

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Struktur und absolute Konfiguration eines optisch aktiven quadratisch-pyramidalen Molybdän-Komplexes^[1]

Von S. J. La Placa, Ivan Bernal, Henri Brunner und W. A. Herrmann^[*]

Herrn Professor Helmut Behrens zum 60. Geburtstag gewidmet
Durch Röntgen-Strukturanalyse von $(+)_5\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NN}'^+\text{PF}_6^-$ (1) (NN' = Schiffscche Base aus 2-Pyridin-carbaldehyd und $S(-)-\alpha$ -Phenyläthylamin) ist uns erstmalig die Bestimmung der absoluten Konfiguration einer Organometallverbindung gelungen, in der ein Übergangsmetallatom das Assymmetriezentrum bildet.

Aus Aceton/Methylenchlorid/Äthanol (20:3:1) erhaltene orthorhombische Einkristalle von (1)^[2, 3] kristallisieren in der polaren Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Zellkonstanten $a=12.245(5)$, $b=9.237(4)$, $c=20.693(7)$ Å; $V=2340.53$ Å³; $d_{\text{exp}}=1.62$, $d_{\text{ber}}=1.61(2)$ g·cm⁻³. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle.

9730 hkl- und $h\bar{k}\bar{l}$ -Daten wurden mit einem computer-gesteuerten Diffraktometer unter Verwendung monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda=0.71069$ Å) bis $2\theta\leq 72^\circ$ erhalten. Zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurde der reduzierte und gemittelte Satz mit $2\theta\leq 41.6^\circ$ (2359 Reflexe) verwendet. Auf dieser Stufe der Verfeinerung betrugen $R(F)$ 7.3 % und $R_w(F)$ 9.0 %.

Durch Vergleich von 46 Reflexpaaren des Typs hkl und $h\bar{k}\bar{l}$ wurde die absolute Konfiguration von (1) anhand der anomalen Röntgenstreuung von Mo und P für die Mo-K α -Strahlung bestimmt (Abb. 1).

Im annähernd quadratisch-pyramidalen Kation nimmt der Mittelpunkt des π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden die Spitze der Pyramide ein; die fünf Mo—C-Abstände betra-

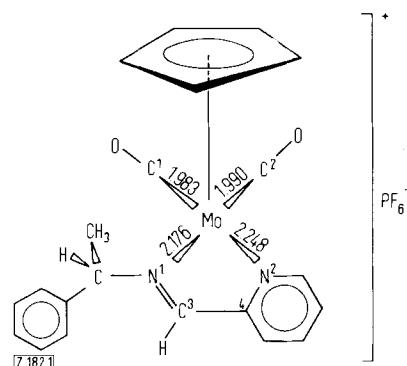


Abb. 1. Struktur und absolute Konfiguration von $(+)_5\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NN}'^+\text{PF}_6^-$ (1).

Tabelle 1. Bindungswinkel [°] im komplexen Kation von (1).

C1MoN1	N1MoN2	N2MoC2	C2MoC1
120.9	72.4	130.4	73.9
MoN1C3	N1C3C4	C3C4N2	C4N2Mo
118.7	118.0	115.4	115.2

gen 2.265–2.369 Å. Die Atome C1, C2, N1 und N2 befinden sich nahezu in einer Ebene etwa 0.5 Å unter dem Mo-Atom. Die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel sind in Abbildung 1 und Tabelle 1 angegeben.

Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt die S-Konfiguration der α -Phenyläthylgruppe. Bevor die Konfiguration am Mo-Atom mit dem R,S-System^[4] spezifiziert werden kann, müssen Regeln zur Behandlung π -gebundener Liganden entwickelt werden.

Eingegangen am 9. Januar 1975 [Z 182]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 54750-18-4.

[1] S. J. La Placa und I. Bernal danken der U.S. Atomic Energy Commission für Unterstützung dieses Forschungsprojekts am Brookhaven National Laboratory. 30. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 29. Mitteilung: H. Brunner u. M. Langer, J. Organometal. Chem. 87, 223 (1975).

[2] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber. 105, 3600 (1972).

[3] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber. 106, 632 (1973).

[4] R. S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966).

Einfache Synthese von L-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)alanin (L-Dopa) und verwandten Verbindungen

Von E.-O. Renth^[*]

Herrn Professor Karl Zeile zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Anwendung von L-Dopa (3b) zur Behandlung der Parkinsonschen Krankheit veranlaßte uns zur Suche nach einer einfachen und billigen Synthese dieser Verbindung. Das synthetisierte L-Dopa muß frei vom D-Enantiomeren sein, das klinische Nebenwirkungen hat.

[*] Dr. E.-O. Renth
C. H. Boehringer Sohn, Abteilung Pharmachemie
6507 Ingelheim

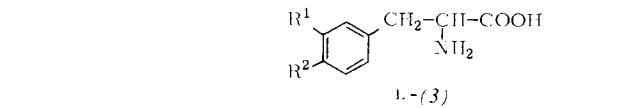
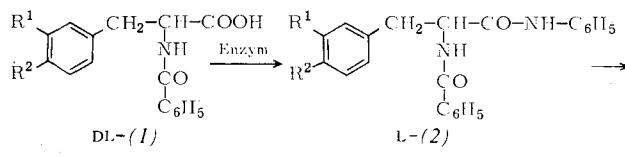
[*] Mr. S. J. La Placa [**] und Prof. Dr. I. Bernal [***]
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory
Upton, Long Island, N. Y. 11733 (USA)

Prof. Dr. H. Brunner und Dr. W. A. Herrmann
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg 2, Universitätsstraße 31

[**] Neue Anschrift: IBM Research Laboratories, Yorktown, N. Y. 10598 (USA).

[***] Neue Anschrift: Department of Chemistry, University of Houston, Houston, Texas 77004 (USA).

Unser Verfahren ist eine durch Enzyme, z. B. Papain, induzierte asymmetrische Synthese. Dabei werden substituierte D,L-N-Benzoyl-phenylalanin-Derivate (1) in die optisch aktiven L-Aminosäurenanilide (2) überführt und diese zu den L-Aminosäuren (3) hydrolysiert.



R^1	R^2	L-(2)		L-(3)	
		Ausb. [%]	$[\alpha]_{D}^{20} [^\circ]$	Ausb. [%]	$[\alpha]_{D}^{20} [^\circ]$
<i>a</i>	OCH_3	OH	100	+40.0 $c=1$	68 $c=1$
<i>b</i>	OH	OH		69 $c=4$	-12.15
<i>c</i>	OH	OCH_3	95	+41.8 $c=0.5$	61 $c=2$
					-8.5

L-N-Benzoyl-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)alanylanilid (2a)

31.5 g (0.1 mol) D,L-N-Benzoyl-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)alanin (1a) werden unter Erwärmung in 200 ml 0.05 N Natronlauge gelöst. Nach Zusatz von 150 ml 2 M Natriumacetat-Lösung wird die Mischung filtriert. Zum Filtrat werden nacheinander 300 ml 0.05 N Citrat-Puffer (pH = 5.0), 2 g Cysteinumchlorid und 18 ml destilliertes Anilin gegeben. Man setzt dann eine Lösung von etwa 3 g Papain in 300 ml 0.05 N Citrat-Puffer zu und stellt den pH-Wert durch Zugabe von Eisessig oder 1 N Natronlauge auf 5.80 ein. Nach kurzer Zeit beginnt das L-Anilid (2a) auszufallen; nach 48 h wird es abgesaugt, mit 300 ml Wasser gewaschen und getrocknet; $\text{Fp} = 208\text{--}209^\circ\text{C}$.

L-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)alanin (L-Dopa) (3b)

9.75 g (25 mmol) L-N-Benzoyl-3-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)alanylanilid (2c) werden mit 50 ml 48proz. Bromwasserstoffssäure 7 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt ab, saugt die Benzoësäure ab, spült mit wenig kalter 48proz. Bromwasserstoffssäure nach und dampft die leicht gelbliche Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 50 ml Methanol gelöst und mit 5 ml Propylenoxid versetzt. Man hält etwa 1 h auf 50°C , bis der pH-Wert 6.0 erreicht ist, kühlt, saugt ab und kristallisiert (3b) aus Wasser um.

L-3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)alanin (3a) und -3-(3-Hydroxy-4-methoxyphenyl)alanin (3c)

Die L-Anilide (2a) und (2c) werden in der 10fachen Menge 2 N HCl 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abgekühlt, mehrmals ausgeäthert, die wäßrige Phase über Kohle filtriert und im Vakuum destilliert. Der Rückstand wird in der fünffachen Menge Äthanol gelöst. Man setzt 5 ml Propylenoxid zu und hält 1 h bei 50°C , bis der pH-Wert 6.0 erreicht ist. Dann läßt man die Lösung ca. 12 h im Kühlschrank,

saugt ab und kristallisiert (3a) bzw. (3c) aus Wasser um; man erhält die Monohydrate.

Eingegangen am 6. Februar 1975 [Z 199]

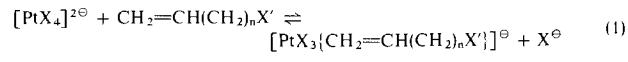
CAS-Registry-Nummern:

(1a): 2901-78-2 / (2a): 38152-95-3 / (2c): 50713-71-8 /
(3a): 300-48-1 / (3b): 59-92-7 / (3c): 35296-56-1.

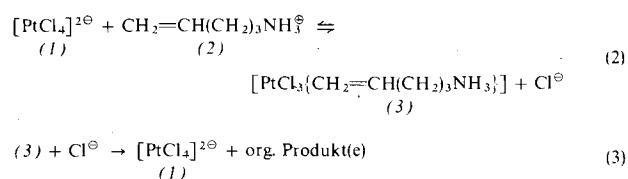
Cyclisierung von 4-Pentenylamin über einen Platin-Komplex

Von Jürg Ambühl, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, Giovanni Ughetto und Luigi Zambonelli*

Thermodynamik und Kinetik von Reaktionen der Art



sind mehrfach diskutiert worden^[1]. Später wurde beobachtet^[2], daß sich aus Tetrachloroplatinat (1) und 4-Pentenylammonium-Ionen (2) primär der Komplex (3) bildet [Reaktion (2)], der in der langsameren Folgereaktion (3) zwar quantitativ in (1), aber nicht in (2) übergeht^[3].

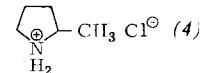


Reaktion (3) führt zu einem einzigen organischen Produkt (4), welches folgendermaßen identifiziert wurde:

1. Eine 10^{-2} M Lösung von (3) in D_2O , welche DCl (ca. 0.1 mol/l) und NaCl (1.9 mol/l) enthielt, wurde während 14 Tagen bei 60°C aufbewahrt^[4]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung legte nahe, daß es sich bei (4) um 2-Methyl-pyrrolidiniumchlorid handelt.

2. Eine wie oben zubereitete und äquilibrierte wäßrige Lösung wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Chloroform-Extrakts stimmte mit demjenigen von Experiment 1 überein und zeigte, daß nur ein organisches Produkt (4) vorhanden war. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung bestätigte, daß (4) 2-Methyl-pyrrolidiniumchlorid ist.

3. Die Struktur von (4) wurde durch die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren einer salzauren wäßrigen Lösung von 2-Methyl-pyrrolidin gesichert, das durch Reduktion von γ -Valerolactam^[5] erhalten worden war.



Außerdem wurde festgestellt:

- Ein noch nicht identifiziertes zweites Produkt entsteht neben (4), wenn (1) mit überschüssigem (2) reagiert.
- Die Zugabe von (2) zu einer Lösung, in der Reaktion (3) schon abgelaufen ist, löst den Zyklus der Reaktionen (2)

[*] Prof. L. M. Venanzi, Dr. P. S. Pregosin und J. Ambühl
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

Prof. L. Zambonelli und Dr. G. Ughetto [**]
Laboratorio di Strutturistica Chimica „Giordano Giacometti“
C.N.R Area di Ricerca di Roma, Casella Postale 10, 00016 Roma (Italien)

[**] Diese Autoren möchten Herrn P. Mura für seine Hilfe danken.