

Die Darstellung der ungeschützten Pteridin-N-8-β-D-ribofuranoside (29)–(34) konnte mit meist gutem Erfolg durch Zémpfen-Versetzung^[5] realisiert werden. Die angegebenen Konstitutionen und die Festlegung der Konfiguration der glykosidischen Bindung waren Gegenstand eingehender UV- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen und dürfen als gesichert gelten.

Eingegangen am 24. August 1971 [Z 494d]

- [1] E. Wittberg, Chem. Ber. 101, 1095 (1968).
- [2] W. Pfleiderer, D. Autenrieth u. M. Schramm, Angew. Chem. 83, 971 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).
- [3] H. G. Fletcher, Trans. New York Acad. Sci. Ser. II, 30, 649 (1968).
- [4] U. Niedballa u. H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 82, 449 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 461 (1970).
- [5] G. Zemplén, H. Geres u. J. Hadacsy, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1827 (1936).

Synthese von Lumazin- und Isopterin-N-1-β-D-ribofuranosiden und -(2-desoxyribofuranosiden) – Strukturanaloga des Uridins, Cytidins und Thymidins^[**]

Von Götz Ritzmann, Klaus Harzer und Wolfgang Pfleiderer^[*]

Amidfunktionen in stickstoffheterocyclischen Ringsystemen sind ganz allgemein potentielle Reaktionszentren für Glykosidierungen. Jedoch war es bisher nicht möglich, diese Glykosidierung auf die Substitution von Pteridinen zu übertragen. Erst kürzlich ist es gelungen, unter den Bedingungen der erfolgreichen N-8-Substitution bei 7-Oxo-7,8-dihydropteridinen^[1] auch Lumazin (1) und Isopterin (2) sowie deren Derivate nach der Hilbert-Johnson-Birkofe-Methode zur Reaktion zu bringen. Um Strukturanaloga der Pyrimidin-nucleoside Uridin, Cytidin und Thymidin in der Pteridin-Reihe zu erhalten, haben wir die Ausgangsstoffen (1)–(6) zunächst mit Hexamethyldisilazan (7)–(12) silyliert und diese mit den Halogenosen (13) und (14) durch Kochen in Benzol bei Gegenwart von $HgO/HgBr_2$ ^[3] umgesetzt. Sowohl das Lumazin (1) als auch das Isopterin (5) und ihre 6,7-Dimethyl- und 6,7-Diphenyl-Derivate werden dabei bevorzugt an N-1 glykosidiert.

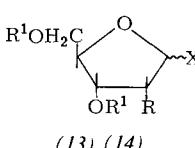
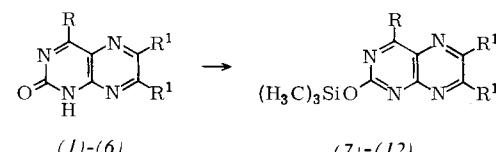
Die 2,4-Bis(trimethylsilyloxy)-pteridine (7), (8) und (9) geben mit (13) säulenchromatographisch austrennbare Substanzgemische aus den N-1-β-D-Ribofuranosiden (15) bis (17) (Hauptprodukte) und den Lumazin-1,3-diribofuranosiden (15a)–(17a) (Begleitsubstanzen). Die Isopterin-Derivate (10)–(12) reagieren entsprechend unter Substitution an N-1 zu (18)–(20) (Tab. 1).

Setzt man (9) mit 1-O-Acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranose in 1,2-Dichloräthan bei Raumtemperatur und Gegenwart von $SnCl_4$ um, so werden in jeweils 20% Ausbeute (17) und (17a) und als weiteres Reaktionsprodukt das Lumazin-N-3-β-D-ribofuranosid (27) erhalten. Die freien Pteridin-riboside (21)–(26), (23a) und (28) wurden in bekannter Weise durch Entacylierung mit Natrium-methanolat oder methanolischem Ammoniak dargestellt. Hierbei stellten wir auch fest, daß durch letzteres Reagens in (18) nicht nur die Benzoylgruppen verseift werden, son-

dern auch die 4-Dimethylaminogruppe gegen $-NH_2$ ausgetauscht wird (Tab. 1).

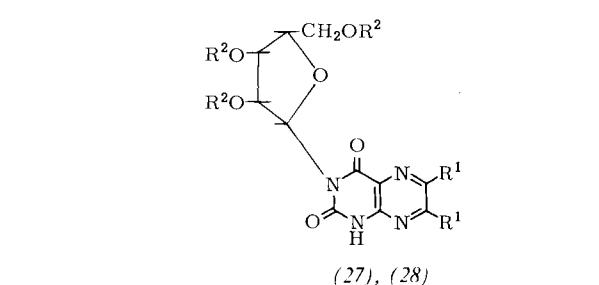
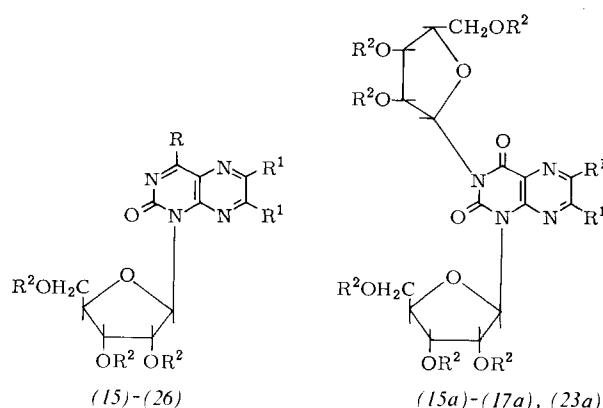
Die Lumazin- und Isopterin-(2-desoxyriboside) (Tab. 2) lassen sich im Prinzip nach demselben Verfahren gewinnen, wenn man die silylierten Pteridin-Derivate mit 1-Chlor-3,5-di-p-toluyl(2-desoxy-D-ribofuranose) (14) in der üblichen Weise umsetzt. Erwartungsgemäß resultieren hierbei kompliziertere Reaktionsgemische, welche sich nur durch mühsame säulen- und schichtchromatographische Trennungen im präparativen Maßstab in ihre Komponenten zerlegen lassen. Auch konnten wir feststellen, daß in dieser Reihe die Produktverteilung stark von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Als Hauptfraktionen werden in fast allen Fällen die N-1-(2-Desoxyriboside) in Form ihrer Anomerengemische erhal-



R	R ¹	R	R ¹
(1)	OH	(7)	(CH ₃) ₃ SiO
(2)	CH ₃	(8)	(CH ₃) ₃ SiO
(3)	C ₆ H ₅	(9)	(CH ₃) ₃ SiO
(4)	N(CH ₃) ₂	(10)	N(CH ₃) ₂
(5)	NH ₂	(11)	(CH ₃) ₃ SiNH
(6)	C ₆ H ₅	(12)	(CH ₃) ₃ SiNH

X	R	R ¹
(13)	Br	C ₆ H ₅ COO
(14)	Cl	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO



[*] Dr. G. Ritzmann, Dr. K. Harzer und Prof. Dr. W. Pfleiderer
Fachbereich Chemie der Universität
775 Konstanz, Postfach 733

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

Tabelle 1. Übersicht über die Verbindungen (15) bis (28).

Reaktion	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)
(7) + (13) → (15) + (15a)	OH	H	C ₆ H ₅ CO	50	[a]
(8) + (13) → (16) + (16a)	OH	CH ₃	C ₆ H ₅ CO	44	120
(9) + (13) → (17) + (17a)	OH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	74	145–155
(10) + (13) → (18)	N(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅ CO	65	103 [a]
(11) + (13) → (19)	NH ₂	H	C ₆ H ₅ CO	49	105–120 [a]
(12) + (13) → (20)	NH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	39	198
(15) → (21)	OH	H	H	73	182–184
(16) → (22)	OH	CH ₃	H	71	204
(17) → (23)	OH	C ₆ H ₅	H	78	234–236
(17a) → (23a)		C ₆ H ₅	H	19	172–175
(18) → (24)	N(CH ₃) ₂	H	H	80	186
(19) → (25)	NH ₂	H	H	75	148
(20) → (26)	NH ₂	C ₆ H ₅	H	77	252
(27) [b]		C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	7.5	[a]
(27) → (28)		C ₆ H ₅	H	12	168–172

[a] Amorph. [b] Entstehung s. Text.

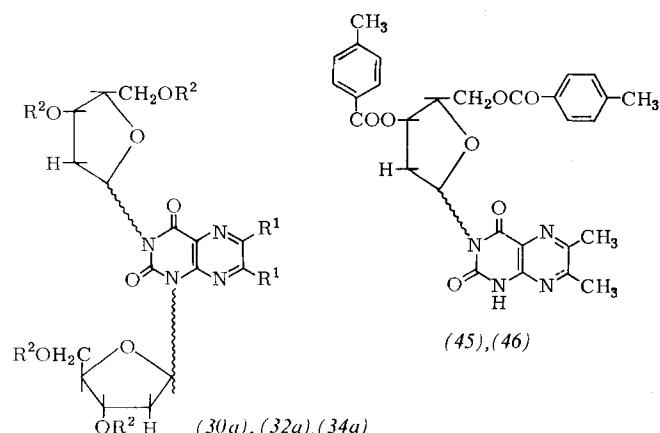
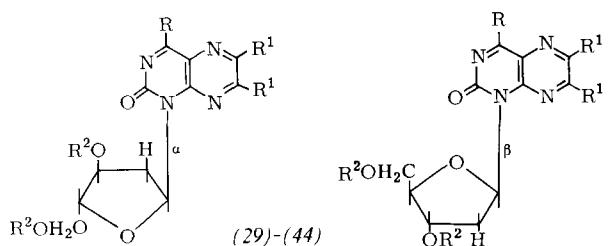


Tabelle 2. Übersicht über die Verbindungen (29) bis (46).

Reaktion	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)
(7) + (14) → (29) + (30) + (30a)	α OH	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	17	156–158
(8) + (14) → (31) + (32) + (32a)	α OH	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	23	154–155
(9) + (14) → (33) + (34) + (34a)	α OH	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	29	185–190
(11) + (14) → (35) + (36)	β NH ₂	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	18	132
(29) → (37)	α OH	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	6.6	127
(30) → (38)	β OH	H	H	77	145 (Zers.)
(31) → (39)	α OH	CH ₃	H	32	155 (Zers.)
(32) → (40)	β OH	CH ₃	H	75	180 (Zers.)
(33) → (41)	α OH	C ₆ H ₅	H	71	160 (Zers.)
(34) → (42)	β OH	C ₆ H ₅	H	61	189–191
(35) → (43)	α NH ₂	H	H	90	200 (Zers.)
(36) → (44)	β NH ₂	H	H	65	200 (Zers.)
(45) [b]	α			1.6	156–157
(46) [b]	β			0.6	[a]

[a] Amorph. [b] Entstehung s. Text.

ten. Die weitere Auf trennung führt zu reinen α - und β -Anomeren, wobei die α -Anomeren stets überwiegen. Die Strukturzuordnung lässt sich auf der Basis von NMR-Spektren durchführen.

Als zweites, schneller laufendes Produkt kann in der Lumazinreihe jeweils eine 1,3-Bis(2-desoxyribosid)-Fraktion [(30a), (32a), (34a)] in untergeordneter Menge gewonnen werden, welche nach chromatographischen Untersuchungen ein präparativ allerdings noch nicht trennbare Gemisch der vier möglichen Kombinationen α, α ; α, β ; β, α und β, β sein dürfte.

Bei der Umsetzung von (8) mit (14) finden wir neben (31), (32) und (32a) das isomere N-3-Mono(2-desoxy-D-ribosid)-Gemisch aus (45) und (46). Die Entacylierungen zu den freien Lumazin- und Isopterin-N-1-(2-desoxy-D-ribofuranosiden) (37)–(44) wurden durch Zemplén-Verseifung^[4] vorgenommen und verliefen mit meist guten Ausbeuten.

Eingegangen am 24. August 1971 [Z 494 e]

[1] W. Pfleiderer, D. Autenrieth u. M. Schranner, Angew. Chem. 83, 971 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).

[2] L. Birkofner, A. Ritter u. H. P. Kühlau, Chem. Ber. 97, 934 (1964).

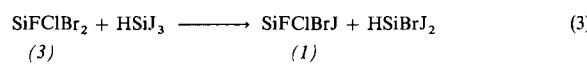
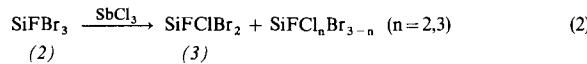
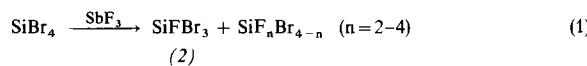
[3] E. Wittenburg, Chem. Ber. 101, 1095 (1968).

[4] G. Zemplén, A. Geres u. J. Hadacsy, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1827 (1936).

Fluorchlorbromjodsilan^[**]

Von Friedrich Höfler und Walter Veigl^[*]

Halogensilane vom Typ SiX_3Y sowie SiX_2YZ sind seit langem gut bekannt^[1], über SiX_2YZ -Verbindungen finden sich nur vereinzelt Angaben^[2–4]. Bei der Untersuchung von Halogenaustauschreaktionen am Siliciumatom^[5] ist uns nun die Synthese des bisher unbekannten Fluorchlorbromjodsilans SiFClBrJ (1) gelungen:



In den Umsetzungen nach Gl. (1) und (2), die bereits von Schumb und Anderson^[2,6] durchgeführt worden waren, erzielten wir durch modifizierte Reaktionsbedingungen (dosierte Zugabe des Sb-Halogenids zum siedenden Halogensilan, rasches Abführen der Reaktionsprodukte) bessere Ausbeuten an (2) bzw. (3). 24-stündiges Erhitzen von (3) mit SbJ_3 auf 100°C im Einschlüßrohr bewirkt keine Jodierung, 12-stündiges Erhitzen von (3) mit SiJ_4 auf 100°C ergab (1) in 5% Ausbeute. Hauptreaktion war in beiden Fällen jedoch eine Dismutierung von (3) zu (2) und SiFCl_2Br (4). Hingegen reagieren (3) und HSiJ_3 während 18 Std. bei 100°C in 50-proz. Umsatz nach Gl. (3); als weitere Produkte sind durch fortschreitenden Br/J-Austausch kleine Anteile HSiBr_2J sowie HSiBr_3 ^1H -NMR-spektroskopisch, SiFCl_2 (5), SiFBr_2J , SiFBrJ_2 , (2), (4) und

[*] Doz. Dr. F. Höfler und W. Veigl

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
A-8010 Graz, Rechbauerstraße 12 (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, unterstützt.

SiFJ_3 ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachzuweisen (Reihenfolge abnehmender Mengen). (1) lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierende Destillation sehr rein erhalten, da mit Ausnahme von (3) ($K_p = 59.5^\circ\text{C}$) alle in wesentlichen Anteilen vorhandenen Verbindungen bei höherer Temperatur sieden.

(1) ist eine farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit ($K_{p,7.5} = 85^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.507$), die sich bei Luft- oder Lichtzutritt rosa färbt. Bemerkenswert ist ihre thermische Beständigkeit: 8-stündigtes Erhitzen auf 100°C ließ die in eine Ampulle eingeschmolzene Substanz unverändert. Nach 33–50 Std. bei dieser Temperatur waren aufgrund des Raman-Spektrums 5–8% (3) und (5) an ihren intensivsten Linien bei 361 bzw. 316 cm^{-1} erkennbar.

Alle Grundschwingungen von (1) sind Raman- und IR-aktiv. Das Raman-Spektrum zeigt erwartungsgemäß neun polarisierte Linien (Tab. 1), die vier Valenzschwingungen wurden zusätzlich auch in IR-Absorption vermessen. Die angegebenen Zuordnungen entstammen einer Schwingungsanalyse, die mit den in^[7] beschriebenen Kraftkonstanten und Mittelungsverfahren zu einer guten Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Frequenzwerten führte (Valenzkraftkonstanten: $f(\text{SiF}) = 5.7$, $f(\text{SiCl}) = 3.0$, $f(\text{SiBr}) = 2.42$, $f(\text{SiJ}) = 1.76 \text{ mdyn}/\text{\AA}$). Neben der relativ starken Mischung der Deformationskoordinaten ist vor allem die Kopplung der tiefsten Valenzschwingung ($v\text{SiJ}$) mit der höchsten Deformationsschwingung (δFSiCl) zu erwähnen.

Tabelle 1. Grundschwingungen von SiFClBrJ im IR- (1000–250 cm^{-1}) und Raman-Spektrum.

	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Int.	Depol.- ber. Grad	cm^{-1}	Zuordnung
v_1	910 s	912	0.03	—	916	$v\text{SiF}$
v_2	587 s	588	0.11	—	578	$v\text{SiCl}$
v_3	486 s	482	0.08	—	481	$v\text{SiBr}$
v_4	333 m	334	10	0.05	337	$v\text{SiJ}, \delta\text{FSiCl}$
v_5	236	2.8	0.32	245	245	$\delta\text{FSiBr}, \delta\text{FSiCl}$
v_6	208	3.6	0.42	214	214	δFSiJ
v_7	179	5.7	0.26	184	184	$\delta\text{ClSiBr}, \delta\text{FSiCl}$
v_8	129	3.9	0.70	131	131	$\delta\text{ClSiJ}, \delta\text{ClSiBr}$
v_9	99	7.8	0.63	100	100	$\delta\text{BrSiJ}, \delta\text{ClSiJ}$

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen δ (gegen CCl_3F) und Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$ aus den ^{19}F -NMR-Spektren der Fluorhalogensilane (1)–(5).

	(1)	(2) [8]	(3)	(4)	(5)
δ (ppm)	74.5	76.5	81.5	87.0	70.0
J (Hz)	380	365	351	332	401

Die ^{19}F -NMR-Spektren von (1)–(5) bestehen aus Singulets mit ^{29}Si -Satelliten; mit zunehmender elektronegativer Substitution verschieben sich die Signale zu höherem Feld, die Kopplungskonstante $J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$ nimmt ab (Tab. 2).

Eingegangen am 20. Juli 1971 [Z 502]

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium Teil B. Verlag Chemie, Weinheim 1959.

[2] W. C. Schumb u. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 59, 651 (1937).

[3] C. Cerf u. M.-B. Delhayé, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2818.

[4] M.-B. Delhayé-Buisset, C. R. Acad. Sci. Paris 244, 770 (1957).

[5] E. Hengge u. F. Höfler, Z. Naturforsch. 26 a, 768 (1971).

[6] W. C. Schumb u. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 58, 994 (1936).

[7] F. Höfler, Z. Naturforsch. 26 a, 547 (1971).

[8] $\delta = 77.33 \text{ ppm}$, $J = 368.7 \text{ Hz}$: R. B. Johansen, F. E. Brinckman u. T. D. Coyle, J. Phys. Chem. 72, 660 (1968).