

Die Röntgen-Strukturanalyse^[10] bestätigt die weitgehend symmetrische Anordnung der $(CH_3)_3SiN$ -Gruppe in (3) und zeigt, daß die axiale CO-Gruppe in Analogie zum $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ ^[11] dreifach verbrückend wirkt.

(3) konnte bisher nicht durch photochemische Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit (1) erhalten werden. Wir untersuchen zur Zeit die protolytische Abspaltung der $(CH_3)_3Si$ -Gruppe, die zu einem Komplex des Imins führen sollte.

Arbeitsvorschrift:

0.087 mol (1) und 0.028 mol $Fe_2(CO)_9$ in 70 ml Benzol werden bei 20°C 24 Std. unter Argon mechanisch gerührt. Dabei entwickeln sich ca. 0.01 mol Gas. Nicht umgesetztes $Fe_2(CO)_9$ wird abfiltriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird mit Pentan extrahiert. (3) kristallisiert beim Abkühlen des Extraks auf -78°C aus; nochmaliges Umkristallisieren aus Pentan ergibt 0.8 mmol analysenreines (3)^[12].

Eingegangen am 16. Juli 1971 [Z 501 a]

μ_3 -Trimethylsilylimido- μ_3 -carbonyl-tris(tricarbonyleisen) – Molekül- und Kristallstruktur

Von Bobby L. Barnett und Carl Krüger^[1]

μ_3 -Trimethylsilylimido- μ_3 -carbonyl-tris(tricarbonyleisen) (1), ein Produkt der Umsetzung von $(CH_3)_3SiN_3$ mit $Fe_2(CO)_9$ ^[11], kristallisiert aus Pentan orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $Pca2_1$, entlang [001]. Die Elementarzelle ($a = 12.853$, $b = 13.316$, $c = 11.488 \text{ \AA}$) enthält bei einer berechneten Dichte von 1.807 g/cm^3 vier Moleküle.

Die Molekülstruktur wurde nach der Schweratom-Methode aus 1639 Diffraktometerdaten erhalten. Die Lage der Fe-Atome konnte einer dreidimensionalen geschärften Patterson-Synthese entnommen werden, die restlichen Atome ließen sich in einer anschließenden Fourier-Synthese lokalisieren. Die anisotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei das anomale Streuen der Fe- und Si-Atome berücksichtigt wurde^[2], er gab den R-Faktor 4.3%.

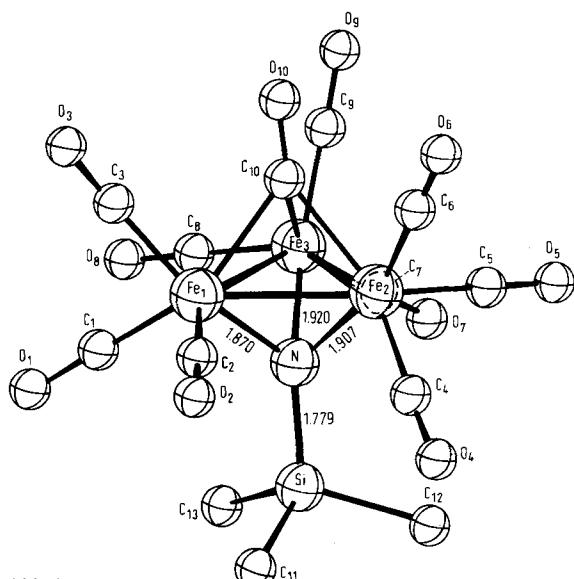


Abb. 1.

[*] Dr. C. Krüger und Dr. B. L. Barnett
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

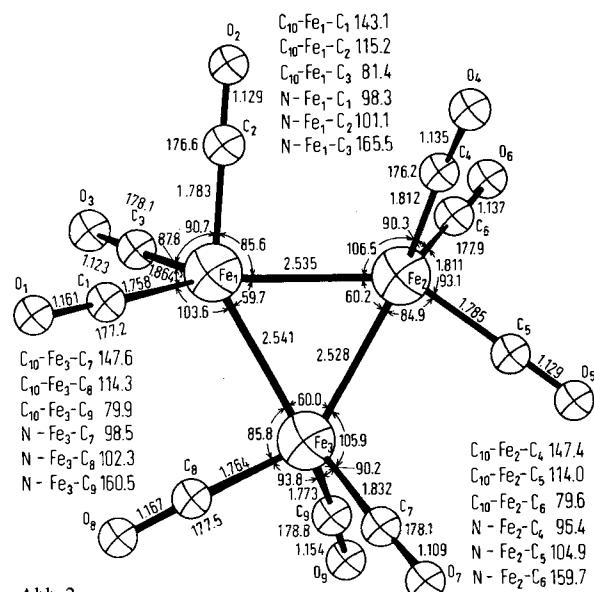


Abb. 2.

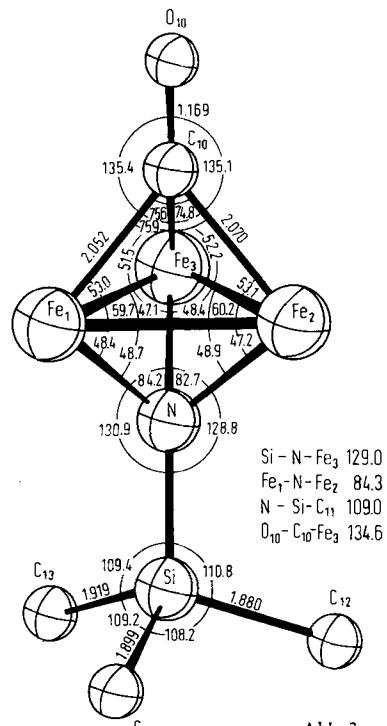


Abb. 3.

Abb. 1, 2 und 3. Fehler: Abstände max. $\pm 0.01 \text{ \AA}$, Winkel max. $\pm 1^\circ$.

Die Struktur von (1) (Abb. 1) überrascht durch die Pseudo- C_3 -Symmetrie des Moleküskeletts und die Existenz einer dreifach am Eisen-Cluster koordinierten Carbonyl- wie auch Trimethylsilylimino-Gruppe. Die Koordination der äquidistanten Fe-Atome läßt sich durch verzerrte Oktaeder beschreiben, wobei drei Carbonyl-Gruppen (C2, C5, C8) sich jeweils leicht verdrillt in der Ebene der Fe-Atome befinden (Abb. 2). Die durchschnittliche Fe—C- bzw. C—O-Bindungslänge beträgt 1.798 bzw. 1.141 Å und entspricht der analogen Carbonyl-Eisen-Cluster; gleiches gilt für den mittleren Fe—Fe-Abstand von $2.535 \pm 0.002 \text{ \AA}$. Besonders hingewiesen sei auf die Linearität der Carbonyl-Gruppen.

Die symmetrisch gebundene, dreifach überbrückende Carbonyl-Gruppe C10—O10 (siehe Abb. 3) entspricht in Ab-

ständen und Winkeln derjenigen in der $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ -Gruppierung^[3]. Der senkrechte Abstand des Carbonyl-C-Atoms zur Fe1–Fe2–Fe3-Ebene beträgt 1.466 Å, der entsprechende Abstand des N-Atoms 1.209 Å. Die Bindungsabstände des Stickstoffs zum Eisen (siehe Abb. 1) sind nicht identisch und somit verantwortlich für die Asymmetrie des Gesamt moleküls. Die durchschnittliche Fe—N-Bindungslänge (1.899 Å) ist gegenüber der in bekannten, zweifach überbrückten Imido-Eisen-Verbindungen (1.94–2.00 Å)^[4] verkürzt, die Winkel am N-Atom vergleichsweise jedoch durchschnittlich um 4° unter Annäherung an tetraedrische Symmetrie aufgeweitet. Der Si—N-Bindungsabstand lässt sich durch Abnahme der ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung unter geringfügiger Verlängerung der Bindung zwanglos erklären.

Eingegangen am 16. Juli 1971 [Z 501 b]

[1] E. Koerner von Gustorf u. R. Wagner, Angew. Chem. 83, 968 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).

[2] Sämtliche Rechnungen und Zeichnungen wurden mit einem PDP-10-time-sharing-Computer ausgeführt. Eine Liste der Strukturamplituden und Atomparametern von den Autoren (C. K.) auf Wunsch erhältlich.

[3] R. J. Doedens u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4847 (1966); D. C. Bradley, M. B. Hursthouse u. P. F. Rodsiler, Chem. Commun. 1969, 14; H. Hess, Acta Crystallogr. B 25, 2342 (1969).

[4] R. J. Doedens, Inorg. Chem. 8, 570 (1969).

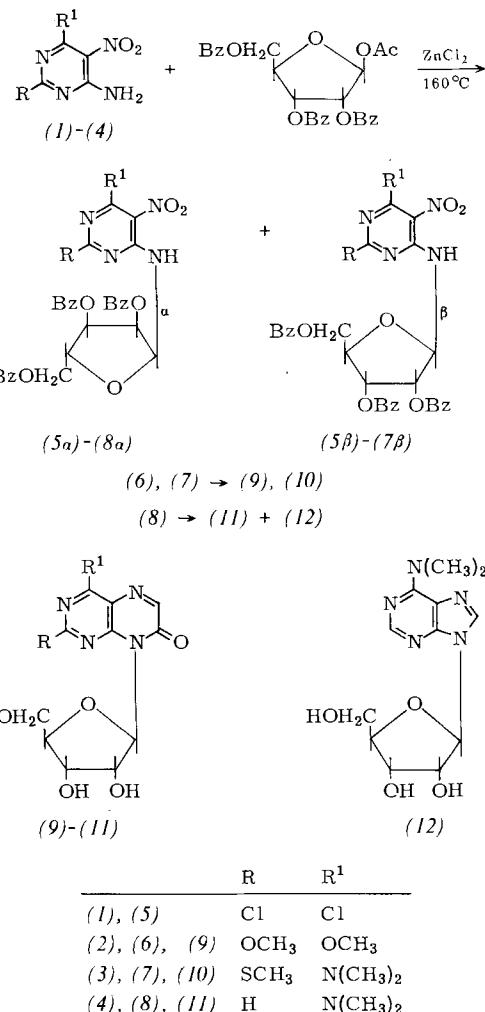
Synthese von 8-Ribofuranosyl- und 2-Ribofuranosyl-amino-7-oxo-7,8-dihydropteridinen^{**}

Von Dieter Autenrieth, Helmut Schmid, Klaus Harzer, Manfred Ott und Wolfgang Pfeiderer^[1]

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß der entscheidende Schritt in der Synthese von Pteridin-N-8-ribofuranosiden^[1] eine Schmelzkondensation zwischen 4-Amino-5-nitropyrimidinen und vollacylierten Ribofuranose-Derivaten ist^[2]. Um den Anwendungsbereich dieses Verfahrens zu testen, haben wir jetzt analoge Umsetzungen an den Pyrimidinen (1)–(3) unter Variation der Substituenten in 2- und 6-Stellung ausgeführt. Es zeigte sich, daß bei Anwesenheit nicht protonischer Substituenten wie Halogen, Alkoxy, Alkylthio oder Dialkylamino erwartungsgemäß Ribosidierung an der 4-Amino-Gruppe unter gleichzeitiger Bildung der anomeren 5-Nitro-4 α - und 4 β -ribofuranosylaminopyrimidine (5)–(7) eintritt. Das aus 4-Amino-6-dimethylamino-2-methylthio-5-nitropyrimidin (3) erhaltene Anomerengemisch (7) (29% Ausbeute) wurde durch präparative Schichtchromatographie in seine Komponenten zerlegt und dabei erneut festgestellt, daß das α / β -Verhältnis analog früheren Befunden^[2] ca. 2:1 beträgt.

Das Fehlen eines Substituenten in 2-Stellung wirkt sich bei der Schmelzkondensation generell nachteilig aus; so reagieren 4-Amino-2-dimethylamino-5-nitropyrimidin (4) und 1-O-Acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranose nur mit 10-proz. Ausbeute, und das Produkt erwies sich aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen interessanterweise als reines α -Ribosid (8).

Die Überführung in die 7-Oxo-7,8-dihydropteridin-N-8-riboside war von den bekannten Schwierigkeiten begleitet



R	R ¹
(1), (5)	C1
(2), (6), (9)	OCH ₃
(3), (7), (10)	SCH ₃
(4), (8), (11)	H
	N(CH ₃) ₂

und verlief nach Reduktion der Nitrogruppe und anschließender kondensierender Cyclisierung mit Glyoxalsäure-esterhalbacetal nur bei (6)–(8) in mäßiger Ausbeute (23, 13 bzw. 20%) zu (9)–(11). Unabhängig von der Natur der glykosidischen Bindung im Ausgangsprodukt handelte es sich bei den isolierten Reaktionsprodukten um die β -Riboside. Etwas Licht auf mögliche Nebenreaktionen wirft die Isolierung und Identifizierung des 6-Dimethylamino-9- β -D-ribofuranosylpurins (12)^[3], das neben (11) wahrscheinlich durch nucleophile Addition der 4-Aminofunktion an die Azomethingruppierung der zunächst gebildeten Schiffschen Base und anschließende Verseifung, Decarboxylierung und Dehydrierung entstanden ist.

Die 2,4-Diamino-5-nitropyrimidine (13) und (14) reagieren mit 1-O-Acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranose in der Schmelze primär ausschließlich an der 2-Aminogruppe und liefern als Hauptprodukte schichtchromatographisch trennbare Anomerengemische (15) bzw. (16). Daneben bilden sich in untergeordnetem Maße die 2,4-Bis(ribosylamino)-Derivate (17) bzw. (18), welche generell wohl ebenfalls als Gemische der möglichen vier Anomerenpaare 2 α , 4 α ; 2 α , 4 β ; 2 β , 4 α und 2 β , 4 β anfallen. Beim 2,4-Bis(2,3,5-tri-O-benzoyl-D-ribofuranosylamino)-6-dimethylamino-5-nitropyrimidin (17) gelang uns durch sehr sorgfältige und mühsame Schichtchromatographie die Auf trennung in die vier Komponenten sowie deren Charakterisierung und Strukturzuordnung auf NMR-, ORD- und CD-spektroskopischem Wege.

Raney-Nickel/H₂-Reduktion und anschließende Kondensation mit Glyoxalsäureester in Methanol führte sowohl

[*] Dr. D. Autenrieth, Dr. H. Schmid, Dr. K. Harzer, Dr. M. Ott und Prof. Dr. W. Pfeiderer
Fachbereich Chemie der Universität
775 Konstanz, Postfach 733

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.