

### 3-O-Benzyl-D-ribose<sup>1)</sup>

Richard R. Schmidt\*, Axel Gohl und Jochen Karg<sup>1)</sup>

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. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Daten der synthetisierten Verbindungen werden mitgeteilt.

#### 3-O-Benzyl-D-ribose<sup>1)</sup>

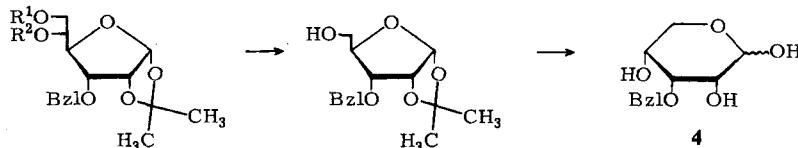
3-O-Benzyl-D-ribose (4) is synthesized from D-glucose and D-ribose via different routes; these methods were compared. For a characterization 4 is transformed into 3'-O-benzyl-adenosine (19). <sup>1</sup>H NMR data of the synthesized compounds are compiled.

3-O-Benzyl-D-ribose (4) ist ebenso wie 2-O-Benzyl-D-ribose<sup>2)</sup> 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 Benzylierung erforderlich.

#### 4 aus D-Glucose (Schema 1)

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

Schema 1



1: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Isopropyliden

3

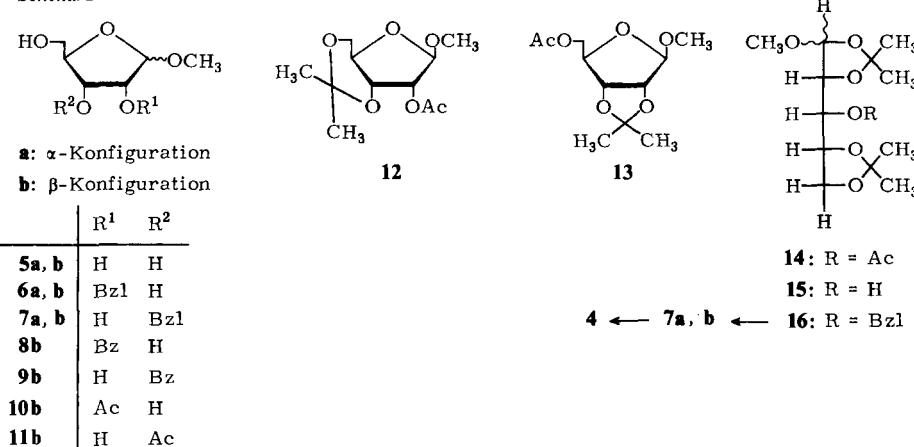
2: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

abgespalten und **2** erhalten; durch Glycolspaltung und Reduktion des intermedial 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 Dibutylzinnoxid<sup>6)</sup> 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  $\alpha$ -Konfiguration

Schema 2



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

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

und zur 3-*O*-Benzylverbindung **7b** bei  $\beta$ -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 Tritiylierung, partielle Benzylierung und

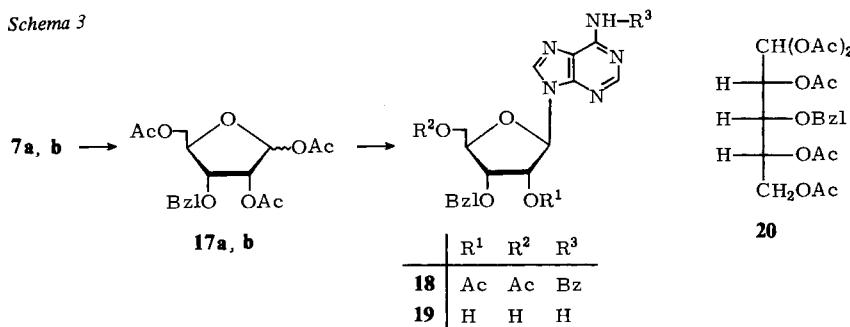
Detritylierung **7a, b** und damit **4** zu gewinnen<sup>2)</sup>, ist mit dem Dibutylzinnoxid-Verfahren nicht konkurrenzfähig.

Ausgehend von D-Ribose kann in wenigen Schritten das *O*-acylierte Isomerengemisch **10b, 11b** erhalten werden<sup>7)</sup>. Aus Modellbetrachtungen wurde abgeleitet, daß **10b** selektiv zur 3,5-*O*-Isopropylidenierung unter Bildung von **12** befähigt sein sollte. Dies wurde durch molekularmechanische Berechnungen gestützt<sup>8)</sup>. 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.

### <sup>1</sup>H-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**)<sup>9)</sup> 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  $\alpha$ -Anomeren ist. Abspaltung der Schutzgruppen mit Ammoniak lieferte **19**.

Die Konstitution der isomeren Benzoylriboside **8b** und **9b** ist durch Tieffeldverschiebung der zur *O*-Benzoylgruppe vicinalen Zuckerprotonen gesichert<sup>2)</sup> (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.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup>

Verbindung	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H (2H)	$J_{1,2}$	Sonstige Protonen
<b>4<sup>b)</sup></b>	5.1 — 5.37	3.45	—	—	4.20 (m, 5H <sup>c)</sup>	<sup>d)</sup>	BzI: 7.46 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.70 (s, 2H, CH <sub>2</sub> )
<b>6<sup>a</sup></b>	4.86	—	4.0	—	—	<sup>d)</sup>	BzI: 7.30 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), CH <sub>2</sub> <sup>d)</sup> ; OCH <sub>3</sub> 3.40 (s, 3H)
<b>6<sup>b</sup></b>	4.87	3.55	—	—	4.35 (m, 5H)	<1	BzI: 7.32 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.65 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); OCH <sub>3</sub> 3.37 (s, 3H); OH 2.85 (d, 1H), 2.48 (dd, 1H)
<b>7<sup>a</sup></b>	4.83	—	4.0	—	—	<sup>d)</sup>	BzI: 7.30 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), CH <sub>2</sub> <sup>d)</sup> ; OCH <sub>3</sub> 3.43 (s, 3H)
<b>7<sup>b</sup></b>	4.83	3.42	—	—	4.26 (m, 5H)	<1	BzI: 7.29 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.53 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); OCH <sub>3</sub> 3.31 (s, 3H); OH 3.22 (s, 2H)
<b>8<sup>b</sup></b>	4.86	5.30	4.58	4.20	3.81	<1	BzI: 8.13 (m, 2H), 7.50 (m, 3H); OCH <sub>3</sub> 3.42 (s, 3H); OH 3.09 (s, 2H)
<b>9<sup>b</sup></b>	4.92	4.41	5.34	4.41	3.75	<1	BzI: 8.04 (m, 2H), 7.46 (m, 3H); OCH <sub>3</sub> 3.39 (s, 3H); OH 3.33 (s, 2H)
<b>14</b>	5.01	—	5.21	3.9	—	4.38 (m, 4H <sup>e)</sup>	3.0 Isopropyliden: 1.35, 1.38, 1.43, 1.45 (4s, 12H); OCH <sub>3</sub> 3.37 (s, 3H); OAc 2.10 (s, 3H)
<b>15</b>	5.06	3.69	—	—	4.28 (m, 5H <sup>e)</sup>	3.0 Isopropyliden: 1.35 (s, 3H), 1.45 (s, 9H); OCH <sub>3</sub> 3.40 (s, 3H); OH 3.99 (d, 1H)	
<b>16</b>	5.00	3.70	—	—	4.25 (m, 5H <sup>e)</sup>	3.0 BzI: 7.31 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.79 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); Isopropyliden: 1.36 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.48 (s, 6H); OCH <sub>3</sub> 3.78 (s, 3H)	
<b>17<sup>a</sup></b>	6.20	—	4.0	—	—	4.5 BzI: 7.33 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), CH <sub>2</sub> <sup>d)</sup> ; OAc 1.98 — 2.16 <sup>d)</sup>	
<b>17<sup>b</sup></b>	6.15	5.34	4.05	—	4.38 (m, 4H <sup>e)</sup>	0 BzI: 7.33 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.45 und 4.62 (dd, 2H, CH <sub>2</sub> , $J_{\text{gem.}} = 11.3$ ); OAc: 2.00 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)	
<b>20</b>	7.09	—	4.0	—	—	5 BzI: 7.33 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), CH <sub>2</sub> <sup>d)</sup> ; OAc: 1.98 — 2.16 <sup>d)</sup>	
<b>18<sup>d)</sup></b>	6.20	5.39	4.00	—	—	3 Adenin: 8.15 (s, 1H, 2-H), 8.70 (s, 1H, 8-H), 9.60 (s, 1H, NH); BzI: 7.33 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), CH <sub>2</sub> <sup>d)</sup> ; OAc: 1.90 (s, 3H), 2.13 (s, 3H); BzI: 7.48 (m, 3H); 8.00 (m, 2H)	

<sup>a)</sup> In CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ -Skala, innerer Standard Tetramethylsilan; Multiplicität in Klammern; Kopplungskonstanten in Hz.

<sup>b)</sup> In D<sub>2</sub>O.

<sup>c)</sup> Protonenzahl nach H/D-Austausch.

<sup>d)</sup> Keine Zuordnung durchgeführt.

<sup>e)</sup> Bei 4-H und 5-H enthalten.

<sup>f)</sup> In [D<sub>6</sub>]DMSO; 1'-H — 5'-H.

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

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

## Experimenteller Teil

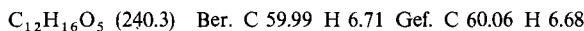
Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Metallblock. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Bruker HX 90 oder Jeol JNM MH 100. – Säulenchromatographie: Kieselgel (Fa. Macherey und Nagel, Korngröße 0.05 – 2 mm) oder „Lobar-Fertigsäulen“ (Fa. Merck, Größe B und C, mit Lichroprep Si 60, Korngröße 63 – 125 µm). – Dünnschichtchromatographie: Kieselgel-Fertigfolien (Fa. Macherey und Nagel, Polygram Sil G/UV<sub>254</sub>).

### 4 aus D-Glucose

**3-O-Benzyl-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose (2):** Unter Verwendung einer Vorschrift zur Darstellung von 1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose<sup>10)</sup> wurden aus 7.0 g (20 mmol) **1<sup>2)</sup>** in 60 ml 0.025 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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- $\alpha$ -D-ribofuranose (3):** Unter Verwendung einer Vorschrift zur Darstellung von 3-Desoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranose<sup>11)</sup> 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.



### 4 aus D-Ribose

**Methyl-2-O-benzyl- (6b) und Methyl-3-O-benzyl- $\beta$ -D-ribofuranosid (7b):** 4.55 g (27.4 mmol) **5b<sup>2)</sup>** 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 eingeeengt (Rohprodukte: 83 % **6b + 7b**) und säulenchromatographisch (Kieselgel-Fertig-säule Typ B, Benzol:Aceton = 1:1) getrennt. **6b:** Ausb. 1.01 g (15 %), Schmp. 93°C (Lit.<sup>2)</sup> 93°C), **7b:** Ausb. 3.0 g (43 %) farbloses Öl, Sdp. 175°C/10<sup>-2</sup> Torr; übereinstimmend mit authent. Material<sup>2)</sup> (<sup>1</sup>H-NMR).

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

**Methyl-2-O-benzoyl- (8b) und Methyl-3-O-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranosid (9b):** 0.96 g (5.85 mmol) **5b<sup>2)</sup>** 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, eingeengt und säulenchromatographisch (Kieselgel-Fertigsäule Typ B,  $\text{CHCl}_3$  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  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, zur Trockene eingeengt, mit 2 g wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  versetzt, mit heißem  $\text{CHCl}_3$  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- $\beta$ -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**<sup>7)</sup> 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  $\text{NaHCO}_3$  und 10 ml Wasser neutralisiert, vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, vom Salz abfiltriert, das Filtrat eingeengt 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%) enthielt. Zur Analyse wurde im Kugelrohrofen destilliert und **14** als höher-siedende Fraktion (Sdp. 100°C/10<sup>-3</sup> Torr) isoliert. **13** wurde durch Vergleich mit authent. Material gesichert<sup>1)</sup>.

**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  $\text{NaOCH}_3$  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, eingeengt 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

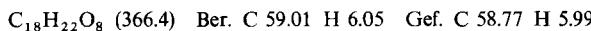
*3-O-Benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-1-O-methyl-D-ribose (16):* 2.6 g (10 mmol) **15** in 60 ml absol. Tetrahydrofuran und 960 mg (40 mmol) Natriumhydrid wurden 15 min bei 80°C gerührt und mit 5.2 g (41 mmol) Benzylchlorid versetzt. Nach 20 h bei 80°C wurde bei Raumtemp. abzentrifugiert, der Überstand eingeengt 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<sup>-3</sup> Torr (Kugelrohrofen).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6$  (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<sup>+</sup>-Form) gerührt. Der Ionenaustauscher wurde abfiltriert, das Filtrat eingeengt 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- $\alpha$ - (17a), 1,2,5-Tri-O-acetyl-3-O-benzyl- $\beta$ -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 NaHCO<sub>3</sub> versetzt, 7mal mit je 100 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert, der Extrakt mit wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt 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<sup>-3</sup> Torr (Kugelrohrofen).



**17a** und **20** wurden lediglich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

*N-Benzoyl-9-(2,5-di-O-acetyl-3-O-benzyl- $\beta$ -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 eingeengt, der Rückstand in absol. Toluol aufgenommen und wieder eingeengt 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-benzoyladenin<sup>12)</sup> 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 CHCl<sub>3</sub> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit Spuren  $\alpha$ -Anomeren verunreinigt; daraus wurde direkt **19** hergestellt.

*9-(3-O-Benzyl- $\beta$ -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 eingeengt und der Rückstand dickschichtchromatographisch (Kieselgel, Essigester: Ethanol = 3:1, Auftragen der Substanz mit CHCl<sub>3</sub>: Methanol = 1:1, Elution der Substanz mit heißem absol. Ethanol) gereinigt. Ausb. 180 mg (92%); Schmp. 196–198°C (Lit.<sup>9)</sup> 196–198°C) aus absol. Ethanol; übereinstimmend mit authent. Material (Misch-Schmp., <sup>1</sup>H-NMR).

## Literatur

- <sup>1)</sup> 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.
- <sup>2)</sup> *R. R. Schmidt* und *A. Gohl*, *Chem. Ber.* **112**, 1689 (1979), vorstehend.
- <sup>3)</sup> *W. Sowa* und *G. H. S. Thomas*, *Can. J. Chem.* **44**, 836 (1966).
- <sup>4)</sup> *M. Kawana*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2199 (1968).
- <sup>5)</sup> *W. E. Dick*, *Carbohydr. Res.* **42**, 55 (1975); *F. Fischer* und *R. Schiene*, *J. Prakt. Chem.* **22**, 39 (1963).
- <sup>6)</sup> *R. M. Munavu* und *H. H. Szmant*, *J. Org. Chem.* **41**, 1832 (1976).
- <sup>7)</sup> *S. Hanessian* und *E. Moralioglu*, *Can. J. Chem.* **50**, 233 (1972).
- <sup>8)</sup> Durchgeführt von *U. Burkert*, Univ. Konstanz; *U. Burkert*, *A. Gohl* und *R. R. Schmidt*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>9)</sup> *A. Myles* und *W. Pfleiderer*, *Chem. Ber.* **105**, 3327 (1972).
- <sup>10)</sup> *J. Kiss*, *R. D'Souza* und *P. Taschner*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 311 (1975).
- <sup>11)</sup> *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.
- <sup>12)</sup> *P. Kohn*, *R. H. Samaritano* und *L. M. Lerner*, s. Lit. <sup>11)</sup>, S. 120.