

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).

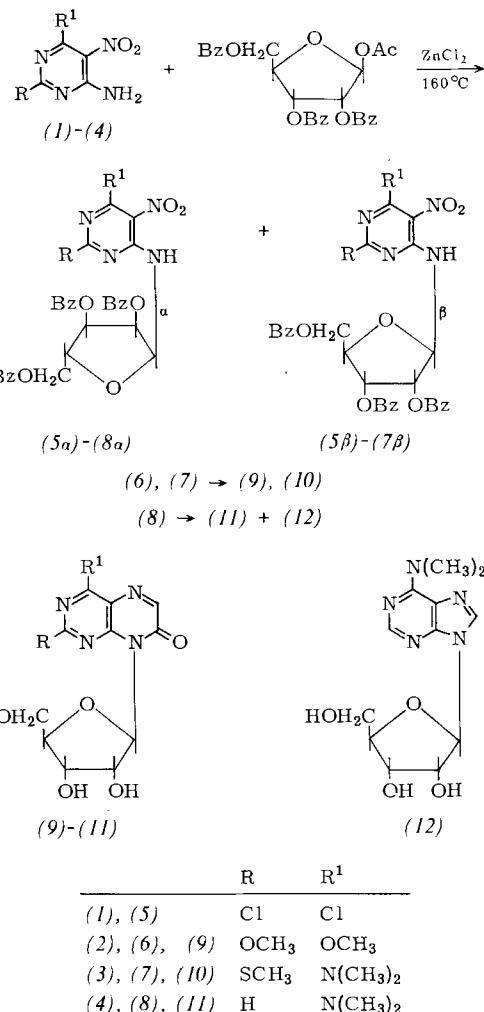
Synthese von 8-Ribofuranosyl- und 2-Ribofuranosyl-amino-7-oxo-7,8-dihydropteridinen^{**}

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

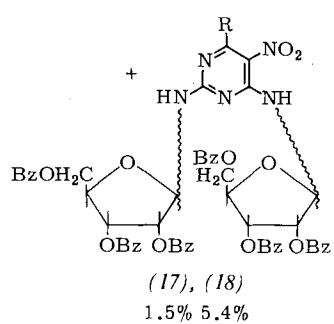
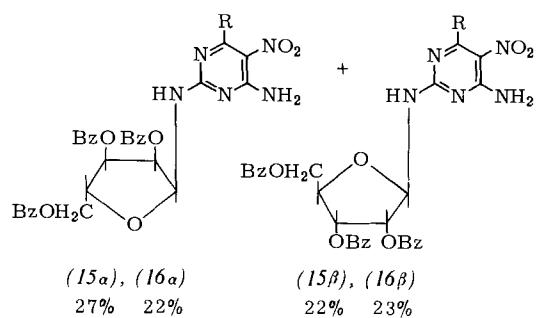
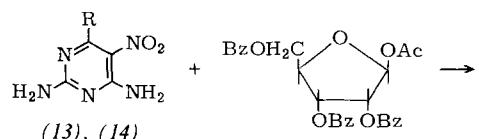
und verlief nach Reduktion der Nitrogruppe und anschließender kondensierender Cyclisierung mit Glyoxalsäure-esterhalbacetal nur bei (6)–(8) in mäßiger Ausbeute (23, 13 bzw. 20%) zu (9)–(11). Unabhängig von der Natur der glykosidischen Bindung im Ausgangsprodukt handelte es sich bei den isolierten Reaktionsprodukten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

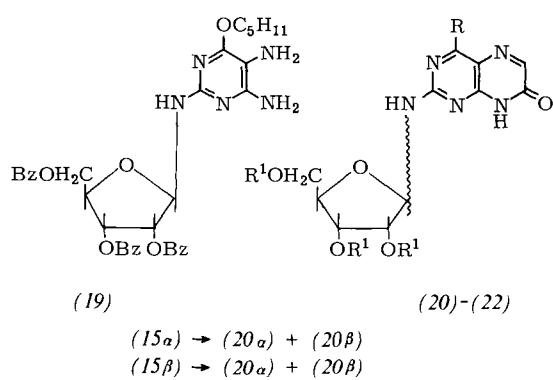
Raney-Nickel/H₂-Reduktion und anschließende Kondensation mit Glyoxalsäureester in Methanol führte sowohl

[*] 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.



	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



$(15\alpha) \rightarrow (20\alpha) + (20\beta)$
 $(15\beta) \rightarrow (20\alpha) + (20\beta)$
 $(16) \rightarrow (19) \rightarrow (21) \rightarrow (22)$

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

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

[2] H. Rokos u. W. Pfleiderer, 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.

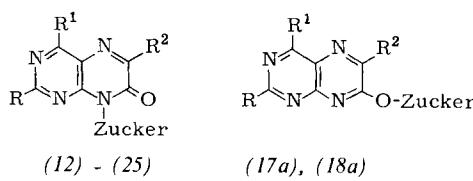
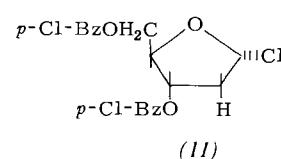
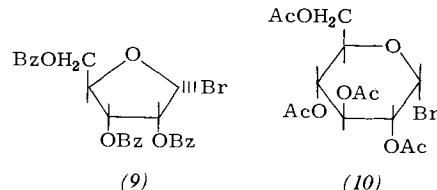
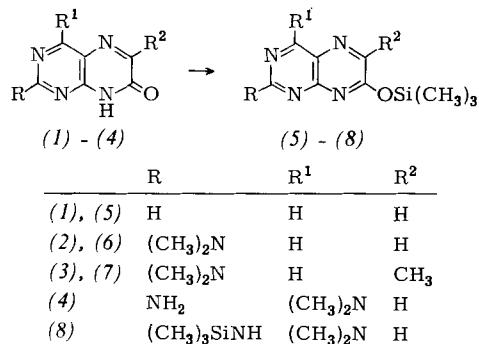
Eingegangen am 24. August 1971 [Z 494a]

Allgemeine Synthese von Pteridin-N-8-glykosiden^{**}

Von Wolfgang Pfleiderer, Dieter Autenrieth und Margarete Schranner[†]

Die relativ schwierige Zugänglichkeit von Pteridin-N-8-glykosiden über 4-Glykosylamino-5-nitropyrimidine^[1] veranlaßte uns, die bei 2-Oxo-1,2-dihydrochinoxalinen gelückte direkte N-Glykosidierung^[2] auf das Pteridinsystem zu übertragen. Die Basis hierfür bildet die Birkofe-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



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

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