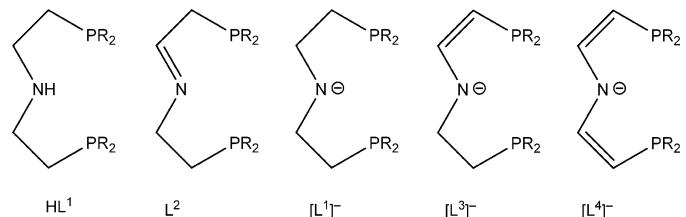


## Quadratisch-planare Iridium(II)- und Iridium(III)-Amidokomplexe mit einem PNP-Pinzenliganden\*\*

Jenni Meiners, Markus G. Scheibel, Marie-Hélène Lemée-Cailleau, Sax A. Mason, M. Bele Boeddinghaus, Thomas F. Fässler, Eberhardt Herdtweck, Marat M. Khusniyarov\* und Sven Schneider\*

Koordinationsverbindungen der Edelmetalle nehmen eine zentrale Stellung in der homogenen Katalyse ein. Die Präferenz zur geschlossenschaligen elektronischen Struktur prädestiniert solche Komplexe zu formalen Zwei-Elektronen-Redoxreaktionen (oxidative Addition/reduktive Eliminierung).<sup>[1]</sup> Die Bedeutung von Ein-Elektronen-Reaktionen der Platinmetalle, z. B. bei radikalischen H<sub>2</sub>-, C-H- und C-C-Aktivierungen oder bei katalytischen Oxidationen, wurde bereits demonstriert,<sup>[2-5]</sup> dennoch sind voll charakterisierte Metallradikale noch immer selten.<sup>[6]</sup> Daneben wurden mit redoxaktiven Liganden auch Komplexe mit hoher Spindichte an den Liganden beobachtet, z. B. bei den überwiegend N-zentrierten Radikalkomplexen, die bei der Oxidation von Rh<sup>I</sup>- und Ir<sup>I</sup>-Dialkylamiden entstehen.<sup>[5b,7]</sup> Anders als im Fall von Rhodium wurden solche Iridium-Aminylkomplexe jedoch nur als kurzlebige Intermediate beschrieben. Auch bei der Oxidation des Pd<sup>II</sup>-Amids [PdPh(L<sup>1</sup>)] (mit R = iPr) wurden nur die Folgeprodukte [PdPh(HL<sup>1</sup>)]<sup>+</sup> (R = iPr) und [PdPh(L<sup>2</sup>)]<sup>+</sup> (R = iPr) detektiert (Schema 1).<sup>[8]</sup>

Ebenso sind Platinmetallkomplexe mit gerader Valenzelektronenzahl und elektronischer High-Spin-Konfiguration wegen der generell höheren Ligandenfeldaufspaltung der 4d/5d-Metallionen als bei 3d-Metallen sehr selten. Eine Ausnahme bilden quadratisch-planare d<sup>6</sup>-Disilylamidokomplexe vom Typ [MX(L<sup>5</sup>)] (M = Ru, Os; X = F, Cl, I, Trifluormethansulfonat (OTf); L<sup>5</sup> = N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PtBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), die in Analogie zu Eisen(II) eine elektronische Intermediate-Spin-Konfiguration aufweisen.<sup>[9,10]</sup> Die stärkere N → M-π-Donie-



Schema 1. Von HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> abgeleitete PNP-Chelatliganden.

rung beim verwandten Dialkylamidokomplex [RuCl(L<sup>1</sup>)] (R = tBu) führt dagegen zum Low-Spin-Grundzustand.<sup>[11]</sup>

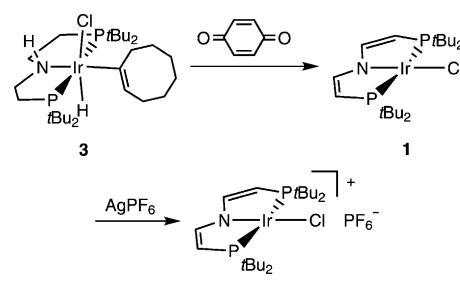
Diese Beispiele zeigen, dass die Parameter, welche die elektronische Struktur und somit die Reaktivität von Radikalkomplexen oder koordinativ stark ungesättigten Komplexen der Platinmetalle bestimmen, von großem Interesse sind. Für die von uns verwendeten PNP-Pinzenliganden (Schema 1) ermöglichte die Dehydrierung einer Ethylenbrücke des Chelatrückgrats zum Liganden L<sup>3</sup> die Feineinstellung der Donoreigenschaften.<sup>[12]</sup> Hier präsentieren wir die weitere Funktionalisierung zum neuartigen Dienamidoliganden [L<sup>4</sup>]<sup>-</sup> (R = tBu; Schema 1), der die Isolierung des Iridium(II)-Amidokomplexes [IrCl(L<sup>4</sup>)] (**1**; R = tBu) ermöglicht. Durch Oxidation von **1** wird diamagnetisches [IrCl(L<sup>4</sup>)]PF<sub>6</sub> (**2**; R = tBu) erhalten, das erste Beispiel für einen quadratisch-planaren Iridium(III)-Komplex.

[Ir(H)Cl(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)(HL<sup>1</sup>)] (**3**; R = tBu)<sup>[13]</sup> wird in situ mit Benzochinon (2.5 Äquiv.) zum türkisfarbenen **1** in Ausbeuten an isoliertem Produkt von bis zu 60 % oxidiert (Schema 2).<sup>[14]</sup> Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **1** werden keine Signale beobachtet. Die drei breiten Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind stark paramagnetisch verschoben und können den tBu-Substituenten ( $\delta$  = 10.5 ppm) und je einem Satz von Ligand-

[\*] Dipl.-Chem. J. Meiners, M. Sc. M. G. Scheibel, Dr. M. M. Khusniyarov, Prof. Dr. S. Schneider  
Department Chemie und Pharmazie  
Friedrich-Alexander-Universität  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: sven.schneider@chemie.uni-erlangen.de  
Dr. M.-H. Lemée-Cailleau, Dr. S. A. Mason  
Institut Laue Langevin (ILL), Grenoble (Frankreich)  
Dipl.-Chem. M. B. Boeddinghaus, Prof. Dr. T. F. Fässler,  
Dr. E. Herdtweck  
Department Chemie, TU München (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde finanziell im Rahmen des Emmy Noether-Programms der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHN950/2-1) unterstützt. J.M. dankt dem Internationalen Doktorandenkolleg NANOCAT und der TUM Graduate School. 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.201102795> zu finden.



Schema 2. Synthese der Iridiumkomplexe **1** und **2**.

rückgrat-C-H-Protonen ( $\delta = -6.8, -138.2$  ppm) zugeordnet werden.

Die mögliche Redoxaktivität von Amidoliganden hat in den letzten Jahren großes Interesse geweckt.<sup>[5b,7,15,16]</sup> So wurden z. B.  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{N}(\text{CHC}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}))]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) oder  $[\text{NiCl}(\text{N}(\text{C}_6\text{MeH}_3\text{PiPr}_2)_2)]^+$  mit ähnlichen, chelatisierenden Amidoliganden als Radikal-Komplexe mit stark ligandzentrierter Spindichte beschrieben.<sup>[16c,d]</sup> Daher wären zur Beschreibung von **1** Resonanzstrukturen im Sinne eines Iridium(II)-Amido- oder eines Iridium(I)-Amynylkomplexes denkbar. Einkernige Iridium(II)-Komplexe wurden als reaktive Reaktionsintermediate postuliert, aber vollständig charakterisierte Beispiele sind deutlich seltener als solche von Rhodium(II).<sup>[6,17]</sup> Die große Anisotropie des  $g$ -Tensors im rhombischen EPR-Spektrum von **1** lässt auf ein metallzentriertes Radikal schließen (Abbildung 1). Hyperfeinkopplungen zum Iridiumzentrum sind nicht aufgelöst (86 K). Über ähnliche EPR-Parameter wurde auch für andere Iridium(II)-Komplexe berichtet.<sup>[17e,g]</sup> Die spektroskopischen Befunde werden durch DFT-Rechnungen gestützt, die eine Lokalisierung der Spindichte am Metallzentrum von 67% voraussagen. Das magnetische Moment im Festkörper (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1) bestätigt den Doppel-Grundzustand von **1** ( $\mu_{\text{eff}} = 2.2 \mu_{\text{B}}$ ;  $g = 2.5$ ) und ist in Übereinstimmung mit dem EPR-Spektrum ( $g_{\text{av}} = ((g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3)^{1/2} = 2.41$ ).

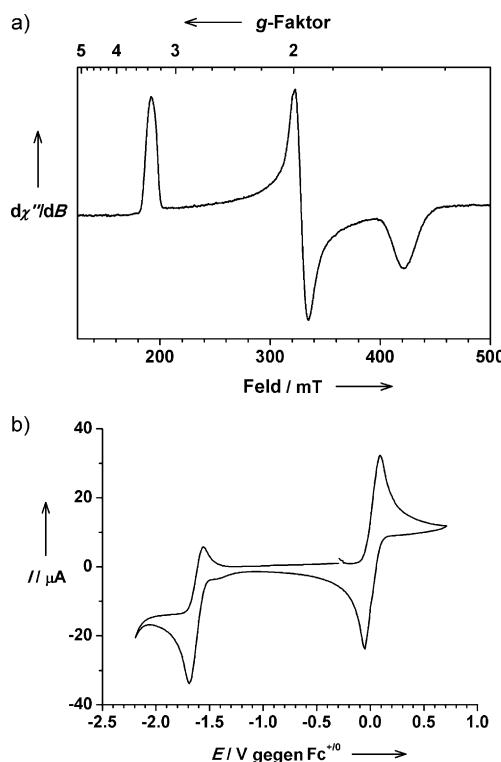


Abbildung 1. a) X-Band-EPR-Spektrum von **1** ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{Toluol-Glas}$ , 86 K, Frequenz 8.9931 GHz, Leistung 0.5 mW, Modulation 1 mT/100 kHz). b) Cyclovoltammogramm von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur (Kohlenstoffglaselektrode,  $0.15 \text{ M} [\text{NnBu}_4]\text{PF}_6$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  Vorschub);  $\text{Fc} = \text{Ferrocen}$ .

Einkristall-Röntgenbeugung an **1** bestätigt die  $C_{2v}$ -symmetrische Molekülstruktur (Abbildung 2a). Das Metallzentrum ist planar koordiniert, mit ideal linearer  $\text{N1}-\text{Ir1}-\text{Cl1}$ -

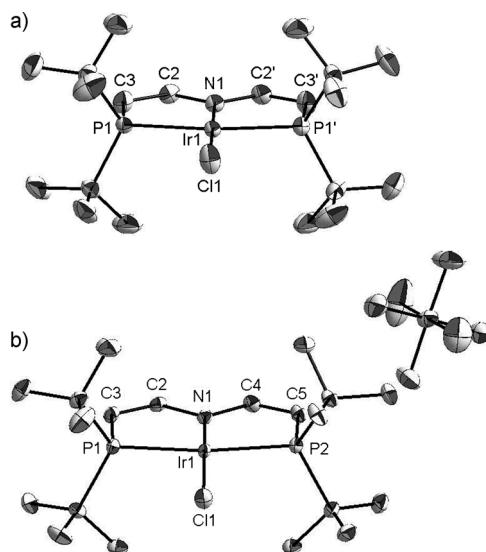


Abbildung 2. DIAMOND-Abbildungen der Molekülstrukturen von a) **1** und b) **2** im Kristall aus Röntgenbeugung am Einkristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und ein Molekül THF pro Formeleinheit von **2** sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: **1**:  $\text{Ir1}-\text{Cl1}$  2.3390(7),  $\text{Ir1}-\text{N1}$  1.985(2),  $\text{Ir1}-\text{P1}$  2.3190(6),  $\text{N1}-\text{C2}$  1.387(2),  $\text{C2}-\text{C3}$  1.342(3);  $\text{N1}-\text{Ir1}-\text{Cl1}$  180.0,  $\text{P1}-\text{Ir1}-\text{P1}'$  166.22(2). **2**:  $\text{Ir1}-\text{Cl1}$  2.2966(6),  $\text{Ir1}-\text{N1}$  1.922(2),  $\text{Ir1}-\text{P1}$  2.3416(6),  $\text{Ir1}-\text{P2}$  2.3443(6),  $\text{N1}-\text{C2}$  1.414(3),  $\text{N1}-\text{C4}$  1.415(3),  $\text{C2}-\text{C3}$  1.335(3),  $\text{C4}-\text{C5}$  1.334(3);  $\text{N1}-\text{Ir1}-\text{Cl1}$  174.93(6),  $\text{P1}-\text{Ir1}-\text{P2}$  167.56(2).

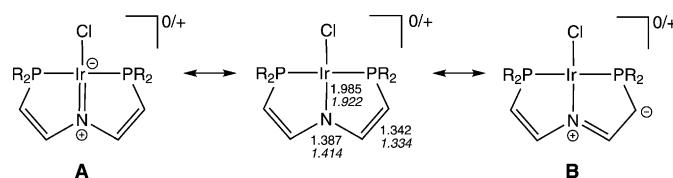
Achse. Der  $\text{Ir1}-\text{N1}$ -Abstand (1.985(2)  $\text{\AA}$ ) von **1** ist dem im Iridium(I)-Amidokomplex  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L}^1)]$  (**4**;  $\text{R} = i\text{Pr}$ ) (1.99(2)  $\text{\AA}$ ) vergleichbar und etwas kleiner als bei  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{L}^1)]$  (**5**;  $\text{R} = i\text{Pr}$ ) (2.035(4)  $\text{\AA}$ ).<sup>[18]</sup> Die planare Koordination des Stickstoffatoms ( $\Sigma$ -Winkel = 360.0°) und die kleinen  $\text{C2}-\text{C3}$ - (1.342(3)  $\text{\AA}$ ; **4**: 1.50(3)/1.56(3)  $\text{\AA}$ ; **5**: 1.521(9)/1.528(9)  $\text{\AA}$ ) und  $\text{N1}-\text{C2}$ -Abstände (1.387(2)  $\text{\AA}$ ; **4**: 1.43(3)/1.48(3)  $\text{\AA}$ ; **5**: 1.438(7)/1.464(8)  $\text{\AA}$ ) belegen die Dehydrierung beider Ethylenbrücken des Ligandrückgrats zum neuartigen  $[\text{L}^4]^-$ -Dienamidoliganden mit deutlichem  $\text{C}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungsanteil.

Im Massenspektrum von **1** werden keine Hinweise auf weitere Hydridoliganden an den freien Koordinationsstellen gefunden. Schwingungsspektren von **1** zeigen drei sehr schwache Absorptionen zwischen 1870 und 1960  $\text{cm}^{-1}$ . Zwar sind offensichtliche Hydridokomplexe äußerst selten,<sup>[19]</sup> jedoch kann das Vorliegen eines hypothetischen Iridium(IV)-Komplexes  $[\text{Ir}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{L}^4)]$  ( $\text{R} = i\text{Bu}$ ) somit nicht vollständig ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang seien die postulierten Iridium(IV)-Hydridokomplexe  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$ , Cyclohexyl) erwähnt, deren Existenz nach genaueren Untersuchungen nicht bestätigt werden konnte.<sup>[20,21]</sup> Daher wurden Einkristalle von **1** auch mit Neutronenbeugung strukturell charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S4).<sup>[14,22]</sup> Die Befunde der

Neutronenbeugung belegen die quadratisch-planare Koordination ohne weitere Hydridoliganden. Die Lokalisierung der Wasserstoffatome zeigt außerdem keine signifikanten Ir···H-C-Wechselwirkungen an den freien Koordinationsstellen an.

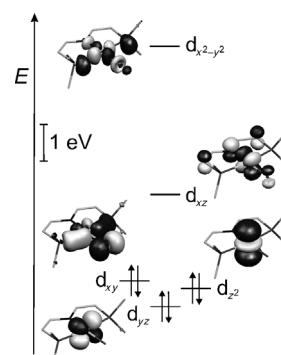
Für **1** wird keine oxidative Addition von  $H_2$ , eine typische Reaktion von quadratisch-planaren Iridium(I)-Komplexen, beobachtet. Das Cyclovoltammogramm von **1** (Abbildung 1 und Hintergrundinformationen, Abbildung S2) zeigt eine nur bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ( $> 800 \text{ mV s}^{-1}$ ) quasi-reversible Reduktionswelle bei  $E_{1/2} = -1.61 \text{ V}$  (gegen  $Fe(C_5H_5)_2/Fe(C_5H_5)_2^+$ ). Entsprechend waren bisher alle Versuche, den Iridium(I)-Komplex  $[IrCl(L^4)]^+$  ( $R = t\text{Bu}$ ) zu isolieren, erfolglos. Dagegen wird eine reversible Oxidation bei  $E_{1/2} = +0.02 \text{ V}$  ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) auch bei langsamem Vorschub beobachtet. Dieser Befund ist besonders überraschend, da bei der chemischen Oxidation des verwandten  $[Ir^{II}Cl\{N(SiMe_2CH_2PtBu_2)_2\}]$  nur Folgeprodukte einer PtBu-Cyclometallierung isoliert werden konnten.<sup>[17g]</sup> Dagegen kann für **1** die reversible Oxidation durch Redoxtitration  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden: Eine äquimolare Mischung von **1** und  $[Fe(C_5H_5)_2]\text{PF}_6$  zeigt in Lösung ( $CD_2\text{Cl}_2$ ) ein breites Signal bei  $\delta = 7.4 \text{ ppm}$ , das wegen des schnellen Redoxgleichgewichts auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie einem gemittelten Signal für die  $t\text{Bu}$ -Gruppen von  $[IrCl(L^4)]^+$  ( $R = t\text{Bu}$ ) ( $\delta_{t\text{Bu}} = 10.7 \text{ ppm}$ ) und  $[IrCl(L^4)]^+$  ( $R = t\text{Bu}$ ) ( $\delta_{t\text{Bu}} = 2.3 \text{ ppm}$ ; siehe unten) zugeordnet werden kann (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S3). Aus dieser Lösung kann **1** wieder unzersetzt zurückgewonnen werden. Oxidation von **1** mit  $AgPF_6$  ermöglicht schließlich die Isolierung des primären Oxidationsprodukts  $[IrCl(L^4)]\text{PF}_6$  (**2**;  $R = t\text{Bu}$ ) in Ausbeuten um 40% (Schema 2). **2** ist thermisch labil; nach ca. 4 h in Lösung bei Raumtemperatur zersetzt es sich vollständig zu mehreren Produkten. Die scharfen NMR-Signale von **2** lassen auf ein diamagnetisches,  $C_{2v}$ -symmetrisches Kation schließen. Für quadratisch-planare  $d^6$ -Komplexe mit formaler Valenzelektronenzahl von 14 Elektronen wäre allerdings keine Low-Spin- ( $S = 0$ ), sondern eine Intermediate-Spin-Konfiguration ( $S = 1$ ) zu erwarten.<sup>[11a]</sup>

Die Molekülstruktur von **2** im Kristall bestätigt die quadratisch-planare Koordination (Abbildung 2b). Die bei vierfach koordinierten Iridium(III)-Zentren typischerweise beobachtete Sägebockkonformation<sup>[23]</sup> könnte wegen der sterisch anspruchsvollen  $t\text{Bu}$ -Liganden oder der planaren Konformation des Ligandrückgrats ungünstig sein. DFT-Rechnungen sagen jedoch für den Modellkomplex  $[IrCl(L^4)]^+$  (**2<sup>Me</sup>**,  $R = Me$ ) ebenfalls eine quadratisch-planare Molekülstruktur voraus (siehe unten). Die Strukturparameter von **2** und **1** im Kristall sind einander sehr ähnlich. Auffällig ist jedoch die deutliche Verkürzung der Ir1-N1-Bindung (**2**: 1.922(2), **1**: 1.985(2)). Diese ist nicht nur auf eine Verkleinerung des Metallionenradius zurückzuführen, wie ein Vergleich der Ir1-Cl1-Bindungslängen (**2**: 2.2966(6), **1**: 2.3390(7)) zeigt. Des Weiteren wird im Ligandrückgrat von **2** eine signifikante Verlängerung der N-C- und leichte Verkürzung der C-C-Bindungen verzeichnet (Schema 3). Der Vergleich dieser Bindungslängen spricht im Fall von **2** für eine stärkere Wichtung der mesomeren Grenzstruktur **A** gegenüber **B**, d.h. stärkere N→Ir- $\pi$ -Donierung.



**Schema 3.** Ausgewählte Resonanzstrukturen und Bindungslängen (Mitte) für **1** und **2** (kursiv).

Die qualitative Betrachtung der Bindungssituation und elektronischen Struktur wird durch DFT-Rechnungen an den Modellen  $[IrCl(L^4)]$  (**1<sup>Me</sup>**,  $R = Me$ ) und  $[IrCl(L^4)]^+$  (**2<sup>Me</sup>**,  $R = Me$ ) gestützt. Die experimentellen Bindungslängen im  $\{Ir(L^4)\}^{0/+}$ -Fragment werden in den optimierten Strukturen von **1<sup>Me</sup>** (Dublett) und **2<sup>Me</sup>** (Singulett) sehr gut abgebildet.<sup>[14]</sup> Der Tripletzustand von **2<sup>Me</sup>** liegt energetisch 4.1 (B3LYP) oder 9.3 kcal mol<sup>-1</sup> (BP86) höher als der Singulettzustand. Ferner wird im Tripletzustand die Ir-N-Bindungslänge deutlich überschätzt ( $\Delta d_{\text{Ir-N}} = 0.08 \text{ \AA}$ ). Diese Beobachtung erklärt sich durch die Betrachtung der Grenzorbitale. Das SOMO von **1** weist N-Ir- $\pi^*$ -Charakter auf. Die Oxidation zu **2** (Singulett) führt daher zur deutlichen Verstärkung des N-Ir- $\pi$ -Bindungscharakters (Abbildung 3). Die ungewöhnliche



**Abbildung 3.** Metallzentrierte Kohn-Sham-Grenzorbitale von **2<sup>Me</sup>** im Singulettzustand aus Spin-unrestricted-ZORA-B3LYP-DFT-Rechnungen (die z-Achse steht senkrecht auf der  $Ir(L^4)$ -Ebene).

elektronische Low-Spin-Konfiguration von **2** ist somit wie bei  $[RuCl(L^1)]$  ( $R = t\text{Bu}$ ) auf starke N→Ir- $\pi$ -Donierung zurückzuführen.<sup>[11]</sup> Während diese durch Oxidation des  $L^1$ - zum  $L^4$ -Liganden abgeschwächt werden sollte, ist zu erwarten, dass die kationische Ladung und der Wechsel zum 5d-Metall die M-N-Bindung stärken.<sup>[24]</sup>

Zusammenfassend gelingt durch einfache oxidative Ligandmodifikation des PNP-Chelatliganden die Isolierung quadratisch-planarer  $d^7$ - und  $d^6$ -Iridiumkomplexe. Überraschenderweise ist der quadratisch-planare  $d^8$ -Komplex  $[IrCl(L^4)]^+$  ( $R = t\text{Bu}$ ) unter den Messbedingungen der Cyclovoltammetrie instabil. Der neuartige Ligand  $[L^4]^-$  ist starrer, aber elektronisch flexibler als die ethylenverbrückten PNP-Amidoliganden: Während durch Oxidation von Iridium(I)-Dialkylamidokomplexen bisher keine stabilen Radi-kalkomplexe erhalten wurden, sind das Metalloradikal **1** und sein Oxidationsprodukt **2** isolierbar.<sup>[7,25]</sup> Somit eröffnet der

Dienamidoligand die Möglichkeit zur Untersuchung einer ungewöhnlichen Ein-Elektronen-Reaktivität des Iridiums.

Eingegangen am 21. April 2011  
Online veröffentlicht am 8. Juli 2011

**Stichwörter:** N-Liganden · Iridium · Koordinationschemie · Oxidationen · Pinzettlenliganden

- [1] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, 327, 794.
- [2] a) K. J. Del Rossi, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1653; b) M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 788; c) J. Wasenaar, B. de Bruin, M. A. Siegler, A. L. Spek, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1232.
- [3] a) R. S. Paonessa, N. C. Thomas, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4333; b) K. J. Del Rossi, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7941; c) B. B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5305; d) K. M. Smith, R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1679; e) F. F. Puschmann, H. Grützmacher, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 73.
- [4] K. S. Chan, X. Z. Li, W. I. Dzik, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2051.
- [5] a) B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4142; b) M. Königsmann, N. Donati, D. Stein, H. Schönberg, J. Harmer, A. Sreekanth, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3567.
- [6] a) K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 121, 1; b) D. G. DeWitt, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 209; c) R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2135; d) B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, A. J. J. Koekkoek, H. Grützmacher, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 55, 247.
- [7] a) T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, 307, 235; b) P. Maire, M. Königsmann, A. Sreekanth, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6578; c) N. Donati, D. Stein, T. Büttner, H. Schönberg, J. Harmer, S. Anadaram, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4691.
- [8] A. Marziale, E. Herdtweck, J. Eppinger, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3699.
- [9] 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; d) N. P. Tsvetkov, M. Pink, J.-H. Lee, K. G. Caulton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4790.
- [10] 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; c) K. Ray, A. Begum, T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4403; d) E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3103.
- [11] a) B. Askevold, M. M. Khusniyarov, E. Herdtweck, K. Meyer, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7566; b) B. Askevold, J. T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, E. Herdtweck, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2011**, DOI: 10.1038/nchem.1051.
- [12] 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, M. Käß, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5482.
- [13] J. Meiners, A. Friedrich, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 6331.
- [14] Experimentelle, kristallographische und quantenchemische Details siehe Hintergrundinformationen.
- [15] R. G. Hicks, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7393.
- [16] a) F. N. Penkert, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildebrandt, S. Lecomte, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9663; b) Y. Miyazato, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5728; c) D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, J. C. Huffman, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3676; d) C. Tejel, M. A. Ciriano, M. P. del Rio, D. G. H. Hetterscheid, N. Tsichlis i Spithas, J. M. M. Smits, B. de Bruin, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10932.
- [17] a) M. P. García, M. V. Jimenez, L. A. Oro, F. J. Lahoz, P. J. Alonso, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1527; b) A. B. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3165; c) H. Zhai, A. Bunn, B. Wayland, *Chem. Commun.* **2001**, 1294; d) B. de Bruin, T. P. J. Peters, S. Thewissen, A. N. J. Blok, J. B. M. Wilting, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2135; e) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *Organometallics* **2004**, 23, 6031; f) D. G. H. Hetterscheid, J. Kaiser, E. Reijerse, T. P. J. Peters, S. Thewissen, A. N. J. Blok, J. M. M. Smits, R. de Gelder, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1895; g) N. P. Tsvetkov, M. F. Laird, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Chem. Commun.* **2009**, 4578.
- [18] A. Friedrich, R. Ghosh, R. Kolb, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 708.
- [19] R. Poli in *Recent Advances in Hydride Chemistry* (Hrsg.: M. Peruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 139.
- [20] a) P. Mura, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 351; b) P. Mura, A. Segre, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 460.
- [21] a) A. Albinati, V. I. Bakhmutov, K. G. Caulton, E. Clot, J. Eckert, O. Eisenstein, D. G. Gusev, V. V. Grushin, B. E. Hauger, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, T. J. O'Loughlin, M. Pelissier, J. S. Ricci, M. P. Sigalas, A. B. Vymenits, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7300; b) D. Capitani, P. Mura, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 258, 169.
- [22] Wegen der kleinen Kristallgröße ( $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ) wurde die Messung am Thermische-Neutronen-Laue-Diffraktometer des ILL (VIVALDI) durchgeführt: a) C. Wilkinson, J. A. Cowan, D. A. A. Myles, F. Cipriani, G. J. McIntyre, *Neutron News* **2002**, 13, 37; b) G. J. McIntyre, M.-H. Lemée-Cailleau, C. Wilkinson, *Phys. B* **2006**, 385–386, 1055.
- [23] G. Ujaque, A. C. Cooper, F. Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 361.
- [24] Eine valenztautomere Formulierung des diamagnetischen Komplexes **2** im Sinne ligandzentrierter Oxidation von **1** und antiferromagnetischer Kopplung mit dem Metallzentrum ( $[\text{L}^4]^-/\text{Ir}^{II}$ ) kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für **2** wurde keine Broken-Symmetry-Lösung durch DFT-Rechnungen gefunden, und die bisherigen experimentellen Befunde (z. B. Ir-N-Bindungslängen) deuten nicht auf eine solche elektronische Struktur hin. Daher bevorzugen wir die „einfachere“ Beschreibung als  $[\text{L}^4]^-/\text{Ir}^{III}$  (siehe auch: M. Gallagher, N. L. Wieder, V. K. Dioumaev, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **2010**, 29, 591).
- [25] B. Askevold, A. Friedrich, E. Herdtweck, A. Filippou, S. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.