

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).

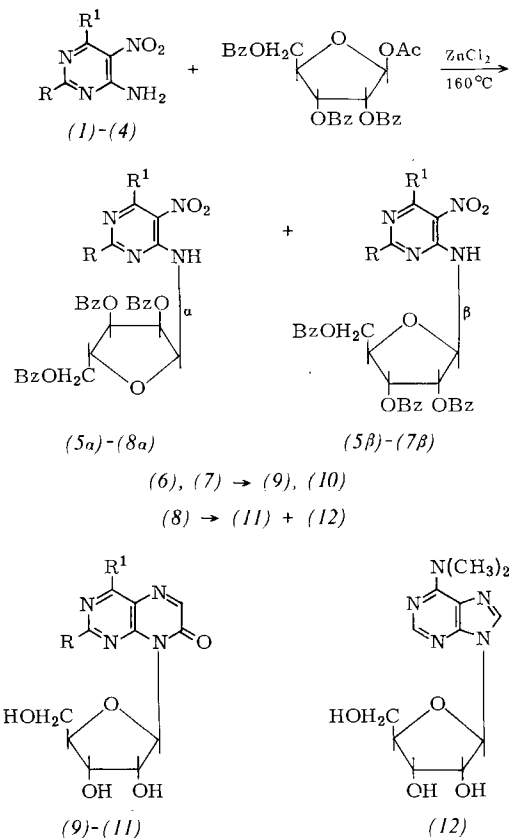
Synthese von 8-Ribofuranosyl- und 2-Ribofuranosyl-amino-7-oxo-7,8-dihydropteridinen^[**]

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 Schmelzkondensation 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 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)	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

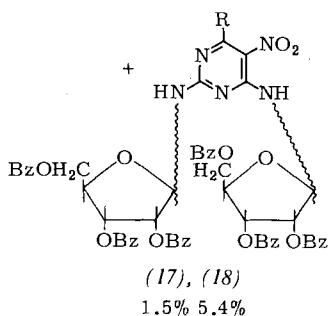
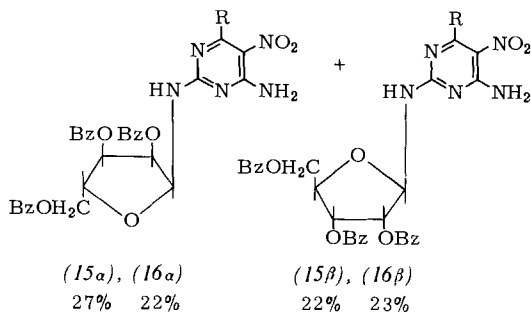
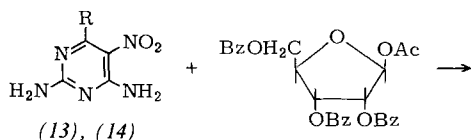
und verlief nach Reduktion der Nitrogruppe und anschließender kondensierender Cyclisierung mit Glyoxysäureesterhalbacetal nur bei (6)–(8) in mäßiger Ausbeute (23, 13 bzw. 20%) zu (9)–(11). Unabhängig von der Natur der glykosidischen Bindung im Ausgangsprodukt handelte es sich bei den isolierten Reaktionsprodukten 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.

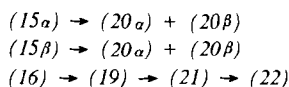
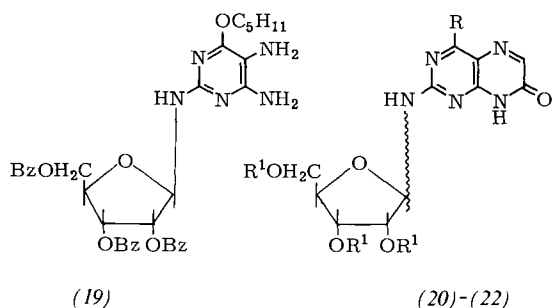
Raney-Nickel/H₂-Reduktion und anschließende Kondensation mit Glyoxylsäureester in Methanol führte sowohl

[*] 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.



	R	R ¹
(13), (15), (17), (20)	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CO
(14), (16), (18), (21)	OC ₅ H ₁₁	H
(22)	OC ₅ H ₁₁	CH ₃ CO



bei reinem (15α) als auch (15β) zu partieller Anomerisierung der glykosidischen Bindung, denn es wurden jeweils die beiden anomeren 2-Ribosylamino-7-oxo-7,8-dihydropteridin-Derivate (20α) und (20β) in unterschiedlicher Menge erhalten [aus (15α) 11% (20α) und 22% (20β); aus (15β) 3.5% (20α) und 1.5% (20β)]. Beim Anomerenmisch (16) erwies sich die Natriumdithionit-Reduktion als recht günstig, da hierbei die 5-Amino-Base (19) isoliert werden kann. Kondensation mit Glyoxylsäureester zur Schiffischen Base und alkoholat-katalysierte Cyclisierung führen unter gleichzeitiger Entacylierung zum α,β-Gemisch

[1] H. Rokos u. W. Pfeleiderer, Chem. Ber. 104, 770 (1971).

[2] H. Rokos u. W. Pfeleiderer, Chem. Ber. 104, 748 (1971).

[3] B. R. Baker u. J. P. Joseph, J. Amer. Chem. Soc. 77, 15 (1955).

(21) (25% Ausb.), das ebensowenig wie sein Acetylierungsgemisch (22) (22% Ausb.) in die reinen Komponenten aufgetrennt werden konnte.

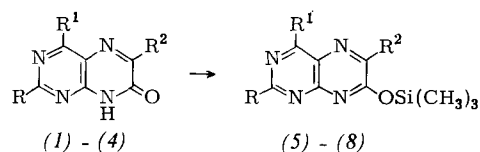
Eingegangen am 24. August 1971 [Z 494 a]

Allgemeine Synthese von Pteridin-N-8-glykosiden^[**]

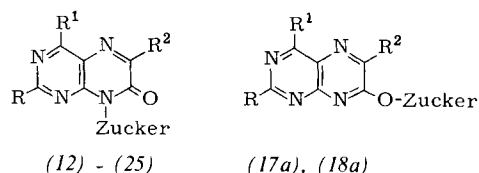
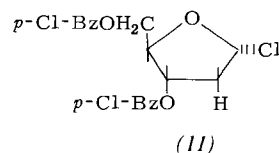
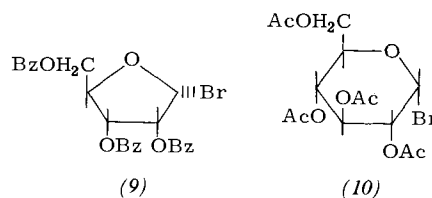
Von Wolfgang Pfeleiderer, Dieter Autenrieth und Margarete Schraner^[*]

Die relativ schwierige Zugänglichkeit von Pteridin-N-8-glykosiden über 4-Glykosylamino-5-nitropyrimidine^[1] veranlaßte uns, die bei 2-Oxo-1,2-dihydrochinoxalinen geglückte direkte N-Glykosidierung^[2] auf das Pteridinsystem zu übertragen. Die Basis hierfür bildet die Birkofer-Variante^[3] der Hilbert-Johnson-Synthese^[4], welche in neuerer Zeit mit viel Erfolg vor allem in der Pyrimidinnucleosid-Reihe^[5,6] und bei verwandten Stickstoff-Heterocyclen^[7] angewendet wurde.

Ausgehend von 7-Oxo-7,8-dihydropteridinen (1)–(4) wurde zunächst mit Hexamethyldisilazan zu den 7-Trimethylsilyloxy-Derivaten (5)–(8) silyliert und dann mit den Halogenosen (9), (10) und (11) umgesetzt. Als recht günstig und allgemein anwendbar erwiesen sich hierzu die



	R	R ¹	R ²
(1), (5)	H	H	H
(2), (6)	(CH ₃) ₂ N	H	H
(3), (7)	(CH ₃) ₂ N	H	CH ₃
(4)	NH ₂	(CH ₃) ₂ N	H
(8)	(CH ₃) ₃ SiNH	(CH ₃) ₂ N	H



[*] Prof. Dr. W. Pfeleiderer, Dr. D. Autenrieth und M. Schraner
Fachbereich Chemie der Universität
775 Konstanz, Postfach 733

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