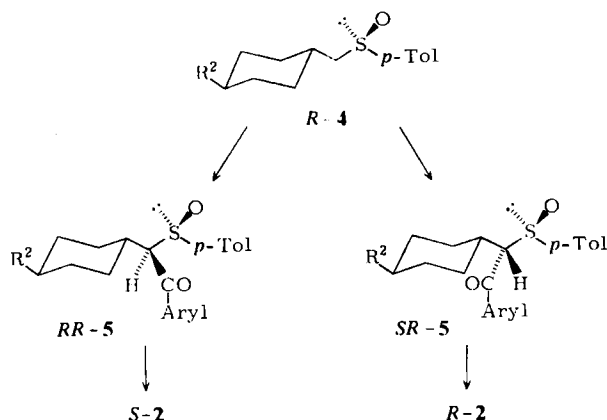


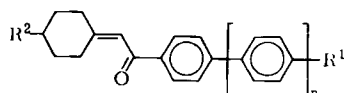
In Tabelle 1 sind Beispiele für racemisches **2** zusammengestellt. **2e** und **2f** sind bemerkenswert, weil sie nicht kristallisieren, aber bei Raumtemperatur und darunter als smektische Mesophasen vorliegen. **2a** weist als einziges Beispiel keine mesomorphen Eigenschaften auf, wahrscheinlich weil 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^[3] der Sulfoxide **R-4** mit anschließender stereospezifischer Sulfoxid-Eliminierung erhalten^[4] (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]
(-)- S-6a	Cl	CH ₂ OEt	-3.0 (0.9)	Öl
(+)- R-6b	CN	CH ₂ OEt	+4.8 (5)	k 46 i
(+)- R-2j	n -C ₅ H ₁₁	n -C ₅ H ₁₁	+1.0 (0.6)	k 44 s _A 105 i
(-)- S-2k	n -C ₅ H ₁₁	CH ₂ OEt	-0.6 (0.6)	k 43 s 63 ch 67 i
(-)- S-2l	OCH ₃	n -C ₅ H ₁₁	-3.9 (0.2)	k 65 ch 124 i
(+)- R-2m	n -C ₈ H ₁₇ O	CH ₂ OEt	+2.5 (0.2)	k 102 s _A 123 i
(-)- S-2n	NC	n -C ₅ 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° 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 B₁₂**

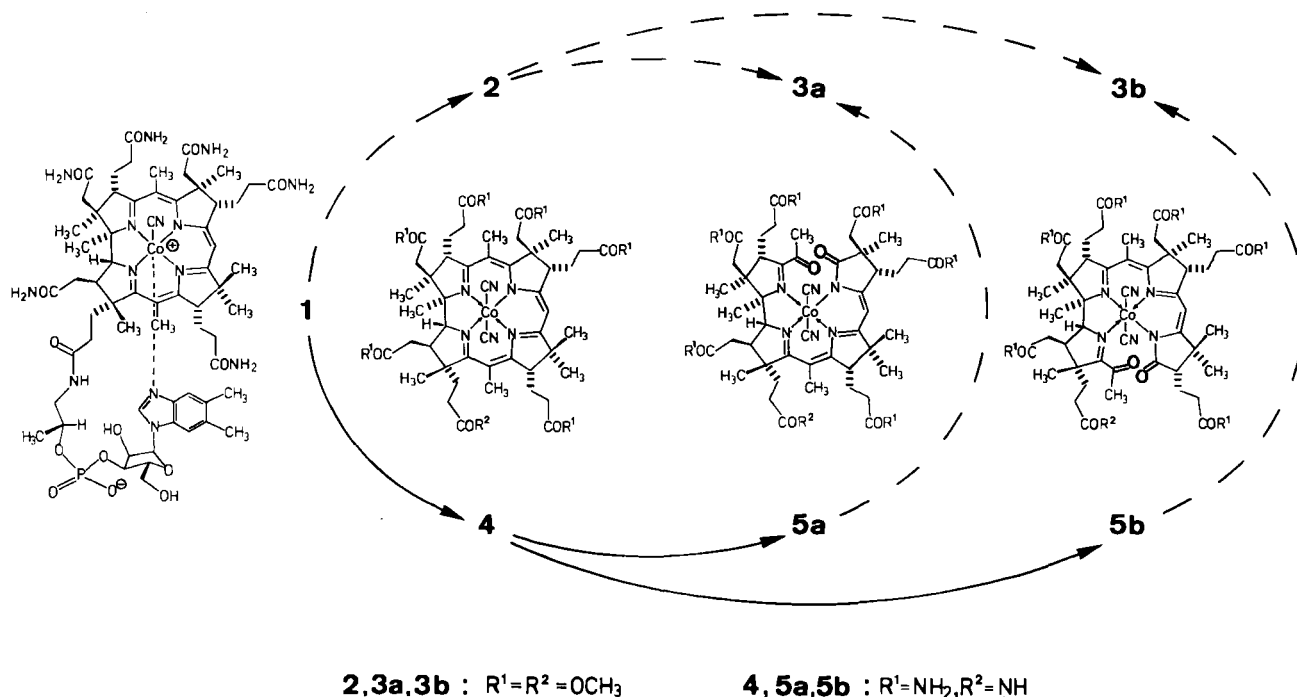
Von Bernhard Kräutler* und René Stepánek

Untersuchungen über die Einwirkung von Singulett-Sauerstoff (¹O₂) auf Vitamin B₁₂ **1** interessieren wegen der medizinischen^[1], biologischen^[1,2] und präparativen^[2,3] Rolle von ¹O₂. Für das nucleotidfreie Vitamin-B₁₂-Methanolyseprodukt Dicyano-Co^{III}-cobyrinsäure-heptamethylester **2** („Cobester“^[4]) fanden wir kürzlich eine selektive, photooxygenolytische Spaltung zu den Dioxosecocybinaten **3a** und **3b**^[5]. Diese Abbaureaktion mit ¹O₂^[5] eröffnete einen ergiebigen Zugang zu **3a** und **3b**; *Inhoffen et al.*^[6] hatten **3a** bereits via partielle Ozonolyse von Dicyano-Co^{III}-10-bromcobyrinsäure-heptamethylester hergestellt. Wir berichten nun über die photooxygenolytische Spaltung des Corrin-Makrocyclus von Vitamin B₁₂ (siehe Schema 1).

Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht verhielt sich Vitamin B₁₂ in einer sauerstoffhaltigen CD₃OD-Lösung auch bei Anwesenheit des ¹O₂-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** → Kaliumdicyanocobalamin **4** wird λ_{\max} von 548 nach 584 nm verschoben) und von MB in CD₃OD führte die Photolyse innerhalb von Stunden zum Abbau des Corrins^[7]. In CH₃OH lief die Photolyse unter sonst gleichen Bedingungen etwa 7mal langsamer ab^[8]. Belichtung^[9] einer sauerstoffgesättigten Lösung von **1**, KCN und MB (Molverhältnis 1:1:0.005) in CD₃OD bei ca. -70°C mit einer 150W-Wolfram-Lampe führte nach 45 min zu ca. 50% Abbau des Eduktes unter Bildung von kürzerwellig absorbierenden Produkten (λ_{\max} ca. 490 nm). Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit HPL-chromatographischer Feintrennung^[9] 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-, ¹H- und ¹³C-NMR- sowie FAB-MS-Spektren mit jenen von **3a**^[5,6] und **3b**^[5] (siehe Tabelle 1). Zudem wandelte säurekatalysierte Methanolyse^[10] **5a** in **3a** und **5b** in **3b** um. Die charakteristische Regioselektivität und das Mengenverhältnis **5a**:**5b** ≈ 0.4:1 lassen sich als Resultat eines etwa gleich bevorzugten, elektrophilen Angriffs von ¹O₂^[8] an den Mesopositionen C-5 und C-15 des Corrinliganden deuten (zum Vergleich: Photooxygenierung von **2** ergab **3a**:**3b** ≈ 2:1^[5]).

[*] 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.



Schema 1. 1 → 2: Methanololyse [4]; 2 → 3a + 3b: Photooxygenolyse [5]; 1 → 4: siehe Text; 4 → 5a + 5b: Photooxygenolyse [9]; 5a → 3a und 5b → 3b: Methanololyse [10].

Tabelle 1. Ausgewählte Spektraldaten von 5a und 5b.

5a, $F_p > 205^\circ\text{C}$ (Zers.)

UV/VIS [a]: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 278 (4.08), 288 (4.07), 324 (3.92), 360 sh (3.46), 477 (3.88) nm

CD [a]: λ_{max} ($\Delta \epsilon$) = 269 (−9.9), 296 sh (3.1), 328 (25.9), 356 sh (12.1), 421 (−19.6), 466 (−22.4), 550 (6.3) nm; λ_0 bei 289, 378, 522 nm

IR [b]: ν = 2130 (w), 1715 (m), 1665 (s), 1620 (s), 1555 (m), 1495 (m), 1455 (m), 1400 (s), 1225 (m), 1185 (m) cm^{-1} , etc.

$^1\text{H-NMR}$ [c]: δ = 0.97, 1.19 (2s, 6H); 1.25 (d, J = 6, 3H); 1.28, 1.36, 1.39, 1.75, 2.24, 2.44, 2.46, 2.69 (8s); überlagert von 1.4–2.8 (m), insgesamt ca. 61H; 3.01 (m, 1H), 3.15 (m, 2H), 3.3 (m, 2H), 3.7–4.0 (m, 4H), 4.36 (m, 1H), 4.54–4.9 (m, ca. 2H); 4.97 (t, J = 5, 1H); 5.90 (s, 1H); 6.60 (d, J = 5, 1H); 7.64, 7.68, 9.19 (3s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d]: δ = 17.7, 19.0, 20.3, 20.6 (4q); 21.3 (q, doppelte Intensität); 22.0, 22.4, 22.7 (3q); 24.7, 26.9, 28.7 (3t); 29.5, 31.9 (2q); 34.4, 34.6, 35.2, 36.1, 36.7, 37.2 (6t); 42.4 (d); 44.2, 44.6, 47.5 (3t); 49.6, 51.0, 51.8 (3s); 55.2, 56.3, 61.8 (3d); 61.9 (s); 63.9 (t); 74.3, 74.8, 77.4, 77.5, 88.5, 89.9 (6d); 90.2 (s); 98.6 (d); 112.9 (s); 115.4, 117.1 (2d); 131.8, 132.3, 138.8, 139.6, 139.8 (5s); 141.3 (d); 142.2, 163.7 (2s); 177.5 (s, doppelte Intensität), 178.2, 178.6 (2s); 180.3 (s, doppelte Intensität); 180.7 (s); 180.9 (s, doppelte Intensität); 186.3, 190.1, 191.7, 200.8 (4s)

FAB-MS [e]: m/z 1414 (71, $[M+2-K]^+$); 1387 (100, $[M+1]^+ - \text{KCN}$); 1361 (95, $[M+1]^+ - \text{KCN} - \text{CN}$); 1095 (12, $[M+1]^+ - \text{KCN} - \text{CN} - \text{Ring A}$); etc.

5b, $F_p > 230^\circ\text{C}$ (Zers.)

UV/VIS [f]: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 278 (4.05), 288 (4.02), 325 (3.94), 360 sh (3.35), 477 (3.89), 555 sh (3.26) nm

CD [f]: λ_{max} ($\Delta \epsilon$) = 273 (−6.2), 295 sh (2.2), 327 (37.8), 357 sh (10.9), 416 (−15.3), 478 (−29.5), 560 (6.9) nm; λ_0 bei 288, 375, 529 nm

IR [b]: ν = 2130 (w), 1710 (m), 1665 (s), 1620 (s), 1565 (s), 1542 (s), 1498 (s), 1455 (m), 1403 (s), etc.

$^1\text{H-NMR}$ [c]: δ = 1.23 (d, J = 6, 3H), 1.27, 1.29, 1.33, 1.38, 1.42, 1.62, 2.20, 2.44, 2.46, 2.72 (10s), überlagert von 1.5–2.8 (m), insgesamt ca. 69H; 3.15 (dd, J_1 = 10; J_2 = 4, 1H); 3.26 (m, 2H); 3.8–4.0 (m, 3H); 4.27 (m, 1H); 4.5–4.9 (m, ca. 3H); 4.97 (t, J = 5, 1H); 5.91 (s, 1H); 6.59 (d, J = 5, 1H); 7.62, 7.68, 9.16 (3s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d]: δ = 17.5, 18.6, 21.2, 21.6, 21.8 (5q); 22.2 (q, doppelte Intensität); 22.6 (q), 24.0 (t); 25.7 (q); 27.3 (t); 27.7 (q); 28.2, 34.0, 34.4 (3t); 34.6 (q), 35.1, 35.9, 36.3, 37.3 (4t); 40.2 (d); 44.6, 46.7, 47.4 (3t); 48.4, 49.7, 53.1 (3s);

54.0, 58.2, 59.2 (3d); 63.9 (t); 65.0 (s); 74.4, 74.6, 77.4, 84.2 (4d); 87.1 (s); 88.8, 89.7, 99.4 (3d); 111.9 (s); 115.2, 116.7 (2d); 131.5, 131.9, 139.3, 139.5 (4s); 140.2 (s); 140.9 (d); 142.8, 163.5 (2s); 176.9, 177.3, 177.8, 178.1, 179.9, 180.3, 180.4, 180.9, 181.4, 186.0, 189.7, 194.6, 201.5 (13s)

FAB-MS [e]: m/z 1414 (50 $[M+2-K]^+$); 1387 (72 $[M+1]^+ - \text{KCN}$); 1361 (100 $[M+1]^+ - \text{KCN} - \text{CN}$); 710 (45 $[M+1]^+ - \text{KCN} - \text{CN} - (\text{Ring D} + f\text{-Seitenkette})$); etc.

[a] c = $2.289 \cdot 10^{-5}$ mol/L, CH_3OH , 0.02% HCN. [b] 1 mg/300 mg KBr. [c] 300 MHz, D_2O , $\delta(\text{HDO})$ = 4.71, J in Hz. [d] 75 MHz, H_2O mit 20% D_2O , $\delta(\text{TSP})_{\text{ext.}}$ = 0.0. [e] Glycerin- SeO_2 -Matrix, Argon-Beschuß, 8.4 keV: Kationenspektrum m/z [%]. [f] c = $1.413 \cdot 10^{-5}$ mol/L, CH_3OH , 0.02% HCN.

Damit weist die Photooxygenolyse auf die Abbaubarkeit des Corrin-Makrocyclus von Vitamin B_{12} durch $^1\text{O}_2$ hin und eröffnet einen einfachen Zugang zu secocorrinoiden Spaltprodukten (von 1), welche für die Herstellung cobaltfreier, natürlicher Corrine^[6, 11] und aus enzymmechanistischer Sicht^[12] von Interesse sein dürften.

Eingegangen am 13. September,
ergänzt am 5. November 1984 [Z 995]

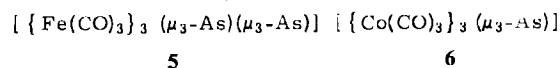
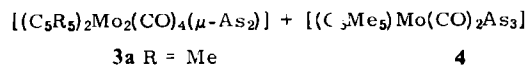
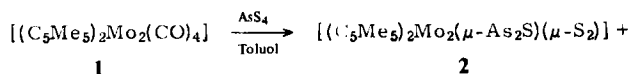
- [1] C. S. Foote in W. A. Pryor: *Free Radicals in Biology*, Vol. 2, Academic Press, New York 1976, S. 85, zit. Lit.
- [2] Siehe z. B. H. H. Wasserman, R. W. Murray: *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979.
- [3] H. H. Wasserman, *Tetrahedron* 37 (1981) 1825.
- [4] L. Werthemann, Dissertation ETH Nr. 4097, Juris Druck + Verlag, Zürich 1968.
- [5] B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1941.
- [6] R.-P. Hinze, H. M. Schiebel, H. Laas, K.-P. Heise, A. Gossauer, H. H. Inhoffen, L. Ernst, H.-R. Schulten, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 811.
- [7] Die durch CN^- -Anlagerung (1 → 4) aufgehobene Inertheit von 1 ist auf mangelnde Reaktivität seines „kationischen“ $\text{Co}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ -Corrin-Zentrums bei der Photooxygenolyse (vgl. Fußnote 14 in [5]) und vielleicht zusätzlich auf eine geometrisch bedingte Behinderung der Reaktion durch das intramolekular koordinierende Nucleotid zurückzuführen.

- [8] Lösungsmittel-H/D-Isotopeneffekt charakteristisch für $^1\text{O}_2$ -Reaktion (vgl. [5]).
- [9] Arbeitsvorschrift (Aufbau des Photolyseexperiments siehe [5]): 90 mg 1, 4.5 mg KCN, 0.10 mg Methylenblau in 2.5 mL CD_3OD , -70°C (Kühlbadtemperatur), O_2 (1 atm): 45 min bestrahlen; aufwärmen ($\rightarrow \text{RT}$), dann eindampfen; Trennung (HPLC: Kieselgel-RP8, 7 μm ; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:2:1); Detektion bei 510 nm; Retention: 1/5b/5a = 6.4/14.0/16.9 min); trocknen (RT); 5a und 5b aus CH_3OH mit Aceton ausfällen und trocknen (RT, Hochvakuum, 3 d): 9.3 mg 5a; 22.2 mg 5b; daneben: 28 mg 1 (kristallisiert aus $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$).
- [10] $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (4:1); 6 d, Rückfluß, N_2 (Veresterung 1 \rightarrow 2 vgl. [4]): 5a \rightarrow 3a (15%); 5b \rightarrow 3b (53%).
- [11] N. J. Lewis, R. Nussberger, B. Kräutler, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 736.
- [12] Siehe z. B. E. J. Corey, N. J. Copper, M. L. H. Green, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 811.

Synthese und Struktur von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-As})]$ (M = Mo, W), übergangsmetallstabilisierte Arsantriylverbindungen**

Von Klaus Blechschmitt, Heike Pfisterer, Thomas Zahn
und Manfred L. Ziegler*

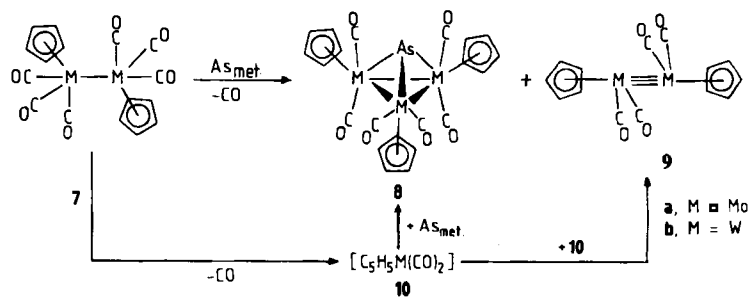
Bei der Umsetzung des Molybdänkomplexes 1 mit As_4S_4 in Toluol entstehen neben der Verbindung 2 die Spezies 3a und 4 mit einem Mo_2As_2 - bzw. MoAs_3 -Gerüst^[1]. Die Mo_2As_2 -Einheit wurde auch in dem Cyclopentadienylkomplex 3b, R = H, röntgenographisch nachgewiesen^[2]. Damit fehlt in der homologen Reihe $\text{As}_n\text{Mo}_{4-n}$ ($n=0-4$) lediglich das Glied AsMo_3 . Verbindungen mit μ_3 -As-Brückenatomen in Übergangsmetallclustern sind bisher nur in dem Eisen- bzw. Cobaltkomplex 5^[3] bzw. 6^[4] gefunden worden. In ihnen liegt eine trigonalpyramidale Anordnung vor^[5].



Wir haben nun in einer überraschend einfachen Reaktion die Cluster 8a,b aus den zweikernigen Komplexen 7a,b und metallischem Arsen gewonnen^[6] und durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten^[7] sowie 8a durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[8] eindeutig charakterisiert. Die Herstellungsweise für diese Cluster mit einer Mo_3As - bzw. W_3As -Einheit überrascht vor allem deswegen, weil die Arsantriyllderivate 5 und 6 nur über die AsX_3 -Verbindungen (5: X = F; 6: X = Cl, Br, I) zugänglich sind. 8a und 8b entstehen in 65 bzw. 40%. Ausbeute (bezogen auf 7a,b) neben 9a,b ($\approx 15\%$) beim Erhitzen unter Rückfluß in *p*-Xylol. Dies läßt den Schluß zu, daß nach homolytischer Dissoziation von 7 und CO-Abspaltung intermediär die Radikale 10a,b entstehen, die dann mit Arsen zu den Verbindungen 8 weiterreagieren oder zu den Spezies 9 dimerisieren^[9].

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, Dr. H. Pfisterer, T. Zahn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie von der Degussa AG unterstützt.



Die Röntgen-Strukturanalyse weist 8a als einen Cluster mit Tetraedranstruktur aus (trigonale Pyramide). Da das Bandenmuster im ν_{CO} -Bereich der IR-Spektren von 8a und 8b identisch ist, kann für 8b analoger Aufbau angenommen werden. Die Mo-As-Mo-Bindungswinkel betragen im Mittel 75.87° , sie sind damit deutlich größer als in As_4 und in 5 (67.87°)^[3]. Die Mo-As-Abstände in 8a sind im Mittel 253.4 pm lang, sie sind kürzer als in 4 (266.1 pm) und in 3b (262.0 pm).

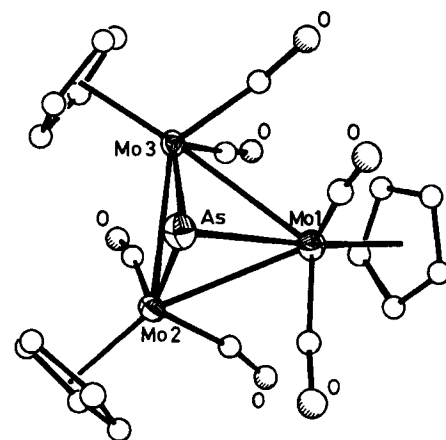
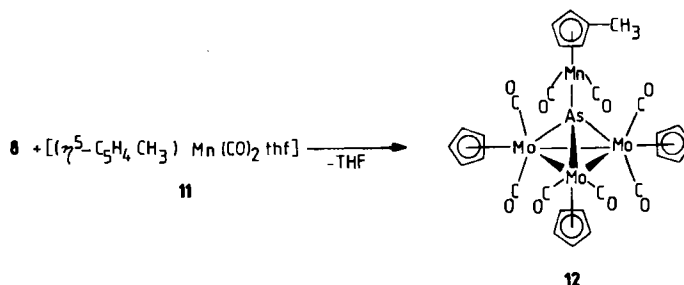


Abb. 1. Struktur von 8a im Kristall [8].

In den Verbindungen 8 ist Arsen dreibindig; es kann daher von Elektrophilen angegriffen werden. Erwartungsgemäß reagiert 8a mit dem substitutionslabilen THF-Komplex 11 (THF = Tetrahydrofuran) unter Bildung des Clusters 12^[10].



Eingegangen am 24. September,
ergänzt am 25. Oktober 1984 [Z 1005]

[1] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.

[2] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547.

[3] L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski, D. W. McBride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 307.

[4] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, G. Bor, G. Natlie, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 235.