

3-*O*-Benzyl-D-ribose¹⁾

Richard R. Schmidt*, Axel Gohl und Jochen Karg¹⁾

Fachbereich Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 5. September 1978

Aus D-Glucose und aus D-Ribose wird in vergleichenden Untersuchungen auf verschiedenen Wegen 3-*O*-Benzyl-D-ribose (**4**) hergestellt. Zur Charakterisierung wird **4** in 3'-*O*-Benzyladenosin (**19**) übergeführt. ¹H-NMR-Spektroskopische Daten der synthetisierten Verbindungen werden mitgeteilt.

3-*O*-Benzyl-D-ribose¹⁾

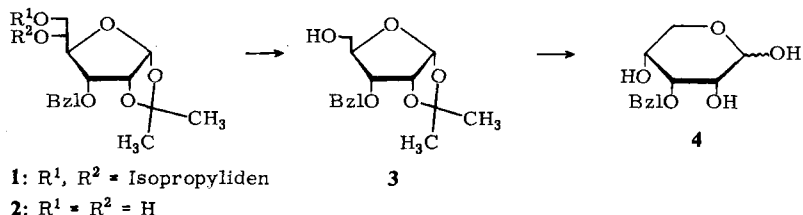
3-*O*-Benzyl-D-ribose (**4**) is synthesized from D-glucose and D-ribose via different routes; these methods were compared. For a characterization **4** is transformed into 3'-*O*-benzyl-adenosine (**19**). ¹H NMR data of the synthesized compounds are compiled.

3-*O*-Benzyl-D-ribose (**4**) ist ebenso wie 2-*O*-Benzyl-D-ribose²⁾ für die Synthese modifizierter Kohlenhydrate, Nucleoside und Nucleotide von großer Bedeutung. Als Ausgangskomponenten für die Synthese von **4** kommen die wohlfeile D-Glucose und die D-Ribose in Frage. Bei der D-Glucose ist ein gezielter Abbau des Kohlenstoffgerüsts und eine Konfigurationsumkehr der C-3-Hydroxygruppe und bei der D-Ribose eine regioselektive Benzilylierung erforderlich.

4 aus D-Glucose (Schema 1)

Infolge der bequemen Zugänglichkeit der 1,2:5,6-Di-*O*-alkylidenglucofuranosen²⁾ wurde schon früh die Konfigurationsumkehr der freien Hydroxygruppe am C-3 untersucht und die einfache Synthese der entsprechenden Allofuranosen gefunden²⁻⁴⁾. Da außerdem die 5,6-*O*-Alkylidengruppe hydrolytisch labiler ist als die 1,2-*O*-Alkylidengruppe⁵⁾, sind gute Voraussetzungen für die Synthese von **4** aus D-Glucose gegeben: Aus der diisopropylidenierten 3-*O*-Benzylallofuranose **1**²⁾ wurde die 5,6-*O*-Isopropylidengruppe selektiv

Schema 1

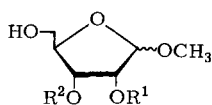


abgespalten und **2** erhalten; durch Glycolspaltung und Reduktion des intermediär gebildeten Aldehyds wurde die 3-*O*-Benzylribofuranose **3** synthetisiert, welche nach hydrolytischer Abspaltung der Isopropyliden-Schutzgruppe zur 3-*O*-Benzyl-D-ribose (**4**) führt. Die Gesamtausbeute ist mit 14% ausgehend von **1** vergleichsweise bescheiden, weshalb bessere Synthesen erforderlich sind.

4 aus D-Ribose (Schema 2)

Besondere Erwartungen wurden in die Benzylierung der *O*-Methyl-D-ribofuranosen **5a** und **5b** in Anwesenheit von Dibutylzinnoxid⁶⁾ gesetzt. Dabei hat sich gezeigt, daß eine regioselektive Reaktion möglich ist, welche in Abhängigkeit von der Konfiguration der glycosidischen Bindung bevorzugt zur 2-*O*-Benzylverbindung **6a** bei α -Konfiguration

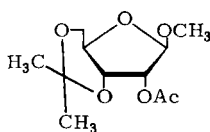
Schema 2



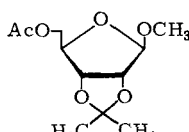
a: α -Konfiguration

b: β -Konfiguration

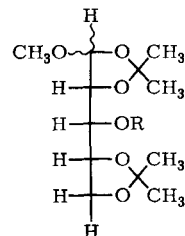
	R ¹	R ²
5a, b	H	H
6a, b	Bzl	H
7a, b	H	Bzl
8b	Bz	H
9b	H	Bz
10b	Ac	H
11b	H	Ac



12



13



14: R = Ac

15: R = H

4 \leftarrow **7a, b** \leftarrow **16:** R = Bzl

Tab. 1. Benzylierung und Benzoylierung von **5a, b** in Anwesenheit von Dibutylzinnoxid

Verbindung	Reaktionsprodukte (%)			
	6	7	8b	9b
5b	25 6b	75 7b		
5a: 5b = 2.5 : 1	64 6a, b	36 7a, b		
5a	80 6a	20 7a		
5b			25	75

und zur 3-*O*-Benzylverbindung **7b** bei β -Konfiguration gelenkt werden kann (Tab. 1). Ebenso wurde bei der Benzoylierung aus **5b** überwiegend die 3-*O*-Benzoylverbindung **9b** neben **8b** erhalten. Durch Hydrolyse von **7b** entstand **4** quantitativ.

Bei der Herstellung von **5a, b** aus D-Ribose wird bevorzugt **5b** gebildet. Deshalb ist dieser Weg zur Gewinnung von **4** der Methode ausgehend von D-Glucose vorzuziehen, wenngleich chromatographische Verfahren zur Trennung der Isomeren erforderlich sind. Auch das Verfahren, ausgehend von **5a, b** durch Tritylierung, partielle Benzylierung und

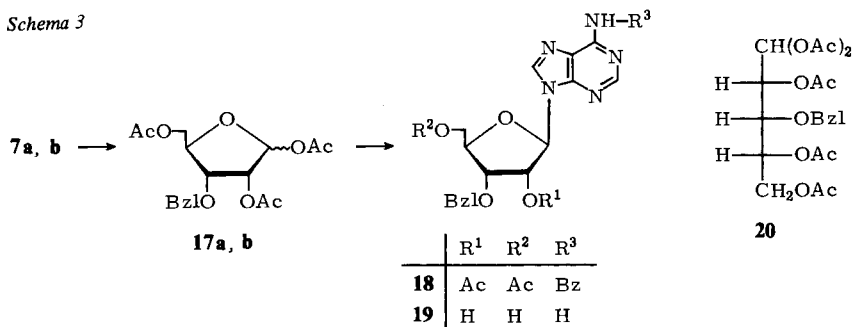
Detritylierung **7a, b** und damit **4** zu gewinnen²⁾, ist mit dem Dibutylzinnoxid-Verfahren nicht konkurrenzfähig.

Ausgehend von D-Ribose kann in wenigen Schritten das *O*-acylierte Isomerengemisch **10b, 11b** erhalten werden⁷⁾. Aus Modellbetrachtungen wurde abgeleitet, daß **10b** selektiv zur 3,5-*O*-Isopropylidenierung unter Bildung von **12** befähigt sein sollte. Dies wurde durch molekularmechanische Berechnungen gestützt⁸⁾. Überraschenderweise wurde jedoch bei der Umsetzung eines Gemisches aus **10b, 11b** mit Isopropenylacetat unter milden Reaktionsbedingungen ein Gemisch aus den D-Ribose-Derivaten **13** und **14** isoliert. **14** wurde zu **15** entacyliert und daraus durch Benzylierung **16** hergestellt. Durch hydrolytische Abspaltung der Schutzgruppen wurde über **7a, b** die 3-*O*-Benzyl-D-ribose (**4**) erhalten. Dieses in vieler Hinsicht interessante Verfahren zur Herstellung von **4** ist jedoch hinsichtlich Ausbeute und Aufwand nicht konkurrenzfähig.

¹H-NMR-Spektren, Konstitutionssicherung (Schema 3)

Für die Konstitutionssicherung spielte für alle Zwischenverbindungen, einschließlich der 3-*O*-Benzyl-D-ribose (**4**), die Überführung in das bekannte 3'-*O*-Benzyladenosin (**19**)⁹⁾ eine wichtige Rolle. Dazu wurde die Zwischenverbindung **7a, b** mit Eisessig, Acetanhydrid und Schwefelsäure behandelt und direkt das Triacetat der Ribofuranose **17a, b**,

Schema 3



begleitet von der ringoffenen Verbindung **20**, erhalten. Dieses Gemisch wurde intermediär ins entsprechende Ribofuranosylchlorid übergeführt und daraus mit einem geschützten Adenin-Derivat das geschützte 3'-*O*-Benzyladenosin **18** erhalten, welches aufgrund der Nachbargruppenbeteiligung der 2'-*O*-Acylgruppe im wesentlichen frei von α -Anomeren ist. Abspaltung der Schutzgruppen mit Ammoniak lieferte **19**.

Die Konstitution der isomeren Benzoylribofuranoside **8b** und **9b** ist durch Tieffeldverschiebung der zur *O*-Benzoylgruppe vicinalen Zuckerprotonen gesichert²⁾ (Tab. 2). Die Konfiguration von **14** am C-1 kann aus der Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ (3.0 Hz) nicht abgeleitet werden. Unter der Annahme, daß das thermodynamisch stabilere Produkt

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten^{a)}

Verbindung	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H (2H)	J _{1,2}	Sonstige Protonen
4^{b)}	5.1–5.37	3.45	—	—	4.20 (m, 5H ^{e)}) ^{d)}	d)	Bzl: 7.46 (5H, C ₆ H ₅), 4.70 (s, 2H, CH ₂)
6a	4.86	d)	d)	d)	d)	d)	Bzl: 7.30 (5H, C ₆ H ₅), CH ₂ : OCH ₃ 3.40 (s, 3H)
6b	4.87	3.55	—	—	4.35 (m, 5H)	<1	Bzl: 7.32 (5H, C ₆ H ₅), 4.65 (s, 2H, CH ₂); OCH ₃ 3.37 (s, 3H); OH 2.85 (d, 1H), 2.48 (dd, 1H)
7a	4.83	d)	d)	d)	d)	d)	Bzl: 7.30 (5H, C ₆ H ₅), CH ₂ : OCH ₃ 3.43 (s, 3H)
7b	4.83	3.42	—	—	4.26 (m, 5H)	<1	Bzl: 7.29 (5H, C ₆ H ₅), 4.53 (s, 2H, CH ₂); OCH ₃ 3.31 (s, 3H); OH 3.22 (s, 2H)
8b	4.86	5.30	4.58	4.20	3.81	<1	Bz: 8.13 (m, 2H), 7.50 (m, 3H); OCH ₃ 3.42 (s, 3H); OH 3.09 (s, 2H)
9b	4.92	4.41	5.34	4.41	3.75	<1	Bz: 8.04 (m, 2H), 7.46 (m, 3H); OCH ₃ 3.39 (s, 3H); OH 3.33 (s, 2H)
14	5.01	e)	5.21	3.9	4.38 (m, 4H) ^{d)}	3.0	Isopropyliden: 1.35, 1.38, 1.43, 1.45 (4s, 12H); OCH ₃ 3.37 (s, 3H); OAc 2.10 (s, 3H)
15	5.06	3.69	—	—	4.28 (m, 5H) ^{d)}	3.0	Isopropyliden: 1.35 (s, 3H), 1.45 (s, 9H); OCH ₃ 3.40 (s, 3H); OH 3.99 (d, 1H)
16	5.00	3.70	—	—	4.25 (m, 5H) ^{d)}	3.0	Bzl: 7.31 (5H, C ₆ H ₅), 4.79 (s, 2H, CH ₂); Isopropyliden: 1.36 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.48 (s, 6H); OCH ₃ 3.78 (s, 3H)
17a	6.20	d)	d)	d)	d)	4.5	Bzl: 7.33 (5H, C ₆ H ₅), CH ₂ : OAc 1.98–2.16 ^{d)}
17b	6.15	5.34	4.05	—	4.38 (m, 4H) ^{d)}	0	Bzl: 7.33 (5H, C ₆ H ₅), 4.45 und 4.62 (dd, 2H, CH ₂ , J _{gem} = 11.3); OAc: 2.00 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)
20	7.09	d)	d)	d)	d)	5	Bzl: 7.33 (5H, C ₆ H ₅), CH ₂ : OAc: 1.98–2.16 ^{d)}
18^{f)}	6.20	5.39	4.00	—	4.93 (4H) ^{d)}	3	Adenin: 8.15 (s, 1H, 2-H), 8.70 (s, 1H, 8-H), 9.60 (s, 1H, NH); Bzl: 7.33 (5H, C ₆ H ₅), CH ₂ : OAc: 1.90 (s, 3H), 2.13 (s, 3H); Bz: 7.48 (m, 3H), 8.00 (m, 2H)

^{a)} In CDCl₃; δ-Skala, innerer Standard Tetramethylsilan; Multiplizität in Klammern; Kopplungskonstanten in Hz.^{b)} In D₂O.^{c)} Protonenzahl nach H/D-Austausch.^{d)} Keine Zuordnung durchgeführt.^{e)} Bei 4-H und 5-H enthalten.^{f)} In [D₆]DMSO; 1'-H–5'-H.

gebildet wird, sollten im 1,3-Dioxolanring mit der 1,2-*O*-Isopropylidengruppe die großen Reste (OCH₃-Gruppe und C-3–C-5 des Zuckers) auf verschiedenen Seiten stehen, was 1 *S*-Konfiguration zur Folge hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Metallblock. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Bruker HX 90 oder Jeol JNM MH 100. — Säulenchromatographie: Kieselgel (Fa. Macherey und Nagel, Korngröße 0.05–2 mm) oder „Lobar-Fertigsäulen“ (Fa. Merck, Größe B und C, mit Lichroprep Si 60, Korngröße 63–125 µm). — Dünnschichtchromatographie: Kieselgel-Fertigfolien (Fa. Macherey und Nagel, Polygram Sil G/UV₂₅₄).

4 aus D-Glucose

3-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranose (**2**): Unter Verwendung einer Vorschrift zur Darstellung von 1,2-*O*-Isopropyliden- α -D-allofuranose¹⁰⁾ wurden aus 7.0 g (20 mmol) **1**²⁾ in 60 ml 0.025 *N* H₂SO₄ 3.6 g (58 %) **2** als farbloses Öl erhalten, das ohne weitere Reinigung zur Herstellung von **3** verwendet wurde.

3-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-ribofuranose (**3**): Unter Verwendung einer Vorschrift zur Darstellung von 3-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-ribofuranose¹¹⁾ wurden aus 3.56 g (11.5 mmol) **2** und 2.47 g (11.5 mmol) Natriummetaperiodat und anschließend mit 0.76 g (20 mmol) Natriumborhydrid 1.9 g (60 %) **3** als farbloses Öl erhalten, das ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **4** verwendet wurde.

3-*O*-Benzyl-D-ribose (**4**): 1.9 g (6.8 mmol) **3** wurden in 50 ml 10proz. Essigsäure 3 h bei 100°C gerührt, i. Vak. das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende Öl säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol:Aceton = 1:1) gereinigt. Ausb. 640 mg (39 %) farblose Kristalle. Schmp. 68–70°C.

C₁₂H₁₆O₅ (240.3) Ber. C 59.99 H 6.71 Gef. C 60.06 H 6.68

4 aus D-Ribose

Methyl-2-*O*-benzyl- (**6b**) und Methyl-3-*O*-benzyl- β -D-ribofuranosid (**7b**): 4.55 g (27.4 mmol) **5b**²⁾ wurden in 40 ml absol. Methanol mit 6.80 g (27.4 mmol) Dibutylzinnoxid versetzt. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt, die klare Lösung nach 45 min i. Vak. von Methanol befreit und in 100 ml absol. Dioxan mit 5.7 ml (47.6 mmol) Benzylbromid versetzt. Nach 2 d bei 120°C wurde eingengt (Rohprodukte: 83 % **6b**+**7b**) und säulenchromatographisch (Kieselgel-Fertigsäule Typ B, Benzol:Aceton = 1:1) getrennt. **6b**: Ausb. 1.01 g (15 %), Schmp. 93°C (Lit.²⁾ 93°C), **7b**: Ausb. 3.0 g (43 %) farbloses Öl, Sdp. 175°C/10^{–2} Torr; übereinstimmend mit authent. Material²⁾ (¹H-NMR).

Analog wurden **6a** und **7a** aus **5a**²⁾ in 80 % Rohausb. erhalten und das Isomerenverhältnis ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

Methyl-2-*O*-benzoyl- (**8b**) und Methyl-3-*O*-benzoyl- β -D-ribofuranosid (**9b**): 0.96 g (5.85 mmol) **5b**²⁾ wurden in 25 ml absol. Methanol mit 1.45 g (5.85 mmol) Dibutylzinnoxid versetzt. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt, die klare Lösung nach 45 min bei Raumtemp. mit 4.2 ml (29.2 mmol) Triethylamin und 3.6 ml (29.2 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 2 h wurde das

Reaktionsgemisch mit Eiswasser und Ether behandelt, die organische Phase getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel-Fertigsäule Typ B, CHCl_3 zur Entfernung von Benzoesäure-methylester, Benzol:Aceton = 1:1 zur Trennung von **8b** und **9b**) getrennt. Ausb. 1.1 g (70%) **8b** + **9b** (1:3). **8b**: Schmp. 93°C aus Petrolether (40–60°C)/Essigester, **9b**: Schmp. 91°C aus Petrolether (40–60°C)/Essigester. DC (Kieselgel, Benzol:Aceton = 1:1): R_F (**8b**) = 0.55, R_F (**9b**) = 0.63.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (268.3) Ber. C 58.21 H 6.06

8b: Gef. C 58.35 H 6.01

9b: Gef. C 58.31 H 5.92

4 aus **7b**: 100 mg (0.39 mmol) **7b** in 10 ml 1 N HCl wurden 5 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 1 N NaHCO_3 neutralisiert, zur Trockene eingengt, mit 2 g wasserfreiem MgSO_4 versetzt, mit heißem CHCl_3 extrahiert und daraus quantitativ **4** erhalten, welches mit **4** aus **3** übereinstimmt (Misch.-Schmp., $^1\text{H-NMR}$).

Methyl-5-O-acetyl-2,3-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosid (13) und 3-O-Acetyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-1-O-methyl-D-ribose (14): 18 g (85 mmol) eines Gemisches aus **10b** und **11b**⁷⁾ in 180 ml absol. Aceton wurden mit 17 g (170 mmol) Isopropenylacetat, 250 mg rotem Quecksilberoxid und 0.25 ml frisch destilliertem Bortrifluorid-etherat 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit festem NaHCO_3 und 10 ml Wasser neutralisiert, vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in CHCl_3 aufgenommen, vom Salz abfiltriert, das Filtrat eingengt und durch Kieselgelfiltration mit n-Hexan/Ether (3:1, Produkt in Ether gelöst aufgetragen) 16.2 g eines farblosen Öls erhalten, welches **13** und **14** (1:3.5, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch; **13**, Ausb. ca. 50%, **14**, Ausb. ca. 14%) enthält. Zur Analyse wurde im Kugelrohrföfen destilliert und **14** als höhersiedende Fraktion (Sdp. 100°C/10⁻³ Torr) isoliert. **13** wurde durch Vergleich mit authent. Material gesichert¹⁾.

14: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (304.3) Ber. C 55.25 H 7.95 Gef. C 55.13 H 7.94

1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-methyl-D-ribose (15): Zu 22 ml 0.2 M NaOCH_3 in Methanol wurden 1.08 g (3.55 mmol) **14** bei Raumtemp. gegeben. Nach 1 h wurde mit Essigsäure neutralisiert, vom Lösungsmittel befreit, in Tetrahydrofuran aufgenommen, vom Salz abfiltriert, eingengt und das Öl säulenchromatographisch (Kieselgel, n-Hexan:Ether = 3:1) gereinigt. Ausb. 0.81 g (80%) farbloses Öl. DC (Kieselgel, Benzol:Aceton = 4:1): R_F = 0.58.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (262.3) Ber. C 54.95 H 8.45 Gef. C 54.98 H 8.46

3-O-Benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-1-O-methyl-D-ribose (16): 2.6 g (10 mmol) **15** in 60 ml absol. Tetrahydrofuran und 960 mg (40 mmol) Natriumhydrid wurden 15 min bei 80°C gerührt und mit 5.2 g (41 mmol) Benzylchlorid versetzt. Nach 20 h bei 80°C wurde bei Raumtemp. abzentrifugiert, der Überstand eingengt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol:Aceton = 9:1) gereinigt. Ausb. 2.2 g (63%) gelbliches, zähes Öl. DC (Kieselgel, Petrolether:Essigester = 9:1): R_F = 0.40; Sdp. 125°C/10⁻³ Torr (Kugelrohrföfen).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (352.4) Ber. C 64.75 H 8.01 Gef. C 64.52 H 8.15

7a, b aus **16**: 2.0 g (5.68 mmol) **16** in 30 ml Methanol wurden 5 h bei 80°C mit Amberlite IR-120 (H^+ -Form) gerührt. Der Ionenaustauscher wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol:Aceton = 7:3) gereinigt. Ausb. 1.0 g (69%) farbloses Öl. DC (Kieselgel, Benzol:Aceton = 1:1): R_F = 0.64. Zum Konstitutionsbeweis wurde das Gemisch, wie bei **7b** beschrieben, in **4** übergeführt.

1,2,5-Tri-O-acetyl-3-O-benzyl-α- (17a), 1,2,5-Tri-O-acetyl-3-O-benzyl-β-D-ribofuranose (17b) und 1,1,2,4,5-Penta-O-acetyl-3-O-benzyl-D-ribose (20): 3.7 g (14.6 mmol) **7b** bzw. **7a, b**-Gemisch in

75 ml Eisessig und 25 ml Acetanhydrid wurden bei 5°C mit 2.0 g konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 20 h bei Raumtemp. wurde auf 600 ml Eiswasser gegossen, mit 18 g NaHCO₃ versetzt, 7mal mit je 100 ml CHCl₃ extrahiert, der Extrakt mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet, eingengt und aus dem erhaltenen Öl säulenchromatographisch (Kieselgel-Fertigsäule Typ B, n-Hexan: Aceton:Methanol = 75:20:2.5) **17b** abgetrennt. Ausb. 1.7 g (33%); Sdp. 140°C/10⁻³ Torr (Kugelrohrföhen).

C₁₈H₂₂O₈ (366.4) Ber. C 59.01 H 6.05 Gef. C 58.77 H 5.99

17a und **20** wurden lediglich ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

N-Benzoyl-9-(2,5-di-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-β-D-ribofuranosyl)adenin (**18**): Eine Lösung von 1.7 g (4.65 mmol) **17b** in 100 ml absol. Ether wurde bei 0°C mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, nach 2 d wurde eingengt, der Rückstand in absol. Toluol aufgenommen und wieder eingengt und dieser Vorgang noch dreimal wiederholt. Das erhaltene Öl wurde in 20 ml absol. Xylol aufgenommen, eine Suspension von 2.6 g (5.6 mmol) Chlorquecksilber-*N*-benzoyladenin¹²⁾ in 60 ml absol. Xylol zugegeben und das Gemisch auf 160°C (Badtemp.) erhitzt. Nach 5 h wurde die Hauptmenge des Xylols abdestilliert und der Rest bei Raumtemp. auf 100 ml Petrolether (40–60°C) gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit heißem CHCl₃ extrahiert, der Extrakt zuerst mit 30proz. Kaliumjodidlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol:Aceton = 7:3) gereinigt. Ausb. 0.60 g (24%, nicht optimiert); nach dem ¹H-NMR-Spektrum mit Spuren α-Anomeren verunreinigt; daraus wurde direkt **19** hergestellt.

9-(3-*O*-Benzyl-β-D-ribofuranosyl)adenin (**19**): Eine Lösung von 0.30 g (0.55 mmol) **18** in 50 ml absol. Methanol wurde bei 0°C mit Ammoniak gesättigt. Nach 14 h wurde eingengt und der Rückstand dickschichtchromatographisch (Kieselgel, Essigester:Ethanol = 3:1, Auftragen der Substanz mit CHCl₃:Methanol = 1:1, Elution der Substanz mit heißem absol. Ethanol) gereinigt. Ausb. 180 mg (92%); Schmp. 196–198°C (Lit.⁹⁾ 196–198°C) aus absol. Ethanol; übereinstimmend mit authent. Material (Misch.-Schmp., ¹H-NMR).

Literatur

- ¹⁾ Teilweise aus der Dissertation A. Gohl, Univ. Stuttgart 1978 und aus Untersuchungen von J. Karg als Liebig-Stipendiat; J. Karg dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums von 1975–1976.
- ²⁾ R. R. Schmidt und A. Gohl, Chem. Ber. **112**, 1689 (1979), vorstehend.
- ³⁾ W. Sowa und G. H. S. Thomas, Can. J. Chem. **44**, 836 (1966).
- ⁴⁾ M. Kawana, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 2199 (1968).
- ⁵⁾ W. E. Dick, Carbohydr. Res. **42**, 55 (1975); F. Fischer und R. Schiene, J. Prakt. Chem. **22**, 39 (1963).
- ⁶⁾ R. M. Munavu und H. H. Szmant, J. Org. Chem. **41**, 1832 (1976).
- ⁷⁾ S. Hanessian und E. Moralioglu, Can. J. Chem. **50**, 233 (1972).
- ⁸⁾ Durchgeführt von U. Burkert, Univ. Konstanz; U. Burkert, A. Gohl und R. R. Schmidt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁹⁾ A. Myles und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **105**, 3327 (1972).
- ¹⁰⁾ J. Kiss, R. D'Souza und P. Taschner, Helv. Chim. Acta **58**, 311 (1975).
- ¹¹⁾ D. H. Murray und J. Prokop, in Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry (Herausgeber W. W. Zorbach und R. S. Tipson), Vol. I, S. 193, Interscience, New York 1972.
- ¹²⁾ P. Kohn, R. H. Samaritano und L. M. Lerner, s. Lit.¹¹⁾, S. 120.