

Chem. Ber. 114, 3165 – 3169 (1981)

Zur Synthese von 5-(X-Methyl)ribofuranosyl-1,2,3-triazol-nucleosiden¹⁾

Wolfgang Schörkhuber und Erich Zbiral*

Institut für Organische Chemie der Universität Wien,
Währinger Str. 38, A-1090 Wien

Eingegangen am 27. März 1981

On the Synthesis of 5-(X-Methyl)ribofuranosyl-1,2,3-triazole Nucleosides¹⁾

The synthesis of the reactive 5-(bromomethyl)-1-(2',3',5'-tri-*O*-benzoyl- β -D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazole (**3**) *via* 1,3-dipolar cycloaddition of the β -oxoalkylidene phosphorane **2** to the ribofuranosyl azide **1** under elimination of triphenylphosphane oxide is described. The nucleosides **4a** – **d** are obtained by substitution of the bromide in **3** by N_3^- , SCN^- , AcO^- and AcS^- . With $P(OCH_3)_3$ **3** leads in an Arbuzov reaction to the 5-(dimethoxyphosphorylmethyl)-1,2,3-triazole nucleoside **4e**. The β -oxoalkylidene phosphoranes **5a** and **b** react with **1** to form the corresponding 5-substituted 1,2,3-triazoles **4f** and **g**, respectively. Removal of the benzoyl groups in **4a**, **c**, **e**, and **g** with CH_3OH/NH_3 leads to the 1- β -D-ribofuranosyl-1,2,3-triazoles **6a**, **c**, **e**, and **g**. – The biological activity of the nucleosides of the type **6** has been tested.

Wie schon früher gezeigt werden konnte¹⁾, ist die Umsetzung von Glycosylaziden mit β -Oxoalkylidenphosphoranen $(C_6H_5)_3P=CHCOCH_2R$ eine nützliche Reaktion zur Synthese verschiedenartig substituierter 1,2,3-Triazol-nucleoside.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von $R-N_3$ verläuft dabei unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid streng regiospezifisch²⁾, unter Verknüpfung des terminalen N mit dem Ylid-C-Atom und dem anderen N am Oxo-C-Atom. Im Endeffekt kann die Phosphoranverbindung als Lieferant eines Acetylenäquivalentes mit ganz eindeutiger Ladungsverteilung angesehen werden. Im Gegensatz dazu verlaufen Cycloadditionen von Glycosylaziden an bereits vorgegebene Acetylen-synthone erwartungsgemäß³⁾ nicht regiospezifisch⁴⁾.

Im Hinblick auf das Interesse an Nucleosidanalogen⁵⁾ als potentiellen Inhibitoren^{4b,4c,6)} der Replication verschiedenster pathogener Viren wurde von uns auch die Synthese von Ribofuranosyl-1,2,3-triazolen mit Haptengruppierungen – CH_2X in der 5-Position, die grundsätzlich zur Wechselwirkung mit geeigneten biologischen Rezeptoren befähigt sind, nach dem oben erwähnten Reaktionsprinzip in Auge gefaßt.

Zur Verwirklichung unseres Konzeptes setzten wir das ambivalente (3-Brom-2-oxópropyliden)-triphenylphosphoran (**2**)⁷⁾ mit dem leicht verfügbaren 2,3,5-Tri-*O*-benzoyl- β -D-ribofuranosyl-azid (**1**)¹⁾ zunächst zum 5-(Brommethyl)-1,2,3-triazol-nucleosid **3** um. Diese sehr reaktive Verbindung ist die Ausgangsbasis zur Gewinnung einer Reihe von Nucleosidanalogen **4a** – **e** *via* nucleophile Substitution.

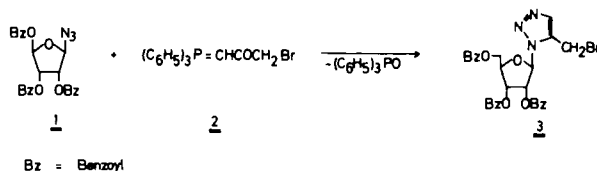
Bemerkenswerterweise gelingt die Synthese des 5- CH_2CN -substituierten Nucleosids **4f** auf diesem Wege nicht.

Es kommt dabei zur Bildung einer Verbindung mit der Elementarzusammensetzung $C_{28}H_{23}N_3O_7$, für welche die osmometrische Molmassenbestimmung einen Wert um 1500 ergab. Demnach liegt offensichtlich ein „Trimeres“ vor. Auf eine weitere Aufklärung der Verbindung, in der die geschützten

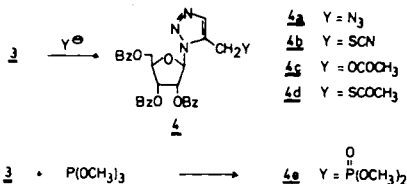
Chem. Ber. 114 (1981)

Ribofuranosylreste aufgrund von Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren noch als solche erkannt werden können, wurde verzichtet.

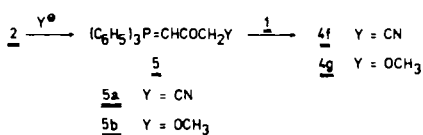
Schema 1



Schema 2



Schema 3

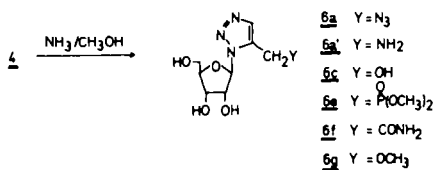


Die Verbindung **4f** konnte hingegen ohne Schwierigkeit durch vorherige Präparation des Phosphorans **5a**⁷⁾ aus **2** und CN^- hergestellt werden. Nach der gleichen Variante wurde auch **4g** synthetisiert.

Die Abspaltung der Benzoylgruppen mittels $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ erfolgte gemäß Lit.⁸⁾ Aus **4b** konnte dabei, wie auch aus **4d**, – nicht ganz unerwartet – kein reines Folgeprodukt erhalten werden. Bemerkenswerterweise kam es bereits bei Anwendung dieser milden Prozedur auf **4f** zur vollständigen Umwandlung der CN-Gruppe in die Carboxamidgruppe (Bildung von **6f**). Diese Verbindung war für uns infolge ihres nicht sehr entfernten Bezuges zum Ribavirin⁹⁾ von Interesse.

Schließlich wurde auch noch das 5-(Azidomethyl)-1,2,3-triazol-nucleosid **6a** durch katalytische Hydrierung in das 5-(Aminomethyl)-1,2,3-triazol-nucleosid **6a'** umgewandelt.

Schema 4



Die Verbindungen **6a**, **6a'**, **6c**, **6e**, **6f** und **6g** zeigten bei der durch das Sandoz-Forschungsinstitut, Wien, durchgeführten Prüfung keine antivirale, antibakterielle, antifungale oder immunstimulierende Aktivität.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von Ing. Margit Kohlert)

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Apparat bestimmt und sind unkorrigiert. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian-Gerät EM 360 bzw. XL-100, CDCl_3 oder $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard. IR-Spektren: Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Grating Infrared Spectrophotometer 377, aufgenommen in Methylenechlorid oder als KBr-Preßling. Massenspek-

tren: Varian-Spektrometer CH-7. – Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Fertigplatten der Fa. Merck mit Kieselgel 60 F₂₅₄). Detektion der DC durch UV-Licht und Besprühen der Platten mit 2proz. Cer(IV)-nitrat-Lösung in 2N H₂SO₄ und anschließende Verkohlung auf einer Heizplatte. Säulenchromatographie: Kieselgel (Korngröße 0.063–0.200 mm) der Fa. Merck.

5-(Brommethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (**3**): 3.0 g (6.16 mmol) **1** werden mit 1.63 g (4.1 mmol) **2** 45 min in absol. Toluol bei 110°C gehalten. Anschließend wird vom dunklen Rückstand dekantiert und dieser mit absol. Benzol gewaschen. Die vereinigten Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographiert, wobei nicht umgesetztes **1** zurückgewonnen wird. $R_F = 0.51$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 0.95 g (38%), Schaum beim Trocknen an der Ölpumpe. – ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 4.40\text{--}5.20$ (m; 5H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b, 5-CH₂Br), 4.58 (s; 5-CH₂Br), 6.24 (dd; $J_{3,2'} = 5$ Hz, $J_{3,4'} = 7$ Hz, 1H, 3'-H), 6.42 (d; $J_{1,2'} = 2.4$ Hz, 1H, 1'-H), 6.54 (dd; $J_{2,1'} = 2.4$ Hz, $J_{2,3'} = 5$ Hz, 1H, 2'-H), 7.40 (m; 9H, Aromaten-H), 7.62 (s; 1H, 4-H), 8.00 (m; 6H, Aromaten-H).

C₂₉H₂₄BrN₃O₇ (606.4) Ber. C 57.43 H 3.98 Br 13.17 N 6.92
Gef. C 57.49 H 4.18 Br 12.76 N 6.63

3 ist bei Raumtemp. nicht über längere Zeit stabil, es empfehlen sich daher nur Ansätze in kleinerem Maßstab (etwa bis 10 mmol **1**). Eine Lagerung sollte nur unterhalb von 0°C erfolgen.

5-(Azidomethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (**4a**): 2.8 g (4.7 mmol) **3** werden mit 0.6 g (9.4 mmol) Natriumazid in absol. DMF 20 h bei 70°C gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wird auf Eiswasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert. $R_F = 0.43$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 2.5 g (93%), Schmp. 100–102°C. – ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 4.45\text{--}5.10$ (m; 5H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b, 5-CH₂N₃), 4.60 (s; 5-CH₂N₃), 6.10–6.65 (m; 3H, 1'-H, 2'-H, 3'-H), 7.40 (m; 9H, Aromaten-H), 7.70 (s; 1H, 4-H), 8.00 (m; 6H, Aromaten-H). – IR (Methylenchlorid): 2110 cm⁻¹ (N₃). – MS (70 eV, 120°C): $m/e = 526$ (M – N₃), 499 (M – N₃ – N₂ + H).

C₂₉H₂₄N₆O₇ (568.5) Ber. C 61.26 H 4.25 N 14.78 Gef. C 60.87 H 4.31 N 14.46

5-(Thiocyanatomethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (**4b**): Die Darstellung erfolgt analog **4a** mit 1.8 g (9.4 mmol) KSCN anstelle von NaN₃. $R_F = 0.34$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 2.5 g (93%), Schmp. 132–136°C. – ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 4.42$ (s; 2H, 5-CH₂SCN), 4.50–5.15 (m; 3H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b), 6.25 (dd; $J_{3,2'} = 5.3$ Hz, $J_{3,4'} = 6.8$ Hz, 1H, 3'-H), 6.33 (d; $J_{1,2'} = 1.5$ Hz, 1H, 1'-H), 6.64 (dd; $J_{2,1'} = 1.5$ Hz, $J_{2,3'} = 5.3$ Hz, 1H, 2'-H), 7.40 (m; 9H, Aromaten-H), 7.76 (s; 1H, 4-H), 8.00 (m; 6H, Aromaten-H). – IR (Methylenchlorid): 2165 cm⁻¹ (SCN). – MS (70 eV, 100°C): $m/e = 498$ (M – SCN – N₂).

C₃₀H₂₄N₄O₇S (584.6) Ber. C 61.63 H 4.13 N 9.58 S 5.48
Gef. C 61.69 H 4.18 N 9.17 S 5.37

5-(Acetoxymethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (**4c**): Die Darstellung erfolgt analog **4a** mit 0.8 g (9.4 mmol) NaOAc anstelle von NaN₃. $R_F = 0.42$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 2.6 g (94%), Sirup. – ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 2.00$ (s; 3H, –OCOCH₃), 4.42–5.15 (m; 3H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b), 5.30 (s; 2H, 5-CH₂OAc), 6.15–6.70 (m; 3H, 1'-H, 2'-H, 3'-H), 7.40 (m; 9H, Aromaten-H), 7.74 (s; 1H, 4-H), 8.00 (m; 6H, Aromaten-H). – IR (Methylenchlorid): 1385 cm⁻¹ (OAc, H-Valenzschwingung). – MS (70 eV, 130°C): $m/e = 585$ (M⁺), 557 (M – N₂), 542 (M – CH₃CO), 525 (M – AcOH), 514 (542 – N₂), 497 (525 – N₂).

C₃₁H₂₇N₃O₉ (585.7) Ber. C 63.56 H 4.64 N 7.17 Gef. C 63.38 H 4.71 N 6.83

5-(Acetylthiomethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (4d): Die Darstellung erfolgt analog **4a** mit 1.0 g (9.4 mmol) KSCOCH₃ anstelle von NaN₃. $R_F = 0.53$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 0.99 g (35%), Sirup. – ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 2.36$ (s; 3 H, SCOCH₃), 4.30 (s; 2 H, 5-CH₂SAc), 4.55 (m; 3 H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b), 6.00–6.70 (m; 3 H, 1'-H, 2'-H, 3'-H), 7.40 (m; 10 H, Aromaten-H, 4-H), 8.00 (m; 6 H, Aromaten-H). – MS (200 °C, Feldionisation): $m/e = 601$ (M⁺).

C₃₁H₂₇N₃O₈S (601.6) Ber. C 61.88 H 4.52 N 6.98 S 5.32

Gef. C 61.73 H 4.47 N 6.88 S 5.58

5-(Dimethoxyphosphorylmethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (4e): 1.02 g (1.68 mmol) **3** werden mit 0.31 g (2.52 mmol) Trimethylphosphit in absol. Xylol mit Molekularsieb 3 Å bei 150 °C 18 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand chromatographiert. $R_F = 0.16$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 0.45 g (42%), Glas. – ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 3.47$ (d; $J_{CH_2,P} = 21$ Hz, 2 H, 5-CH₂PO(OCH₃)₂), 3.66 und 3.71 (jeweils d; $J_{CH_3,P} = 11$ Hz, 3 H, OCH₃), 4.35–5.10 (m; 3 H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b), 6.20–6.70 (m; 3 H, 1'-H, 2'-H, 3'-H), 7.40 (m; 9 H, Aromaten-H), 7.65 (d; $J_{4,P} = 3$ Hz, 1 H, 4-H), 8.00 (m; 6 H, Aromaten-H).

C₃₁H₃₀N₃O₁₀P (635.5) Ber. C 58.58 H 4.75 N 6.61 Gef. C 58.28 H 4.92 N 6.25

Bei der Präparation von **4e** wurde als Nebenprodukt mit 22proz. Ausbeute 2,3,5-Tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranal¹⁰ erhalten.

5-(Cyanmethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (4f): 1.9 g (3.85 mmol) **3** werden mit 1.11 g (3.2 mmol) (C₆H₅)₃P = CHCOCH₂CN⁷⁾ (**5a**) 3 h in absol. Toluol unter Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert. $R_F = 0.32$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 0.44 g (25%), Sirup. – ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 4.00$ (s; 2 H, 5-CH₂CN), 4.50–5.20 (m; 3 H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b), 6.20 (m; 1 H, 3'-H), 6.38 (d; $J_{1',2'} = 1.5$ Hz, 1 H, 1'-H), 6.66 (dd; $J_{2',3'} = 5$ Hz, $J_{2',1'} = 1.5$ Hz, 1 H, 2'-H), 7.40 (m; 9 H, Aromaten-H), 7.65 (s; 1 H, 4-H), 8.00 (m; 6 H, Aromaten-H). – IR (Methylenchlorid): keine CN-Schwingung. – Raman: keine CN-Schwingung durch hohe Fluoreszenz. – MS (70 eV, 120 °C): $m/e = 552$ (M⁺).

C₃₀H₂₄N₄O₇ (552.5) Ber. C 65.21 H 4.37 N 10.13 Gef. C 65.74 H 4.41 N 9.21

5-(Methoxymethyl)-1-(2',3',5'-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-1,2,3-triazol (4g): 2.12 g (3.5 mmol) **3** werden mit 1.8 g (5.25 mmol) (C₆H₅)₃P = CHCOCH₂OCH₃⁷⁾ (**5b**) 15 h in absol. Benzol unter Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert. $R_F = 0.34$ (Methylenchlorid/Essigester 10:1), Ausb. 1.36 g (70%), Sirup. – ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 3.35$ (s; 3 H, OCH₃), 4.30–5.10 (m; 5 H, 4'-H, 5'-H^a, 5'-H^b, 5-CH₂O–), 4.65 (s; 5-CH₂O–), 6.10–6.60 (m; 3 H, 1'-H, 2'-H, 3'-H), 7.40 (m; 9 H, Aromaten-H), 7.68 (s; 1 H, 4-H), 8.00 (m; 6 H, Aromaten-H). – MS (70 eV, 150 °C): $m/e = 557$ (M⁺).

C₃₀H₂₇N₃O₈ (557.5) Ber. C 64.63 H 4.88 N 7.53 Gef. C 65.23 H 4.94 N 7.20

Die Abspaltung der Benzoylschutzgruppen erfolgt analog Lit.⁸⁾ durch 5 tages Stehenlassen in absol. Methanol, gesättigt mit Ammoniak, bei Raumtemperatur.

5-(Azidomethyl)-1-β-D-ribofuranosyl-1,2,3-triazol (6a): Ausb. 95% dickflüssiger Sirup. – IR (Aufnahme zwischen zwei NaCl-Fenstern): 2110 cm⁻¹ (N₃).

C₈H₁₂N₆O₄ (256.2) Ber. C 37.50 H 4.72 N 32.80 Gef. C 37.35 H 4.68 N 32.71

5-(Aminomethyl)-1-β-D-ribofuranosyl-1,2,3-triazol (6a'): 0.55 g (2.1 mmol) **6a** werden in absol. Ethanol gelöst (15 ml/mmol) und nach Zugabe von 10proz. Pd-C (0.25 g/mmol) unter hefti-

gem Schütteln und Einleiten von H_2 hydriert. Reaktionsdauer etwa 45 min pro mmol. Ausb. 0.47 g (99%), dickflüssiger Sirup. – IR (Aufnahme zwischen zwei NaCl-Fenstern): keine N_3 -Schwingung mehr sichtbar.

$C_8H_{14}N_4O_4$ (230.2) Ber. C 41.74 H 6.12 N 24.33 Gef. C 41.55 H 6.03 N 24.28

5-(Hydroxymethyl)-1- β -D-ribofuranosyl-1,2,3-triazol (6c): Ausb. 90%, Schmp. 139–142 °C (kristallisiert im Kühlschrank). – 1H -NMR (100 MHz): δ = 4.66 (s; 2H, 5- CH_2O -), 5.95 (d; $J_{1',2'}$ = 4 Hz, 1H, 1'-H), 7.66 (s; 1H, 4-H); der Kohlenhydratanteil entspricht der Erwartung.

$C_8H_{13}N_3O_5$ (231.2) Ber. C 41.56 H 5.66 N 18.17 Gef. C 41.43 H 5.71 N 18.14

5-(Dimethoxyphosphorylmethyl)-1- β -D-ribofuranosyl-1,2,3-triazol (6e): Ausb. 92%, Glas. – 1H -NMR (100 MHz): δ = 3.67 und 3.68 (jeweils d; $J_{CH_3,P}$ = 11 Hz, OCH_3), 5.94 (d; $J_{1',2'}$ = 3.6 Hz, 1H, 1'-H), 7.62 (d; $J_{4,P}$ = 2.4 Hz, 1H, 4-H); der Kohlenhydratanteil entspricht der Erwartung.

5-(Carbamoylmethyl)-1- β -D-ribofuranosyl-1,2,3-triazol (6f): Ausb. 95%, Schmp. 155–160 °C (kristallisiert beim Trocknen an der Ölpumpe). – 1H -NMR (100 MHz): δ = 3.70 (s; 2H, 5- CH_2CO -), 5.84 (d; $J_{1',2'}$ = 3.6 Hz, 1H, 1'-H), 7.60 (s; 1H, 4-H); der Kohlenhydratanteil entspricht der Erwartung. – IR (KBr): 1655 cm^{-1} (CO).

$C_9H_{14}N_4O_5$ (258.2) Ber. C 41.86 H 5.46 N 21.69 Gef. C 41.59 H 5.43 N 21.04

5-(Methoxymethyl)-1- β -D-ribofuranosyl-1,2,3-triazol (6g): Ausb. 90%, Glas. – 1H -NMR (100 MHz): δ = 3.32 (s; 3H, OCH_3), 4.63 (s; 2H, 5- CH_2O -), 5.91 (d; $J_{1',2'}$ = 4 Hz, 1H, 1'-H), 7.78 (s; 1H, 4-H); der Kohlenhydratanteil entspricht der Erwartung.

$C_9H_{15}N_3O_5$ (245.2) Ber. C 44.08 H 6.16 N 17.13 Gef. C 43.96 H 6.25 N 16.95

- 1) Synthese von 1,2,3-Triazol-nucleosiden, II; I. Mitteil.: *W. Schörkhuber* und *E. Zbiral*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1455.
- 2) *E. Zbiral* in *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, S. 223 (*J. I. G. Gadogan*, Ed.), Academic Press, London 1979.
- 3) ^{3a)} *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963). – ^{3b)} *L. I. Vereshchagin*, *L. G. Tikhonova*, *A. V. Maksikova*, *E. S. Serebryakova*, *A. G. Proidakov* und *T. M. Filippova*, *Zh. Org. Khim.* **16**, 730 (1980) [*Chem. Abstr.* **93**, 114405 m (1980)].
- 4) ^{4a)} *F. Chretien*, *B. Castro* und *B. Gross*, *Synthesis* **1979**, 937. – ^{4b)} *F. G. de las Heras*, *R. Alonso* und *G. Alonso*, *J. Med. Chem.* **22**, 496 (1979). – ^{4c)} *R. Alonso*, *M. J. Camarasa*, *G. Alonso* und *F. G. de las Heras*, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **15**, 105 (1980).
- 5) 4th International Round Table, Nucleosides, Nucleotides, and their Biological Applications, Antwerpen (Belgien) 4. – 6. 2. 1981.
- 6) ^{6a)} *R. J. Suhadolnik*, *Nucleoside Antibiotics*, Wiley-Interscience, New York 1970. – ^{6b)} *A. Contreras*, *R. M. Sanchez-Perez* und *G. Alonso*, *Cancer Chemother. Pharmacol.* **1**, 243 (1978).
- 7) *M. le Corre* und *M. H. Normant*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **273**, 81 (1971).
- 8) *W. Zorbach* und *R. S. Tipson*, *Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry*, Vol. **1**, Wiley-Interscience, New York 1968.
- 9) *R. W. Sidwell* und *J. H. Huffman*, *Science* **177**, 705 (1972).
- 10) *M. Prystas* und *F. Sorm*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 210 (1968).

[120/81]