

Die Röntgen-Strukturanalyse^[10] bestätigt die weitgehend symmetrische Anordnung der $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}$ -Gruppe in (3) und zeigt, daß die axiale CO-Gruppe in Analogie zum $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ^[11] dreifach verbrückend wirkt.

(3) konnte bisher nicht durch photochemische Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit (1) erhalten werden. Wir untersuchen zur Zeit die protolytische Abspaltung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe, die zu einem Komplex des Imins führen sollte.

Arbeitsvorschrift:

0.087 mol (1) und 0.028 mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 70 ml Benzol werden bei 20°C 24 Std. unter Argon mechanisch gerührt. Dabei entwickeln sich ca. 0.01 mol Gas. Nicht umgesetztes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird abfiltriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird mit Pentan extrahiert. (3) kristallisiert beim Abkühlen des Extrakts auf -78°C aus; nochmaliges Umkristallisieren aus Pentan ergibt 0.8 mmol analysenreines (3)^[12].

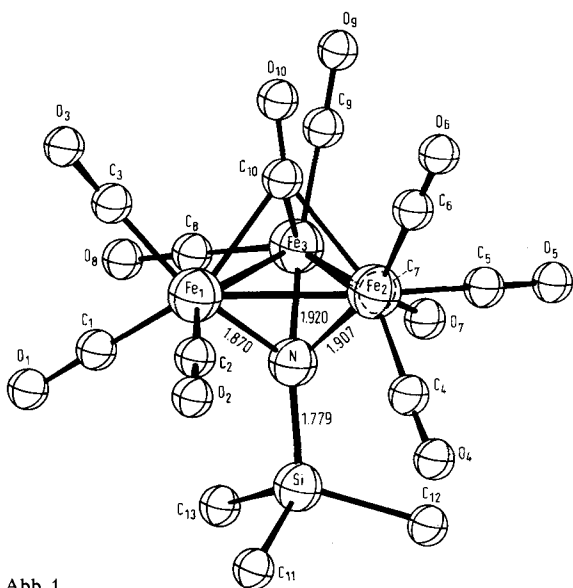
Eingegangen am 16. Juli 1971 [Z 501a]

μ_3 -Trimethylsilylimido- μ_3 -carbonyl-tris(tricarbonyl-eisen) – Molekül- und Kristallstruktur

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

μ_3 -Trimethylsilylimido- μ_3 -carbonyl-tris(tricarbonyleisen) (1), ein Produkt der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^[11], kristallisiert aus Pentan orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $\text{Pca}2_1$ 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], ergab den R-Faktor 4.3%.



ständen und Winkeln derjenigen in der $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ -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 Gesamtmoleküls. 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→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 Atomparameter 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. Rodesiler, *Chem. Commun.* 1969, 14; H. Hess, *Acta Crystallogr. B* 25, 2342 (1969).

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

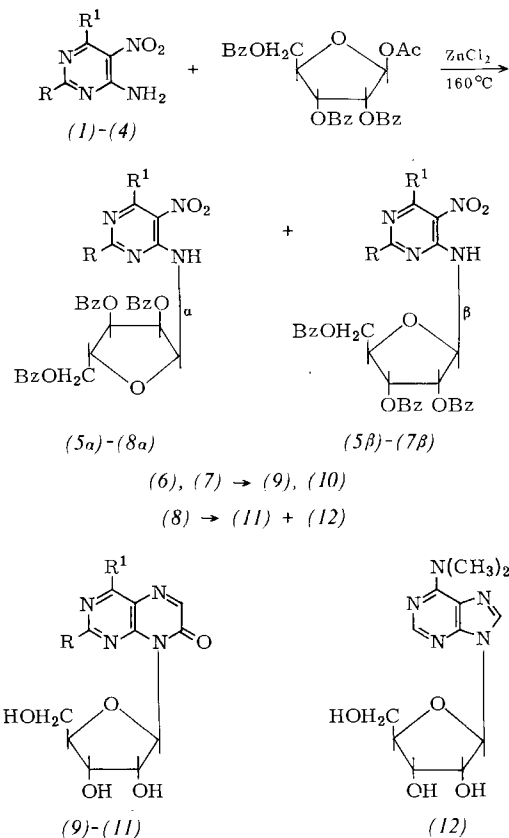
Synthese von 8-Ribofuranosyl- und 2-Ribofuranosyl-amino-7-oxo-7,8-dihydropteridinen^[**]

Von Dieter Autenrieth, Helmut Schmid, Klaus Harzer, Manfred Ott und Wolfgang Pfeleiderer^[*]

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß der entscheidende Schritt in der Synthese von Pteridin-*N*-8-ribofuranosiden^[1] eine Schmelz kondensation zwischen 4-Amino-5-nitropyrimidinen und vollaacylierten 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-4α- und -4β-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 Schmelz kondensation 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)	Cl	Cl
(2), (6), (9)	OCH ₃	OCH ₃
(3), (7), (10)	SCH ₃	N(CH ₃) ₂
(4), (8), (11)	H	N(CH ₃) ₂

und verlief nach Reduktion der Nitrogruppe und anschließender kondensierender Cyclisierung mit Glyoxysäureesterhalbacetal 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 Schiff'schen 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(ribofuranosylamino)-Derivate (17) bzw. (18), welche generell wohl ebenfalls als Gemische der möglichen vier Anomerenpaare 2α, 4α; 2α, 4β; 2β, 4α und 2β, 4β 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 Auftrennung in die vier Komponenten sowie deren Charakterisierung und Strukturzuordnung auf NMR-, ORD- und CD-spektroskopischem Wege.

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

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

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