

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

Die Addition eines länger-kettigen Nitroalkan-Bausteins haben Sutherland et al.<sup>[5]</sup> zur Synthese von 9-Desoxydaunomycinon genutzt. Nach unserer Methode wird bei der Einschlebung des C<sub>1</sub>-Bausteins in die Ketone **1** auch die 9-OH-Gruppe der Anthracyclinone **2** eingeführt. Das Verfahren ist allgemein auf verschiedenen 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 Anthracyclinon **2f**. Dagegen ist die Anwesenheit der phenolischen Hydroxygruppe an C-1 notwendig: Verbindungen vom Typ **1**, R<sup>1</sup> = R<sup>5</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = OH, R<sup>4</sup> = H oder OCH<sub>3</sub>, 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 *nucleophiler* 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<sup>[6]</sup>. Im abschließenden Schritt stabilisiert sich das primäre Cyclisierungsprodukt **4** unter Eliminierung der Nitrogruppe und gleichzeitiger Redox-Vorgang unter Eliminierung von benzyliständigen Fluchtgruppen ist bei Anthrahydrochinonen gut belegt<sup>[2, 7, 8]</sup>.

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

#### Arbeitsvorschrift

**2:** Eine Lösung von 92 mg (4 mmol) Natrium in 100 mL wasserfreiem Ethanol wurde mit 3 mL Nitromethan und 1 mmol **1**<sup>[4, 10]</sup> versetzt und 24–48 h unter Rückfluß (N<sub>2</sub>) bis zur vollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials gekocht (DC-Kontrolle). Die Lösung wurde nach Neutralisieren mit Essigsäure weitgehend eingengt, der Rückstand in ca. 50 mL Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, erneut eingengt und aus wenig Dichlormethan/Ether kristallisiert. **2f**: Fp = 183°C; IR:  $\nu$  = 3400 (OH), 1675, 1662, 1621 (C=O); UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 224 (4.20), 259 (4.11), 286 (3.85), 431 (3.66), 450 nm (3.62); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  = 1.29 (s; 1H, 9<sub>ax</sub>-OH), 1.45 (s; 3H, 9<sub>eq</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.80 (ddd,  $J(8_{ax}, 9_{eq})$  = 13.4 Hz,  $J(8_{ax}, 7_{ax})$  = 10.5 Hz,  $J(8_{ax}, 7_{eq})$  = 6.0 Hz; 1H, 8<sub>ax</sub>-H), 1.95 (dddd,  $J(8_{eq}, 9_{ax})$  = 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<sub>eq</sub>-H), 2.77 (d,  $J(10_{ax}, 9_{eq})$  = 18.5 Hz; 1H, 10<sub>ax</sub>-H), 2.90 (ddd,  $J(7_{eq}, 8_{ax})$  = 18.5 Hz,  $J(7_{eq}, 8_{eq})$  = 10.5 Hz,  $J(7_{eq}, 8_{eq})$  = 4.5 Hz; 1H, 7<sub>eq</sub>-H), 2.95 (dd,  $J(10_{eq}, 8_{ax})$  = 18.5 Hz,  $J(10_{eq}, 8_{eq})$  = 2.0 Hz; 1H, 10<sub>eq</sub>-H), 1.16 (ddd,  $J(7_{ax}, 8_{ax})$  = 18.5 Hz,  $J(7_{ax}, 8_{ax})$  = 10.5 Hz,  $J(7_{ax}, 8_{eq})$  = 6.5 Hz; 1H, 7<sub>ax</sub>-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<sup>+</sup>), 306 (55, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 296 (100, M<sup>+</sup> - CO), 291 (49, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O), 281 (83), 266 (61).

Eingegangen am 28. November 1985 [Z 1558]

[1] K. Krohn, K. Tolkiehn, 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. Marschall, F. Koenig, N. Orousoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3 (1936) 1545.

[8] K. Brederick, 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 Alco-Emodin bereitet: K. Krohn, J. Köhle, unveröffentlicht.

## [Cp(CO)<sub>2</sub>Mo{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<sup>[1]</sup>. 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 LiCH<sub>3</sub> beobachtet worden war<sup>[2, 3]</sup>, 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 <sup>1</sup>H-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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die sich chromatographisch trennen lassen. Die erste rote Zone der Chromatographie an Merck-Lobar-Säulen<sup>[4]</sup> 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 <sup>1</sup>H-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<sup>[5]</sup>. Entsprechend verhält sich das Isomerenpaar **3c/3d** (bei -70°C 90:10)<sup>[5]</sup>.

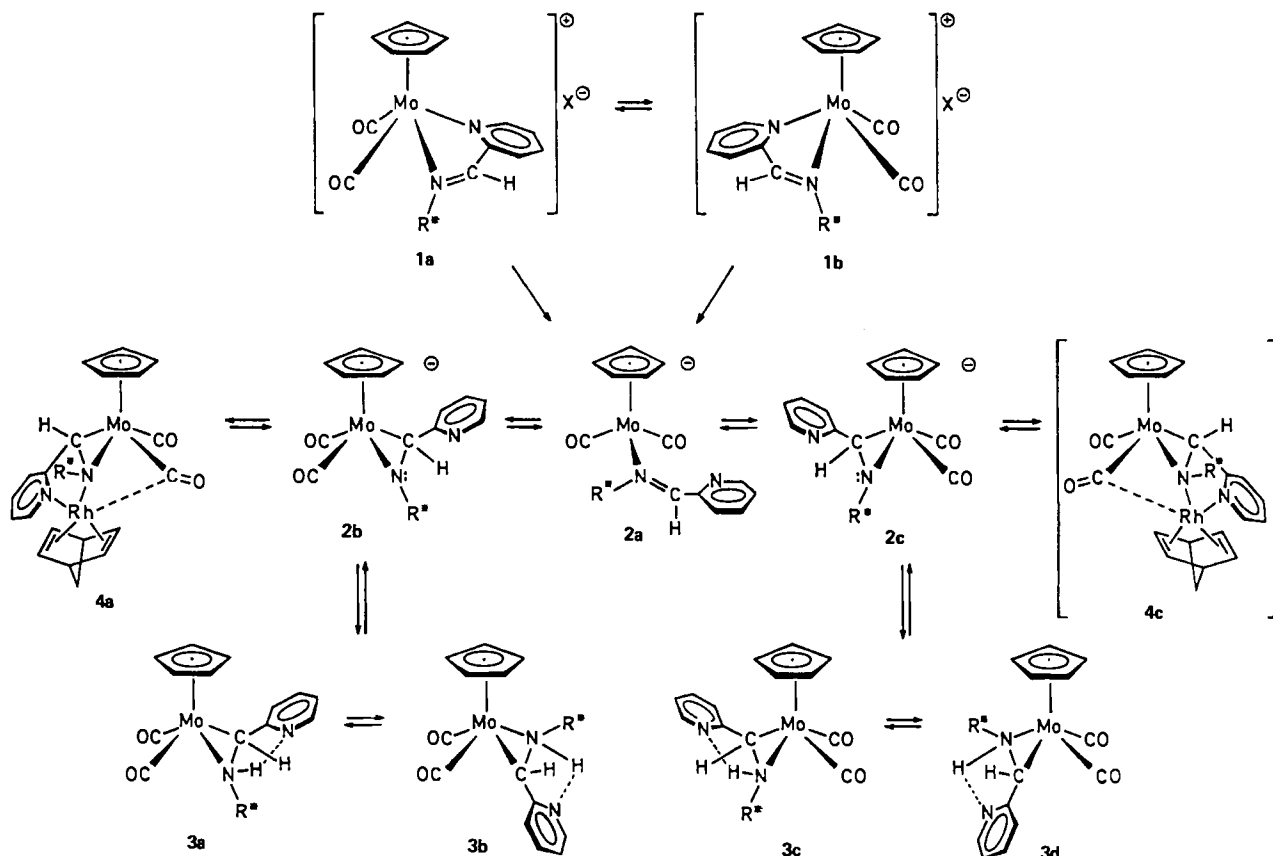
Aus Ether/Pentan-Lösungen von **3a/3b** bzw. **3c/3d** erhält man bei -20°C Einkristalle von **3a** bzw. **3c**, deren absolute Konfiguration röntgenographisch ermittelt wurde<sup>[6, 7]</sup> (Abb. 1 und 2). In beiden Verbindungen befinden sich die Substituenten Cp an Mo, H an N und Pyridyl an C auf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

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 entgegenge-

[\*] 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 aktive 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.



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

setzter Mo-Konfiguration die gleichen Produkte. Bei der Reaktion  $2a \rightarrow 2b + 2c$  wird der  $\sigma$ -gebundene Iminligand  $\pi$ -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  $3a$  ( $S_{Mo}S_NS_C$ ) zu etwa 4% auftretenden Iso-

mer  $3b$  schreiben wir entgegengesetzte Mo-Konfiguration zu ( $R_{Mo}S_NS_C$ ), wobei die rasche Isomerisierung  $3a \rightleftharpoons 3b$  durch eine intramolekulare Drehung des Iminium-Liganden zustande kommen dürfte<sup>[8]</sup>, der Rotation eines Olefins in einem  $\pi$ -Komplex vergleichbar. Entsprechend sind  $3c$  und  $3d$  die Konfigurationen  $R_{Mo}R_NR_C$  bzw.  $S_{Mo}R_NR_C$  zuzuordnen.  $3a$  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**

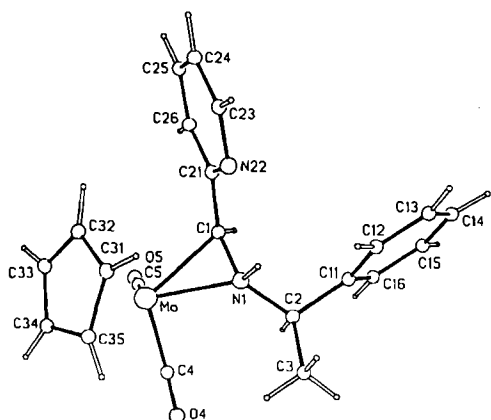


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-N1 2.174(4), Mo-C1 2.210(4), C1-N1 1.414(5), Mo-C4 1.921(5), Mo-C5 1.939(5), C4-O4 1.170(6), C5-O5 1.141(6), Mo-Cp 2.318-2.383, C1-C21 1.472(6), N1-C2 1.491(5), C2-C3 1.519(6), C2-C11 1.516(5), C-C (Phenyl und 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.

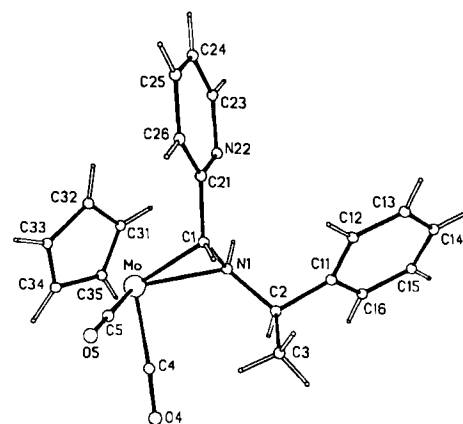


Abb. 2. Struktur von **3c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-N1 2.172(3), Mo-C1 2.213(3), C1-N1 1.421(4), Mo-C4 1.938(4), Mo-C5 1.942(4), C4-O4 1.159(4), C5-O5 1.152(4), Mo-Cp 2.318-2.378, C1-C21 1.483(4), N1-C2 1.499(4), C2-C3 1.522(4), C2-C11 1.514(4), C-C (Phenyl- und 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<sup>[9]</sup>. Das gleiche Produkt entsteht aus **3c/3d**. Kristallisation aus Ether/Pentan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ergibt Einkristalle von **4a**, deren absolute Konfiguration röntgenographisch ermittelt wurde<sup>[6,7]</sup>. 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  $166.9^{\circ}$ ) weicht von der Linearität ab; der Abstand Rh-C10 ( $2.821\text{ \AA}$ ) 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  $100^{\circ}\text{C}$  beobachtet man das Hochtemperaturgrenzspektrum für **4a/4b** und bei  $-70^{\circ}\text{C}$  das Tieftemperaturgrenzspektrum mit getrennten Signalen für **4a** und **4b** im Intensitätsverhältnis  $98:2$ <sup>[10]</sup>. 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<sup>[9]</sup> auch in Abwesenheit von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  zur Einstellung des **3a/3b** $\rightleftharpoons$ **3c/3d**-Gleichgewichts. Daraus folgt, daß die Epimerisierung der nach Deprotonierung am N-Atom zunächst entstehenden Zwischenstufen **2b** und **2c** mit  $\pi$ -koordiniertem Iminliganden über **2a** mit  $\sigma$ -koordiniertem Iminliganden schneller ist als die Reaktion mit

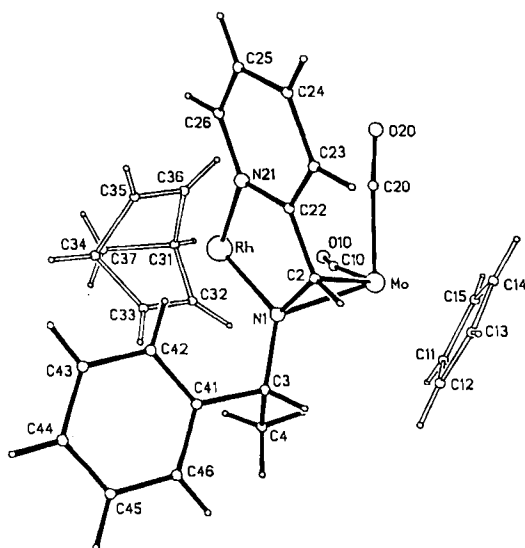


Abb. 3. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Mo-N1 2.221(5), Mo-C2 2.241(6), N1-C2 1.401(7), Mo-C10 1.966(6), Mo-C20 1.939(8), C10-O10 1.143(7), C20-O20 1.151(10), Mo-Cp 2.327-2.388, C2-C22 1.419(7), N1-C3 1.491(8), C22-N21 1.346(7), 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/3b** der Komplex **4a** ( $R_{\text{Mo}}R_{\text{N}}S_{\text{C}}$ ) entsteht, **3c/3d** 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  $\mu\text{m}$ ), Toluol/Ether 50:1.
- [5] **3a/3b**: IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1940, 1850\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $[\text{D}_5]\text{Toluol}$ ),  $100^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 1.59$  (d, 3 H,  $J = 6.8\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.11 (m, 1 H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 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**,  $-70^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 1.51$  (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**,  $-70^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 4.91$  (s, Cp). – **3c/3d**: IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1940, 1850\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $[\text{D}_5]\text{Toluol}$ ),  $100^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 1.21$  (d, 3 H,  $J = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.06 (m, 1 H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 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**,  $-70^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 1.05$  (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**,  $-70^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 4.67$  (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 ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 60^{\circ}$ ),  $\eta = 1.06(7)$ ,  $R_w = 0.036$ . – **3c**: Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 6.795(1)$ ,  $b = 11.744(2)$ ,  $c = 24.110(3)\text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , 4422 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 63^{\circ}$ ),  $\eta = 1.19(9)$  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 ( $2\theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$ ),  $\eta = 1.05(9)$ ,  $R_w = 0.034$ . 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 Zeitschriftenzitats 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/3b**, 0.1 mmol  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ , 100 mg KOH, katalytische Mengen  $[\text{18}]\text{Krone-6}$  (Toluol, 2 h,  $20^{\circ}\text{C}$ ). Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral ohne Wasserzusatz mit Toluol/Ether 6:1.
- [10] **4a/4b**: IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1915\text{ s}, 1835\text{ m}, 1815\text{ w sh cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $[\text{D}_5]\text{Toluol}$ ),  $100^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 1.19$  (s, 2 H, nbd), 1.20 (d, 3 H,  $J = 6.9\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.21 (q, 1 H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 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**,  $-70^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 0.9$  (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**,  $-70^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = 5.30$  (s, Cp).
- [11] Prioritätssequenz für die Spezifikation der Mo-Konfiguration: Cp > N(MoNC-Ring) > C(MoNC-Ring). Man betrachtet das Molekül von der Carbonylgruppen abgewandten Seite. Siehe H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 195.

## Benzo[c]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 Benzo[c]benzo[3,4]cinnolino[1,2-a]cinnolin **1**<sup>[1]</sup>, einem Tetraphenylhydrazin-Derivat mit *ortho*-Verknüpfung der *N,N'*-Phenylsubstituenten, kann die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem angeschlossenen  $\pi$ -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.