

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 \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 ^1H -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 **3a/3b** \rightleftharpoons **3c/3d**-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

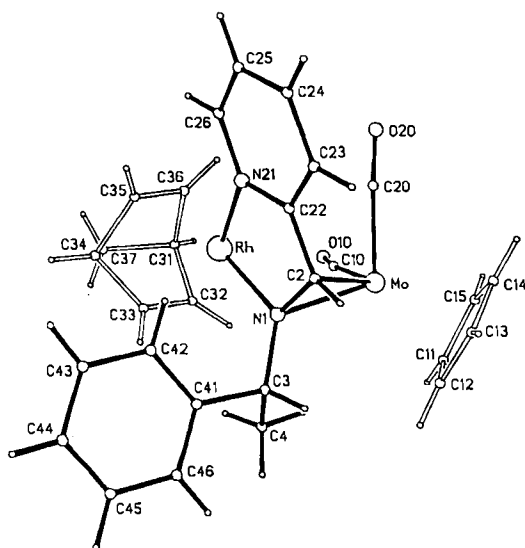


Abb. 3. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: Mo-N1 2.221(5), Mo-C2 2.241(6), N1-C2 1.401(7), Mo-C10 1.966(6), Mo-C20 1.939(8), C10-O10 1.143(7), C20-O20 1.151(10), Mo-Cp 2.327-2.388, C2-C22 1.419(7), N1-C3 1.491(8), C22-N21 1.346(7), C26-N21 1.345(7),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

$[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 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 μm), Toluol/Ether 50:1.
- [5] **3a/3b**: IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1940, 1850\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$), 100°C : $\delta = 1.59$ (d, 3 H, $J = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 3.11 (m, 1 H, CH_3CH), 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): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1940, 1850\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$), 100°C : $\delta = 1.21$ (d, 3 H, $J = 6.7\text{ Hz}$, CHCH_3), 3.06 (m, 1 H, CH_3CH), 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, $2\theta_{\text{max}} = 60^{\circ}$), $\eta = 1.06(7)$, $R_w = 0.036$. – **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°C). Chromatographie an Al_2O_3 neutral ohne Wasserzusatz mit Toluol/Ether 6:1.
- [10] **4a/4b**: IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1915\text{ s}, 1835\text{ m}, 1815\text{ w sh cm}^{-1}$; ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$), 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_3CH), 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 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*

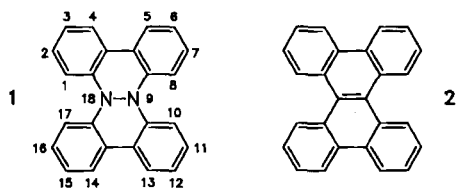
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

In Benzo[c]benzo[3,4]cinnolino[1,2-*a*]cinnolin **1**^[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.

bedarfs der 1,17- und 8,10-Wasserstoffatome erhalten bleiben; wie bei Dibenzo[*g,p*]chrysen **2**^[2] würde man eine sehr niedrige Racemisierungsbarriere erwarten. Überraschenderweise kristallisiert **1** als getrennte Enantiomere in der chiralen Raumgruppe *P2*₁. Aus Essigsäureethylester wurden Prismen bis zu einer Länge von 4 mm (0.7 mg) erhalten.



Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] ergibt, daß die Substituenten an den Stickstoffatomen pyramidal angeordnet sind. Wie der C-N-C-Winkel (ca. 140°) der Newman-Projektion zeigt, ist das Gesamtmolekül nur geringfügig abgeflacht. Der Torsionswinkel der Orbitale der beiden freien Elektronenpaare liegt bei 64°. Die Struktur von **1** entspricht einem Propellan-Gerüst, in welchem eine Brücke durch zwei vicinale freie Elektronenpaare ersetzt ist (Abb. 1).

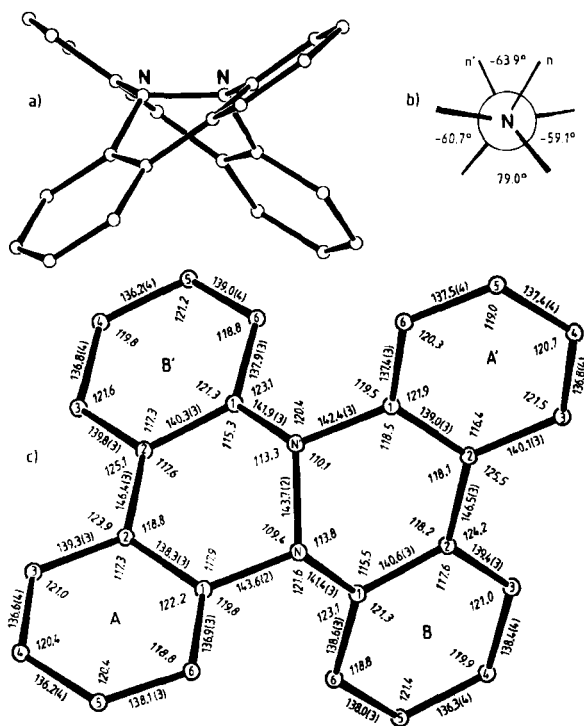


Abb. 1. a) Molekülstruktur von **1** im Kristall (*M*-Darstellung); b) Newman-Projektion (*M*) mit Torsionswinkeln; c) Bindungslängen [pm] und -winkel [°].

Die Enantiomere ergaben in Dioxan die molaren Drehwerte $[\Phi]_D^{20}$ 2130 ± 60 und $[\Phi]_{405}^{20}$ 24700 ± 400 [Enantiomer A: (+); Enantiomer B: (-); Konzentrationen $2 \cdot 10^{-5}$ bis $14 \cdot 10^{-5}$ g · mL⁻¹]. Abbildung 2 zeigt die zugehörigen CD-Spektren und das Elektronenspektrum. Eine sichere Zuordnung der absoluten Konfiguration der Enantiomere über die anomale Dispersion ließ sich auch nach Bestimmung mehrerer Cu-Datensätze nicht durchführen, weil der geringe Dispersionseffekt des Stickstoffs mit Cu $\kappa\alpha$ -Strahlung gegenüber den Meßfehlern zu klein war.

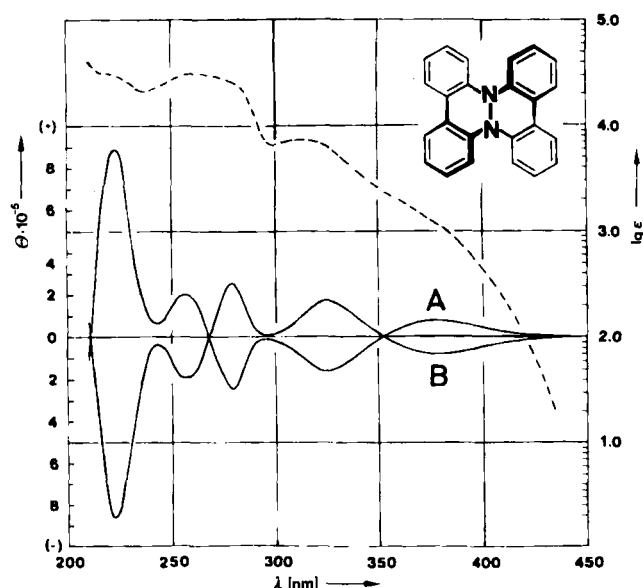


Abb. 2. Elektronen- (----) und CD-Spektren (—) (Θ [grad cm² dmol⁻¹]) von **1** in Dioxan (Enantiomer A: $c = 2 \cdot 10^{-5}$ g · mL⁻¹; Enantiomer B: $c = 1.4 \cdot 10^{-4}$ g · mL⁻¹; JASCO J 500).

Die Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung wurden durch Messungen der Drehwerte in Decan bestimmt; T [K] ($k \cdot 10^4$ [min⁻¹]): 370 (642), 360 (233), 350 (75.6), 340 (24.7), 330 (7.34), 320 (2.01). Die thermische Racemisierung erfordert die Aktivierungsenergie von 27.1 (± 1) kcal mol⁻¹ (113 (± 4) kJ mol⁻¹); präexponentieller Faktor $A = 6.52 \cdot 10^{14}$. Verbindung **1** kann sowohl durch Drehung um die N-N-Achse als auch durch doppelte Stickstoffinversion racemisieren. In beiden Fällen ist für den Übergangszustand eine stärkere Einebnung des Moleküls zu erwarten. Eine vergleichbare Einebnung läßt sich auch durch Einelektronen-Oxidation erzielen. Dabei wird die destabilisierende Wechselwirkung der vicinalen freien Elektronenpaare in eine bindende Dreielektronen-Wechselwirkung umgewandelt, aus der eine Abflachung der pyramidalen Anordnung der Substituenten resultiert. **1**^{⊙⊙} sollte deshalb eine sehr niedrige Racemisierungsbarriere haben. Dies wird in der Tat beobachtet. Die Oxidation der Enantiomere liefert ein optisch inaktives Radikalkation^[4].

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die hohe Racemisierungsbarriere von **1** überwiegend auf den *gauche*-Effekt^[5] der vicinalen freien Elektronenpaare zurückzuführen ist. Ihre Wechselwirkung mit dem angeschlossenen π -Elektronensystem erweist sich als überraschend klein.

Eingegangen am 30. Dezember 1985 [Z 1605]

CAS-Registry-Nummern:

1: 100992-72-1/ent-1: 100992-73-2.

- [1] F. A. Neugebauer, S. Kuhnhäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 596.
- [2] F. H. Herstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1661.
- [3] Aus Essigsäureethylester gelbe Kristalle, ca. $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm, *P2*₁, $a = 934.2(2)$, $b = 769.2(1)$, $c = 1209.2(2)$ pm, $\beta = 102.37(1)^\circ$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.301$ g cm⁻³ für $Z = 2$. 2324 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen (Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo $\kappa\alpha$ -Strahlung). Strukturlösung durch direkte Methode. Anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome konvergiert bei $R = 0.037$ für 1514 beobachtete Reflexe [$I \geq 1.96\sigma(I)$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51730, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] F. A. Neugebauer, M. Bock, S. Kuhnhäuser, H. Kurreck, *Chem. Ber.* 119 (1986) 980.
- [5] S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 14.