

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 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 [Rh(nbd)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 [Rh(nbd)Cl]₂ zur Einstellung des **3a/3b** ↔ **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

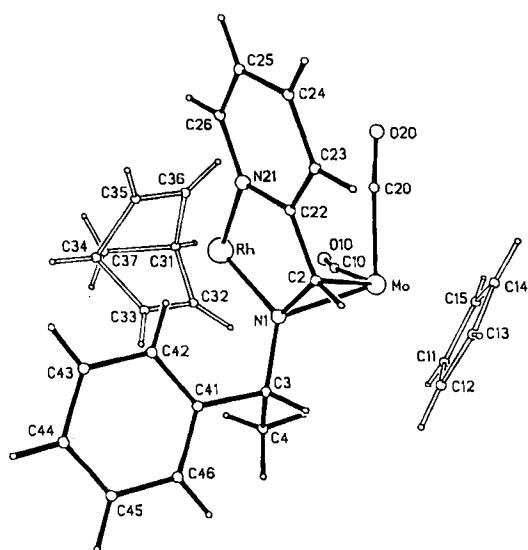


Abb. 3. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Mo-N1 2.221(5), Mo-C2 2.241(6), N1-C2 1.401(7), Mo-C10 1.966(6), Mo-C20 1.939(8), C10-O10 1.143(7), C20-O20 1.151(10), Mo-Cp 2.327–2.388, C2-C22 1.419(7), N1-C3 1.491(8), C22-N21 1.346(7), C26-N21 1.345(7), 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).

[Rh(nbd)Cl]₂ zum Komplex **4a**. Sonst müßte, wenn aus **3a/b** der Komplex **4a** ($R_{Mo}R_{N}S_C$) entsteht, **3c/d** einen Rh-Komplex **4c** mit $S_{Mo}S_{N}R_C$ -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): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1940, 1850 cm⁻¹; ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Toluol), 100°C: δ = 1.59 (d, 3 H, J = 6.8 Hz, CHCH₃), 3.11 (m, 1 H, CH₂CH), 3.72 (d, 1 H, J = 6.9 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: δ = 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: δ = 4.91 (s, Cp). – **3c/3d**: IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1940, 1850 cm⁻¹; ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Toluol), 100°C: δ = 1.21 (d, 3 H, J = 6.7 Hz, CHCH₃), 3.06 (m, 1 H, CH₂CH), 3.76 (d, 1 H, J = 7.2 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: δ = 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: δ = 4.67 (s, Cp).
- [6] **3a**: Raumgruppe $P2_12_1$, a = 10.084(2), b = 13.516(2), c = 29.203(5) Å, Z = 8 (zwei unabhängige Moleküle), 7237 Reflexe (MoK_α-Strahlung, $2\theta_{max}$ = 60°), η = 1.06(7), R_w = 0.036. – **3c**: Raumgruppe $P2_12_1$, a = 6.795(1), b = 11.744(2), c = 24.110(3) Å, Z = 4, 4422 Reflexe ($2\theta_{max}$ = 63°), η = 1.19(9) für die entgegengesetzte Konfiguration, R_w = 0.029. – **4a**: Raumgruppe $P2_12_1$, a = 8.948(2), b = 14.048(3), c = 20.007(4) Å, Z = 4, 4479 Reflexe ($2\theta_{max}$ = 55°), η = 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 [Rh(nbd)Cl]₂, 100 mg KOH, katalytische Mengen [18]Krone-6 (Toluol, 2 h, 20°C). Chromatographie an Al₂O₃ neutral ohne Wasserzusatz mit Toluol/Ether 6:1.
- [10] **4a/b**: IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1915 s, 1835 m, 1815 w sh cm⁻¹; ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Toluol), 100°C: δ = 1.19 (s, 2 H, nbd), 1.20 (d, 3 H, J = 6.9 Hz, CHCH₃), 3.21 (q, 1 H, CH₂CH), 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: δ = 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: δ = 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*

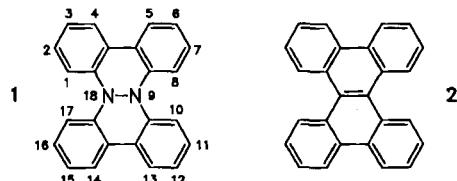
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

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.

bedarfs der 1,17- und 8,10-Wasserstoffatome erhalten bleiben; wie bei Dibenzo[*g,p*]chrysen **2**^[2] würde man eine sehr niedrige Racemisierungbarriere erwarten. Überraschenderweise kristallisiert **1** als getrennte Enantiomere in der chiralen Raumgruppe *P*2₁. 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 Gesamt molekül 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).

