

GLYKOSIDE VON HETEROCYCLEN XLV.*

RIBOSIDE VON PYRIMIDONEN

H. PISCHEL, A. HOLÝ** und G. WAGNER

Sektion Biowissenschaften—Pharmazie,
Karl Marx-Universität, Leipzig, DDR

Eingegangen am 25. Oktober 1971

Aus 2-Hydroxypyrimidin-quecksilbermonochlorid (*III*) und 2,3,5-Tri-O-benzoyl-D-ribofuranosylchlorid (*I*) wird das Tribenzoat *IV* dargestellt, dessen Debenzoylierung 1-β-D-Ribofuranosylpyrimidon-(2) (*V*) ergab. Auf analoge Weise wurde das Enantiomere *VII* erhalten. Das isomere N-β-D-Ribopyranosid *X* wurde aus dem Natriumsalz des Pyrimidons-(2) (*VIII*) durch Umsetzung mit 2-O-Tosyl-D-arabinose *IX* dargestellt. Vom 4-Hydroxypyrimidin konnte das benzoilierte O-Ribofuranosid *XIII* erhalten werden, das sich in das benzoilierte N-Ribofuranosid *XIV* überführen ließ.

In der letzten Zeit sind Glykosylverbindungen der monofunktionellen Pyrimidine wie Pyrimidon-(2) und Pyrimidon-(4) sowie verschiedener Derivate dieser Heterocyclen mehrfach sowohl in chemischer als auch in biochemischer Hinsicht bearbeitet worden. Die in der Literatur^{1,2} beschriebenen Umsetzungen des Quecksilbersalzes von 2-Hydroxypyrimidin *III* mit 2,3,5-Tri-O-benzoyl-D-ribofuranosylchlorid *I* lieferten nach dem Debenzoylieren das freie N-Ribofuranosid *V*. Die beschriebenen Verbindungen unterscheiden sich allerdings in Schmelzpunkt, optischer Drehung und UV-Spektrum. Das isomere N-Ribofuranosid *XV* bzw. dessen Tribenzoat *XIV* wurde nach dem Quecksilberverfahren² und durch Schmelzkondensation aus 4-Hydroxypyrimidin und 1,2,3,5-Tetra-O-acetyl-β-D-ribofuranose in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure³ erhalten. Zur gleichen Zeit wurde das biochemische Verhalten des 2-Desoxyribofuranosids von Pyrimidon-(2)⁴⁻⁷ und später des Ribofuranosids⁸ untersucht. Die ersten systematischen Untersuchungen über die Glucosidierung des 2- und 4-Hydroxypyrimidins, Pyrimidons-(2) und -(4)^{9,10} zeigten, daß sich auch O-Glucoside darstellen lassen, deren glykosidische Bindung allerdings sehr labil ist und sehr leicht von Quecksilber(II)-bromid in siedenden unpolaren Lösungsmitteln gelöst wird. Prystas¹¹ und Pischel¹² bearbeiteten erneut die Ribosylierung von Pyrimidonen. Auch in jüngster Zeit wurden Arbeiten über teilweise neue Wege der Glykosidierung von Pyrimidonen^{13,14} und deren Derivaten^{15,16} veröffentlicht.

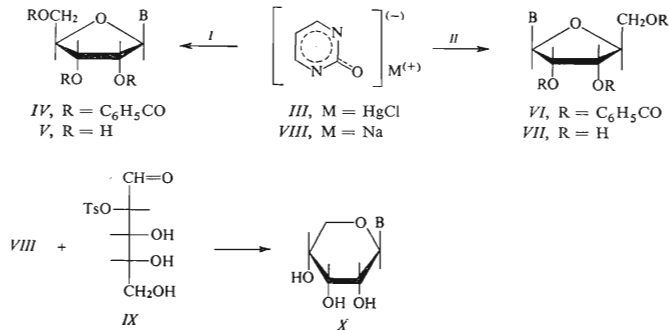
Auf Grund der interessanten biochemischen Resultate bei Untersuchungen an Pyrimidonen und deren Ribofuranosiden^{17,18} beschäftigten wir uns nochmals mit der Synthese von N- und O-Ribosiden des Pyrimidons-(2) und -(4) und deren O → N-Umglykosidierung. Gleichzeitig haben wir weitere verwandte Verbindungen


* XLIV. Mitteilung: Pharmazie 27, 433 (1972).

** Institut für Organische Chemie und Biochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag.

dargestellt, deren biochemische Prüfung das Verständnis für den Wirkungsmechanismus insbesondere des 1- β -D-Ribofuranosylpyrimidons-(2) erweitern könnte.

Bei der Darstellung von *IV* durch Reaktion von *III* mit der Halogenose *I* nach dem Quecksilberverfahren^{1,2} wird das Rohprodukt *IV* mit Zersetzungsprodukten stark verunreinigt. Da die Bildung des benzoilierten N-Ribofuranosids *IV* sehr wahrscheinlich über das isomere benzoilierte O-Ribofuranosid des 2-Hydroxypyrimidins und dessen O \rightarrow N-Umglykosidierung verläuft, konnte der Ablauf der Reaktion durch Senkung der Reaktionstemperatur und Erhöhung der Quecksilberhalogenidkonzentration durch Zugabe von Quecksilber(II)-bromid bis zu einer



In Formeln *III*–*X* B =  Ts = Tosyl

Konzentration von 2% begünstigt werden. Die Ausbeute an reinem *IV* beträgt dann 80%. Das IR-Spektrum von *IV* zeigt die Bande für die polarisierte Carbonylgruppe bei 1680 cm^{-1} und die Bande der Estercarbonylgruppen bei 1730 cm^{-1} . Die N-Glykosidstruktur von *IV* ergibt sich weiterhin aus der Säurestabilität, die das O-Isomer ausschließt. Das freie N-Ribofuranosid *V* wurde durch Debenzoilieren von *IV* (unter härteren Bedingungen wird die glykosidische Bindung teilweise gelöst) in einer papierchromatographisch und elektrophoretisch reinen Form erhalten. Das UV-Spektrum von *V* (Tab. I) zeigt Übereinstimmung mit den UV-Spektren von 1-Methylpyrimidon-(2) und 1- β -D-Glucopyranosylpyrimidon-(2)⁹. Die spezifische Rechtsdrehung von *IV* und *V* als β -Glykoside befindet sich in Übereinstimmung mit der bereits mehrfach beschriebenen Tatsache, daß Pyrimidon-N-glykoside die Hudsonsche Isorotationsregel nicht befolgen. Für das analog dargestellte 1- β -D-

Glucopyranosylpyrimidon-(2), das ebenfalls spezifische Rechtsdrehung zeigt, konnte mittels NMR-Spektroskopie und ORD-Messung eindeutig die β -Konfiguration bewiesen werden⁹.

1- β -L-Ribofuranosyl-pyrimidon-(2) (*VII*) wurde in gleicher Weise wie das enantiomere *V* aus 2,3,5-Tri-O-benzoyl-L-ribofuranosylchlorid (*II*; s.^{18,19}) dargestellt. Die Debenzoylierung von *VI* erfolgte mittels methanolischem Ammoniak, *VII* wurde durch präparative Papierchromatographie in reiner, amorpher Form erhalten. *VII* hat die gleichen papierchromatographischen und elektrophoretischen Eigenschaften wie *V* und ein identisches UV-Spektrum (Tab. I). Als Enantiomer von *V* erweist sich *VII* durch sein CD-Spektrum (Tab. I).

Für die Synthese des 1- β -D-Ribopyranosylpyrimidons-(2) (*X*) wählten wir ein Verfahren, nach dessen Prinzip bereits mehrfach L-Riboside dargestellt wurden²⁰. Im ambidenten Anion des Natriumsalzes des Pyrimidons-(2) *VIII* besitzt auch ein N-Atom eine beträchtliche Elektronendichte, wie aus der Umsetzung von *VIII* mit α -Acetobromglucose in Dimethylformamid hervorgeht; hierbei tritt teilweise N-Substitution ein⁹. Die Verbindung *X* konnte so durch Reaktion von *VIII* mit 2-O-Tosyl-D-arabinose (*IX*) in Dimethylformamid dargestellt werden. Auf gleiche Weise gelang es, das 1- β -D-Ribofuranosylpyrimidon-(2)-2-[¹⁴C] darzustellen²¹.

Während durch die Umsetzung des Silbersalzes des 2-Hydroxypyrimidins mit der entsprechenden Halogenose²² das acetylierte O-Glucopyranosid darstellbar war, konnte das benzoyleerte O-Ribofuranosid nur dünnstschichtchromatographisch nachgewiesen, aber wegen seiner Instabilität nicht isoliert werden.

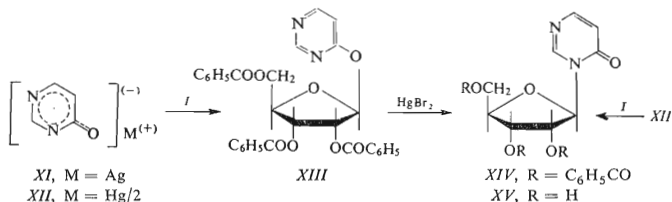
3- β -D-Ribofuranosylpyrimidon-(4)^{2,13,14} (*XV*) läßt sich glatt aus dem 4-Hydroxypyrimidin-quecksilbersalz *XII* durch Umsetzung mit Benzochlorribofuranose *I* darstellen. Die Debenzoylierung von *XIV* mit Natriummethylat liefert das freie

TABELLE I

UV-Spektren und CD-Spektren (Wasser, in Klammern die ϵ_{\max} und θ -Werte)

Verbindung	UV		CD		
	λ_{\max}	λ_{\min}	λ_1	λ_2	λ_3
<i>V</i>	308 (4 800)	244	304,5 (+10 450)	223 (-7 870)	196! (-16 920)
<i>VII</i>	308 (4 800)	242	305 (-10 600)	224 (+6 870)	194,5 (+11 600)
<i>X</i>	312 (4 800)	242	308 (+8 940)	226 s (-6 570)	206,5 (-12 130)
<i>XV</i>	268 (4 000)	240	268,5 (+17 500)	224 (+5 780)	200,5 (-25 800)

N-Ribofuranosid *XV*. Die Bande für die polarisierte Carbonylgruppe in *XIV* liegt bei 1690 cm^{-1} , die Bande der Estercarbonylgruppen bei 1730 cm^{-1} . Das UV-Spektrum von *XV* (Tab. I) stimmt mit dem UV-Spektrum des 3-Methylpyrimidons-(4) und des β -D-Glucopyranosides¹⁰ überein. Da Pyrimidon-N-glykoside die Hudsonschen Isorotationsregeln nicht befolgen, zeigen auch die β -Glykosylverbindungen *XIV* und *XV* spezifische Rechtsdrehung. Für das rechtsdrehende Enantiomer *XV* wurde die β -Konfiguration mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und ORD-Messung¹⁰ gesichert (Tab. I).



Das benzylierte O-Ribofuranosid des 4-Hydroxypyrimidins *XIII* ließ sich aus dem 4-Hydroxypyrimidin-silbersalz *XI* durch Umsetzung mit *I* in siedendem Toluol²² in einer Ausbeute von 60% bereiten. Während bei der analogen Reaktion mit α -Acetobromglucose sowohl O- als auch N-Derivat aufgefunden wurden¹⁰, konnte das isomere benzylierte N-Ribofuranosid *XIV* nicht nachgewiesen werden. *XIII* ist sehr instabil und wird bereits beim Erhitzen in neutraler methanolischer Lösung gespalten, woraus die O-Glykosidstruktur von *XIII* hervorgeht, außerdem fehlt im IR-Spektrum dieser Verbindung im Bereich von $1680\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ die Bande für eine polarisierte Carbonylgruppe, während die Bande der Estercarbonylgruppen bei 1730 cm^{-1} gut ausgebildet ist. Das freie O-Ribofuranosid ließ sich nicht darstellen, bei der Debenzylierung von *XIII* trat Spaltung der O-glykosidischen Bindung ein.

Etwa zur gleichen Zeit wurde *XIII* auch von Prystaš¹¹ aus *XII* und *I* in Toluol oder Acetonitril neben *XIV* oder durch hydrogenolytische Dehalogenierung des 6-Chlor-4-(tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranosyloxy)pyrimidins synthetisiert. Mit verschiedenen in 5- und 6-Stellung substituierten benzylierten 4-Hydroxypyrimidin-O-ribofuranosiden wurden auch O \rightarrow N-Umglykosidierungen durchgeführt, die sich aber in mehrfacher Hinsicht von den von uns gewählten Versuchsbedingungen unterscheiden.

Wir führten die Untersuchung der O \rightarrow N-Umglykosidierung²³ von *XIII* in siedendem Toluol in Gegenwart von Quecksilber(II)-bromid durch. Bei Bromid-Konzentrationen zwischen 8 und 2% wurde nur das benzylierte N-Ribofuranosid *XIV* aufgefunden und zu 74 bzw. 82% isoliert. Unter den gleichen Bedingungen erwies sich das acetylierte 4-Hydroxypyrimidin-O-glucopyranosid als stabiler gegenüber

TABELLE II
Papierchromatographie (R_F in S_1 , S_2) und Elektrophorese

Substanz	S_1	S_2	E_U^a	Substanz	S_1	S_2	E_U^a
V	0,60	0,20	0,96	Pyrimidon-(2)	0,60	0,30	0
VII	0,60	0,20	0,96	Pyrimidon-(4)	0,64	0,23	0,50
X	0,73	0,15	0,36	Uridin	0,47	0,15	1,00
XV	0,68	0,23	0,94				

^a E_U Elektrophoretische Beweglichkeit bezogen auf Uridin.

dem spaltenden Einfluß des Katalysators¹⁰. Bei Anwendung von 0,5% Quecksilber(II)-bromid wurde dünn-schichtchromatographisch *XIII* und *XIV* nebeneinander festgestellt. *XIV* konnte nach Zerstörung von *XIII* zu 52% isoliert werden. Eine thermische O → N-Umglykosidierung^{2,3} trat nur in sehr geringem Umfange auf, *XIV* konnte nur dünn-schichtchromatographisch in Spuren nachgewiesen, *XIII* jedoch zu 90% zurückerhalten werden. Die O → N-Umglykosidierung von *XIII* erfolgt also schwerer als beim benzoilierten O-Ribofuranosid des 2-Hydroxypyridins^{2,4}. Die Untersuchungen zeigen, daß N-Riboside von Pyrimidon-(2) und -(4) (*V*, *VII*, *X* und *XV*) darstellbar sind, während freie O-Ribofuranoside von 2- und 4-Hydroxypyrimidin auf Grund ihrer Instabilität nicht erhalten werden konnten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztisch „Boetius“ bestimmt. Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 (Zeiß, Jena), die CD-Spektren mit dem Spektrophotometer Roussel-Jouan-Dichrograph Modell CD-185 (Konzentration 0,2 mg/ml) aufgenommen (Tab. I). Wenn nicht anders angegeben, sind die $[\alpha]_D^{25}$ -Werte in Chloroform gemessen worden. Die Papierchromatographie wurde absteigend auf Whatman Nr.1 in folgenden Systemen durchgeführt: S_1 , Propanol-2–25% Ammoniak–Wasser 7:1:2; S_2 , Butanol-1–Essigsäure–Wasser 5:2:3. Die präparative Papierchromatographie erfolgte an Whatman 3 MM. Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel (Chemiewerk Greiz-Dörlau) verwendet. Als Laufmittel wurden eingesetzt: S_3 , Essigester–Cyclohexan 1:4; S_4 , Essigester–Cyclohexan 2:3; S_5 , Essigester–Cyclohexan 7:3; S_6 , Essigester. Die Detektion der Verbindungen erfolgte durch Betrachten im UV-Licht (Chromatolight). Dünnschichtchromatogramme wurden außerdem durch Besprühen mit einer Lösung von 0,15 g Kaliumpermanganat in 10 ml konzentrierter Schwefelsäure entwickelt. Die Papierelektrophorese erfolgte am gleichen Papier nach Markham und Smith^{2,5} (40 V/cm/45, min). Als Puffer wurde 0,2M Triäthylammoniumborat pH 7,5 verwendet. Die R_F -Werte und elektrophoretischen Beweglichkeiten sind in der Tabelle II zusammengestellt.

1-(Tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranosyl)pyridon-(2) (IV)

Aus einer Suspension von 2-Hydroxypyrimidin-quecksilbermonochlorid¹ (III) (4,0 g, 12 mmol; gepulvert, 5 Std. i. Vak. bei 60°C über P₂O₅ getrocknet) in 250 ml Toluol wurden 100 ml bei 80°C i. Vak. abdestilliert. Nach Zugabe einer Lösung von 2,3,5-Tri-O-benzoyl-D-ribofuranosylchlorid (I) (4,81 g, 10 mmol) in 50 ml Toluol und 4,0 g Quecksilber(II)-bromid wurde das Gemisch unter Rühren 1,5 Std. zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wurde über Nacht bei 5°C aufbewahrt, dann die Toluollösung abgetrennt und der verbleibende sirupöse Rückstand mit 250 ml Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wurde mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und Wasser ausgeschüttelt, getrocknet (CaCl₂) und i. Vak. eingedampft. Nach Entfernung von Chloroform- und Toluolspuren i. Vak. wurde der Rückstand mit Äthanol angerieben. Pulver, das dünnschichtchromatographisch rein ist. Smp. 150–154°C (Lit.² 154–158°C); Ausbeute: 3,80 g (70%); $[\alpha]_D^{20} +58,5^\circ$ (c 2,0). C₃₀H₂₄N₂O₈ (540,5): berechnet 66,66% C, 4,47% H, 5,18% N; gefunden: 66,32% C, 4,49% H, 5,01% N. Die Toluollösung wurde nach Ausschütteln mit Natriumthiosulfatlösung und Wasser getrocknet (CaCl₂) und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde auf 4 Kieselgelplatten (20 × 20 cm, Schichtdicke 3 mm) aufgetragen und mittels S₅ chromatographiert. Das im UV-Licht sichtbare Band bei R_F 0,25 bis 0,35 wurde mit Essigester-Aceton 1:1 eluiert und das Eluat i. Vak. eingedampft. Ausbeute an IV 0,55 g (10%, berechnet auf I); Smp. 152–155°C. (S₅, R_F 0,24; S₆, R_F 0,72).

1- β -D-Ribofuranosylpyrimidon-(2) (V)

Eine Lösung von 1-(Tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranosyl)pyrimidon-(2) (IV) (2,70 g, 5 mmol) in 125 ml 0,1M methanolischem Natriummethylat wurde 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde mit Wofatit KPS p.a. neutralisiert, die Lösung in der Hitze mit Kohle behandelt und i. Vak. eingedampft. Nach Abtrennung des Benzoesäuremethylesters mittels Petroläther wurden Lösungsmittelreste i. Vak. über CaCl₂ entfernt. Hygroskopisches Pulver, das dünnschichtchromatographisch und elektrophoretisch rein ist; Ausbeute: 85%; $[\alpha]_D^{20} +112,5^\circ$ (c 2,0; Wasser).

1- β -L-Ribofuranosylpyrimidon-(2) (VII)

Das 2-Hydroxypyrimidin-quecksilbermonochlorid (III) (0,4 g, 1,2 mmol) wurde mit 2,3,5-Tri-O-benzoyl-L-ribofuranosylchlorid¹⁹ (II) (0,48 g, 1 mmol) analog der Synthese von IV in Gegenwart von 0,4 g Quecksilber(II)-bromid in 20 ml Toluol umgesetzt. Ausbeute an Tribenzoat VI 0,32 g (60%). Smp. 152–154°C. (S₅, R_F = 0,24, S₆, R_F = 0,72). Eine Lösung von VI (0,30 g) in 5 ml mit Ammoniak gesättigtem Methanol wurde 12 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann i. Vak. zur Trockne eingedampft. Nach Entfernen des Benzoesäuremethylesters mittels Petroläther wurde der Rückstand auf 3 Bogen Whatman 3 MM aufgetragen und in S₁ chromatographiert. Das Band vom R_F 0,65 wurde mit Wasser eluiert, die Lösung i. Vak. eingedampft; Ausbeute: 1925 OD₃₀₈ (0,4 mmol, 66% berechnet auf VI). VII wurde aus Dioxan lyophilisiert. Hygroskopisches Pulver, das papierchromatographisch und elektrophoretisch rein ist; Ausbeute: 72 mg (0,32 mmol, 53% berechnet auf VI).

1- β -D-Ribopyranosylpyrimidon-(2) (X)

Eine Lösung von Pyrimidon-(2) (0,48 g, 5 mmol) in 5 ml Methanol wurde mit 5 ml 1M methanolischem Natriummethylat versetzt und eingeengt. Der Rückstand wurde 12 Std. bei 0,1 Torr über P₂O₅ getrocknet und in 5 ml Dimethylformamid suspendiert. Nach Zugabe von 2-O-Tosyl-D-arabinose (Dioxanat)^{20,21} (IX) (1,4 g, 4,9 mmol) wurde die Mischung bei Raumtemperatur

2 Tage gerührt, dann bei 40°C/0,1 Torr eingeeengt und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde nach dem Filtrieren über Cellite auf eine DEAE-Zellulosesäule (80 × 4 cm, HCO₃⁻-Form) aufgetragen und die neutrale UV-absorbierende Fraktion mit Wasser eluiert. Mittels Borat-Elektrophorese sind das Pyranosid *X* und Pyrimidon-(2) nachweisbar. Die Lösung wurde i. Vak. eingeeengt und auf eine Sephadex G-10-Säule (80 × 3,5 cm) gegeben, die Elution erfolgte mit Wasser (1 ml/min). Die Hauptfraktion, die noch Pyrimidon-(2) in Spuren enthielt, wurde eingeeengt, auf 4 Bogen Whatman 3 MM aufgetragen und in S₂ chromatographiert. Das Band vom R_F 0,15 bis 0,20 wurde mit Wasser eluiert. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde *X* aus Äthanol-Cyclohexan kristallisiert. Smp. 191–194°C; Ausbeute: 152 mg (0,67 mmol, 13,4%). C₉H₁₂N₂O₅ (228,2); berechnet: 47,37% C, 5,30% H, 12,28% N; gefunden: 47,89% C, 5,52% H, 12,18% N.

4-(Tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyloxy)pyrimidin (*XIII*)

Aus einer Suspension von 4-Hydroxypyrimidin-silbersalz¹⁰ (*XI*) (1,50 g, 7,5 mmol; gepulvert 5 Std. i. Vak. bei 60°C über P₂O₅ getrocknet) in 80 ml. Toluol wurden 40 ml bei 75°C i. Vak. abdestilliert. Nach Zugabe einer Lösung von Chlorid *I* (2,40 g, 5 mmol) in 20 ml Toluol wurde das Gemisch unter Rühren 10 min zum Sieden erhitzt. Die vom Silberchlorid heiß abgesaugte Lösung wurde i. Vak. bei 40°C eingedampft und mit Petroläther versetzt. Die Ausfällung wurde aus Cyclohexan umkristallisiert; Prismen; Smp. 135–136°C (aus Äthanol bei kurzzeitigem Erhitzen), Lit.¹¹ 136–137°C (aus Äther); Ausbeute: 60%. [α]_D²¹ –5,1° (c 2,0). C₃₀H₂₄N₂O₈ (540,5); berechnet: 66,66% C, 4,47% H, 5,18% N; gefunden: 66,89% C, 4,36% H, 5,52% N. (S₃, R_F 0·10, S₄, R_F 0·23; S₅, R_F 0·72; S₆, R_F 0·95).

3-(Tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)pyrimidon-(4) (*XIV*)

Das 4-Hydroxypyrimidin-quecksilbersalz¹⁰ (*XII*) (4,29 g, 11 mmol) wurde mit *I* (9,61 g, 20 mmol) in Xylol (150 ml) analog² umgesetzt. Nadeln; Smp. 122–130°C (aus Methanol), nach Kristallisation erneuter Smp. 157–159°C. (Lit.² 157–157,5°C). Ausbeute: 63%. [α]_D²⁰ +14,8° (c 2,0).

O → N-Umglykosidierung von *XIII*

Ein Lösung von *XIII* (0,54 g, 1 mmol) und 2,0 g Quecksilber(II) bromid in 25 ml Toluol wurde 5 Std. im Sieden gehalten. Die Lösung wurde mit 50 ml Toluol versetzt, nach dem Abkühlen dreimal mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet (CaCl₂). Dünnschichtchromatographisch (S₄, S₅) konnte nur *XIV* nachgewiesen werden. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert; Nadeln; Smp. 122–130°C und 157–159°C; Ausbeute: 74%. [α]_D²⁰ +15,6° (c 2,0). (S₃, R_F 0; S₄, R_F 0,17; S₅, R_F 0·64; S₆, R_F 0·93).

3-β-D-Ribofuranosylpyrimidon-(4) (*XV*)

Eine Lösung von *XIV* (5,41 g, 10 mmol) in 250 ml 0·05M methanolischem Natriumethylat wurde 30 min im Sieden gehalten und analog der Darstellung von *V* aufgearbeitet; Prismen; Smp. 170–171°C (aus Äthanol, Lit.² 170–171°C); Ausbeute: 90%, [α]_D¹⁹ +92·1° (c 2·0; Wasser).

LITERATUR

1. Ikehara M.: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 8, 308 (1960).
2. Funakoshi R., Irie M., Ukita T.: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 9, 406 (1961).
3. Pfeleiderer W., Robins R. K.: Chem. Ber. 98, 1511 (1965).
4. Laland S. G., Serck-Hansen G.: Biochem. J. 90, 76 (1964).
5. Helgeland L., Laland S. G.: Biochem. Biophys. Acta 87, 353 (1964).
6. Øyen T. B., Helgeland L., Laland S. G.: Biochem. J. 92, 27 p (1964).
7. Øyen T. B., Laland S. G.: Biochem. Biophys. Acta 182, 567 (1969).
8. Øyen T. B.: Biochem. Biophys. Acta 186, 237 (1969).
9. Wagner G., Süß F.: Z. Chem. 6, 340 (1966); Pharmazie 23, 8 (1968).
10. Wagner G., Süß F.: Arch. Pharm. 300, 1027 (1967).
11. Prystaš M.: diese Zeitschrift 33, 1813 (1968).
12. Pischel H.: *Habilitationsschrift*. Karl-Marx-Universität, Leipzig 1969.
13. Watanabe K. A., Fox J. J.: J. Heterocycl. Chem. 6, 108 (1969).
14. Winkley M. W., Robins R. K.: J. Org. Chem. 34, 431 (1969).
15. Klein K. S., Wempen I., Watanabe K. A.: J. Org. Chem. 35, 2330 (1970).
16. Bald R. W., Holý A.: diese Zeitschrift 37, 522 (1972).
17. Pischel, H., Holý A.: diese Zeitschrift 35, 3584 (1970).
18. Votruba I., Holý A., Pischel H.: diese Zeitschrift 37, 2213 (1972).
19. Holý A.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
20. Holý A., Šorm F.: diese Zeitschrift 34, 3383 (1969).
21. Kopecký J. J., Holý A.: Radiochem. Radioanal. Letters 7, (5), 361 (1971).
22. Fischer E., Helferich B.: Ber. 47, 210 (1914).
23. Wagner G.: Pharmazie 25, 675 (1970).
24. Pischel H., Wagner G.: Arch. Pharm. 300, 602 (1967).
25. Markham R., Smith J. G.: Biochem. J. 52, 552 (1952).