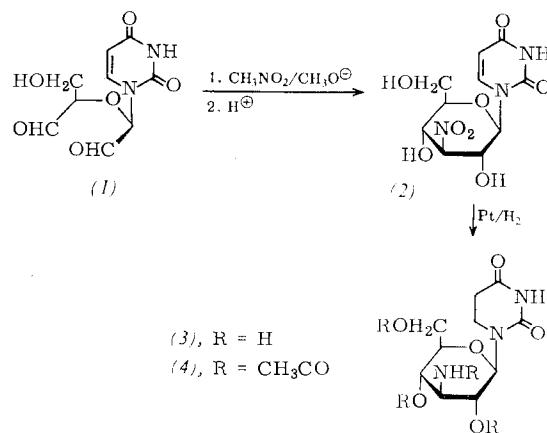


Cyclisierung von „Nucleosid-Dialdehyden“ mit Nitromethan

Von Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler,
cand. chem. H. P. Albrecht und Gertrud Olfermann

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Bei der Übertragung der Dialdehyd-Nitromethan-Cyclisierung [1] auf den aus Uridin durch Perjodat-Oxydation zugänglichen „Uridindialdehyd“ (1) [2] wird bei Kondensation mit Nitromethan/Natriummethylat in Methanol und anschließender Neutralisation mit methanolischer Salzsäure ein 3-Nitrohexosid-Gemisch erhalten. Auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Wasser läßt sich hieraus 3-(3'-Desoxy-3'-nitro- β -D-glucopyranosyl)-uracil (2) als Monohydrat, $F_p = 162$ bis 164°C , $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$ in Wasser, in 40-proz. Ausbeute isolieren. Bei katalytischer Hydrierung von (2) über Platin wird nicht nur die Nitrogruppe reduziert, sondern auch die 4,5-Doppelbindung im Uracil angegriffen. Es entsteht 3-(3'-Amino-3'-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-4,5-dihydrouracil (3), das in Form seines Hydrochlorids (Zers. ab 180°C ; $[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$ in Wasser) und seines Tetraacetates (4), $F_p = 281$ – 283°C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -7^\circ$ in CHCl_3 , charakterisiert wurde.



Der Beweis der gluco-Konfiguration für (2) und dessen Folgeprodukte ergab sich einerseits aus dem NMR-Spektrum von (4) – im Gebiet um 8τ drei Signale der Intensität 2:1:1, die drei äquatoriale Acetoxygruppen ($7,93\tau$ und $7,95\tau$) und eine äquatoriale Acetamidogruppe ($8,07\tau$) beweisen [3] – andererseits aus der sauren Hydrolyse von (3) zu 3-Amino-3'-desoxyglucose, die in Form ihres Pentaacetates [4] isoliert wurde.

Analog führt die Nitromethan-Cyclisierung des aus Adenosin durch Perjodat-Oxydation entstehenden, kristallin isolierbaren [2] „Adenosindialdehyds“ zu einem 3-Nitrohexosyladenin-Gemisch, aus dem das Hauptprodukt durch Auf trennung an einer Silicagelsäule mit an n-Butanol gesättigtem Wasser in kristalliner Form (Zers. ab 150°C ; Ausb. 40–45 %) isoliert, oder als Pikrat ($F_p = 237$ – 240°C , Ausb. 67,5 %) gefällt werden kann. Nach NMR-spektroskopischen Daten besitzt dieses 9-(3'-Nitro-3'-desoxyhexopyranosyl)-adenin gluco-Konfiguration.

„Inosindialdehyd“ liefert analog ein 3-Nitrohexosylhypoxanthin-Gemisch. Dieses enthält vorwiegend ein Produkt, welches durch Auf trennung an einer Silicagelsäule in reiner, kristalliner Form ($F_p = 194$ – 196°C (Zers.); Ausb. 20 % bezogen auf Inosin) isoliert werden kann. Bei katalytischer Hydrierung des Gemisches und anschließender Acetylierung entsteht ein 9-(Tri-O-acetyl-3'-acetamido-3'-desoxyhexopyranosyl)-hypoxanthin ($F_p = 265$ – 268°C), dem NMR-spektroskopisch die talo-Konfiguration zugeordnet werden kann.

Eingegangen am 27. November 1964 [Z 871]

[1] F. W. Lichtenthaler, Angew. Chem. 76, 84 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 211 (1964).

[2] J. Davoll, B. Lythgoe u. A. R. Todd, J. chem. Soc. (London) 1946, 833.

[3] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 96, 2047 (1963).

[4] M. J. Cron, O. B. Fardig, D. L. Johnson, H. Schmitz, D. F. Whitehead, I. R. Hooper u. R. U. Lemieux, J. Amer. chem. Soc. 80, 2342 (1958); M. J. Cron, D. L. Evans, F. M. Palermi, D. F. Whitehead, I. R. Hooper, P. Chu u. R. U. Lemieux, ibid. 80, 4741 (1958).

Massenspektrometrische Untersuchung von Rheniumtrichlorid

Von Dipl.-Chem. K. Rinke und Prof. Dr. H. Schäfer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

In der Reihe $(\text{Re}_3\text{Cl}_{12})^{3-}$, $(\text{Re}_3\text{Cl}_{11})^{2-}$, $(\text{Re}_3\text{Cl}_{10})^-$, Re_3Cl_9 treten im festen und gelösten Zustand Re_3 -Gruppen mit besonders kurzen Re-Re-Abständen als beherrschendes Bauelement auf [1]. Im Kristallgitter des Rheniumtrichlorids sind dieser Re_3 -Gruppe die Cl-Atome so zugeordnet, daß Re_3Cl_9 -Einheiten entstehen. Wir haben Rheniumtrichlorid im Massenspektrometer verdampft und geprüft, ob die Re_3Cl_9 -Gruppe auch beim Verdampfen erhalten bleibt [2]. Rheniumtrichlorid wurde nach *Geilmann, Wrigge und Biltz* aus den Elementen dargestellt [3]. Die Kristalle hatten die analytische Zusammensetzung $\text{ReCl}_{2,92}$. Sie lieferten das bekannte Röntgendiagramm des ReCl_3 [4].

Zur Messung wurde ein 60° -Sektorfeld-Massenspektrometer (Typ CH 4 der Fa. Atlas MAT, Bremen) verwendet. Die Substanz wurde aus einem Graphittiegel bei etwa 280°C verdampft. Die Beschleunigungsspannung betrug 2000 V bis zur Massenzahl 700 und 1000 V bis zur Massenzahl 1400. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß mit einer Energie von 70 eV. Das Spektrum wurde über einen Sekundärelektronenvervielfacher registriert. Die registrierten Ionen wurden durch Zuordnen von Massenzahlen und durch Vergleichen von berechneten mit gemessenen Isotopenverteilungen identifiziert.

Ion	rel. Häufigkeit [a]	Ion	rel. Häufigkeit [a]	Ion	rel. Häufigkeit [a]
Re^+	6	Re_2^+	1	Re_3^+	0
ReCl^+	4	Re_2Cl^+	2	Re_3Cl^+	1
ReCl_2^+	6	Re_2Cl_2^+	3	Re_3Cl_2^+	1
ReCl_3^+	12	Re_2Cl_3^+	10	Re_3Cl_3^+	2
ReCl_4^+	1	Re_2Cl_4^+	9	Re_3Cl_4^+	2
		Re_2Cl_5^+	31	Re_3Cl_5^+	4
		Re_2Cl_6^+	23	Re_3Cl_6^+	3
				Re_3Cl_7^+	3
				Re_3Cl_8^+	19
				Re_3Cl_9^+	100

[a] Bezogen auf $\text{Re}_3\text{Cl}_9^+ = 100$, unter Berücksichtigung der Isotopenverteilung, jedoch ohne Korrektur für die unterschiedlichen Sekundärelektronenausbeuten.

Die Tabelle zeigt, daß im Dampf hauptsächlich Re_3Cl_9 -Moleküle vorliegen. Die Stabilität der Re_3 -Gruppe ist also erheblich [5].

Eingegangen am 30. November 1964 [Z 867]

[1] W. T. Robinson, J. E. Fergusson u. B. R. Penfold, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 116; J. A. Bertrand, F. A. Cotton u. W. A. Dollase, J. Amer. chem. Soc. 85, 1349 (1963); Inorg. Chem. 2, 1166 (1963); J. E. Fergusson, B. R. Penfold u. W. T. Robinson, Nature (London) 201, 181 (1964); J. Gelinek u. W. Rüdorff, Naturwissenschaften 51, 85 (1964); G. Lux, Z. Chem. 4, 232 (1964); F. A. Cotton u. J. T. Magne, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 233; Inorg. Chem. 3, 1402 (1964).

[2] Über Verbindungen mit Me_n -Gruppen vgl. H. Schäfer u. H. G. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).

[3] Vgl. G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Enke, Stuttgart 1962, S. 1288.

[4] Eine Vergleichsaufnahme stellte Herr Prof. Rüdorff freundlicherweise zur Verfügung.

[5] Herr H. Rabeneck sei für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich gedankt.