

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 Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige 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 $(+)\text{[C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{NN}]^+\text{PF}_6^-$ (1) (NN' = Schiff'sche Base aus 2-Pyridincarbaldehyd und S-(–)- α -Phenyläthylamin) ist uns erstmalig die Bestimmung der absoluten Konfiguration einer Organometallverbindung gelungen, in der ein Übergangsmetallatom das Asymmetriezentrum bildet.

Aus Aceton/Methylenchlorid/Äthanol (20:3:1) erhaltene orthorhombische Einkristalle von (1)^[2,3] kristallisieren in der polaren Raumgruppe $P2_12_1$, 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 hkl-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 betragen R(F) 7.3% und $R_w(F)$ 9.0%.

Durch Vergleich von 46 Reflexpaaren des Typs hkl und hkl 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-

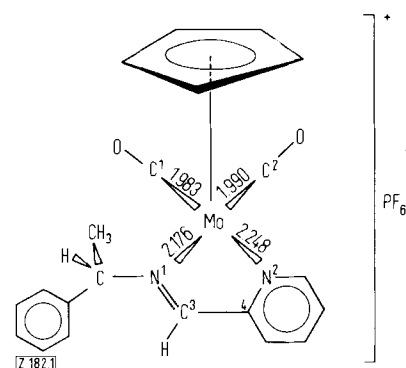


Abb. 1. Struktur und absolute Konfiguration von $(+)\text{[C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{NN}]^+\text{PF}_6^-$ (1).

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. 11973 (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).