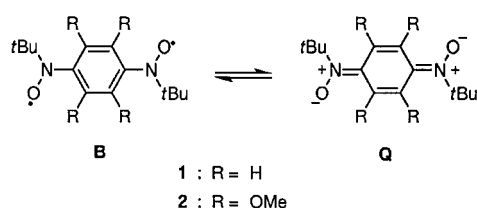


p*-Phenylbis(*N*-*tert*-butyl-aminoxyl) – stabiler als das isomere *p*-Benzochinondiimin-*N,N'*-dioxid*

Shuichi Nakazono, Satoru Karasawa, Noboru Koga* und Hiizu Iwamura*

Für typische *m*-Chinodimethan-Derivate im Triplett-Grundzustand^[1,2] konnten theoretische und experimentelle Arbeiten kürzlich zeigen, daß diese Verbindungen bei sterischer und/oder elektronischer Störung im Singulett-Grundzustand vorliegen können.^[3–7] Wir entwarfen das Diradikal *p*-Phenylbis(*N*-*tert*-butylaminoxyl) **B**, von dem angenommen wurde, daß es auch als Verbindung ohne ungepaarte Elektronen, als *p*-Benzochinondiimin-*N,N'*-dioxid **Q**, stabilisiert werden kann. Nachfolgend werden Synthese, Kristallstrukturanalyse und EPR-Charakterisierung von Verbindung **1** und seinem Tetramethoxyderivat **2** beschrieben.



Die *p*-Isomere wurden, analog der Vorschrift für die Triplett-*m*-Isomere,^[3] durch Oxidation der entsprechenden Hydroxylamine mit Ag₂O hergestellt. Die entstandenen orangen bzw. roten Pulver wurden aus Ether umkristallisiert und ergaben orange, prismatische Kristalle von Verbindung **1** bzw. rötliche, quaderförmige Kristalle von **2**. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse (vgl. Experimentelles) von **1** zeigte, daß sich zwei Paare unabhängiger Moleküle A und B in der Elementarzelle befinden. Die beiden Moleküle sind strukturell sehr ähnlich. Sie sind C₂-symmetrisch, wobei sich die C₂-Achse im Zentrum des Rings befindet, der mit der Ebene der Aminoxygruppen annähernd coplanar ist (Abb. 1 oben, Tabelle 1). In den Molekülen von **2** verläuft eine C₂-Achse durch die Mittelpunkte der C2-C3- und C2*-C3*-Bindungen. Die Ebenen der Aminoxygruppen stehen nahezu senkrecht zur Ebene des zentralen Rings (Abb. 1 unten, Tabelle 1). Obgleich die beiden Aminoxygruppen der meisten bekannten *m*-Isomere im Kristall in *syn*-Konfiguration vorliegen,^[2c,3]

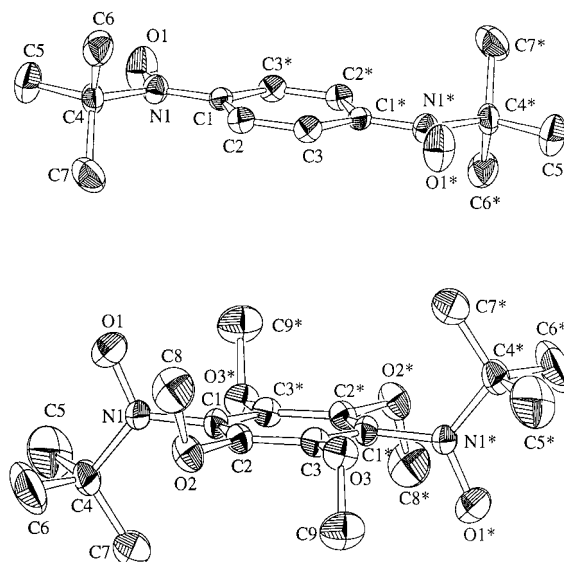


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen unter Verwendung der Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit von einem der beiden Moleküle in Verbindung **1** (oben) und von Verbindung **2** (unten).

Tabelle 1. Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel von **1** (Molekül A und B) und **2**.

	1		2
	A	B	
Bindungslängen [Å]			
C2-C3	1.362	1.358	1.397
C1-C2	1.423	1.417	1.392
C1-N1	1.354	1.362	1.428
N1-O1	1.291	1.287	1.269
Bindungswinkel [°]			
C4-N1-O1	115.4	116.1	118.1
Diederwinkel [°]			
O1N1-C1C2	1.2	3.4	84.5

ist die in Verbindung **2** beobachtete *anti*-Form einleuchtend. Die sperrigen *tert*-Butylgruppen und die Methylgruppen der Methoxygruppen ordnen sich abwechselnd über und unter der Ringebene an, um ungünstige sterische Wechselwirkungen zu vermeiden. Die Strukturunterschiede zwischen den Verbindungen **1** und **2** lassen sich am besten durch die Bindungslängen im sechsgliedrigen Ring veranschaulichen (Tabelle 1). Während in **2** sämtliche C-C-Bindungen des Sechsrings ungefähr gleich lang sind, ist in **1** die C2-C3-Bindung deutlich kürzer als die C1-C2-Bindung und reicht mit 1.344 Å annähernd an die Länge der C-C-Doppelbindung im *p*-Benzochinon heran. Folglich hat Verbindung **1** eine chinoiden (**Q**) und Verbindung **2** eine benzoide (**B**) Struktur im Kristall.^[8]

Die Verbindung **1** ist von Raumtemperatur bis hin zu tiefen Temperaturen sowohl in Lösung als auch im Kristall EPR-inaktiv. Ihr ¹H-NMR-Spektrum enthält zwei scharfe Singulettsignale bei δ = 7.40 und 1.68. Im Gegensatz dazu zeigt das EPR-Spektrum von Verbindung **2** in Toluollösung ein breites Signal (ΔH_{pp} = 30 G), bei dem fünf Peaks in Form von Schultern erkennbar sind (g = 2.006 und a_N/2 = 6.8 G). Im festen Zustand gibt **2** eine einzige EPR-Linie mit ΔH_{pp} = 18 G. In glasartig erstarrtem Toluol zeigt die Verbindung **2**

[*] Prof. Dr. N. Koga, S. Nakazono, M. Sc. S. Karasawa
Faculty of Pharmaceutical Sciences
Kyushu University
Fukuoka 812-82 (Japan)
Fax: (+ 81) 92-642-6545
E-mail: koga@yakukaws.phar.kyushu-u.ac.jp

Prof. Dr. H. Iwamura
Institute for Fundamental Research in Organic Chemistry
Kyushu University
Fukuoka 812-81 (Japan)
Fax: (+ 81) 92-642-2735
E-mail: iwamura@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid für COE-Forschung (Entwicklung und Kontrolle fortschrittlicher molekularer Baugruppen, Nr. 08CE2005) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

einen Satz von Signalen mit $|D/hc| = 0.013 \text{ cm}^{-1}$, die charakteristisch für Moleküle im Triplett-Zustand sind. Außerdem wurde ein Signal bei $g = 4$ beobachtet, das dem Übergang $\Delta m_s = \pm 2$ zugeordnet werden kann. Die Anwendung einer Punktdipol-Näherung auf den Wert von $|D/hc|$ lieferte einen mittleren Abstand der radikalischen Zentren von 5.78 \AA , was einigermaßen zu dem kristallstrukturanalytisch ermittelten Abstand zwischen den radikalischen Zentren ($r_{\text{NIN1}^{\bullet}-\text{O1O1}^{\bullet}} = 6.36 \text{ \AA}$) paßt. Zwischen 10 und 100 K wurde die Abhängigkeit der Triplett-Signalintensität I des Signals bei $g = 4$ von der Temperatur T durch die Auftragung von I gegen T^{-1} ermittelt. Unterhalb von 20 K wurde eine Abweichung der gemessenen Kurve von der linearen Beziehung festgestellt, was anzeigt, daß Triplett- und Singulett-Zustand nahezu entartet sind. Der Singulett-Zustand ist der Grundzustand, über dem mit einem Abstand von $\leq 20 \text{ cal mol}^{-1}$ ein angeregter Triplett-Zustand liegt. Die molare paramagnetische Suszeptibilität χ_{mol} einer kristallinen Probe von Verbindung **2** wurde mit einem SQUID-Magnetometer/Suszeptometer im Temperaturbereich von 2–300 K gemessen. Die Werte von χ_{mol} T lagen oberhalb von 60 K konstant bei $0.73 \text{ emu K mol}^{-1}$; unterhalb von 60 K sank der Wert auf annähernd null bei 2 K. Dieses Temperaturprofil zeigt, daß ein Singulett-Grundzustand vorliegt. Die Werte über 60 K stehen in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert von $0.75 \text{ emu K mol}^{-1}$ für ein Diradikal mit entartetem Singulett-Triplett-Grundzustand oder mit isolierten Spins. Die Anpassung der experimentellen Daten gelang recht gut mit einer Bleaney-Bowers-Gleichung für ein Singulett-Triplett-Modell^[9] und ergab, daß der niedrigste angeregte Triplett-Zustand um $14.7 \pm 0.12 \text{ cal mol}^{-1}$ über dem Singulett-Grundzustand liegt.^[10]

Bei Raumtemperatur wurden UV/Vis-Spektren von **1** und **2** in CH_2Cl_2 gemessen, die sich sehr stark voneinander unterschieden. Während für Verbindung **1** breite, intensive Absorptionen entsprechend der chinoiden Struktur bei $\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8.8 \times 10^4$) gemessen wurden ($\lambda = 403 \text{ nm}$ (6.6×10^4) für das *N*-sec-Butyl-Derivat^[11a]), trat bei Verbindung **2** eine Bande bei $\lambda = 483 \text{ nm}$ ($\epsilon = 550$) auf.

Sämtliche Daten führen zu dem Schluß, daß Verbindung **1** in Lösung wie im Kristall nur in der **Q**-Struktur^[11] vorliegt. Der Energiegewinn durch die Aromatisierung reicht offensichtlich nicht aus, um die **B**-Struktur zu stabilisieren. Für ein *p*-Isomer, bei dem es keine Rotationsbarriere um die C1-N1-Bindung gibt, sollten die planaren Strukturen **1-Q** und **1-B** eher als Resonanzhybride angesehen werden denn als Isomere, die sich im Gleichgewicht befinden, das vorwiegend auf der Seite der **1-Q**-Struktur liegt. Das Isomer **2** mit dem großen C-N-C-C-Torsionswinkel hat sowohl in Lösung als auch im Festkörper nur die **B**-Struktur. Folglich hängt die Stabilität der **B**-Struktur in Lösung vom Grad der Verdrillung der Aminoxyl-Radikale ab. Nur wenn eine Barriere zum Erreichen einer coplanaren Struktur existiert, kann die **B**-Struktur stabilisiert werden.^[12] Kürzlich wurde beim analogen 2,5-Dimethoxy-*p*-phenylenbis(aminoxyl)-Diradikal, das weit geringere Rotationsbarrieren als **1** aufweisen soll, gefunden, daß es im Festkörper **Q**-Struktur hat. In Lösung liegen die **B**- und **Q**-Strukturen jedoch im Gleichgewicht vor und sind EPR-aktiv.^[12,13]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Stabilisierung des Diradikals **B** gegenüber dem Isomer **Q** durch sterische Effekte im *p*-Isomer erreicht wurde. Folglich ist es möglich, durch kleine Änderungen in der Gesamtelektronenzahl^[14] sowie durch elektronische und sterische Effekte der Substituenten das **B-Q**-Gleichgewicht und ähnliche Tautomeriegleichgewichte einzustellen.

Experimentelles

1:^[11] *p*-Dibrombenzol (1.0 g, 4.23 mmol) wurde in Ether mit einer 1.64 M Lösung von *tert*-Butyllithium (10 mL, 16.4 mmol) bei -78°C lithiiert und dann mit 2-Methyl-2-nitrosopropan (0.92 g, 10.6 mmol) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -78°C gerührt und dann ca. 15 h bei RT aufbewahrt. Das Hydroxylamin-Rohprodukt, das eine kleine Menge des entsprechenden oxidierten Produkts enthielt, konnte als blaßgelber Festkörper erhalten werden (1.05 g, ca. 60% Ausbeute). Der Feststoff (0.53 g, 2.1 mmol) wurde ohne weitere Reinigung mit frisch hergestelltem Ag_2O (1.42 g) in CH_2Cl_2 oxidiert, und es bildete sich ein oranges Präzipitat (0.21 g, 0.84 mmol, 40%). Umkristallisation aus Ether ergab Verbindung **1** als orange Prismen. Schmp. $200-202^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40$ (s, 4H), 1.68 (s, 19H), Massenspektrum (FAB, *m*-Nitrobenzylalkoholmatrix): m/z 252 [$M^+ + 2$], Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$: ber. C 67.17, H 8.86, N 11.19, gef. C 67.22, H 8.85, N 11.17. – Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, $M_r = 250.34$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 10.572(1)$, $b = 11.829(2)$, $c = 11.658(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.720(8)^\circ$, $V = 1447.9(3) \text{ \AA}^3$, $T = 296 \text{ K}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.148 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{Ka}}) = 6.16 \text{ cm}^{-1}$, insgesamt 2417 (2281 unabhängige) Reflexe, $R = 0.081$ und $R_w = 0.100$ für 1754 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$.^[15]

2: 1,2,4,5-Tetramethoxybenzol (1.0 g, 5.3 mmol) wurde in 60 mL Ether mit einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (19.3 mL, 32.0 mmol) in Anwesenheit von TMEDA (7.7 g, 66 mmol) bei -78°C lithiiert und dann mit 2-Methyl-2-nitrosopropan (5.5 g, 63.2 mmol) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -78°C gerührt und dann ca. 15 h bei RT aufbewahrt. Das Hydroxylamin-Rohprodukt, das eine geringe Menge des entsprechenden Diradikals enthielt, wurde als brauner Feststoff erhalten (0.44 g, ca. 23% Ausbeute) und in gleicher Weise wie Verbindung **1** oxidiert. Umkristallisation aus Ether ergab Verbindung **2** als rote, quaderförmige Kristalle. Schmp. 252°C , Massenspektrum (FAB, *m*-Nitrobenzylalkoholmatrix): m/z 372 [$M^+ + 2$], Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$: ber. C 58.36, H 8.16, N 7.56, gef. C 58.61, H 8.13, N 7.50. – Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$, $M_r = 370.44$, triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $a = 19.087(2)$, $b = 19.288(2)$, $c = 6.261(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.89(2)$, $\beta = 106.48(2)$, $\gamma = 86.48(2)^\circ$, $V = 504.4(2) \text{ \AA}^3$, $T = 296 \text{ K}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.217 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{Ka}}) = 7.55 \text{ cm}^{-1}$, insgesamt 1604 (1493 unabhängige) Reflexe, $R = 0.071$ und $R_w = 0.084$ für 1240 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden und die Verfeinerung konvergierte mit vollständiger Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung des teXsan-Programms Version 1.6 (Molecular Structure Corporation).^[15]

Eingegangen am 8. Dezember 1997 [Z 11239]

Stichwörter: Aminoxyle • Aromatizität • Chinonimine • Diradikale • Magnetische Eigenschaften

- [1] a) H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265–274; b) M. S. Platz in *Diradicals* (Hrsg.: W. T. Borden), Wiley, New York, **1982**, Kap. 5; c) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 179–253.
- [2] a) A. Calder, A. R. Forrester, P. G. James, G. R. Luckhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3724–3727; b) T. Ishida, H. Iwamura, *ibid.* **1991**, *113*, 4238–4241; c) F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13267–13272.
- [3] F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 847–850.
- [4] M. Dvornitsky, R. Chiarelli, A. Rassat, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 220–222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 180–181.

- [5] S. Fang, M.-S. Lee, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6727–6731.
- [6] Singulett-*m*-Phenylbis(10-phenothiazinyl)-Kation: K. Okada, T. Imakura, M. Oda, H. Murai, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3047–3048.
- [7] Singulett-2,6-Pyridindiylbis(trimethylenmethan): A. P. West, Jr., S. K. Silverman, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1452–1463.
- [8] Eine Verkürzung der C-N-Bindung im α -Nitrodiphenylmethan, das mit dem *aci*-Nitroautomer im Gleichgewicht steht, fanden: H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1826–1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1758–1760.
- [9] B. Bleaney, D. K. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* **1952**, *214*, 451–465.
- [10] Ein ähnliches *p*-Phenylbis(aminoxyl)-Diradikal, mit zwei sperrigen *tert*-Butylgruppen in den 2,5-Positionen und einem Torsionswinkel zwischen der Aminoxygruppe und dem Benzolring von 107.9°, wurde kürzlich beschrieben, und es konnte gezeigt werden, daß im Festkörper der Singulett-Grundzustand im Vergleich mit dem Triplett-Zustand um 316 cal mol⁻¹ stabiler ist: R. Chiarelli, S. Gambarelli, A. Rassat, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *108*, 455–478.
- [11] Die Herstellung analoger *p*-Benzochinondiimin-*N,N'*-dioxid-Derivate durch Oxidation der entsprechenden Amine und Imine mit Perbenzoesäure wurde bereits beschrieben: a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2295–2299; c) A. R. Forrester, R. H. Thomson, G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1311–1315.
- [12] a) E. Müller, E. Hertel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, *555*, 157–186; b) E. Müller, H. Neuhoﬀ, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, *72*, 2063–2075. Kürzlich wurde von Rebmann et al. beschrieben, daß in Bisaryloxy-Verbindungen, die in den *para*-Positionen verlängert sind, die Triplett-Zustände thermisch populiert werden können, wenn der dazwischenliegende *p*-Phenylring sterisch verzerrt ist und sich nicht in π -Konjugation mit den beiden entstehenden Aryloxygruppen befindet: A. Rebmann, J. Zhou, P. Schuler, A. Rieker, H. R. Stegmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1615–1617.
- [13] S. Nakazono, N. Koga, H. Iwamura, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, A. John, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1391–1399.
- [15] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101233“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Rhodium- und Iridium-Pyrazolatblau**

Cristina Tejel, Miguel A. Ciriano,* José A. López,
Fernando J. Lahoz und Luis A. Oro*

Seit ihrer ersten Beschreibung im Jahr 1908 wurden große Fortschritte^[1] bei der Erforschung der faszinierenden Platinblau-Verbindungen gemacht. Diese kationischen Komplexe enthalten im allgemeinen eine Kette aus vier Platinatomen

unterschiedlicher Wertigkeiten, innerhalb derer Metall-Metall-Wechselwirkungen auftreten; weiterhin weisen sie Antitumoraktivität auf.^[2] Die vierkernige Kette wird durch eine nichtverbrückte Metall-Metall-Bindung zwischen zwei zweikernigen Komplexen zusammengehalten. Diese sind immer in einer Fläche-auf-Fläche-Anordnung über zwei Liganden mit einer N-C-O-Gruppe (z.B. 2-Pyridonat und verwandte Liganden; N ist hierbei ein endocyclisches Stickstoffatom) verknüpft, die sich in Kopf-an-Kopf-Anordnung zueinander befinden. Diese Konfiguration führt zu zwei unterschiedlichen Platinzentren: Die einen sind O,O-, die anderen N,N-koordiniert. Bemerkenswert ist, daß die nichtverbrückte Metall-Metall-Bindung immer zwischen den beiden O,O-koordinierten Pt-Atomen, also den sterisch weniger gehinderten Zentren, gebildet wird. Eine Bindung zwischen den beiden zweikernigen Einheiten über die N,N-koordinierten Platinatome ist nie gefunden worden. Matsumoto und Mitarbeiter haben berichtet,^[2] daß die Synthesevorschriften für einige Blau-Verbindungen mit Antitumoraktivität nicht reproduzierbar sind.

Im Unterschied dazu sind die entsprechenden kationischen Verbindungen der benachbarten Metalle Gold und Iridium selten^[3] bzw. unbekannt. Dagegen wurde über mehrere oligomere gemischtvalente Rhodiumkomplexe^[4a] auf der Basis elektronenspektroskopischer Untersuchungen von Lösungen berichtet, aber nur in wenigen Fällen erfolgte eine vollständige Charakterisierung.^[5] In einem engen Zusammenhang damit steht eine schon früher von Gray und Mitarbeitern^[4b] vorhergesagte und von Mann et al.^[5b] als gemischtvalente Verbindung bestätigte, intensiv gefärbte [Rh]⁶⁺-Spezies. In allen Fällen sind die Koordinationsebenen in der Metallatomkette nahezu parallel, was der sterisch günstigsten Anordnung für die Bildung von Oligomeren entspricht, und auch hier sind die Ausgangsspezies zweikernige Komplexe mit Fläche-auf-Fläche-Anordnung oder auch einkernige Verbindungen. Hier beschreiben wir eine einfache und reproduzierbare Reaktion, die zur Bildung von neuartigen vierkernigen Iridium- und Rhodiumblau-Verbindungen aus offenen zweikernigen Pyrazolat(pz)-Komplexen führt.

Durch Mischen äquimolarer Mengen der kürzlich beschriebenen^[6] gelben Komplexe $[\{\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2\}_2]$ **1** und $[\{\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2(\text{NCMe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ **2** wird eine blaue, EPR-inaktive Lösung erhalten, aus der Kristalle des neuen vierkernigen Rhodiumblau-Komplexes $[\{\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2\}_4](\text{PF}_6)_2$ **3** isoliert wurden (Abb. 1). Alternativ kann der Komplex **3** durch Oxidieren von **1** mit $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ (Molverhältnis 1:1) in Acetonitril und Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether erhalten werden.

Die durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelte Kristallstruktur von **3** wird von vierkernigen Kationen zusammen mit PF_6^- -Anionen und Lösungsmittelmolekülen gebildet.^[7] Jeder vierkernige Komplex besteht aus zwei Pyrazolat-verbrückten zweikernigen $[(\text{CNtBu})_2\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CNtBu})_2]$ -Einheiten, die durch eine nichtverbrückte Metall-Metall-Bindung (2.713(4) Å) verbunden sind. Die zweikernigen Einheiten weisen die übliche Boot-Konformation für die $\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}$ -Gruppe auf,^[6] mit Torsionswinkeln von 49.4(9) und 48.2(8)° zwischen den beiden Rhodium-Koordinationsebenen und

[*] Dr. M. A. Ciriano, Prof. L. A. Oro, Dr. C. Tejel, Dr. J. A. López,
Dr. F. J. Lahoz
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., Facultad de Ciencias
E-50009 Zaragoza (Spanien)
Fax: (+34) 76-761143
E-mail: oro@posta.unizar.es

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) gefördert (Projekte PB95-221-C1 und PB94-1186).