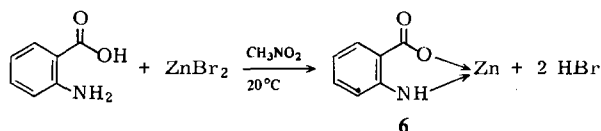


vielen Stufen aus 1-(3-Amino-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)uracil.

Die Struktur von **2** ist spektroskopisch gesichert<sup>[7]</sup>. Die Zuordnung der *erythro*-Konformation beruht auf dem Vergleich mit ähnlichen Reaktionen von Kohlenhydraten<sup>[1a-c, 8]</sup> sowie auf der Tieffeldverschiebung von 4'-H ( $\delta = 0.3$ ) in **4** ( $F_p = 183^\circ\text{C}$ ), das durch Acylierung von **2** hergestellt wurde<sup>[1c]</sup>. Nach Kanawa et al.<sup>[9]</sup> entsteht bei der Grignard-Reaktion mit Methyl-5-O-benzyl-2-O-tosyl- $\beta$ -D-ribofuranosid eine Mischung der *threo*- und *erythro*-2'-Desoxy-3'-C-methyl-Derivate in 57 bzw. 20% Ausbeute, während wir aus dem Ribonucleosid **1** ausschließlich das *erythro*-Isomer **2** erhielten. Eine solche stereoselektive Reaktion ist für die Herstellung von DNA-Analoga wünschenswert. Das Ergebnis läßt sich durch die sterische Abschirmung der  $\alpha$ -Seite des 3'-Carbonylkohlenstoffatoms durch die 5'-O-Tritylgruppe erklären. Diese Abschirmung führt dazu, daß der nucleophile Angriff stereoselektiv von der  $\beta$ -Seite stattfindet, so daß nur **2** entsteht. Wir haben eine ähnliche „sterische Blockierung“ schon bei der regioselektiven Synthese eines 2'-O-Methylribonucleosids beobachtet<sup>[10]</sup>.



Schema 2. Herstellung von **5** durch Detritylierung von **2** mit  $\text{ZnBr}_2$  und Anthranilsäure (Molverhältnis 1 : 1.6 : 4) in wasserfreiem Nitromethan (24 mL/mmol), 3 h, Ausbeute 54%.

**2** wurde anschließend zu **5**<sup>[11]</sup> detrityliert (Schema 2). Wir nehmen an, daß sich unter den sauren Bedingungen ein Komplex wie **6** und wasserfreies HBr bildet, das die Detritylierung bewirkt.

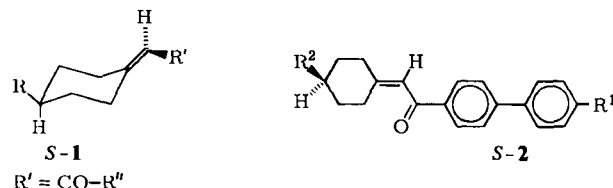
Eingegangen am 29. August 1984 [Z 977]

- [1] a) R. F. Nutt, M. J. Dickenson, F. W. Holly, E. Walton, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 1789; b) G. B. Howarth, W. A. Szarek, J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 3691; c) A. Rosenthal, S. N. Mikhailov, *Carbohydr. Res.* **79** (1980) 235; d) S. N. Mikhailov, L. N. Beigelman, G. V. Gurskaya, N. S. Padyukova, G. I. Yakovlev, M. Y. Karpleisky, *ibid.* **124** (1983) 75.
- [2] E. Walton, S. R. Jenkins, R. F. Nutt, F. W. Holly, *J. Med. Chem.* **12** (1969) 306; J. Tronchet, *Biol. Med. (Paris)* **4** (1975) 105.
- [3] E. M. Acton, R. N. Goerner, H. S. Uh, K. J. Ryan, D. W. Henry, *J. Med. Chem.* **22** (1979) 518.
- [4] S. Shuto, T. Iwano, H. Inoue, T. Ueda, *Nucleosides Nucleotides 1* (1982) 263.
- [5] **1** wurde in 41% Ausbeute neben 2',3'-Di-O-tosyl-5'-O-trityluridin (27%) durch Umsetzung von 5'-O-Trityluridin mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin erhalten (Molverhältnis 1 : 1.1,  $25^\circ\text{C}$ , 24 h).
- [6] K. K. Ogilvie, D. Iwacha, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 495.
- [7] **2**: UV:  $\lambda_{\text{max}} = 262$  nm (pH 7 und 4); 259 nm (pH 12).  $M^{\oplus}$  bei  $m/z$  484 (2.2%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.93$  (d, 8.4 Hz, 1 H, H-6); 7.50–7.23 (m, 15 H, Trityl); 6.10 (dd,  $J(1',2'-\text{H}_a) = 7.7$ ,  $J(1',2'-\text{H}_b) = 2.1$  Hz, H-1'); 5.56 (d, 1 H, H-5); 3.83 (m, 1 H, H-4'); 3.57 (m, 2 H, H-5'); 2.40 (dd,  $J(2'-\text{H}_a, \text{H}_b) = 14$  Hz, 1 H, 2'- $\text{H}_a$ ); 2.25 (dd, 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ); 1.30 (s, 3 H, 3'-C- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 164.9$ , 150.6, 143.5, 141.9, 128.7, 127.2, 100.5, 87.3, 85.8, 76.1, 62.2, 46.9, 24.2.
- [8] J. Yoshimura, K. I. Sato, *Carbohydr. Res.* **123** (1983) 341.
- [9] M. Kawana, T. Koresawa, H. Kuzuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 1095.
- [10] J. Heikkilä, S. Björkman, B. Öberg, J. Chattopadhyaya, *Acta Chem. Scand. B* **36** (1982) 715.
- [11] **5**: UV:  $\lambda_{\text{max}} = 262$  (pH 7 und 14); 259 (pH 12);  $M^{\oplus}$  bei  $m/z$  242 (78.1%).  $^1\text{H-NMR}$  (350 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , TMS):  $\delta = 7.95$  (d, 8.4 Hz, 1 H, H-6); 5.98 (dd,  $J(1',2'-\text{H}_a) = 7.7$ ,  $J(1',2'-\text{H}_b) = 2.1$  Hz, 1 H, H-1'); 5.62 (d, 1 H, H-5); 3.55–3.73 (m, 3 H, H-4', 5'); 2.40 (dd,  $J(2'-\text{H}_a, \text{H}_b) = 14$  Hz, 1 H, 2'- $\text{H}_a$ ); 1.96 (dd, 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ); 1.28 (s, 3 H, 3'-C- $\text{CH}_3$ ).

## Axiale Chiralität kann zu chiralen smektischen und cholesterischen Flüssigkristallen führen\*\*

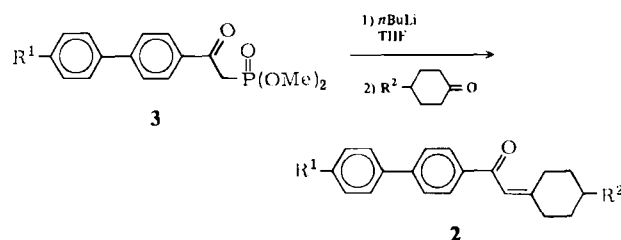
Von Guy Solladié\* und Richard G. Zimmermann

Optisch aktive Verbindungen, die – meistens cholesterische – Flüssigkristalle bilden, sind seit langem bekannt<sup>[1]</sup>. Die Chiralität dieser Verbindungen ist stets auf mindestens ein asymmetrisches Zentrum zurückzuführen, das sich meistens in einer terminalen Kette befindet. Dagegen ist noch nicht über optisch aktive flüssigkristalline Verbindungen berichtet worden, deren Chiralität auf molekularer Asymmetrie beruht<sup>[2]</sup>, obwohl solche Verbindungen viele Anwendungsmöglichkeiten haben könnten, z. B. als Zusatz zu nematischen Flüssigkristallen für Displays.



Wir haben nun sowohl racemische als auch optisch aktive Verbindungen **2** mit axialer Chiralität synthetisiert. Die axiale Chiralität kommt durch die Cyclohexylidenethanon-Einheit **1** zustande, in der die durch die Gruppe  $\text{R}-\text{C}-\text{H}$  des Ringes definierte Ebene rechtwinklig zur Ebene der Substituenten an der Doppelbindung angeordnet ist. Die Verbindungen **2** mit geeigneten Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bilden chirale smektische oder cholesterische Flüssigkristalle (teilweise bei Raumtemperatur).

Racemisches **2** wurde durch Wittig-Horner-Kondensation von  $\beta$ -Oxophosphonaten **3** mit 4-substituierten Cyclohexanon erhalten (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. THF = Tetrahydrofuran.

Tabelle 1. Mesomorphe Eigenschaften von racemischen, substituierten 1-Biphenyl-2-cyclohexylidenethanon **2**.

	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Umwandlungstemp. [ $^\circ\text{C}$ ] [a]
<b>2a</b>	H	$\text{O}-\text{CO}-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	k 131–133 i
<b>2b</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H	k 67 i (56 a)
<b>2c</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	k 53 s 71 i
<b>2d</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	<i>t</i> Bu	k 118–120 i (80 a)
<b>2e</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{OCH}_3$	$s_A$ 95 i
<b>2f</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{O}-n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	s 80 i
<b>2g</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CO}_2\text{Et}$	k 64 s <sub>1</sub> , 66 i (19 s <sub>2</sub> )
<b>2h</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{O}-\text{CO}-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	k 128 i (110 n)
<b>2i</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{O}-\text{CO}-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	k 125 i (97 n 77 $s_A$ )

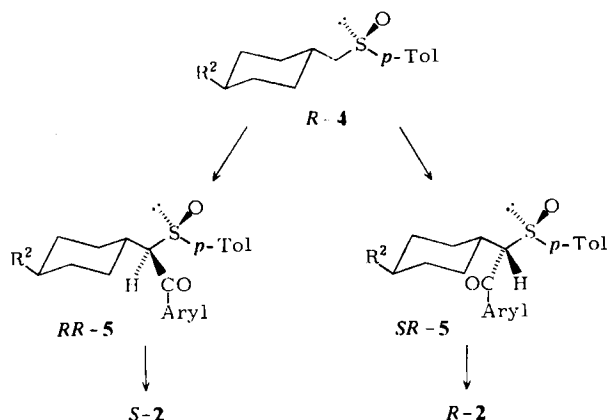
[a] k = kristallin, i = isotrop, n = nematisch, s, s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub> = nicht identifizierte smektische Phase,  $s_A$  = smektisch A, a = nicht identifizierte anisotrope Phase.

[\*] Prof. Dr. G. Solladié, R. G. Zimmermann  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie (ERA 687)  
Université Louis Pasteur, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von ANVAR und CNRS unterstützt. Wir danken Prof. H. M. Walborsky (Florida State University) für Diskussionen.

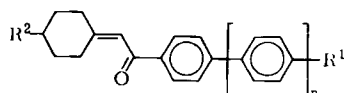
In Tabelle 1 sind Beispiele für racemisches **2** zusammengestellt. **2e** und **2f** sind bemerkenswert, weil sie nicht kristallisieren, aber bei Raumtemperatur und darunter als smektische Mesophasen vorliegen. **2a** weist als einziges Beispiel keine mesomorphen Eigenschaften auf, wahrscheinlich weil die Pentylkette ( $R^1$ ) am „aromatischen Ende“ fehlt. Dagegen bildet **2b**, das keinen Substituenten  $R^2$  am „Cyclohexylende“ hat, interessanterweise eine monotrope Mesophase.

Optisch aktive substituierte Cyclohexylidenethanone **R-2** und **S-2** werden durch stereoselektive Acylierung<sup>[3]</sup> der Sulfoxide **R-4** mit anschließender stereospezifischer Sulfo- $\alpha$ -Eliminierung erhalten<sup>[4]</sup> (Schema 2, Tabelle 2).



Schema 2.  $p$ -Tol =  $p$ -Tolyl.

Tabelle 2. Mesomorphe Eigenschaften von optisch aktiven, substituierten 1-Phenyl- **6** und 1-Biphenyl-2-cyclohexylidenethanonen **2**.



	$R^1$	$R^2$	$[\alpha]_D^{20}$ [a]	Umwandlungs- temp. [°C] [b]
(-)- <b>S-6a</b>	Cl	$\text{CH}_2\text{OEt}$	-3.0 (0.9)	Öl
(+)- <b>R-6b</b>	CN	$\text{CH}_2\text{OEt}$	+4.8 (5)	k 46 i
(+)- <b>R-2j</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	+1.0 (0.6)	k 44 $s_A$ 105 i
(-)- <b>S-2k</b>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_2\text{OEt}$	-0.6 (0.6)	k 43 s 63 ch 67 i
(-)- <b>S-2l</b>	$\text{OCH}_3$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	-3.9 (0.2)	k 65 ch 124 i
(+)- <b>R-2m</b>	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	$\text{CH}_2\text{OEt}$	+2.5 (0.2)	k 102 $s_A$ 123 i
(-)- <b>S-2n</b>	NC	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	-4.4 (0.6)	k 102 s 113 ch 135 i

[a] In Klammern: Konz. in Aceton. [b] Siehe Tabelle 1, Fußnote [a]. ch = cholesterisch.

Aus den Befunden in Tabelle 2 kann man schließen, daß die Biphenylgruppe notwendig für die Entstehung von Flüssigkristallen ist (**6a** und **6b** sind isotrop). Die meisten Verbindungen in Tabelle 2 bilden smektische Phasen. **2k** und **2m** weisen zusätzlich eine cholesterische Phase auf, während **2l** ausschließlich cholesterische Eigenschaften zeigt. **2l** ist auch das erste Beispiel einer Verbindung mit axialer Chiralität, die cholesterische Flüssigkristalle bildet.

Substituierte Cyclohexylidenethanone vom Typ **2** sind zwar wenig lichtbeständig und somit für praktische Anwendungen nicht geeignet, doch ließ sich an ihnen zeigen, daß Moleküle mit axialer Chiralität und in diesem Fall einem Diederwinkel von  $90^\circ$  zwischen den beiden Molekülteilen flüssigkristallines Verhalten aufweisen können.

Eingegangen am 20. September,  
in veränderter Fassung am 9. November 1984 [Z 1001]

- [1] H. Kelker, R. Katz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; G. Gray, P. A. Winsor: *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Wiley, New York 1974; G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 348.
- [2] L. A. Karamysheva, T. A. Geivandova, K. V. Roitman, N. F. Ljukmanov, E. I. Kovshev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 99 (1983) 169, beschreiben eine flüssigkristalline Verbindung mit Cyclohexylidenfragment, die jedoch nur als racemische Mischung gewonnen wurde.
- [3] G. Solladié, *Synthesis* 1981, 185; G. Solladié, R. Zimmermann, R. Bartsch, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 755.
- [4] G. Solladié, R. Zimmermann, R. Bartsch, H. M. Walborsky, *Synthesis*, im Druck.

## Photooxygenolyse von Vitamin $B_{12}$ \*\*

Von Bernhard Kräutler\* und René Stepánek

Untersuchungen über die Einwirkung von Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) auf Vitamin  $B_{12}$  **1** interessieren wegen der medizinischen<sup>[1]</sup>, biologischen<sup>[1,2]</sup> und präparativen<sup>[2,3]</sup> Rolle von  $^1\text{O}_2$ . Für das nucleotidfreie Vitamin- $B_{12}$ -Methanolyseprodukt Dicyano- $\text{Co}^{\text{III}}$ -cobyrinsäure-heptamethylester **2** („Cobester“<sup>[4]</sup>) fanden wir kürzlich eine selektive, photooxygenolytische Spaltung zu den Dioxosecocybinaten **3a** und **3b**<sup>[5]</sup>. Diese Abbaureaktion mit  $^1\text{O}_2$ <sup>[5]</sup> eröffnete einen ergiebigen Zugang zu **3a** und **3b**; *Inhoffen et al.*<sup>[6]</sup> hatten **3a** bereits via partielle Ozonolyse von Dicyano- $\text{Co}^{\text{III}}$ -10-bromcobyrinsäure-heptamethylester hergestellt. Wir berichten nun über die photooxygenolytische Spaltung des Corrin-Makrocyclus von Vitamin  $B_{12}$  (siehe Schema 1).

Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht verhielt sich Vitamin  $B_{12}$  in einer sauerstoffhaltigen  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Lösung auch bei Anwesenheit des  $^1\text{O}_2$ -Sensibilisators Methylenblau (MB) beträchtlich inert. Erst nach Zugabe von KCN (1 mol pro mol **1**) zu einer derartigen Lösung von **1** (entsprechend der Umwandlung  $1 \rightarrow$  Kaliumdicyanocobalamin **4** wird  $\lambda_{\text{max}}$  von 548 nach 584 nm verschoben) und von MB in  $\text{CD}_3\text{OD}$  führte die Photolyse innerhalb von Stunden zum Abbau des Corrins<sup>[7]</sup>. In  $\text{CH}_3\text{OH}$  lief die Photolyse unter sonst gleichen Bedingungen etwa 7mal langsamer ab<sup>[8]</sup>. Belichtung<sup>[9]</sup> einer sauerstoffgesättigten Lösung von **1**, KCN und MB (Molverhältnis 1:1:0.005) in  $\text{CD}_3\text{OD}$  bei ca.  $-70^\circ\text{C}$  mit einer 150W-Wolfram-Lampe führte nach 45 min zu ca. 50% Abbau des Eduktes unter Bildung von kürzerwellig absorbierenden Produkten ( $\lambda_{\text{max}}$  ca. 490 nm). Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit HPL-chromatographischer Feintrennung<sup>[9]</sup> ließ 31% **1** zurückgewinnen und lieferte Kaliumdicyano-5',6'-dimethylbenzimidazolyl-5,6-dioxo-5,6-secocobamid **5a** (10%) und sein Regioisomer **5b** (24%). Die Strukturen der nichtkristallinen Photooxygenolyseprodukte **5a** und **5b** ergaben sich durch Vergleich ihrer UV/VIS-, CD-, IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie FAB-MS-Spektren mit jenen von **3a**<sup>[5,6]</sup> und **3b**<sup>[5]</sup> (siehe Tabelle 1). Zudem wandelte säurekatalysierte Methanolyse<sup>[10]</sup> **5a** in **3a** und **5b** in **3b** um. Die charakteristische Regioselektivität und das Mengenverhältnis **5a**:**5b**  $\approx 0.4:1$  lassen sich als Resultat eines etwa gleich bevorzugten, elektrophilen Angriffs von  $^1\text{O}_2$ <sup>[8]</sup> an den Mesopositionen C-5 und C-15 des Corrinliganden deuten (zum Vergleich: Photooxygenierung von **2** ergab **3a**:**3b**  $\approx 2:1$ <sup>[5]</sup>).

[\*] Dr. B. Kräutler, R. Stepánek  
Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. (Basel) und durch einen ETH-Zürich-Forschungskredit unterstützt. Wir danken Prof. Dr. A. Eschenmoser für seine Unterstützung sowie Dr. J. Schreiber für Hilfe bei der HPL-Chromatographie.