

der Kondensation der Ketone **1a-f** mit Nitromethan ein präparativ einfaches Eintopf-Versfahren zur Herstellung der Anthracyclinone **2a-f**.

Die Addition eines längerkettigen Nitroalkan-Bausteins haben Sutherland et al.^[5] zur Synthese von 9-Desoxydau-nomycinon genutzt. Nach unserer Methode wird bei der Einschiebung des C₁-Bausteins in die Ketone **1** auch die 9-OH-Gruppe der Anthracyclinone **2** eingeführt. Das Verfahren ist allgemein auf verschiedene substituierte 1,4-Dihydroxy-anthrachinone anwendbar, wie die Beispiele **1b-e** belegen. Gleichermaßen gut cyclisieren Verbindungen ohne Hydroxygruppe an C-4 (Beispiel **1f**) zum neuen Anthracyclon **2f**. Dagegen ist die Anwesenheit der phenolischen Hydroxygruppe an C-1 notwendig: Verbindungen vom Typ **1**, R¹=R⁵=H, R²=R³=OH, R⁴=H oder OCH₃, lassen sich nicht mit Nitromethan zu Tetracyclen umsetzen. Diese Befunde beleuchten zugleich den Mechanismus dieser bemerkenswerten Cyclisierungsreaktion. Nach unseren Vorstellungen stehen die Ketone **1** mit den Nitromethan-Addukten **3** im Gleichgewicht, die im Sinne der Pfeile unter *nucleophilic* Addition an die Chinone zu **4** cyclisieren. Dabei können tautomere Formen der Anthrachinone, in denen die chinoide Funktion in den äußeren Ring A verlagert ist, eine Rolle spielen^[6]. Im abschließenden Schritt stabilisiert sich das primäre Cyclisierungsprodukt **4** unter Eliminierung der Nitrogruppe und gleichzeitiger Reoxidation zu den Produkten **2**. Dieser intramolekulare Redox-Vorgang unter Eliminierung von benzylständigen Fluchtgruppen ist bei Anthrahydrochinonen gut belegt^[2,7,8].

Durch Hydroxylierung an C-7 erhält man aus **1b, c** und **1d, e** die racemischen Naturstoffe aus der Gruppe der Rhodomycinone bzw. Feudomycinone^[4b]; **1c** oder **1e** kann über die Eliminierung der tertiären Hydroxygruppe an C-9 in β-Rhodomycinone übergeführt werden^[9].

Arbeitsvorschrift

2: Eine Lösung von 92 mg (4 mmol) Natrium in 100 mL wasserfreiem Ethanol wurde mit 3 mL Nitromethan und 1 mmol **1**^[4,10] versetzt und 24–48 h unter Rückfluß (N₂) bis zur vollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials gekocht (DC-Kontrolle). Die Lösung wurde nach Neutralisieren mit Essigsäure weitgehend eingeeignet, der Rückstand in ca. 50 mL Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, erneut eingeeignet und aus wenig Dichlormethan/Ether kristallisiert. **2f**: Fp = 183°C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3400 (OH), 1675, 1662, 1621 (C=O); UV (CH₃OH): λ_{max} (lgε) = 224 (4.20), 259 (4.11), 286 (3.85), 431 (3.66), 450 nm (3.62); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.29 (s; 1H, 9_{ax}-OH), 1.45 (s; 3H, 9_{eq}-CH₃), 1.80 (ddd, J(8_{ax,eq}) = 13.4 Hz, J(8_{ax}, 7_{ax}) = 10.5 Hz, J(8_{ax}, 7_{eq}) = 6.0 Hz; 1H, 8_{ax}-H), 1.95 (ddd, J(8_{eq,ax}) = 13.4 Hz, J(8_{eq}, 7_{ax}) = 6.5 Hz, J(8_{eq}, 7_{eq}) = 4.5 Hz, J(8_{eq}, 10_{eq}) = 2.0 Hz; 1H, 8_{eq}-H), 2.77 (d, J(10_{ax,eq}) = 18.5 Hz; 1H, 10_{ax}-H), 2.90 (ddd, J(7_{eq,ax}) = 18.5 Hz, J(7_{eq}, 8_{ax}) = 10.5 Hz, J(7_{eq}, 8_{eq}) = 4.5 Hz; 1H, 7_{eq}-H), 2.95 (dd, J(10_{eq,ax}) = 18.5 Hz, J(10_{eq}, 8_{eq}) = 2.0 Hz; 1H, 10_{eq}-H), 1.16 (ddd, J(7_{ax,eq}) = 18.5 Hz, J(7_{ax}, 8_{ax}) = 10.5 Hz, J(7_{ax}, 8_{eq}) = 6.5 Hz; 1H, 7_{ax}-H), 7.28 (dd, J(2,3) = 8.3 Hz, J(2,4) = 1.0 Hz; 1H, 2-H), 7.63 (s; 1H, 6-H), 7.66 (t; 1H, 3-H), 7.28 (dd, J(4,3) = 7.1 Hz, J(4,2) = 1.0 Hz; 1H, 4-H), 12.15 und 12.48 (je s; je 1H, je OH); MS (180°C): *m/z* 324 (70%, M⁺), 306 (55%, M⁺ – H₂O), 296 (100%, M⁺ – CO), 291 (49%, M⁺ – CH₃ – H₂O), 281 (83%), 266 (61%).

Eingegangen am 28. November 1985 [Z 1558]

- [1] K. Krohn, K. Tolkihn, V. Lehne, H. W. Schmalle, H.-F. Grützmacher, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1311.
[2] Übersicht: K. Krohn, *Angew. Chem.*, im Druck.
[3] K. Krohn, B. Behnke, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2994.
[4] a) K. Krohn, B. Behnke, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1818; b) K. Krohn, W. Priyono, *Tetrahedron* 40 (1984) 4609.
[5] A. E. Ashcroft, D. T. Davies, J. K. Sutherland, *Tetrahedron* 40 (1984) 4579.
[6] K. Krohn, W. Baltus, *Synthesis*, im Druck.
[7] C. Marschalk, F. Koenig, N. Ourousoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3 (1936) 1545.
[8] K. Bredereck, S. A. Metwally, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1536.
[9] A. S. Kende, Y.-G. Tsay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 140.
[10] Das Keton **1f** wurde in Analogie zu bekannten Verfahren [4] aus Aloë-Emodin bereitet: K. Krohn, J. Köhle, unveröffentlicht.

[Cp(CO)₂Mo{NR*[Rh(norbornadien)]—CH(pyridyl)}], ein Rhodium-Komplex mit einem asymmetrischen Molybdänatom im Chelatgerüst**

Von Henri Brunner*, Joachim Wachter, Johann Schmidbauer, George M. Sheldrick und Peter G. Jones

In der enantioselektiven Katalyse werden meist optisch aktive Chelatliganden eingesetzt, die über P- oder N-Atome koordinieren^[1]. In manchen dieser Liganden sind die P-Atome die Chiralitätszentren; meistens befindet sich die induzierende Chiralität jedoch im Chelatgerüst, in der Regel als asymmetrische C-Atome, gelegentlich aber auch als axiale und planare Chiralitätselemente. Wir berichten nun über Stickstoff-Chelatliganden und ihre Rhodium-Komplexe, die neben asymmetrischen C- und N-Atomen erstmals chirale Übergangsmetallatome im Chelatgerüst enthalten.

Bei der Reaktion des Molybdän-Komplexes **1** mit Na-Amalgam (20°C, 2 h, Tetrahydrofuran) entsteht Komplex **3**, der auch bei der Umsetzung von **1** mit LiCH₃ beobachtet worden war^[2,3], in 46% Ausbeute. **3** hat vier Chiralitätszentren. Eines ist bereits in R* [(R)-1-Phenylethyl] enthalten, die anderen drei, an Mo, N und C des Dreirings, werden bei der Reaktion gebildet. Damit sind acht Stereoisomere möglich, von denen jedoch nur vier ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen und zwei rein isoliert werden konnten.

Unabhängig davon, ob man von den reinen Diastereomeren **1a** und **1b** oder von einer **1a/1b**-Mischung ausgeht, erhält man stets ein 55:45-Gemisch zweier Produkte mit unterschiedlichen ¹H-NMR-Spektren, die sich chromatographisch trennen lassen. Die erste rote Zone der Chromatographie an Merck-Lobar-Säulen^[4] enthält die Komplexe **3a/3b**, die zweite rote Zone die Komplexe **3c/3d**.

Die Isomere **3a** und **3b** wandeln sich bei Raumtemperatur in Lösung rasch ineinander um, kenntlich an der Breite der ¹H-NMR-Signale. Bei 100°C beobachtet man das Hochtemperaturgrenzspektrum für das **3a/3b**-Gemisch und bei -70°C das Tieftemperaturgrenzspektrum mit getrennten Signalen für **3a** und **3b** im Intensitätsverhältnis 96:4^[5]. Entsprechend verhält sich das Isomerenpaar **3c/3d** (bei -70°C 90:10)^[5].

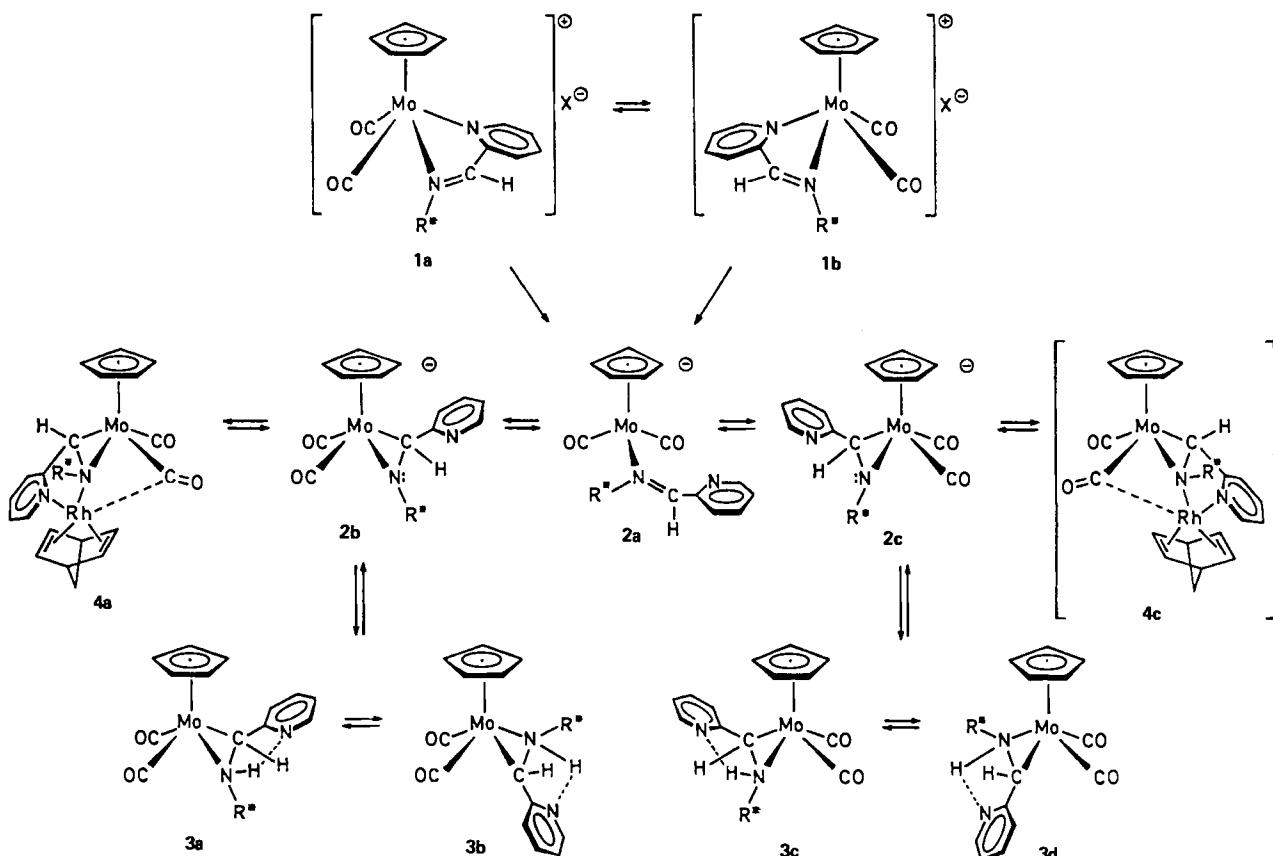
Aus Ether/Pentan-Lösungen von **3a/3b** bzw. **3c/3d** erhält man bei -20°C Einkristalle von **3a** bzw. **3c**, deren absolute Konfiguration röntgenographisch ermittelt wurde^[6,7] (Abb. 1 und 2). In beiden Verbindungen befinden sich die Substituenten Cp an Mo, H an N und Pyridyl an C auf derselben Seite des Dreirings; das NH-Proton bildet eine Wasserstoffbrücke zum Pyridin-N. Die Konfigurationen der Chiralitätszentren im Dreiring sind S_{Mo}S_NS_C in **3a** und R_{Mo}R_NR_C in **3c**^[11].

Damit ergibt sich folgendes Bild: Bei der Reduktion von **1** nimmt das Kation zwei Elektronen auf. Es entsteht die anionische Zwischenstufe **2a**, in der die Mo–N(pyridyl)-Bindung gelöst ist. Die Chiralität des Mo-Atoms verschwindet, und **1a** und **1b** ergeben trotz entgegengesetzter

[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dr. J. Wachter, Dipl.-Chem. J. Schmidbauer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. G. M. Sheldrick, Priv.-Doz. P. G. Jones
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Optisch aktiver Übergangsmetall-Komplexe, 90. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. - 89. Mitteilung: I. Bernal, G. M. Reisner, H. Brunner, G. Riepl, *Inorg. Chim. Acta* 103 (1985) 179.



$\text{R}^* = (\text{R})-\text{1-CHMePh}; \text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6^-$

setzter Mo-Konfiguration die gleichen Produkte. Bei der Reaktion $2\text{a} \rightarrow 2\text{b} + 2\text{c}$ wird der σ -gebundene Iminligand π -gebunden und die Konfiguration am C-Atom des Dreirings festgelegt (S_{C} in **2b** und R_{C} in **2c**). Die Heranführung des Protons an **2b** und **2c** von der Pyridinseite her über eine vorgebildete H-Brücke erklärt die *cis*-Stellung der Substituenten H und Pyridyl in **3a** und **3c**; für eine *trans*-Stellung gibt es keine experimentellen Hinweise. Dem im Gemisch mit **3a** ($S_{\text{Mo}}S_{\text{N}}S_{\text{C}}$) zu etwa 4% auftretenden Iso-

mer **3b** schreiben wir entgegengesetzte Mo-Konfiguration zu ($R_{\text{Mo}}S_{\text{N}}S_{\text{C}}$), wobei die rasche Isomerisierung $3\text{a} \rightleftharpoons 3\text{b}$ durch eine intramolekulare Drehung des Iminium-Liganden zustande kommen dürfte^[8], der Rotation eines Olefins in einem π -Komplex vergleichbar. Entsprechend sind **3c** und **3d** die Konfigurationen $R_{\text{Mo}}R_{\text{N}}R_{\text{C}}$ bzw. $S_{\text{Mo}}R_{\text{N}}R_{\text{C}}$ zuordnen. **3a** und **3c** mit *cis*-Position der Substituenten Cp, H, Pyridyl am MoNC-Dreiring sind thermodynamisch stabiler als **3b** und **3d**.

Setzt man **3a**/**3b** mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (nbd = Norbornadien) um, so erhält man nach Chromatographie den Komplex **4**

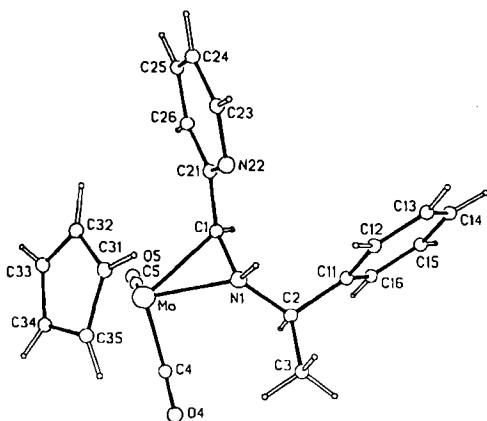


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo-N1 2.174(4), Mo-C1 2.210(4), C1-N1 1.414(5), Mo-C4 1.921(5), Mo-C5 1.939(5), C4-O4 1.170(6), C5-O5 1.141(6), Mo-Cp 2.318-2.383, C1-C21 1.472(6), N1-C2 1.491(5), C2-C3 1.519(6), C2-C11 1.516(5), C-C (Phenyl und Pyridyl) 1.368-1.373, C-N22 1.339(6) und 1.340(6); N1-Mo-C1 37.6(2), Mo-N1-C1 72.6(3), Mo-C1-N1 69.8(3), N1-Mo-C5 107.4(2), N1-Mo-C4 90.7(2), C1-Mo-C4 110.9(2), C4-Mo-C5 77.3(3), C1-Mo-C5 81.1(3), Mo-N1-C2 126.2(3), Mo-C1-C21 116.3(3). Nur eines der beiden unabhängigen, sehr ähnlichen Moleküle ist abgebildet; im zweiten Molekül ist der Ring C11-C16 um ca. 30° gegenüber dem im ersten gedreht.

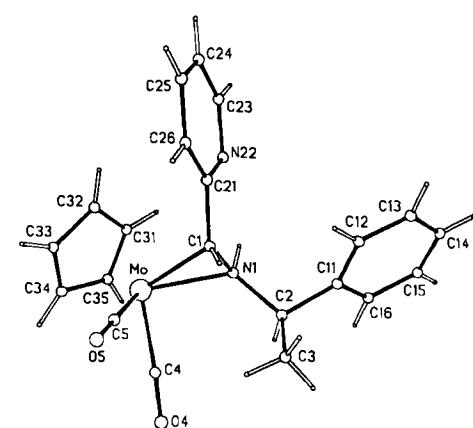


Abb. 2. Struktur von **3c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo-N1 2.172(3), Mo-C1 2.213(3), C1-N1 1.421(4), Mo-C4 1.938(4), Mo-C5 1.942(4), C4-O4 1.159(4), C5-O5 1.152(4), Mo-Cp 2.318-2.378, C1-C21 1.483(4), N1-C2 1.499(4), C2-C3 1.522(4), C2-C11 1.514(4), C-C (Phenyl- und Pyridyl) 1.382-1.400, C21-N22 1.333(5), C23-N22 1.350(5); N1-Mo-C1 37.8(2), Mo-N1-C1 72.7(2), Mo-C1-N1 69.5(2), N1-Mo-C5 108.7(2), N1-Mo-C4 90.9(2), C1-Mo-C4 111.7(2), C4-Mo-C5 78.6(2), C1-Mo-C5 82.0(2), Mo-N1-C2 128.9(2), Mo-C1-C21 115.9(2).

als rotbraunes Pulver in 61% Ausbeute^[9]. Das gleiche Produkt entsteht aus **3c/3d**. Kristallisation aus Ether/Pentan bei -20°C ergibt Einkristalle von **4a**, deren absolute Konfiguration röntgenographisch ermittelt wurde^[6,7]. In **4a** liegt der über die beiden N-Atome mit dem Rh-Atom gebildete Chelatring auf der dem Cyclopentadienylring abgewandten Seite des MoNC-Dreirings. Dies überrascht, da sich in **3a** und **3c** die Substituenten Cp, H und Pyridyl auf derselben Seite des MoNC-Dreirings befinden. Der Grund dafür, daß der Chelatring in **4a** im Gegensatz zur N-H-N-Wasserstoffbrücke in **3a** und **3c** die Dreiringseite mit den CO-Liganden bevorzugt, ist in der Bildung einer Bindung vom Rh-Atom zu C10 der CO-Gruppe C10-O10 zu suchen (Abb. 3). Diese CO-Gruppe (Mo-C10-O10 166.9°) weicht von der Linearität ab; der Abstand Rh-C10 (2.821 Å) weist allerdings auf eine nur schwache Wechselwirkung des Rh-Atoms mit dem C-Atom hin. Die Bildung dieser CO-Brücke ist ungewöhnlich, weil halbverbrückende CO-Gruppen normalerweise nur bei Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen auftreten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß **4** zwei Diastereomere **a** und **b** bildet, die sich in Lösung bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln. Bei 100°C beobachtet man das Hochtemperaturgrenzspektrum für **4a/4b** und bei -70°C das Tieftemperaturgrenzspektrum mit getrennten Signalen für **4a** und **4b** im Intensitätsverhältnis 98:2^[10]. Aussagen über die Struktur von **4b** sind noch nicht möglich.

Der Befund, daß die Umsetzung von **3a/3b** und **3c/3d** mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ zum selben Produkt **4a/4b** führt, ist nur mit der Annahme einer Zwischenstufe **2a** zu erklären. **2a** entsteht sowohl von **3a/3b** als auch von **3c/3d** aus, wobei die Asymmetrie aller ehemaligen Dreiringatome aufgehoben wird, und führt unter den stark alkalischen Bedingungen der Synthese^[9] auch in Abwesenheit von $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ zur Einstellung des $3\text{a}/3\text{b} \rightleftharpoons 3\text{c}/3\text{d}$ -Gleichgewichts. Daraus folgt, daß die Epimerisierung der nach Deprotonierung am N-Atom zunächst entstehenden Zwischenstufen **2b** und **2c** mit π -koordiniertem Iminliganden über **2a** mit σ -koordiniertem Iminliganden schneller ist als die Reaktion mit

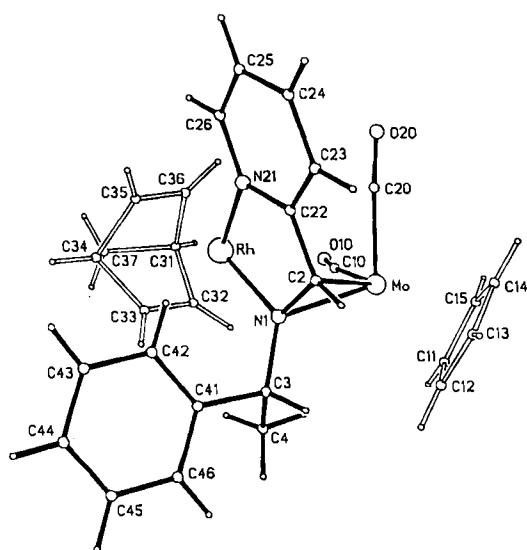


Abb. 3. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Mo-N1 2.221(5), Mo-C2 2.241(6), N1-C2 1.401(7), Mo-C10 1.966(6), Mo-C20 1.939(8), C10-O10 1.143(7), C20-O20 1.151(10), Mo-Cp 2.327–2.388, C2-C22 1.419(7), N1-C3 1.491(8), C22-N21 1.346(7), C26-N21 1.345(7), Rh-N21 2.117(5), Rh-N1 2.068(5), Rh-C32 2.122(6), Rh-C33 2.136(5), Rh-C35 2.110(6), Rh-C36 2.121(6); N1-Mo-C2 36.6(3), Mo-C1-N1 70.9(3), Mo-N1-C2 72.5(3), C10-Mo-C20 77.7(4), Mo-C10-O10 166.9(6), Mo-C20-O20 174.4(7), N1-Rh-N21 80.2(2), C22-C2-N1 118.1(5), Rh-N1-C2 109.8(4), Rh-N21-C22 112.3(4), N21-C22-C2 116.4(5).

$[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ zum Komplex **4a**. Sonst müßte, wenn aus **3a/b** der Komplex **4a** ($R_{\text{Mo}}R_{\text{N}}S_{\text{C}}$) entsteht, **3c/d** einen Rh-Komplex **4c** mit $S_{\text{Mo}}S_{\text{N}}R_{\text{C}}$ -Konfiguration ergeben, der nicht beobachtet wird.

Eingegangen am 16. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 30. Januar 1986 [Z 1586]

- [1] J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Syntheses*, Vol. 5, Academic Press, London 1985.
- [2] H. Brunner, H. Schwägerl, J. Wachter, G. M. Reisner, I. Bernal, *Angew. Chem.* 90 (1978) 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 453.
- [3] H. Brunner, H. Schwägerl, J. Wachter, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2079.
- [4] Typ B (310/25 mm) LiChroprep Si60 (40–63 μm), Toluol/Ether 50:1.
- [5] **3a/3b**: IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1940, 1850 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$), 100°C : $\delta = 1.59$ (d, 3 H, $J = 6.8 \text{ Hz}$, CHCH_3), 3.11 (m, 1 H, CH_2CH), 3.72 (d, 1 H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, MoCH), 5.29 (m, 1 H, NH), 4.89 (s, 5 H, Cp), 6.26–7.96 (m, 9 H, Phenyl und Pyridyl). – **3a**, -70°C : $\delta = 1.51$ (d, 3 H), 3.04 (m, 1 H), 3.67 (d, 1 H), 5.38 (m, 1 H), 4.70 (s, 5 H), 6.18–7.86 (m, 9 H). – **3b**, -70°C : $\delta = 4.91$ (s, Cp). – **3c/3d**: IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1940, 1850 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$), 100°C : $\delta = 1.21$ (d, 3 H, $J = 6.7 \text{ Hz}$, CHCH_3), 3.06 (m, 1 H, CH_2CH), 3.76 (d, 1 H, $J = 7.2 \text{ Hz}$, MoCH), 5.37 (m, 1 H, NH), 4.75 (s, 5 H, Cp), 6.38–8.02 (m, 9 H, Phenyl und Pyridyl). – **3c**, -70°C : $\delta = 1.05$ (d, 3 H), 2.51 (m, 1 H), 3.61 (d, 1 H), 5.30 (m, 1 H), 4.59 (s, 5 H), 6.27–7.93 (m, 9 H). – **3d**, -70°C : $\delta = 4.67$ (s, Cp).
- [6] **3a**: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.084(2)$, $b = 13.516(2)$, $c = 29.203(5) \text{ \AA}$, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle), 7237 Reflexe (MoK α -Strahlung, $2\theta_{\max} = 60^{\circ}$), $\eta = 1.06(7)$, $R_w = 0.036$. – **3c**: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 6.795(1)$, $b = 11.744(2)$, $c = 24.110(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, 4422 Reflexe ($2\theta_{\max} = 63^{\circ}$), $\eta = 1.19(9)$ für die entgegengesetzte Konfiguration, $R_w = 0.029$. – **4a**: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 8.948(2)$, $b = 14.048(3)$, $c = 20.007(4) \text{ \AA}$, $Z = 4$, 4479 Reflexe ($2\theta_{\max} = 55^{\circ}$), $\eta = 1.05(9)$, $R_w = 0.034$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51778, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [7] D. Rogers, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) 734.
- [8] C. W. Fong, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1100; E. K. Barefield, D. J. Sepelak, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6542.
- [9] **4**: 0.2 mmol **3a/b**, 0.1 mmol $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$, 100 mg KOH, katalytische Mengen [18]Krone-6 (Toluol, 2 h, 20°C). Chromatographie an Al_2O_3 , neutral ohne Wasserzusatz mit Toluol/Ether 6:1.
- [10] **4a/b**: IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1915 \text{ s}, 1835 \text{ m}, 1815 \text{ w sh cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$), 100°C : $\delta = 1.19$ (s, 2 H, nbd), 1.20 (d, 3 H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, CHCH_3), 3.21 (q, 1 H, CH_2CH), 3.48 (m, 2 H, nbd), 3.57 (m, 3 H, MoCH + nbd), 3.72 (m, 2 H, nbd), 4.97 (s, 5 H, Cp), 6.03–7.76 (m, 9 H, Phenyl und Pyridyl). – **4a**, -70°C : $\delta = 0.9$ (d, 3 H), 1.17 (s, 2 H), 2.87 (m, 1 H), 3.29 (s, 1 H), 3.40, 3.57, 3.83 (m, 6 H), 4.82 (s, 5 H), 5.83–7.94 (m, 9 H). – **4b**, -70°C : $\delta = 5.30$ (s, Cp).
- [11] Prioritätssequenz für die Spezifikation der Mo-Konfiguration: Cp > N(MoNC-Ring) > C(MoNC-Ring). Man betrachtet das Molekül von der den Carbonylgruppen abgewandten Seite. Siehe H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 195.

Benzoc[benzo[3,4]cinnolino[1,2-a]cinnolin, ein chirales Hydrazin-Derivat**

Von Hans Fischer, Claus Krieger und Franz A. Neugebauer*

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

In Benzoc[benzo[3,4]cinnolino[1,2-a]cinnolin **1**^[1], einem Tetraphenylhydrazin-Derivat mit *ortho*-Verknüpfung der *N,N'*-Phenylsubstituenten, kann die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem angeschlossenen π -Elektronensystem zu einer Abflachung des Moleküls führen. Auch bei weitgehender Einebnung sollte jedoch die axiale (*N-N*) Chiralität wegen des Raum-

[*] Prof. Dr. F. A. Neugebauer, H. Fischer, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.