nicht näher untersucht.<sup>[20]</sup>

Die experimentellen Befunde wurden anhand von DFT-Rechnungen überprüft. Geometrieeoptimierungen am vollen Modell von **3** im Singulettzustand (6-31+G\*\*) mit verschiedenen Funktionalen (B3LYP und BP86) lieferten sehr gute Übereinstimmung mit der experimentellen Molekülstruktur aus der Röntgenbeugung.<sup>[12]</sup> Dagegen resultierten aus vereinfachten Modellen mit PMe<sub>2</sub>- anstelle der PtBu<sub>2</sub>-Substituenten Minimumsstrukturen mit der für vierfach koordinierte Ruthenium(II)-Verbindungen typischen Sägebockkonformation (N-Ru-Cl < 160°). Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die quadratisch-planare Molekülgeometrie vor allem durch den großen Raumanspruch des Chelatliganden stabilisiert wird.<sup>[21]</sup> Ein Vergleich der elektronischen Strukturen im Singulett- und im Triplettzustand bestätigt das vereinfachte Bindungsmodell (Schema 1). Der ausgeprägte Metall-d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Charakter des HOMO im Singulettzustand erklärt das Fehlen agostischer C-H→M-Wechselwirkungen an den axialen (freien) Koordinationsstellen von **3**, ähnlich wie in quadratisch-planaren d<sup>8</sup>-Komplexen (Abbildung 3).<sup>[22]</sup> Ferner ist im Singulettzustand die antibindende



**Abbildung 3.** Kohn-Sham-Darstellung des HOMO (links) und LUMO (rechts) von Komplex **3** im Singulettzustand (B3LYP/6-31+G\*\*).

Kombination der Ru-N- und Ru-Cl- $\pi$ -Bindungen unbesetzt (LUMO). Somit resultiert ein starker Ru-N- $\pi$ -Bindungsanteil, was den kleinen Ru-N-Abstand im Vergleich zum Triplettzustand erklärt ( $\Delta d_{S-T} = -0.1 \text{ \AA}$ ; BP86), bei welchem das energetisch höchstliegende SOMO einen starken Ru-N- $\pi^*$ -Charakter aufweist. Entsprechend werden im Singulettzustand weniger negative NPA-Ladungen an N ( $\Delta q_{S-T} = +0.14 \text{ e}$ ; B3LYP) und Cl ( $\Delta q_{S-T} = +0.08 \text{ e}$ ; B3LYP), eine negativere Ladung am Metall ( $\Delta q_{S-T} = -0.29 \text{ e}$ ; B3LYP) und größere Wiberg-Bindungsindizes für die Ru-N- ( $\Delta \text{WBI}_{S-T} = +0.43$ ; B3LYP) und Ru-Cl-Bindungen ( $\Delta \text{WBI}_{S-T} = +0.15$ ; B3LYP) gefunden. Der berechnete kleine energetische Abstand von Singulett- und Triplettzustand ( $\Delta E_{S-T} = -2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (BP86);  $+2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP)) erlaubt keine sichere Zuordnung des elektronischen Grundzustands auf dem verwendeten Niveau.<sup>[23]</sup> Im Rahmen des Fehlers ist dieses Ergebnis allerdings in Einklang mit dem experimentell bestimmten Singulettgrundzustand und einem energetisch niedrig liegenden angeregten Triplettzustand.<sup>[24]</sup>

Die experimentellen und quantenchemischen Daten von **3** demonstrieren somit, dass die in dieser Koordinationsgeometrie bislang unbekannte elektronische Low-Spin-Konfiguration auf den großen sterischen Anspruch und die starke  $\pi$ -Donation durch den Amidochelatliganden zurückzuführen ist.<sup>[25,26]</sup> Somit ermöglicht die einfache Variation der M-N- $\pi$ -

Wechselwirkung durch Wechsel vom Disilyl- zum Dialkylamid bei den verwandten Verbindungen **B**<sup>Cl</sup> (IS) und **3** (LS) die Steuerung des elektronischen Grundzustands und bietet einen interessanten Ansatz für das Design neuer Spin-Crossover-Materialien. Die hohe thermische Stabilität der 14-Elektronen-Verbindung **B**<sup>Cl</sup> ohne Stabilisierung durch agostische C-H→M-Wechselwirkungen wurde von Caulton et al. auf den Triplettcharakter zurückgeführt.<sup>[7a]</sup> Auch im Singulettzustand resultiert jedoch eine effiziente Stabilisierung, wenn mögliche Zersetzungswege, wie  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung oder oxidative Addition an C-H-Bindungen, durch den Chelateffekt und die hohe Ladungsdichte an den freien Koordinationsstellen unterdrückt werden.

Eingegangen am 19. April 2010  
Online veröffentlicht am 30. August 2010

**Stichwörter:** Amidoliganden ·  $\beta$ -Hydrideliminierung · Pinzettkomplexe · Ruthenium · Spinmultiplizität

- [1] a) B. W. Dale, R. J. P. Williams, C. E. Johnson, T. L. Thorp, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 3441; b) H. Goff, G. N. La Mar, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3641.
- [2] K. Ray, A. Begum, T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4403.
- [3] E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3103.
- [4] a) Y. Jean in *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford University Press, Oxford, **2005**; b) W. Baratta, E. Herdtweck, P. Rigo, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1629.
- [5] J. P. Lee, Z. Ke, M. A. Ramirez, T. B. Gunnar, T. R. Cundari, P. D. Boyle, J. L. Petersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 1758.
- [6] V. F. Kuznetsov, K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14388.
- [7] a) L. A. Watson, O. V. Ozerov, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8426; b) A. Walstrom, M. Pink, N. P. Tsvetkov, H. Fan, M. Ingleson, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16780; c) X. Yang, A. Walstrom, N. Tsvetkov, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4612.
- [8] S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3012.
- [9] Kürzlich wurde ein quadratisch-planarer Iridium-Nitrido-Komplex beschrieben. Der „Non-innocent“-Redoxcharakter der Liganden ermöglicht jedoch keine eindeutige Zuweisung einer Oxidationsstufe für das Zentralmetall: J. Schöffel, A. Y. Rogachev, S. D. George, P. Burger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4734.
- [10] a) M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 905; b) A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10339; c) A. Friedrich, M. Drees, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17552; d) A. Friedrich, M. Drees, M. Käß, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5482.
- [11] A. Friedrich, R. Ghosh, R. Kolb, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, *28*, 708.
- [12] Für experimentelle Details siehe die Hintergrundinformationen.
- [13] **2**: blaugrüne Säulen,  $C_{20}H_{45}Cl_2NP_2Ru$ ,  $M_r = 533.48$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 19.389(1)$ ,  $b = 13.420(1)$ ,  $c = 22.854(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.103(4)^\circ$ ,  $V = 5945.5(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.820 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.192 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 153(1) \text{ K}$ ,  $F(000) = 2240$ , Kristalldimensionen  $0.08 \times 0.13 \times 0.61 \text{ mm}$ ,  $R1 = 0.0291$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.0719$  (alle Reflexe),

- GOF* = 1.041, 493 Parameter,  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.65/-0.56 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . – **3**: braune Nadeln,  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{ClNP}_2\text{Ru}$ ,  $M_r = 497.02$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 12.0574(6)$ ,  $b = 16.0573(7)$ ,  $c = 13.0190(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.438(2)^\circ$ ,  $V = 2441.0(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\lambda$ - $(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.887 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.352 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 123(1) \text{ K}$ ,  $F(000) = 1048$ , Kristalldimensionen  $0.02 \times 0.02 \times 0.15 \text{ mm}$ .  $R1 = 0.0239$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.0587$  (alle Reflexe),  $GOF = 1.074$ , 402 Parameter,  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.59/-0.31 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . CCDC 771336 (**2**) und CCDC 771337 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu diesen Verbindungen. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [14] K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15104.
- [15] Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des Iridium(I)-amido-Komplexes  $[\text{Ir}(\text{coe})(\text{PNP}^{\text{Bu}})]$  (coe: Cycloocten) liegen bei  $\delta = +56.4$  und  $+52.4 \text{ ppm}$ ; J. Meiners, S. Schneider, in Vorbereitung.
- [16] A. N. Marziale, E. Herdtweck, J. Eppinger, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3699.
- [17] F. H. Köhler in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 1* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 379–430.
- [18] a) P. Gütlich, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3704; b) M. E. Smith, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11119.
- [19] Die abgeschätzten thermodynamischen Parameter für das Spingleichgewicht in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  ergeben bei 300 K eine Population des Tripletzustands von weniger als 2.5 %.
- [20] H. D. Empsall, E. M. Hyde, R. Markham, W. S. McDonald, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 589.
- [21] Alle Versuche, eine zu **3** analoge Verbindung mit dem Amido-liganden  $\text{PNP}^{\text{Pr}}$  zu synthetisieren, waren erfolglos.
- [22] Y. Zhang, J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, E. Oldfield, *Organometallics* **2006**, *25*, 3515.
- [23] Einzelpunktrechnungen mit der Triple- $\zeta$ -Basis 6-311 + G\*\* ergeben annähernd identische Energien (siehe Hintergrundinformationen).
- [24] Typischerweise favorisieren Hybride funktionale (z.B. B3LYP) den höheren und reine Funktionale (GGA, z.B. BP86) den niedrigeren Spinzustand: H. Paulson, A. X. Trautwein in *Topics in Current Chemistry, Vol. 235* (Hrsg.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**, S. 197.
- [25] Der diamagnetische Grundzustand des Ruthenium(IV)-nitrido-Komplexes  $[\text{Ru}(\equiv\text{N})(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2)]$  kann gleichermaßen mit der starken  $\pi$ -Donation durch den Nitridoliganden begründet werden.<sup>[8,26]</sup>
- [26] A. Walstrom, M. Pink, X. Yang, J. Tomaszewski, M.-H. Baik, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5330.