

- G. Zhukov, Ya. Kh. Grinberg, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1969, 1646; d) H.-Y. Chen, P. W. Gilles, J. Am. Chem. Soc. 92, 2309 (1970).
- [2] H.-Y. Chen, B. R. Conard, P. W. Gilles, Inorg. Chem. 9, 1776 (1970).
- [3] B. Krebs, H. Diercks, X. Int. Congr. Crystallogr., Amsterdam, August 1975; Acta Crystallogr. A 31, S66 (1975); z. T. unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] Die bisher nicht erkannte [2] Verzwilligung führt zu vollständiger Koinzidenz der hkl -Reflexe des einen Individuums mit $hk(-h-l)$ des anderen. Relation der korrekten (I) Zelle zu der von Chen et al. [2] angegebenen (II): $a(I) = a(II)$, $b(I) = c(II)$, $c(I) = b(II) / 2 \sin \beta(II)$.
- [5] W. Schwarz, H. D. Hauser, H. Hess, J. Mandt, W. Schmelzer, B. Krebs, Acta Crystallogr. B 29, 2029 (1973); F. Chopin, G. Turrell, J. Mol. Struct. 3, 57 (1969).
- [6] J. A. Forstner, E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 5, 164 (1966).
- [7] E. Wiberg, W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 530 (1953); 10b, 114 (1955); Angew. Chem. 67, 483 (1955).
- [8] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, Acta Crystallogr. B 26, 906 (1970).

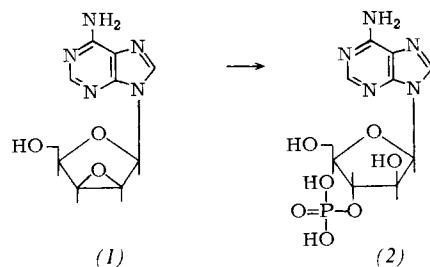
Einfache Synthese von Arabinoadenosin-3'-phosphat^[**]

Von Rudolf Mengel und Harald Wiedner^[*]

Für die Öffnung von Oxiran-Ringen mit Phosphat-Anionen gibt es in der Nucleosidchemie nur wenige Beispiele^[1]. Wir zeigten, daß sich Adenosin in sein Lyxo-epoxid (1) überführen läßt^[2] und daß dieses mit Mineralsäure oder Alkalimetallhalogenid in Gegenwart von Bortrifluorid-etherat geöffnet wird, wobei sich vorwiegend 3'-substituierte Halogennucleoside bilden^[3].

Wir haben jetzt die Öffnung des Oxiran-Ringes von (1) mit Phosphorsäure in Hexamethylphosphorsäure-triamid untersucht. Vierzehnstündiges Erhitzen auf 100°C liefert Arabinoadenosin-3'-phosphat (2), das sich als Bariumsalz fällen läßt. Das Salz verhält sich bei der Elektrophorese^[4a] und Chromatographie^[4b] ähnlich wie Adenosin-5'-monophosphat und wird von alkalischer Phosphatase^[5a] zu Arabinoadenosin neben Spuren von Xyloadenosin gespalten^[4c]. Nach Umfällung des Salzes und Phosphatase-Behandlung ist kein Xyloadenosin mehr zu entdecken. Behandlung mit 5'-Nucleotidase^[5b] (18 h) verändert (2) nicht, 3'-Nucleotidase^[5c] spaltet die Verbindung in 18 h zu 90%.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) enthält die folgenden Signale [90 MHz; in D₂O mit einem Tropfen Trifluoressigsäure (sie verschiebt das HOD-Signal, das die Signale der Zuckerprotonen teilweise überdeckt, zu tieferem Feld); mit Natrium-2,2-dimethyl-2-silapentansulfonat als internem Standard]: $\delta = 8.6$ (s, 1, H₈), 8.46 (s, 1, H₂), 6.5



(d, $J_{1',-2'} = 5.2$ Hz, 1, H_{1'}), 4.86 (m, 1, H_{3'}), 4.74 (q, $J_{2',-3'} = 4$ Hz, 1, H_{2'}), 4.29 (quart, 1, H_{4'}), 3.95 ppm („d“, 2H, H_{5'a}, H_{5'b}). Aus der chemischen Verschiebung für das H-Atom an C-3' (gegenüber Adenosin um 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben)

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Mengel, H. Wiedner
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Sie ist Teil der Dissertation von H. Wiedner (Universität Konstanz, 1976).

sowie aus der Kopplung zwischen ³¹P und 3'-H folgt, daß sich die Phosphatgruppe in 3'-Stellung befindet.

Das Arabinoadenosin-3'-phosphat (2) könnte als „Arabino“-Baustein für die Oligonucleotid-Synthese eingesetzt werden und als Ausgangsmaterial für die Synthese von Arabino-cAMP^[6] dienen. Die Verbindung (2) ist außerdem im Zusammenhang mit der Tatsache interessant, daß Arabinoadenosin auf DNA-Polymerase, Ribonucleotid-Reduktase, Adenyl-Cyclase, einige Viren und einige Tumoren hemmend wirkt.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 100 mg (0.4 mmol) Adenosinlyxoepoxid (1) und 200 mg (1.7 mmol) Phosphorsäure (kristallisiert, 98%) in 2 ml Hexamethylphosphorsäure-triamid wird 14 h bei 100°C gerührt. Nach Neutralisation mit konz. Ammoniak wird der Großteil des Lösungsmittels im Hochvakuum bei 100°C entfernt. Nach Zugabe von 6 ml 10proz. Bariumacetat-Lösung, 0.4 ml Triethylamin und 12 ml Ethanol bildet sich ein Niederschlag. Nach 12stündigem Stehen bei 4°C wird zentrifugiert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ethanol gewaschen und dann siebenmal mit je 10 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Extrakte werden auf 10 ml eingeengt, mit 10 ml Ethanol versetzt und 10 Stunden bei 4°C stehengelassen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert. Der Niederschlag wird auf eine DEAE-A-25-Sephadex-Säule (2.3 cm × 35 cm) gegeben. Man eluiert mit einem Gradienten von Triethylammonium-hydrogencarbonat (0.05 bis 0.2 M; 2 Liter); 25-ml-Fraktionen werden gesammelt. Die Fraktionen 33 bis 47 enthalten 0.153 mmol (2) (Ausbeute: 38%). Sie werden eingeengt und lyophilisiert.

Eingegangen am 17. Februar 1977 [Z 678]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 40110-98-3 / (2): 54621-41-9.

- [1] W. E. Harvey, J. J. Michalsky, A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1951, 2271; K. Tadashi, A. Mituse, J. Motonobu, N. Tokuro, Japan. Patent Kokai 74, 18879 (Cl. 16E 461) 1974; Chem. Abstr. 80, 121290e (1974).
- [2] M. J. Robins, Y. Fouron, R. Mengel, J. Org. Chem. 39, 1564 (1974).
- [3] R. Mengel, H. Wiedner, Chem. Ber. 109, 1395 (1976).
- [4] a) Triethylammonium-hydrogencarbonat, pH = 7.5, 1000 V; b) an PEI-Cellulose mit 1 N NH₄OAc/Ethanol (1:1); c) durch Elektrophorese in Boratpuffer (pH = 9) bei 1000 V lassen sich Xyloadenosin und Arabinoadenosin trennen.
- [5] a) Boehringer (Mannheim); b) [E.C. 3.1.3.5], Sigma Comp.; c) [E.C. 3.1.3.6], Sigma Comp.
- [6] T. A. Khwaja, R. Harris, R. K. Robins, Tetrahedron Lett. 1972, 4681 und dort zitierte Literatur. – Vgl. die analoge Synthese von 9-β-D-Arabinofuranosylcytosin-3',5'-cyclophosphat: R. A. Long, G. L. Szekeres, T. A. Khwaja, R. W. Sidwell, L. N. Simon, R. K. Robins, J. Med. Chem. 15, 1215 (1972).

Selenolester – eine neue Klasse flüssigkristalliner Verbindungen^[**]^[1]

Von Gerd Heppke, Jürgen Martens, Klaus Praefcke und Helmut Simon^[*]

Niedrigschmelzende Flüssigkristalle sind aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeit in elektrooptischen Anzeigesystemen von Interesse^[2]. Von den bisher untersuchten Verbin-

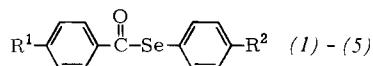
[*] Prof. Dr. K. Praefcke, Dr. J. Martens, Dr. H. Simon
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Priv.-Doz. Dr. G. Heppke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität unterstützt. Wir danken Frau U. Schulze für experimentelle Mitarbeit. K. P. dankt Herrn Dr. D. Erdmann, E. Merck, Darmstadt, für Diskussionen und Chemikalien.

dungsklassen haben unter anderem die Ester aromatischer Carbonsäuren mit Phenolen durch ihre chemische und photochemische Stabilität, niedrige Viskosität und Farblosigkeit Bedeutung erlangt^[3]. Die entsprechenden Thiolester zeigen häufig einen erweiterten Mesophasenbereich^[4].

Bei der Untersuchung photo- und elektronenstoßinduzierter Reaktionen von Thiol-^[5] und Selenolestern^[1, 6] haben wir



R ¹	R ²	Ausb. [a] [%]	F _p [°C]	Klärpunkt [°C]	$\nu_{\text{C}=\text{O}}(\text{CHCl}_3)$ [cm ⁻¹]
(1)	OCH ₃	CH ₃	28	60	1685
(2)	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	94	30	1690
(3)	n-C ₇ H ₁₅	OCH ₃	83	40	1685
(4)	OC ₇ H ₁₅	CH ₃	56	49	1675
(5)	p-CH ₃ C ₆ H ₄ Se-C(O)	CH ₃	55	186	1680

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

nun die Selenocarbonsäure-Se-arylester (1)–(5) synthetisiert, an denen wir erstmals flüssigkristalline Eigenschaften feststellen konnten. Ihre Carbonylabsorptionen weisen die für diese Verbindungsklasse typische Lage auf^[7].

Unter dem Polarisationsmikroskop läßt sich an den neuen Selenolestern (1)–(5) eine nematische Phase beobachten. Bereits diese ersten Beispiele zeichnen sich durch günstige Umwandlungstemperaturen aus, die sich durch Variation der Substituenten R¹ und R² noch verbessern lassen sollten.

Arbeitsvorschrift

Nach einer hinsichtlich Schutzgas, Lichtausschluß, Mengenverhältnisse, Reaktionstemperaturen und -zeiten von uns verbesserten Vorschrift^[8] gibt man unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß (Reinst-Argon) zu einer Lösung von 0.1 mol 4-Methyl- bzw. 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid in 100 ml siedendem Diethylether während 5 min portionsweise 7.1 g (0.09 g-Atom) fein gepulvertes, im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknetes Selen. Man kühlt ab, schützt das Reaktionsgefäß durch Umwickeln mit Al-Folie vor Lichtzutritt und tropft während 5 min bei 0 bis 5°C Kolbeninnentemperatur 0.1 mol (für (5) 0.05 mol) Carbonsäurechlorid in 100 ml Ether zu. Man röhrt 5 min nach und arbeitet sofort durch zweimaliges Ausschütteln mit insgesamt 400 ml gesättigter, wäßriger NaHCO₃-Lösung und anschließend zweimal mit Wasser auf. Die etherische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, bei max. 30°C eingeengt und das so erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation gereinigt: (1) aus Benzin (K_p=30 bis 70°C)/Ether, (2)–(4) aus Benzin (K_p=30 bis 70°C) und (5) aus Ether.

Eingegangen am 10. Februar 1977 [Z 679a]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 62029-99-6 / (2): 62067-42-9 / (3): 62030-00-6 / (4): 62030-01-7 / (5): 62030-02-8 / 4-Methoxyphenylbromid: 104-92-7 / 4-Methylbenzolselenol: 37773-23-2 / 4-Methoxybenzolselenol: 37773-20-9 / 4-Methoxybenzoylchlorid: 100-07-2 / 4-Pentylbenzoylchlorid: 49763-65-7 / 4-Heptylbenzoylchlorid: 50606-96-7 / 4-Heptyloxybenzoylchlorid: 70-782-54-5 / Benzoldicarbonyldichlorid: 100-20-9

[1] 3. Mitteilung über Organische Selenverbindungen. – 2. Mitteilung: J. Martens, K. Praefcke, H. Simon, Z. Naturforsch. 31b, 1717 (1976).

[2] G. W. Gray, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21, 161 (1973); D. Demus, Z. Chem. 15, 1 (1975).

[3] D. Demus in A. R. Kmetz, F. K. von Willisen: Nonemissive Electrooptic Displays. Plenum Press, New York 1975, S. 83.

[4] H. Rheinboldt, F. Berti, G. Cilento, Quimica 3, 140 (1951); Chem. Abstr. 46, 7555d (1952); M. J. S. Dewar, R. M. Riddle, J. Am. Chem. Soc.

97, 6658 (1975); R. M. Reese, C. Maze, E. Oppenheim, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 36, 41 (1976); Y. B. Kim, M. Senō, ibid. 36, 293 (1976); J. Krause, L. Pohl, 6th Int. Liq. Cryst. Conf., Kent, Ohio, August 1976.

[5] K. Praefcke, H. Simon, Chem. Ber. 109, 3915 (1976) und dort zitierte frühere Arbeiten sowie noch unveröffentlichte Ergebnisse von K. Praefcke et al.

[6] J. Martens, K. Praefcke, U. Schulze, H. Schwarz, H. Simon, Tetrahedron 32, 2467 (1976).

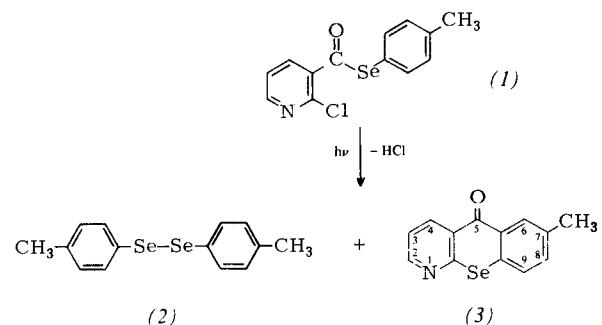
[7] M. Renson, C. Draguet, Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 260 (1962); Chem. Abstr. 58, 3347g (1963).

[8] F. Taboury, Ann. Chim. (Paris) (8) 15, 5 (1908); vgl. auch [7].

5H-[1]Benzoselenino[2,3-b]pyridin – ein neues heterocyclisches Ringsystem^{[**][1]}

Von Behrouze Pakzad, Klaus Praefcke und Helmut Simon^[*]

Aus Thionicotinsäure-S-arylestern entstehen durch Photoumlagerung Azathioxanthone^[2]. Wir fanden jetzt, daß man durch UV-Bestrahlung^[3] des isoelektronischen 2-(Chlor)sele-nonicotinsäure-Se-(p-tolyl)esters (1)^[4] in Benzol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Produktgemisch erhält, aus dem sich durch Säulenchromatographie 57% Di-(p-tolyl)diselenid (2) und 25% 7-Methyl-5H-[1]benzoselenino[2,3-b]pyridin-5-on (3) in dieser Reihenfolge isolieren lassen.



Die Verbindung (3) ist gelb und schmilzt bei 128 bis 130°C. Die angegebene Struktur entspricht den spektroskopischen Daten: IR (CHCl₃): $\nu_{\text{C}=\text{O}}=1630\text{ cm}^{-1}$; MS (verdampft bei Raumtemperatur; korrekte Massenfeinbestimmungen liegen für folgende Signale vor): m/e = 275 (100%, M⁺, C₁₃H₉NOSe), 247 (22%, C₁₂H₉NSe), 195 (16%, C₁₃H₉NO), 167 (32%, C₁₂H₉N); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=8.84$ (4-H, dd, $J_1 \approx 8$, $J_2 \approx 2$ Hz), 8.69 (2-H, dd, $J_1 \approx 4.7$, $J_2 \approx 2$ Hz), 8.48 (6-H, breites s, Halblinienbreite 4 Hz), 7.21 bis 7.63 (3-H, 8-H, 9-H, m), 2.46 ppm (CH₃, s).

Das heterocyclische Ringsystem des Ketons (3) war bisher nicht bekannt.

Eingegangen am 18. Februar 1977 [Z 679b]

[*] Prof. Dr. K. Praefcke, Dipl.-Ing. B. Pakzad, Dr. H. Simon
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Wir danken der Technischen Universität Berlin für Mittel aus dem Forschungsprojektschwerpunkt „Präparative Organische Photochemie“ (FPS 5/3).