

# Zweikernige Palladium(II)-, Platin(II)- und Iridium(III)-Komplexe von Bis[imidazol-4-yl]alkanen

Bernhard Miller<sup>a</sup>, Janina Altman<sup>a</sup>, Christian Leschke<sup>b</sup>, Walter Schunack<sup>b</sup>, Karlheinz Sünkel<sup>a</sup> [1], Jörg Knizek<sup>a</sup> [1], Heinrich Nöth<sup>a</sup> [1], Wolfgang Beck<sup>a</sup>\*)

<sup>a</sup> München, Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

<sup>b</sup> Berlin, Institut für Pharmazie der Freien Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1999.

Professor Nils Wiberg zum 65. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Die Umsetzung von Bis(1,1'-triphenylmethyl-imidazol-4-yl)alkanen ( $(CH_2)_n$  verbrückte Imidazole L( $CH_2$ )<sub>n</sub>L, n = 3–6) mit den chloroverbrückten Komplexen  $[R_3P(Cl)M(\mu-Cl)M(Cl)PR_3]$  (M = Pd, Pt; R = Et, Pr, Bu) liefert die zweikernigen Verbindungen  $[Cl_2(R_3P)M-L(CH_2)_n-L-M(PR_3)Cl_2]$  **1–17**. Die Strukturen von  $[Cl_2(Et_3P)-Pd-L(CH_2)_3L-Pd(PEt_3)Cl_2]$  (**1**),  $[Cl_2(Bu_3P)Pd-L(CH_2)_4L-Pd(PBu_3)Cl_2]$  (**10**),  $[Cl_2(Et_3P)-Pd-L(CH_2)_5L-Pd(PEt_3)Cl_2]$  (**3**),  $[Cl_2(Et_3P)Pt-L(CH_2)_3L-Pt(PEt_3)Cl_2]$  (**13**)

$[PEt_3)Cl_2]$  (**13**) mit trans Cl–M–Cl Gruppierung wurden jeweils röntgenographisch bestimmt. Ebenso wurden aus  $[Cp^*(Cl)Ir(\mu-Cl)Ir(Cl)Cp^*]$  und den methylenverbrückten Bisimidazolen L (n = 4–6) die Komplexe  $[Cl_2(Cp^*)Ir-L(CH_2)_nL-(Cp^*)Cl_2]$  (n = 4–6) **18–20** erhalten.

## Dinuclear Palladium(II), Platinum(II), and Iridium(III) Complexes of Bis[imidazol-4-yl]alkanes

**Abstract.** The reaction of bis(1,1'-triphenylmethyl-imidazol-4-yl) alkanes ( $(CH_2)_n$  bridged imidazoles L( $CH_2$ )<sub>n</sub>L, n = 3–6) with chloro bridged complexes  $[R_3P(Cl)M(\mu-Cl)M(Cl)PR_3]$  (M = Pd, Pt; R = Et, Pr, Bu) affords the dinuclear compounds  $[Cl_2(R_3P)M-L(CH_2)_nL-M(PR_3)Cl_2]$  **1–17**. The structures of  $[Cl_2(Et_3P)Pd-L(CH_2)_3L-Pd(PEt_3)Cl_2]$  (**1**),  $[Cl_2(Bu_3P)Pd-L(CH_2)_4L-Pd(PBu_3)Cl_2]$  (**10**),  $[Cl_2(Et_3P)-Pd-L(CH_2)_5L-Pd(PEt_3)Cl_2]$  (**3**),  $[Cl_2(Et_3P)Pt-L(CH_2)_3L-Pt(PEt_3)Cl_2]$  (**13**)

$[PEt_3)Cl_2]$  (**13**) with trans Cl–M–Cl groups were determined by X-ray diffraction. Similarly the complexes  $[Cl_2(Cp^*)-Ir-L(CH_2)_nL-Ir(Cp^*)Cl_2]$  (n = 4–6) are obtained from  $[Cp^*(Cl)Ir(\mu-Cl)Ir(Cl)Cp^*]$  and the methylene bridged bis(imidazoles).

**Keywords:** Bis(imidazol-4-yl)alkanes; Iridium; Palladium; Platinum

## Einleitung

Zwei Imidazolringe können in einfacher Weise über eine aliphatische ( $CH_2$ )<sub>n</sub> oder eine aromatische Brücke an den Positionen 1,1' [2] oder 2,2' [3] verbunden werden. Mit diesen, meist zweizähnigen,  $CH_2$ -verbrückten Liganden wurde eine große Zahl von Komplexen beschrieben, z. B. von Ag<sup>I</sup> [4], Hg<sup>II</sup> [4], Pt<sup>II</sup> [5 a], Pd<sup>II</sup> [5 b], Pt<sup>III</sup> [5 a], Cu<sup>II</sup> [6], Fe<sup>II</sup> [6], Ni<sup>II</sup> [7], Co<sup>II</sup> [8], Mo<sup>0</sup> [9], Rh, Ru [10] und Ir [11]. Bisimidazol-Komplexe von Pt<sup>II</sup> [5 a] und Cu<sup>II</sup> [12] zeigten cytostatische Wirkung.

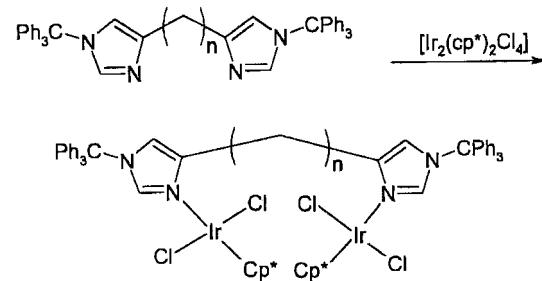
Ferner dienen Bis- sowie Tris(imidazolyl)alkane als Modell-Liganden für Zink- [13] und Kupfer-haltige [14] Enzyme.

Die Verknüpfung von zwei Imidazolringen über die Position 4,4' bzw. 5,5' ist präparativ anspruchsvoll

[15–17] und daher wurden Koordinationsverbindungen mit diesen Liganden auch seltener untersucht.

## Ergebnisse und Diskussion

Die N-geschützten Bis(imidazolyl-4-yl)alkane wurden durch Umsetzung der 1H-Verbindungen [16, 17] mit Triptylchlorid erhalten und liefern mit den chloroverbrückten Komplexen  $[R_3P(Cl)M(\mu-Cl)M(Cl)PR_3]$  (M = Pd, Pt) die zweikernigen Verbindungen **1–17**.



\* Prof. Dr. W. Beck

Institut für Anorg. Chemie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstr. 5–13  
D-81377 München

M=Pd	R=Et	R=Pr	R=Bu	M=Pt	R=Et	R=Bu
n = 3	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	n = 3	<b>13</b>	
n = 4	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	n = 4	<b>14</b>	
n = 5	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>11</b>	n = 5	<b>15</b>	
n = 6	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	n = 6	<b>16</b>	<b>17</b>

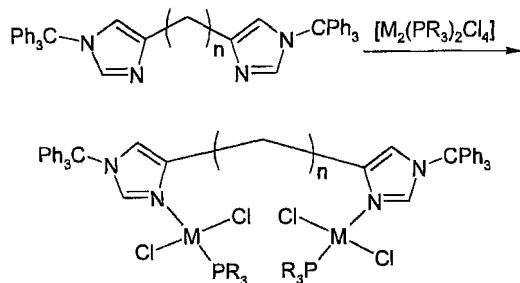
Der Reaktionsverlauf lässt sich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen, da die Signale der Imidazol-Komplexe bei deutlich höherem Feld als die der chloro-verbrückten Komplexe auftreten. Ferner ist in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Platin-Komplexe **13–17** die J(P–Pt)-Kopplung klar zu erkennen (**13**: 3384 Hz, **16**: 3368 Hz), die beträchtlich kleiner ist als bei den Edukten (z. B.  $[(\text{Et}_3\text{P})\text{PtCl}_2]_2$ ; 3845 Hz).

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist ein deutlicher Tiefeldshift der Signale der Methylenbrücken um 0.4 ppm im Zuge der Koordination zu beobachten.

In den IR-Spektren von **1–12** ist eine  $\nu_{\text{Pd–Cl}}$ -Absorption bei  $350 \text{ cm}^{-1}$ , für **13–17** eine  $\nu_{\text{Pt–Cl}}$ -Bande bei  $340 \text{ cm}^{-1}$  [18–20] zu beobachten, entsprechend einer trans-Cl–M–Cl-Gruppierung.

Ferner tritt mit der Komplexierung eine Verschiebung der C=N-Bande von 1560 auf  $1580 \text{ cm}^{-1}$  auf [19].

Auch die Chlorobrücke in  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{Cl})\text{Cp}^*]$  lassen sich durch die Bis(imidazolyl-4-yl)alkane ( $n = 4\text{--}5$ ) unter Bildung der zweikernigen Komplexe **18–20** spalten.



**18** n = 4

**19** n = 5

**20** n = 6

Mit nur drei Methylengruppen zwischen den Imidazolringen lässt sich der entsprechende Komplex nicht isolieren. Hier kann der Verlauf der Reaktion  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden:

Das Signal des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Rings in  $[\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2\text{Cl}_4]$  erscheint bei 1.6 ppm, das der Komplexe **18–20** bei 1.4 ppm. Im Signalsatz der Liganden wird nach Komplexierung eine geringe Verschiebung der allylischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe beobachtet. In den IR-Spektren findet man die  $\nu(\text{Ir–Cl})$ -Bande von **18–20** bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  und einer Verschiebung der C=N-Bande um  $20 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen.

### Molekülstrukturen von **1**, **3**, **10**, **13**

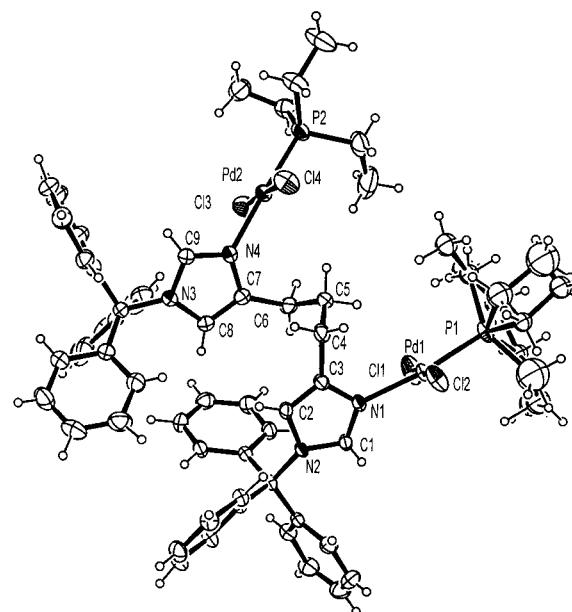
In allen vier Komplexen liegt eine quadratisch planare Koordination mit trans-Anordnung der Chlorliganden

**Tabelle 1** Einige ausgewählte Strukturparameter der Komplexe **1–13**

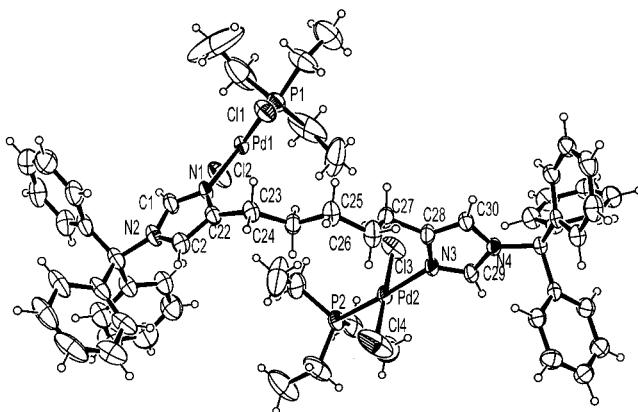
	<b>1</b>	<b>13</b>	<b>3</b>	<b>10</b>
Cl1–M1–N1–C1	62.6°	–114.3°	144.3°	–37.8° (C13)
Cl2–M1–N1–C1	–114.1°	62.2°	–34.5°	143.6° (C13)
Cl3–M2–N <sub>i</sub> –C9	–88.3° (N4)	–89.3° (N2)	–85.8° (N3–C29)	–
Cl4–M2–N <sub>i</sub> –C9	94.7° (N4)	93.3° (N2)	94.8° (N3–C29)	–
M1–N1–N <sub>i</sub> –M2	5.4°	–5.2°	–107.2°	180°
M1–M2	7.11 Å	7.08 Å	6.90 Å	8.02 Å

vor. Die beiden Koordinationsebenen schließen in **1** und **13**, die sich lediglich in der Natur des Zentralmetalls unterscheiden, einen Winkel von 30 bzw. 29° miteinander ein, während dieser Winkel in **3** etwa 23° und in **10** 0° beträgt. Die beiden Imidazolringebenen sind in **1**, **10** und **13** nahezu parallel zueinander, während sie in **3** fast senkrecht aufeinander stehen. Damit steht in **1**, **3** und **13** jeweils ein Imidazolring senkrecht auf der zugehörigen Koordinationsebene, während der andere Imidazolring Winkel um 60–70° (**1**, **13**) bzw. 30–40° (**3**, **10**) mit der entsprechenden Koordinationsebene einschließt (erkennbar an den Torsionswinkeln Cl–M–N–C, Tabelle 1).

Betrachtet man die relative Orientierung der Metall–Imidazolstickstoff-Vektoren in Relation zur verbrückenden Polymethylenkette, so stellt man mit zunehmender Kettenlänge eine Änderung von nahezu parallel (**1**, **13**) über nahezu senkrecht (**3**) zu anti-parallel (**10**) fest (erkennbar an den Torsionswinkeln M–N–N'–M', Tabelle 2). Dabei bleibt der intramolekulare Abstand der beiden Metallzentren für die drei erstgenannten Verbindungen bei etwa 7 Å, während er bei **10** auf über 8 Å ansteigt (Tabelle 1). Inwieweit diese Beobachtungen auch Folgen des Übergangs von



**Abb. 1** Struktur von **1** im Kristall

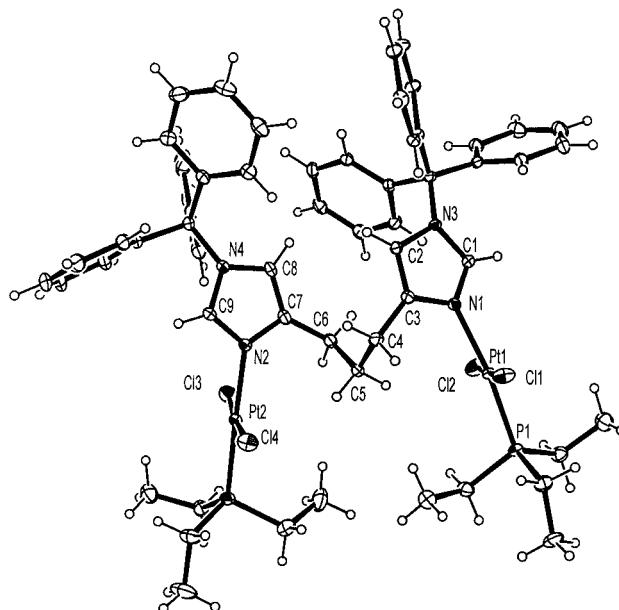
**Abb. 2** Struktur von **3** im Kristall

PEt<sub>3</sub>-Liganden bei ersten Komplexen zu PBu<sub>3</sub>-Liganden bei letzterem Komplex sind, lässt sich derzeit schwer abschätzen.

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen [(R<sub>3</sub>P)MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Pd, Pt) [21] und [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [22] sowie die Bis(1,1'-triphenylmethyl-imidazol-4-yl)-alkane [16] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

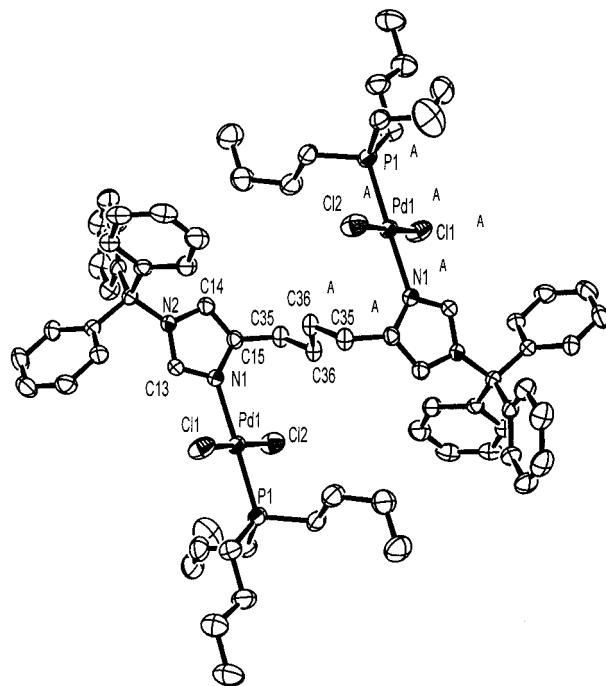
Die Strukturen der drei Palladium-Komplexe wurden an einem SYNTEX R3 Diffraktometer (mit Siemens P4 update) bestimmt, während der Platin-Komplex mit einem Siemens SMART Flächenzähler gemessen wurde. Als Röntgen-

**Abb. 3** Struktur von **10** im Kristall

quelle wurde in allen Fällen MoK $\alpha$ -Strahlung mit Graphitmonochromator verwendet. Weitere experimentelle Details zur Datensammlung können Tabelle 2 entnommen werden bzw. bei der Cambridge Structural Database unter Angabe der Autoren und der Hinterlegungsnummern CCDC-137372 (**1**), 137373 (**3**), 137374 (**10**), 140026 (**13**) abgerufen werden.

**Tabelle 2** Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen

Verbindung	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>13</b>
Molekülformel	C <sub>59</sub> H <sub>70</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>61</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>96</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>59</sub> H <sub>70</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>
Molmasse	1251.73	1279.78	1434.06	1429.11
Temperatur/K	293(2)	293(2)	293(2)	183(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P $\bar{1}$	P2(1)/n	P2(1)/c
Zellparameter/ $\text{\AA}$ , °				
a	14.292(5)	11.039(2)	13.9320(10)	14.18760(10)
b	14.2650(10)	16.469(2)	14.239(2)	14.2428(2)
c	29.51(2)	19.089(3)	18.551(2)	29.4161(2)
$\alpha$	90	71.740(10)	90	90
$\beta$	102.75(4)	73.720(10)	104.310(10)	103.365(1)
$\gamma$	90	70.500(10)	90	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	5868(4)	3046.2(8)	3565.9(7)	5783.16(10)
Z	4	2	2	4
Dichte (ber.)/(Mg/m <sup>3</sup> )	1.417	1.395	1.336	1.641
$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.890	0.859	0.741	5.114
F(000)	2568	1316	1492	2824
Kristallabmessungen/mm	0.60×0.38×0.27	0.58×0.25×0.10	1.15×0.70×0.47	0.25×0.15×0.15
2 $\theta$ Bereich/°	4.0–55	4.0–50	4.1–52	2.8–59
Indexbereich	+h ± k ± l	-h ± k ± l	+h + k ± l	± h ± k ± l
gesammelte Reflexe	17072	13693	8534	34217
davon unabhängig (R <sub>int</sub> )	13425 (0.0368)	9530 (0.047)	6981 (0.0244)	11393 (0.0285)
Absorptionskorrektur			DIFABS	SADABS
T(max)/T(min)			0.615/0.143	0.576/0.394
Daten/restraints/Parameter	13423/30/857	9530/0/658	6981/0/538	11393/0/646
GOOF (F <sup>2</sup> )	1.024	1.014	1.096	1.124
R1 [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	0.0486	0.0575	0.0410	0.0315
wR2 (alle Daten)	0.1225	0.1561	0.1178	0.0705
Extrema der letzten Differenz-Fouriersynthese/e $\text{\AA}^{-3}$	0.736/-0.639	0.640/-1.129	0.598/-0.558	1.452/-1.314



**Abb. 4** Struktur von **13** im Kristall

**Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der Bis(dichloro-trialkylphosphan)-bis(1-tritylimidazol-4-yl)alkan-Metallkomplexe 1–17:**

Zu einer Lösung des chloroverbrückten Metallkomplexes in 5 ml Chloroform werden stöchiometrisch Bis(1-tritylimidazol-4-yl)alkane in 5 ml Methanol zugegeben. Dabei hellt sich die Lösung unter längerem Rühren langsam auf. Die Lösung wird eingeengt und das zurückbleibende Öl aus Chloroform/Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Die Komplexe fallen dabei als gelbe Niederschläge aus. Einige kristallisieren auch in Form gelber Nadeln.

**1:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 112 mg (170 µmol)  $[Pd_2(PEt_3)_2Cl_4]$  und 100 mg (170 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)propan hergestellt. Ausb. 170 mg (80%). Elementaranalyse:  $C_{59}H_{70}Cl_4N_4P_2Pd_2$  (1251.83 g/mol); Ber. C 56.61, H 5.64, N 4.48; Gef. C 56.49, H 5.64, N 4.38%.

IR (KBr):  $\nu = 1577$  (w, C=N), 354 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.52$  (s, 2 H, C2-H), 7.26–7.24 (m, 18 H, CH), 7.05–7.03 (m, 12 H, CH), 6.24 (s, 2 H, C5-H), 2.83–2.81 (m, 6 H, C6-H, CH<sub>2</sub>), 1.90–1.80 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 1.25–1.13 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 141.8$  (2 C, C2), 141.1 (2 C, C5), 139.1 (2 C, C4), 129.8 (12 C, o-CH), 128.2 (12 C, m-CH), 128.2 (6 C, p-CH), 118.9 (6 C, qC), 76.2 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 28.2 (C6), 26.7 (2 C, CH<sub>2</sub>), 15.6 (d,  $^1J = 32.0$  Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 8.1 (6 C, CH<sub>3</sub>). –  $^{31}P$ -NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD):  $\delta = 31.4$  (s, PEt<sub>3</sub>).

**2:** Die Verbindung wurde aus 112 mg (170 µmol)  $[Pd_2(PEt_3)_2Cl_4]$  und 114 mg (170 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)butan hergestellt. Ausb. 170 mg (80%). Elementaranalyse:  $C_{60}H_{72}Cl_4N_4P_2Pd_2 \cdot 1.1CHCl_3$  (1398.14 g/mol); Ber. C 52.52, H 5.27, N 4.01; Gef. C 52.11, H 4.86, N 3.91%.

IR (KBr):  $\nu = 1577$  (w, C=N), 354 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.53$  (s, 2 H, C2-H), 7.25 (m, 18 H, CH), 7.07–7.03 (m, 12 H, CH), 6.43 (s, 2 H, C5-H), 2.95–2.80 (m, 4 H, C6-H), 2.95–2.71 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.95–1.65 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 135–1.04 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 141.7$  (2 C, C2), 141.1 (2 C, C5), 139.1 (2 C, C4), 129.8 (12 C, o-CH), 128.2 (12 C, m-CH), 128.2 (6 C, p-CH), 118.9 (6 C,

qC), 76.2 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 28.1 (C6), 26.7 (2 C, CH<sub>2</sub>), 15.7 (d,  $^1J = 32.0$  Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 8.2 (6 C, CH<sub>3</sub>). –  $^{31}P$ -NMR (109 MHz, MeOD):  $\delta = 31.3$  (s, PEt<sub>3</sub>).

**3:** Die Verbindung wurde aus 112 mg (170 µmol)  $[Pd_2(PEt_3)_2Cl_4]$  und 117 mg (170 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)pentan erhalten. Ausb. 170 mg (80%). Elementaranalyse:  $C_{61}H_{74}Cl_4N_4P_2Pd_2 \cdot 1.2CHCl_3$  (1423.07 g/mol); Ber. C 52.49, H 5.32, N 3.93%; Gef. C 52.21, H 5.31, N 3.92%.

IR (KBr):  $\nu = 1580$  (w, C=N), 340 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.61$  (s, 1 H, C2-H), 7.56 (s, 1 H, C2-H), 7.25 (m, 18 H, CH), 7.07–7.03 (m, 12 H, CH), 6.49 (s, 1 H, C5-H), 6.42 (s, 1 H, C5-H), 2.90 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 4 H, C6-H), 1.95–1.65 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 1.30–1.04 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 141.8$  (2 C, C2), 141.6 (2 C, C5), 139.5 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.3 (12 C, m-CH), 128.0 (6 C, p-CH), 118.1 (6 C, qC), 76.6 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 31.7 (C6), 22.7 (2 C, CH<sub>2</sub>), 15.6 (d,  $^1J = 32.4$  Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 8.2 (6 C, CH<sub>3</sub>). –  $^{31}P$ -NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD):  $\delta = 31.4$  (s, PEt<sub>3</sub>).

**4:** Die Verbindung wurde aus 112 mg (170 µmol)  $[Pd_2(PEt_3)_2Cl_4]$  und 119 mg (170 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)hexan hergestellt. Ausb. 170 mg (80%). Elementaranalyse:  $C_{62}H_{76}Cl_4N_4P_2Pd_2 \cdot 1.25CHCl_3$  (1443.17 g/mol); Ber. C 52.64, H 5.39, N 3.88; Gef. C 52.82, H 5.82, N 4.18%.

IR (KBr):  $\nu = 1582$  (w, C=N), 341 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.58$  (s, 2 H, C2-H), 7.25 (m, 18 H, CH), 7.07–7.03 (m, 12 H, CH), 6.46 (s, 2 H, C5-H), 2.92 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 4 H, C6-H), 1.98–1.85 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 1.33–1.22 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 141.8$  (2 C, C2), 139.0 (2 C, C4), 128.2 (12 C, o-CH), 127.7 (18 C, m-CH, p-CH), 118.1 (6 C, qC), 76.5 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 29.1 (2 C, C6), 28.9 (2 C, CH<sub>2</sub>), 27.9 (2 C, CH<sub>2</sub>), 15.4 (d,  $^1J = 32.9$  Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 7.9 (6 C, CH<sub>3</sub>). –  $^{31}P$ -NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD):  $\delta = 31.2$  (s, PEt<sub>3</sub>).

**5:** Die Verbindung wurde von 82 mg (121 µmol)  $[Pd_2(PPr_3)_2Cl_4]$  und 80 mg (121 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)propan hergestellt. Schmp. 149 °C. Ausb. 113 mg (70%). Elementaranalyse:  $C_{65}H_{82}Cl_4N_4P_2Pd_2$  (1335.50 g/mol); Ber. C 58.46, H 6.19, N 4.20; Gef. C 57.93, H 6.10, N 4.02%.

IR (KBr):  $\nu = 1577$  (w, C=N), 347 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.52$  (s, 2 H, C2-H), 7.25 (m, 18 H, CH), 7.08 (m, 12 H, CH), 6.32 (s, 2 H, C5-H), 2.86 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 4 H, C6-H), 2.59 (m,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H, C7-H), 1.82 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 141.9$  (2 C, C2), 141.2 (4 C, C4, C5), 130.0 (12 C, o-CH), 128.4 (5 überlagerte Signale), 76.3 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 25.8 (2 C, C6), 25.4 (2 C, C7), 17.7 (6 C, PCH<sub>2</sub>), 15.9 (6 C, CH<sub>2</sub>), 15.8 (6 C, CH<sub>3</sub>). –  $^{31}P$ -NMR (109 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.5$  (PPr<sub>3</sub>).

**6:** Die Verbindung wurde von 100 mg (148 µmol)  $[Pd_2(PPr_3)_2Cl_4]$  und 100 mg (148 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)butan hergestellt. Schmp. 147 °C. Ausb. 138 mg (69%). Elementaranalyse:  $C_{66}H_{84}Cl_4N_4P_2Pd_2$  (1349.53 g/mol); Ber. C 58.74, H 6.27, N 4.15; Gef. C 58.57, H 6.29, N 3.91%.

IR (KBr):  $\nu = 1580$  (w, C=N), 353 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.54$  (s, 2 H, C2-H), 7.29 (m, 18 H, CH), 7.09 (m, 12 H, CH), 6.45 (s, 2 H, C5-H), 2.94 (br, 4 H, C6-H), 1.83 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 4 H, C7-H), 1.03 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 141.82$  (2 C, C2), 141.76 (4 C, C5, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.4 (6 C, m-CH), 128.2 (6 C, m-CH), 128.0 (6 C, p-CH), 127.3 (6 C, p-CH), 76.35 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 25.7 (2 C, C6), 25.4 (2 C, C7), 17.9 (6 C, PCH<sub>2</sub>), 16.0 (6 C, CH<sub>2</sub>), 15.9 (6 C, CH<sub>3</sub>). –  $^{31}P$ -NMR (109 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.4$  (PPr<sub>3</sub>).

**7:** Die Verbindung wurde aus 98 mg (145 µmol)  $[Pd_2(PPr_3)_2Cl_4]$  und 100 mg (145 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)pentan erhalten. Schmp. 153–154 °C. Ausb. 149 mg (75%). Elementaranalyse:  $C_{67}H_{86}Cl_4N_4P_2Pd_2$  (1363.55 g/mol); Ber. C 59.02, H 6.36, N 4.11; Gef. C 59.04, H 6.45, N 3.89%.

IR (KBr):  $\nu = 1574$  (w, C=N), 349 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.53$  (s, 2 H, C2-H), 7.30 (m, 18 H, CH), 7.08 (m, 12 H, CH), 6.40 (s, 2 H, C5-H), 2.88 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 4 H, C6-H), 1.83 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>),

1.66 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (m, 4 H, C7-H), 1.03 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, C8-H). – <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.79 (2 C, C2), 141.77 (4 C, C5, C4), 130.0 (12 C, o-CH), 128.3 (12 C, m-CH), 128.2 (12 C, p-CH), 118.1 (6 C, qC), 118.1 (6 C, qC), 76.3 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 28.3 (2 C, C6), 25.7 (2 C, C7), 25.41 (2 C, C8), 17.85 (6 C, PCH<sub>2</sub>), 16.05 (6, CH<sub>2</sub>), 15.89 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.5 (PPr<sub>3</sub>).

**8:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 100 mg (143 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)hexan und 96 mg (143 µmol) [Pd<sub>2</sub>(PPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] hergestellt. Schmp. 152–155 °C. Ausb. 155 mg (79%). Elementaranalyse: C<sub>68</sub>H<sub>88</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> · 0.1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1386.07 g/mol); Ber. C 59.29, H 6.44, N 4.07; Gef. C 59.01, H 6.41, N 4.04%.

IR (KBr, PE): ν = 1571 (w, C=N), 350 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53 (s, 2 H, C2-H), 7.29 (m, 18 H, CH), 7.08 (m, 12 H, CH), 6.40 (s, 2 H, C5-H), 2.86 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, C6-H), 1.82 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 4 H, C7-H), 1.03 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (m, 4 H, C8-H). – <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.8 (4 C, C2, C5), 139.0 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.2 (18 C, m-CH, p-CH), 118.1 (6 C, qC), 76.3 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 29.3 (2 C, C6), 25.7 (2 C, C7), 25.4 (2 C, C8), 17.9 (6 C, PCH<sub>2</sub>), 16.0 (6 C, CH<sub>2</sub>), 15.9 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.5 (PPr<sub>3</sub>).

**9:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 90 mg (119 µmol) [Pd<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und 78 mg (119 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)propan hergestellt. Ausb. 145 mg (85%). Elementaranalyse: C<sub>71</sub>H<sub>94</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> · 0.2 CHCl<sub>3</sub> (1444.03 g/mol); Ber. C 59.22, H 6.57, N 3.88; Gef. C 59.20, H 6.52, N 3.73%.

IR (KBr): ν = 1579 (w, C=N), 352 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.55 (s, 2 H, C2-H), 7.31–7.29 (m, 18 H, CH), 7.11–7.07 (m, 12 H, CH), 6.39 (s, 2 H, C5-H), 2.91–2.87 (m, 4 H, C6-H), 1.89–1.82 (m, 14 H, PCH<sub>2</sub>), 1.65–1.59 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (sext., <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD): δ = 24.7 (s, PBu<sub>3</sub>).

**10:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 69 mg (91 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)butan und 60 mg (90.8 µmol) [Pd<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] hergestellt. Zers. ab 130 °C, bei 160 °C braunes Öl. Ausb. 107 mg (81%). Elementaranalyse: C<sub>72</sub>H<sub>96</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> · 0.33 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1462.48 g/mol); Ber. C 59.40, H 6.66, N 3.83; Gef. C 59.36, H 6.61, N 3.88%.

IR (KBr): ν = 1577 (w, C=N), 352 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53 (s, 2 H, C2-H), 7.28–7.22 (m, 18 H, CH), 7.07 (m, 12 H, CH), 6.33 (s, 2 H, C5-H), 2.86 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4 H, C6-H), 2.54 (quint., <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.87–1.80 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 1.64–1.55 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (sext., <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.8 (2 C, C2), 141.2 (2 C, C5), 139.1 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.2 (18 C, m-CH, p-CH), 118.8 (6 C, qC), 76.3 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 27.2 (2 C, C6), 26.1 (2 C, CH<sub>2</sub>), 24.3 (d, <sup>1</sup>J = 13.7 Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 22.8 (6 C, CH<sub>2</sub>), 22.1 (6 C, CH<sub>2</sub>), 13.8 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, MeOH, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.5 (s, PBu<sub>3</sub>).

**11:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 100 mg (132 µmol) [Pd<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und 91 mg (132 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)pentan hergestellt. Ausb. 166 mg (87%). Elementaranalyse: C<sub>73</sub>H<sub>98</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (1448.28 g/mol); Ber. C 60.54, H 6.82, N 3.87; Gef. C 60.24, H 6.92, N 3.75%.

IR (KBr): ν = 1575 (w, C=N), 352 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.55 (s, 2 H, C2-H), 7.31–7.25 (m, 18 H, CH), 7.11–7.07 (m, 12 H, CH), 6.39 (s, 2 H, C5-H), 2.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4 H, C6-H), 1.89–1.76 (m, 18 H, PCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.67–1.57 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (sext., <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.8 (4 C, C2, C5), 139.0 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.4 (6 C, p-CH), 128.2 (12 C, m-CH), 118.1 (6 C, qC), 76.3 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 29.3, 28.7, 28.3 (3 C, CH<sub>2</sub>), 26.2 (2 C, CH<sub>2</sub>), 24.3 (d, <sup>1</sup>J = 14.3 Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 23.1 (6 C, CH<sub>2</sub>), 22.8 (6 C, CH<sub>2</sub>), 13.8 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD): δ = 24.1 ppm (s, PBu<sub>3</sub>).

**12:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 108 mg (142 µmol) [Pd<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und 100 mg (142 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)hexan hergestellt. Ausb. 166 mg (82%). Elementaranalyse: C<sub>74</sub>H<sub>100</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (1426.31 g/mol); Ber. C 60.78, H 6.89, N 3.83; Gef. C 60.30, H 7.28, N 3.81%.

IR (KBr, PE): ν = 1571 (w, C=N), 350 cm<sup>-1</sup> (m, Pd-Cl). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD): δ = 23.7 (s, PBu<sub>3</sub>).

**13:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 50 mg (76 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)propan und 58 mg (76 µmol) [Pt<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] hergestellt. Ausb. 74 mg (68%).

IR (KBr): ν = 1580 (w, C=N), 342 (m, Pt-Cl, Pt-N), 333 cm<sup>-1</sup> (m, Pt-Cl, Pt-N). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.50 (s, 2 H, C2-H), 7.18 (s, 15 H, CH), 6.99 (m, 15 H, CH), 6.21 (s, 2 H, C5-H), 3.28 (s, 2 H, C6-H), 2.71 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.78–1.72 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 1.11–1.00 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.5 (2 C, C2), 141.0 (2 C, C5), 139.2 (2 C, C4), 129.7 (12 C, o-CH), 128.2 (18 C, m-CH, p-CH), 119.2 (6 C, aromatic, qC), 76.4 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 27.2 (2 C, C6), 26.2 (2 C, CH<sub>2</sub>), 13.8 (d, <sup>1</sup>J = 39.7 Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 7.7 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -0.80 (s, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 3384 Hz, PEt<sub>3</sub>).

**14:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 91 mg (119 µmol) [Pt<sub>2</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und 80 mg (119 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)butan hergestellt. Ausb. 156 mg (91%). Elementaranalyse: C<sub>60</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> · 0.2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1460.16 g/mol); Ber. C 49.52, H 5.00, N 3.84; Gef. C 49.40, H 5.14, N 3.75%.

IR (KBr): ν = 1581 (w, C=N), 340 (m, Pt-Cl, Pt-N), 328 cm<sup>-1</sup> (sh, Pt-Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.60 (s, 2 H, C2-H), 7.31–7.25 (m, 18 H, CH), 7.11–7.08 (m, 12 H, CH), 6.52 (s, 2 H, C5-H), 2.94 (m, 4 H, C6-H), 1.88–1.81 (m, 16 H, PCH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.7 (4 C, C5, C2), 139.1 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.3 (12 C, m-CH), 128.0 (6 C, p-CH), 118.4 (6 C, qC), 76.6 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 28.4 (2 C, C6), 27.5 (2 C, CH<sub>2</sub>), 13.9 (d, <sup>1</sup>J = 39.4 Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 7.8 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD): δ = -1.31 (s, PEt<sub>3</sub>).

**15:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 112 mg (145 µmol) [Pt<sub>2</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und 100 mg (145 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)pentan hergestellt. Ausb. 180 mg (85%). Elementaranalyse: C<sub>61</sub>H<sub>74</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> (1457.20 g/mol); Ber. C 50.28, H 5.12, N 3.84; Gef. C 50.00, H 5.34, N 3.71%.

IR (KBr): ν = 1581 (w, C=N), 339 cm<sup>-1</sup> (m, Pt-Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.60 (s, 2 H, C2-H), 7.30–7.25 (m, 18 H, CH), 7.10–7.07 (m, 12 H, CH), 6.47 (s, 2 H, C5-H), 2.88 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, C6-H), 1.87–1.81 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 1.54 (quint., <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (quint., <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (quint., <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.6 (2 C, C2), 141.1 (2 C, C5), 139.1 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.4 (6 C, p-CH), 128.3 (12 C, m-CH), 118.5 (6 C, qC), 76.6 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 31.7 (2 C, C6), 28.0 (2 C, CH<sub>2</sub>), 22.7 (2 C, CH<sub>2</sub>), 14.1 (d, <sup>1</sup>J = 86.0 Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 7.8 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD): δ = -1.82 (s, PEt<sub>3</sub>).

**16:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 109 mg (142 µmol) [Pt<sub>2</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und 100 mg (142 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)hexan hergestellt. Ausb. 173 mg (83%). Elementaranalyse: C<sub>62</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> · 1.5 CHCl<sub>3</sub> (1650.48 g/mol); Ber. C 46.21, H 4.73, N 3.40; Gef. C 46.14, H 5.09, N 3.68%.

IR (KBr): ν = 1581 (w, C=N), 339 cm<sup>-1</sup> (m, Pt-Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.59 (s, 2 H, C2-H), 7.28 (m, 18 H, CH), 7.07 (m, 12 H, CH), 6.47 (s, 2 H, C5-H), 2.86 (m, 4 H, C6-H), 1.84 (m, 12 H, PCH<sub>2</sub>), 1.65–1.53 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.22–1.00 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.8 (2 C, C2), 141.6 (2 C, C5), 139.1 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.3 (18 C, p-CH, m-CH), 118.5 (6 C, qC), 76.6 (2 C, CPh<sub>3</sub>), 31.6 (2 C, C6), 28.9 (2 C, CH<sub>2</sub>), 22.7 (2 C, CH<sub>2</sub>), 14.2 (d, <sup>1</sup>J = 50.8 Hz, 6 C, PCH<sub>2</sub>), 7.8 (6 C, CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, [D<sub>4</sub>]-MeOD): δ = -1.3 (s, PEt<sub>3</sub>).

**17:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 53 mg (75 µmol) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)hexan und 70 mg (75 µmol) [Pt<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] hergestellt. Schmp. 115–120 °C. Ausb. 97 mg

(80%). Elementaranalyse  $C_{74}H_{100}Cl_4N_4P_2Pt_2 \cdot CH_2Cl_2$  (1724.47 g/mol); Ber. C 52.26, H 6.21, N 3.25; Gef. C 52.38, H 5.97, N 3.25%.

IR (KBr):  $\nu = 1575$  (w, C=N),  $338\text{ cm}^{-1}$  (m, Pt-Cl). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.60$  (s, 2 H, C2-H), 7.30 (m, 18 H, CH), 7.10 (m, 12 H, CH), 6.45 (s, 2 H, C5-H), 2.87 (t,  $^3J = 7.7\text{ Hz}$ , 4 H, C6-H), 1.80 (m, 12 H,  $PCl_2$ ), 1.57 (m, 12 H,  $CH_2$ ), 1.41 (sext.,  $^3J = 7.1\text{ Hz}$ , 12 H,  $CH_2$ ), 1.25 (m, 10 H,  $CH_2$ ), 0.89 (m, 18 H,  $CH_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 141.7$  (4 C, C5, C2), 139.2 (2 C, C4), 129.9 (12 C, o-CH), 128.3 (18 C, m-CH, p-CH), 118.2 (6 C, qC), 76.6 (2 C,  $CPPh_3$ ), 31.7 (2 C, C6), 24.2 (d,  $^1J = 13.9\text{ Hz}$ , 6 C,  $PCl_2$ ), 22.7 (2 C,  $CH_2$ ), 21.6 (2 C,  $CH_2$ ), 21.1 (6 C,  $PCl_2$ ), 14.2 (6 C,  $CH_2$ ), 13.8 (6 C,  $CH_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109 MHz,  $MeOH/CH_2Cl_2$ ):  $\delta = -9.9$  (s).

### Allgemeine Synthesevorschrift für die Bis(dichloro-pentamethylcyclopentadienyl)-bis(1-tritylimidazol-4-yl)alkan-bisiridium-Komplexe 18–20

Zu einer Lösung von  $[Ir_2Cp^*_2Cl_4]$  in 5 ml Chloroform wird stöchiometrisch Bis(1-tritylimidazol-4-yl)alkan in 5 ml Methanol gegeben. Dabei hellt sich die zunächst orange Lösung langsam unter längeres Röhren (3 d) auf. Die Lösung wird eingeeengt und das gelborange Öl aus Methylenechlorid/Hexan umkristallisiert. Die Iridiumkomplexe fallen als hellgelbe Niederschläge aus.

**18:** Die Verbindung wird nach der Synthesevorschrift unter Verwendung von 100 mg (148  $\mu\text{mol}$ ) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)butan und 118 mg (148  $\mu\text{mol}$ )  $[Ir_2Cp^*_2Cl_4]$  hergestellt. Schmp. 189–192 °C. Ausb. 83 mg (38%). Elementaranalyse:  $C_{68}H_{72}Cl_4N_4Ir_2 \cdot 1.5 CH_2Cl_2$  (1598.99 g/mol); Ber. C 52.21, H 4.73, N 3.50; Gef. C 52.03, H 5.26, N 3.27%.

IR (KBr, PE):  $\nu = 1583$  (w, C=N),  $250\text{ cm}^{-1}$  (m, Ir-Cl). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.86$  (s, 2 H, C2-H), 7.34–7.18 (m, 30 H, CH), 6.56 (s, 2 H, C5-H), 2.79 (s, 4 H, C6-H), 1.53 (m, 4 H, C7-H), 1.41 (s, 30 H, Cp\*). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 147.0$  (2 C, C2), 141.8 (2 C, C5), 129.6 (2 C, C4), 128.7 (6 C, o-CH), 128.0 (6 C, o-CH), 127.3 (12 C, m-CH), 117.9 (6 C, p-CH), 85.1 (10 C, Cp\*), 76.5 (2 C,  $CPPh_3$ ), 29.1 (2 C, C6), 27.8 (2 C, C7), 8.8 (10 C,  $CH_3$ ).

**19:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 100 mg (145  $\mu\text{mol}$ ) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)pentan und 116 mg (145  $\mu\text{mol}$ )  $[Ir_2Cp^*_2Cl_4]$  hergestellt. Schmp. 192 °C. Ausb. 103 mg (48%). Elementaranalyse:  $C_{69}H_{74}Cl_4N_4Ir_2 \cdot 0.4 CH_2Cl_2$  (1519.59 g/mol); Ber. C 54.85, H 4.96, N 3.68; Gef. C 54.91, H 5.14, N 3.58%.

IR (KBr, PE):  $\nu = 1583$  (w, C=N),  $250\text{ cm}^{-1}$  (m, Ir-Cl). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.85$  (s, 2 H, C2-H), 7.28 (m, 18 H, CH), 7.16 (m, 12 H, CH), 6.54 (s, 2 H, C5-H), 2.73 (m, 4 H, C6-H), 1.51 (m, 4 H, C7-H), 1.38 (s, 30 H, Cp\*), 0.87 (m, 2 H, C8-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 142.9$  (4 C, C2, C5), 141.8 (2 C, C4), 129.5 (12 C, o-CH), 128.4 (6 C, m-CH), 128.3 (6 C, m-CH), 128.0 (6 C, p-CH), 117.9 (6 C, qC), 85.0 (10 C, Cp\*), 76.5 (2 C,  $CPPh_3$ ), 28.9 (4 C, C6, C7), 27.9 (2 C, C8), 8.8 (10 C,  $CH_3$ ).

**20:** Die Verbindung wurde unter Verwendung von 100 mg (143  $\mu\text{mol}$ ) Bis(1-tritylimidazol-4-yl)hexan und 114 mg (143  $\mu\text{mol}$ )  $[Ir_2Cp^*_2Cl_4]$  hergestellt. Schmp. 194–196 °C. Ausb. 111 mg (52%). Elementaranalyse:  $C_{70}H_{76}Cl_4N_4Ir_2 \cdot 0.5 CH_2Cl_2$  (1542.12 g/mol); Ber. C 54.91, H 5.03, N 3.63; Gef. C 54.92, H 5.05, N 3.45%.

IR (KBr, PE):  $\nu = 1587$  (w, C=N),  $250\text{ cm}^{-1}$  (m, Ir-Cl). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.83$  (s, 2 H, C2-H), 7.29 (m, 18 H, CH), 7.23 (m, 12 H, CH), 6.51 (s, 2 H, C5-H), 2.72 (m, 4 H, C6-H), 1.50 (m, 4 H, C7-H), 1.37 (s, 30 H, Cp\*), 0.83 (m, 4 H, C8-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 142.6$  (2 C, C2), 141.9 (4 C, C5, C4), 129.5 (12 C, o-CH), 128.4 (12 C, m-CH), 127.9 (3 C, p-CH), 127.3 (3 C, p-CH), 117.9 (6 C, qC), 85.1 (10 C, Cp\*), 76.4 (2 C,  $CPPh_3$ ), 29.6 (2 C, C6), 28.8 (2 C, C7), 27.9 (2 C, C8), 8.7 (10 C,  $CH_3$ ).

### Literatur

- [1] Röntgenstrukturanalyse.
- [2] H. Schubert, H. Stodolka, *J. Prakt. Chem.* **1963**, 22, 130.
- [3] a) A. J. Canty, E. E. George, C. V. Lee, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 415; b) M. Joseph, T. Leigh, M. L. Swain, *Synthesis* **1977**, 459.
- [4] K. Lehmstedt, *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 456, 253.
- [5] a) M. Grehl, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3877; b) Für Komplexe mit methylenverbrückten Bis(imidazolinyliden)-Liganden siehe: K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177; K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 1; W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, Ch. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2371; W. P. Fehlhammer, Th. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 149; W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93; W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics* **1999**, 18, 4082; R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, 18, 4584; W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 80.
- [6] F. Holmes, K. M. Jones, E. G. Torrible, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4790.
- [7] A. D. Mighell, C. W. Reimann, F. A. Mauer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 60.
- [8] R. S. Brown, D. Salmon, N. J. Curtis, S. Kusuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3188.
- [9] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1419.
- [10] a) J. Müller, R. Stock, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 993; b) B. K. Keppeler, D. Wehe, H. Endres, W. Rupp, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 844; S. Elgafii, L. D. Field, B. A. Messerle, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 69.
- [11] S. W. Kaiser, R. B. Saillant, W. M. Butler, P. G. Rasmussen, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2688.
- [12] H. Tamura, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6870.
- [13] R. Gregorzik, U. Hartmann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2117; U. Hartmann, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2123; C. C. Tang, D. Davalian, P. Huang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3918; R. S. Brown, D. Salmon, N. J. Curtis, S. Kusuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3188.
- [14] T. N. Sorrel, M. L. Garrity, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 210; G. J. Anthony, A. Koolhaas, P. M. van Berk, S. C. van der Slot, G. Mendoza-Diaz, W. L. Driessens, J. Reedijk, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3525; E. Bouwman, A. Burik, J. C. Ten Hove, W. L. Driessens, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 150, 125; E. Bouwman, R. Day, W. L. Driessens, W. Tremel, B. Krebs, J. S. Wood, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4614; M. Zoeteman, E. Bouwman, R. A. G. de Graaff, W. L. Driessens, J. Reedijk, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3487; K. C. Tran, J. P. Battioni, J. L. Zimmermann, C. Bois, G. J. A. A. Koolhaas, P. Leduc, E. Mulliez, H. Boumchita, J. Reedijk, J. C. Chottard, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2808; T. N. Sorrell, W. E. Allen, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 952; N. Aoi, G. Mat-

- subayashi, T. Tanaka, K. Nakatsu, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *85*, 123; C. J. Matthews, T. A. Leese, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. Horsburgh, J. C. Lockhart, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7563.
- [15] H. Schubert, U. Wallwitz, H. Koch, *J. Prakt. Chem.* **1964**, *24*, 132; T. N. Sorrell, W. E. Allen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1589.
- [16] C. Leschke, J. Altman, W. Schunack, *Synthesis* **1993**, 197.
- [17] B. Miller, J. Altman, W. Beck, *Synthesis* **1997**, 347.
- [18] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1145.
- [19] Vgl. z. B. C. G. van Kralingen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 171; C. G. van Kralingen, J. K. de Ridder, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *36*, 69.
- [20] Vgl. z. B. B. Schreiner, M. Prem, W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52 b*, 1199.
- [21] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* **1970**, *6*, 119.
- [22] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.