

Nucleoside, XXXIV<sup>1)</sup>

## Über die Ribosidierung des 5,6-Dihydro-6-oxolumazins und seines 1,3-Dimethyl-Derivates

Pilar Goya\*) und Wolfgang Pfeleiderer\*

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 27. Juni 1980

5,6-Dihydro-6-oxolumazin (**1**) und sein 1,3-Dimethyl-Derivat (**2**) werden als Trimethylsilyl-Derivate **9** bzw. **3** mit 1-*O*-Acetyl-2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranose (**8**) unter  $\text{BF}_3$ -Etherat-Katalyse ribosidiert. **2** ergibt ein Anomerengemisch aus 1,3-Dimethyl-6-(2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-ribofuranosyloxy)lumazin (**4**, **5**), das chromatographisch getrennt wird. Aus **1** wird als Hauptprodukt 5,6-Dihydro-6-oxo-1,3-bis(2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranosyl)lumazin (**10**) erhalten neben kleinen Mengen der entsprechenden anomeren 6-*O*- $\alpha$ - und - $\beta$ -Tririboside **12** und **13**.

Nucleosides, XXXIV<sup>1)</sup>

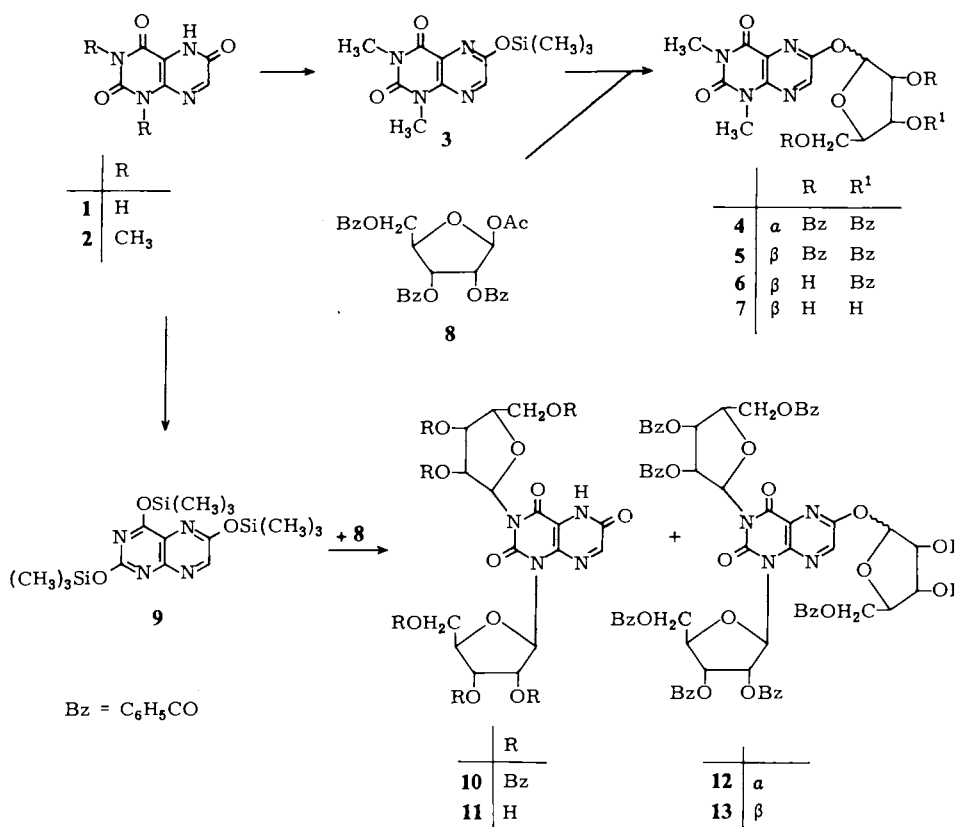
### Ribosylations of 5,6-Dihydro-6-oxolumazine and its 1,3-Dimethyl Derivative

5,6-Dihydro-6-oxolumazine (**1**) and its 1,3-dimethyl derivative (**2**) have been ribosylated as their trimethylsilyl derivatives **9** and **3** with 1-*O*-acetyl-2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranose (**8**) under  $\text{BF}_3$ -etherate catalysis. **2** leads to an anomeric mixture of 1,3-dimethyl-6-(2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\alpha$ - and - $\beta$ -D-ribofuranosyloxy)lumazine (**4**, **5**) which have been separated chromatographically. Starting from **1** 5,6-dihydro-6-oxo-1,3-bis(2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranosyl)lumazine (**10**) was the main reaction product besides small amounts of the corresponding anomeric 6-*O*- $\alpha$ - and - $\beta$ -triribosides **12** and **13**.

Im Rahmen eingehender Studien über das Reaktionsverhalten des Lumazin-Systems<sup>2-5)</sup> bei Ribosidierungsreaktionen haben wir nach dem 7,8-Dihydro-7-oxo-<sup>6)</sup> auch das isomere 5,6-Dihydro-6-oxolumazin (**1**) näher untersucht. Aus der Vielzahl der Umsetzungsmöglichkeiten wurde die bewährte „Silyl-Methode“ nach Hilbert-Johnson-Birkhofer angewendet und hierfür **1** zunächst mit Hexamethyldisilazan (HMDS) zu 2,4,6-Tris(trimethylsiloxy)pteridin (**9**) umgesetzt. Entsprechend reagiert 5,6-Dihydro-1,3-dimethyl-6-oxolumazin (**2**) mit HMDS zu 1,3-Dimethyl-6-(trimethylsiloxy)lumazin (**3**). Dessen Ribosidierung mit 1-*O*-Acetyl-2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranose (**8**) in Methylenchlorid in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ -Etherat als Katalysator führte zu einem Gemisch zweier chemisch und physikalisch sehr ähnlicher Substanzen, die anhand von UV-Spektrenvergleichen mit 6-Methoxy-1,3-dimethyl- und 5,6-Dihydro-1,3,5-trimethyl-6-oxolumazin<sup>7)</sup> (Tab. 1) sowie der Alkali-Labilität der Glycosid-Bindung als die

\*) Krupp-Stipendiat in Konstanz 1978/79.

beiden anomeren 1,3-Dimethyl-6-(2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\alpha$ - bzw. - $\beta$ -D-ribofuranosyloxy)-lumazine (**4** und **5**) erkannt wurden. Ihre chromatographische Auftrennung war recht schwierig und konnte im präparativen Maßstab nur mit dem von *Helmchen*<sup>8)</sup> entwickelten Niederdruckchromatographie-Verfahren an Kieselgel bewerkstelligt werden. Die Konfigurationszuordnung erfolgte auf der Basis der <sup>1</sup>H-NMR-Daten, die das Hauptprodukt am Auftreten des Anomerenprotons als Singulett<sup>9)</sup> bei  $\delta = 7.00$  als  $\beta$ -Anomeres (**5**) ausweisen, während im  $\alpha$ -konfigurierten Isomeren (**4**) dieses Signal in bekannter Weise<sup>5)</sup> zu tieferem Feld verschoben und durch die Aromatenprotonen-Signale der Benzoyl-Reste überdeckt ist (Tab. 2). Unterstützt werden diese Konstitutionen auch durch die gewählten Reaktionsbedingungen, die aufgrund der Verwendung eines 2-*O*-Acylribose-Derivates in einer Lewis-säurekatalysierten Umsetzung eine *trans*-Anordnung von 2-Substituent und glycosidischer Bindung<sup>10-12)</sup> begünstigen.



Die bekannte Alkali-Labilität *N*-heterocyclischer *O*-Glycoside<sup>13)</sup> erlaubte es nicht, **5** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zum freien 6-*O*-Ribofuranosid **7** zu debenzoylieren. Während mit Natriummethylat nach *Zemplén*<sup>14)</sup> stets das Natriumsalz von **2** resultierte, ließ sich bei der Behandlung von **5** mit methanolischem Ammoniak chroma-

tographisch ein Zwischenprodukt erkennen, das nach 2h in geringer Menge durch präparative Schichtchromatographie isoliert werden konnte. Aufgrund der Elementaranalyse und des NMR-Spektrums handelt es sich dabei jedoch um ein Monobenzoyl-Derivat, das wahrscheinlich die Konstitution **6** besitzt.

Tab. 1. Physikalische Daten von 5,6-Dihydro-6-oxolumazin-Derivaten

	p <i>K</i> <sub>a</sub> -Wert in H <sub>2</sub> O	UV-Absorptionsspektren				pH- Wert	Mole- külarart
		$\lambda_{\max}$ (nm)		lg $\epsilon$			
A <sup>a)</sup>		[224] 258 [300] 392 [410]	[4.03] 4.10 [4.14] 3.71 [3.61]	MeOH	0		
		[228] 257 [300] 384 [402]	[4.06] 4.13 [4.04] 3.76 [3.68]	5.0	0		
B <sup>b)</sup>	5.83 ± 0.02	222 254 369 [400]	4.05 4.13 3.76 [3.55]	3.0	0		
		226 265 382	4.19 4.08 3.87	8.0	—		
C <sup>c)</sup>		243 355	4.21 3.86	MeOH	0		
<b>4</b>		228 [255][273][280] 352	4.61 [4.09][3.57][3.44] 3.77	MeOH	0		
<b>5</b>		232 [255][273][280] 350	4.61 [4.16][3.52][3.42] 3.81	MeOH	0		
<b>6</b>		230 [255][273][280] 353	4.34 [4.14][3.35][3.24] 3.87	MeOH	0		
<b>10</b>		230 [272][281] 366 [390]	4.65 [4.01][3.83] 3.70 [3.52]	MeOH	0		
<b>11</b>	5.35 ± 0.08	233 251 361 [396]	4.00 4.01 3.67 [3.43]	3.0	0		
		227 264 378	4.06 3.96 3.71	8.0	—		
<b>12</b>		228 [255] 273 [280] 349	5.04 [4.20] 3.85 [3.75] 3.78	MeOH	0		
<b>13</b>		230 [255] 274 [280] 345	5.04 [4.26] 3.92 [3.84] 3.78	MeOH	0		

<sup>a)</sup> A = 5,6-Dihydro-1,3,5-trimethyl-6-oxolumazin. — <sup>b)</sup> B = 5,6-Dihydro-1,3-dimethyl-6-oxolumazin. — <sup>c)</sup> C = 6-Methoxy-1,3-dimethylumazin.

Bei der Ribosidierung des 2,4,6-Tris(trimethylsiloxy)pteridins (**9**) mit **8** nach der BF<sub>3</sub>-Etherat-Methode<sup>5)</sup> tritt insofern ein überraschendes Ergebnis auf, als es unter diesen Reaktionsbedingungen stets zu einer zweifachen Substitution an N-1 und N-3 kommt, während eine Monoribosidierung auch bei Verwendung von äquimolaren Zuckermengen selbst chromatographisch nicht nachweisbar ist. Mit 2 mol **8** werden drei Reaktionsprodukte isoliert, von denen 5,6-Dihydro-6-oxo-1,3-bis(2,3,5-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranosyl)lumazin (**10**) mit 65% Ausbeute Hauptprodukt ist neben kleinen Mengen der beiden sich hiervon ableitenden anomeren *N*-1,*N*-3,6-*O*- $\alpha$ - und - $\beta$ -Tririboside **12** bzw. **13**. Ihre Trennung erfolgte durch Säulen- und Dickschichtchromatographie, und für die Konstitutionsbestimmung wurden wieder UV-Spektrenvergleiche mit den entsprechenden *N*- und *O*-Methyl-Derivaten sowie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren herangezogen. Die Signale der anomeren Protonen erscheinen beim  $\beta$ -Anomeren **13** bei  $\delta = 6.77, 6.93$  und  $7.06$ , während im  $\alpha$ -Ribosid **12** das 1'-H-Signal der *O*-Ribosid-Funktion wiederum so stark zu tiefem Feld verschoben ist, daß es unter den Benzoylprotonen zu liegen kommt (Tab. 2). Die Entbenzoylierung von **10** mittels Natriummethylat zu **11** gelang nur unter extrem wasserfreien Bedingungen unter Isolierung des Natriumsalzes von **11**. Feuchtigkeitsspuren führen zu einer Ringöffnung des alkali-labilen 1,3-disubstituierten Pyrimidinringes, ohne daß es allerdings gelang, ein definiertes Reaktionsprodukt zu isolieren bzw. zu charakterisieren.

Tab. 2. 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten von 5,6-Dihydro-6-oxolumazin-Ribosiden

	1'-H	J <sub>1,2'</sub> (Hz)	2'-H	3'-H	4'-H 5'-H	Benzoyl-H	7-H (1)	NCH <sub>3</sub>	Lösungs- mittel
4	?		5.72–5.96 m (2)		4.7–4.92 m (3)	7.2–8.2 m (16)	8.33 s	3.65 s (3) 3.46 s (3)	CDCl <sub>3</sub>
5	7.00 s (1)		5.9–6.16 m (2)		4.4–4.92 m (3)	7.28–8.08 m (15)	8.16 s	3.68 s (3) 3.48 s (3)	CDCl <sub>3</sub>
6	6.19 d (1)	2.0	4.60 m (1)	5.26 bs (1)	4.37–4.65 m (3)	7.3–8.06 m (5)	8.16 s	3.67 s (3) 3.49 s (3)	CDCl <sub>3</sub>
10	6.92 s (1) 6.68 s (1)		6.18 m (4)		4.2–4.8 m (6)	7.33–8.16 m (30)	8.24 s	–	CDCl <sub>3</sub>
11	6.53 d (1) 6.20 d (1)	3.5 3.5	4.12–4.65 m (4)		3.33–3.86 m (6)	–	8.34 s	–	TFA
12	6.76 s (1) 7.02 s (1)		5.8–6.22 m (6)		4.70–4.88 m (9)	7.30–8.15 m (46)	8.39 s	–	CDCl <sub>3</sub>
13	6.77 s (1) 6.93 s (1) 7.06 d (1)	2.0	6.0–6.24 m (6)		4.55–4.91 m (9)	7.32–8.12 m (45)	8.12 s	–	CDCl <sub>3</sub>

s = Singulett; bs = breites Singulett; m = Multiplett; ? = überdeckt durch Aromaten-Protonen.

Die bekannte Alkali-Labilität von 1,3-Dimethylumazinen<sup>15,16)</sup> wird durch Ribosyl-Reste noch wesentlich gesteigert<sup>17)</sup>, so daß **11** schon ab pH 11 eine tiefergreifende Veränderung erleidet, die aufgrund der hypsochromen Verschiebung der langwelligen UV-Absorptionsbande für eine Pyrimidinring-Öffnung und die mögliche Ausbildung einer Carbaminat-Struktur (**14**) spricht (Abb. 1). Das Vorliegen eines Dianions stabilisiert diese Form beträchtlich, denn erst bei pH 14 zeigt sich bei Raumtemp. nach Tagen bzw. beim Erhitzen die Decarboxylierung zu einem 3-Amino-1,6-dihydro-6-oxo-2-pyrazin-carboxamid-Derivat (**15**) am Verschwinden der Absorptionsbande bei 320 nm und dem Auftreten einer neuen im Bereich von 400 nm an. Gestützt wird diese Vermutung durch die Feststellung, daß 5,6-Dihydro-1,3-dimethyl-6-oxolumazin (**2**) durch Kochen in 1 N KOH in 1,6-Dihydro-*N*-methyl-3-methylamino-6-oxo-2-pyrazincarboxamid (**16**) übergeht, das als Modellsubstanz ebenfalls eine langwellige Absorption bei ca 400 nm zeigt.

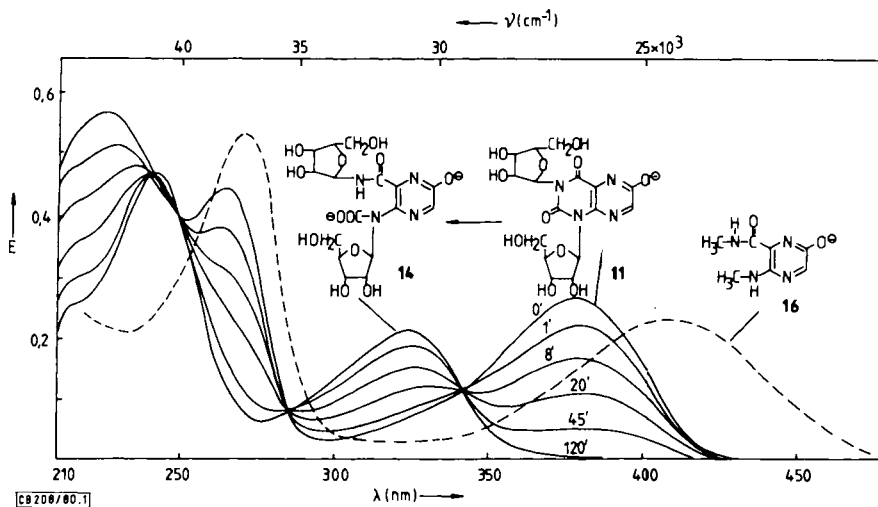
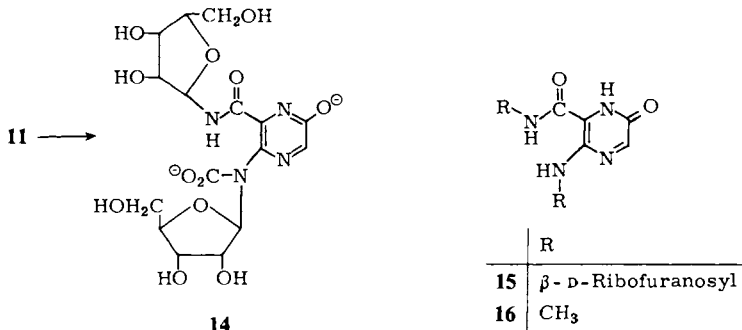


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Ringöffnung von **11** bei pH 12 und Anion-Spektrum von **16** bei pH 14 ( $c = 4.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )



Wir danken der *A. Krupp-Stiftung* für ein Stipendium, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe und Frau *M. Bischler* für die Ermittlung verschiedener physikalischer Daten.

### Experimenteller Teil

UV-Absorptionsspektren: Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 118, der Fa. Applied Phys. Corp. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker HFX 90. – Chromatographische Untersuchungen: Dünnschichtfolien Kieselgel F 1500 LS 254 und Cellulose F 1440 LS 254 der Fa. Schleicher & Schüll. – Präparative Schichtchromatographie auf Kieselgel PF<sub>254</sub> (2 mm Schichtdicke), Säulenchromatographie auf Kieselgel (0.05–0.2 mm Korngröße) und präparative Niederdruckchromatographie auf LiChroprep Si 60 (15–25 μ) von der Fa. Merck. – Die Trocknung der Substanzen erfolgte im Trockenschrank bei 100°C bzw. im Vakuumofen Büchi-TO 50 über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

*1,3-Dimethyl-6-(2,3,5-tri-O-benzoyl-α- und -β-D-ribofuranosyloxy)lumazin (4, 5)*: 2.0 g (10 mmol) *5,6-Dihydro-1,3-dimethyl-6-oxolumazin (2)* werden durch 24h Kochen unter Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml Hexamethyldisilazan (HMDS), dem wenige Kristalle von Ammoniumsulfat zugesetzt werden, silyliert. Das überschüssige HMDS wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 25 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und dann mit einer Lösung von 5.2 g (10 mmol) *1-O-Acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranose (8)* und 10 ml BF<sub>3</sub>-Etherat in 40 ml Methylenchlorid vereinigt. Man rührt bei Raumtemp. 3h, schüttelt dann zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet ist, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt zum Sirup ein. Der Rückstand (5.75 g) wird in wenig Chloroform gelöst und auf einer Kieselgelsäule (35 × 7 cm) mit Chloroform chromatographiert. In Frontnähe wandert die unumgesetzte Zuckerkomponente und daran anschließend folgt eine Zone, die **4** und **5** enthält. Man engt ein und trennt den Rückstand durch präparative Säulenchromatographie nach dem Niederdruckverfahren<sup>8)</sup> im System Methylenchlorid/Ethylacetat (95:5). Hierbei wird als schneller wandernde Fraktion zunächst **5** erhalten, dann tritt eine kleine Zwischenfraktion – bestehend aus beiden Komponenten – auf, und nachfolgend wird **4** abgetrennt.

Die dritte Fraktion wird zur Trockne eingengt. Der amorphe Schaum ließ sich nicht zur Kristallisation bringen. Ausb. 0.15 g (2%) **4**.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (652.6) Ber. C 62.57 H 4.32 N 8.59

**4**: Gef. C 62.37 H 4.34 N 8.44

**5**: Gef. C 62.62 H 4.29 N 8.82

Die erste Fraktion wird ebenfalls zur Trockne eingengt. Der Rückstand liefert nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether 2.0 g (31%) farblose Kristalle von **5** vom Schmp. 172–173°C.

*6-(3-O-Benzoyl-β-D-ribofuranosyloxy)-1,3-dimethylumazin (6)*: 0.30 g **5** werden mit 10 ml einer gesätt. methanolischen Ammoniak-Lösung versetzt und 2h bei Raumtemp. gerührt. Man engt dann i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in wenig Methanol auf, neutralisiert mit wenigen Tropfen Eisessig und engt erneut zur Trockne ein. Der Rückstand wird auf eine präparative Kieselgelplatte (40 × 20 × 0.2 cm) gegeben und mit Chloroform/Methanol (9:1) entwickelt. Die Hauptzone mit R<sub>F</sub> = 0.5 wird mit Chloroform/Methanol (1:1) eluiert und durch Einengen ein amorpher Feststoff isoliert. Ausb. 0.05 g (24%).

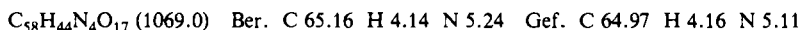
C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O (453.4) Ber. C 52.98 H 4.66 N 12.35 Gef. C 52.95 H 4.68 N 12.35

*5,6-Dihydro-6-oxo-1,3-bis(2,3,5-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)lumazin (10)*: 1.5 g (80 mmol) *5,6-Dihydro-6-oxolumazin (1)* werden durch 24h Kochen unter Feuchtigkeitsausschluß in 20 ml Hexamethyldisilazan (HMDS), dem wenige Kristalle von Ammoniumsulfat zugesetzt werden, si-

lyiert. Das überschüssige HMDS wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 35 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 8.64 g (16 mmol) **8** und 12 ml BF<sub>3</sub>-Etherat in 50 ml Methylenchlorid vereinigt. Man rührt bei Raumtemp. 2h, schüttelt dann zweimal mit je 150 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet ist, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt zum Sirup ein. Der Rückstand (ca. 9 g) wird in wenig Chloroform gelöst, auf eine Kieselgelsäule (60 × 6 cm) aufgegeben und dann mit Chloroform entwickelt.

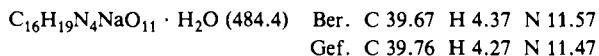
Die erste Fraktion enthält neben etwas unumgesetzter Zuckerkomponente auch die beiden Tri-riboside **12** und **13**, die dann durch präparative Schichtchromatographie aufgetrennt werden.

Die nachfolgende Hauptfraktion ist chromatographisch einheitlich und liefert nach Einengen 5.5 g (65 %) eines gelblichen amorphen Feststoffes. Für die Analyse wurde ein kleiner Teil aus Methanol mit Aktivkohle umkristallisiert, schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 135–137 °C.



*5,6-Dihydro-6-oxo-1,3-bis(β-D-ribofuranosyl)lumazin (11)*

*Na-Salz*: zu 0.40 g (0.37 mmol) **10** in 10 ml absol. Methanol gibt man 0.8 ml 1 N Natriummethylat-Lösung und rührt unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Tag bei Raumtemp. Der abgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird vorsichtig eingeeengt, bis sich ein gelblicher Niederschlag abscheidet, der mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.075 g (42 %) gelbliches Kristallpulver vom Schmp. 205 °C (Zers.).

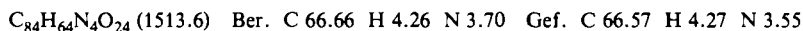


*1,3-Bis(2,3,5-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-6-(2,3,5-tri-O-benzoyl-α-(12) und -β-D-ribofuranosyloxyl)lumazin (13)*: Die erste Fraktion der bei **10** beschriebenen Säulenchromatographie wird zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen, auf vier präparative Kieselgelplatten (40 × 20 × 0.2 cm) aufgetragen und durch dreimaliges Entwickeln in Chloroform in die Komponenten aufgetrennt. Die beiden schwach fluoreszierenden Substanzzonen werden mit Ethylacetat eluiert und die Lösungen i. Vak. eingeeengt. Als Rückstand verbleibt jeweils ein amorpher Schaum.

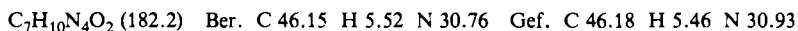
Die kürzer wandernde Zone enthält das α-Anomere **12**, von dem 0.07 g (0.8 %) erhalten werden.



Aus der weiter laufenden Zone erhält man durch Einengen 0.45 g (5 %) farblosen amorphen Feststoff.



*1,6-Dihydro-N-methyl-3-methylamino-6-oxo-2-pyrazincarboxamid (16)*: 0.15 g (0.72 mmol) **2** werden in 5 ml 1 N KOH 30 min unter Rückfluß gekocht. Man säuert in der Hitze mit Eisessig an und sammelt nach Abkühlen den abgeschiedenen gelben Niederschlag (0.078 g). Durch Umkristallisieren aus 5 ml Wasser mit wenig Aktivkohle erhält man 0.05 g (38 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 203–205 °C.



<sup>1)</sup> XXXIII. Mitteil.: G. Ritzmann, K. Ienaga, L. Kiriasis und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **113**, 1535 (1980).

<sup>2)</sup> G. Ritzmann und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **106**, 1401 (1973).

<sup>3)</sup> W. Pfeleiderer, G. Ritzmann, K. Harzer und J. C. Jochims, Chem. Ber. **106**, 2982 (1973).

<sup>4)</sup> W. Hutzenlaub, K. Kobayashi und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **109**, 3217 (1976).

<sup>5)</sup> G. Ritzmann, K. Ienaga und W. Pfeleiderer, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1217.

- 6) G. Ritzmann, L. Kiriassis und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **113**, 1524 (1980).
- 7) W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **90**, 2604 (1957).
- 8) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle und M. S. K. Youssef, Angew. Chem. **91**, 64 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 62 (1979); Diplomarbeit D. Flockerzi, Univ. Stuttgart 1978.
- 9) R. U. Lemieux und J. W. Lown, Can. J. Chem. **41**, 889 (1963).
- 10) R. S. Tipson, J. Biol. Chem. **130**, 55 (1939).
- 11) B. R. Baker, Ciba Foundation Symposium, Chemistry and Biology of Purines, S. 120, J. and A. Churchill Ltd., London 1957.
- 12) K. A. Watanabe, D. H. Hollenberg und J. J. Fox, J. Carbohydr. Nucleosides, Nucleotides **1**, 1 (1974).
- 13) G. E. Ballou, Adv. Carbohydr. Chem. **9**, 39 (1954).
- 14) G. Zemplén, A. Geres und J. Hadacsy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1827 (1936).
- 15) H. C. S. Wood in Chemistry and Biology of Pteridines, G. E. W. Wolstenholme und M. P. Cameron, S. 2, Churchill, London 1953.
- 16) J. Clark und C. Smith, J. Chem. Soc. C **1971**, 1948.
- 17) K. Kobayashi und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **109**, 3194 (1976).

[208/80]