

## Glykosylazide als Ausgangsbasis zur Gewinnung von Nucleosidanalogen, 3. Mitt. [1] Synthese von Alkylaminotetrazol- und Uretidinonucleosiden

Herbert Knotz und Erich Zbiral\*

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 4. April 1986. Angenommen 25. April 1986)

*Glykosylazides as Starting Materials for the Preparation of Nucleoside Analogues,  
Part III:*

*Syntheses of Alkylaminotetrazole- and Uretidino Nucleosides*

The  $\beta$ -ribofuranosylazide **1** is transformed after usual derivatization by suitable protecting groups into the P—N-ylid **2**, which gives the corresponding N-Glykosyl-N-alkylcarbodiimides **4** and a small amount of the glykosylisocyanatderivative **3** by reaction with alkylisocyanates. The carbodiimides **4** were reacted with hydrazoic acid to give the alkylaminotetrazolnucleosides **5** and finally the free nucleosidanalogs **6**. In the case of **5c** the 5-aziridinyltetrazolnucleosid **5h** was formed by an usual neighbouring group reaction. In addition the compound **1** is transformed into the 3',5'-diprotected anchor derivative **7** by reaction with  $TIPSCl_2$ . The latter could be transformed by usual steps into the alkylaminotetrazolnucleosides **8** with a free 2'-OH group. In the next step the 2'-*p*-tolylthiocarbonates **9** were prepared followed by transformation to the 2'-desoxynucleosides **10** by means of tributyltinhydride. Finally the free 2'-desoxynucleosides **11** were prepared. By reacting the carbodiimides **4** with phenylisocyanate a mixture of the two possible regioretidinonucleosidderivatives **12** and **13** are formed. In the case of the N-glykosyl-N-allylcarbodiimide **4d** only the one isomer **13d** arises.

(*Keywords: N- $\beta$ -Ribofuranosyl-N'-alkyl-carbodiimides, syntheses, valence state and reaction with phenylisocyanate; 5-Alkylaminotetrazol- $\beta$ -ribofuranosylnucleosides and 2'-desoxy-derivatives*)

### Einleitung

Die Isolierung vieler natürlicher Nucleoside mit unkonventionellen Basen, aber bisweilen auch von Zuckern mit interessanten antibiotischen,

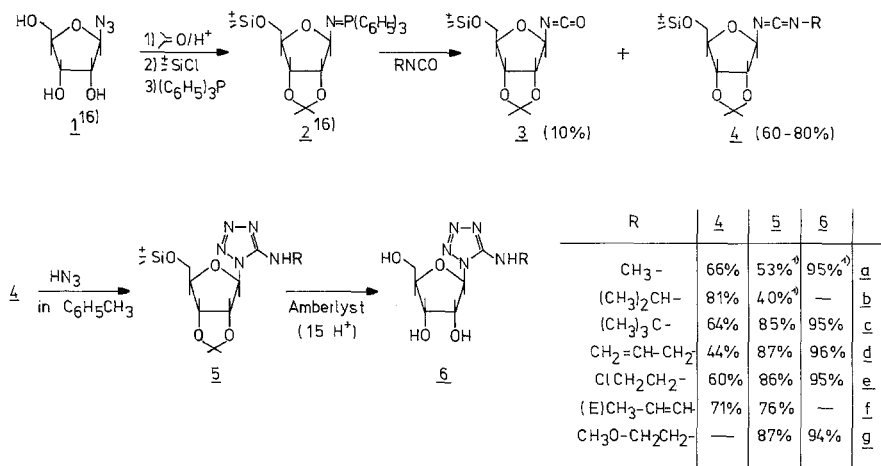
\* Herrn Prof. Dr. A. Neckel mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

antiviralen, antiparasitären, antibakteriellen Eigenschaften und Antitumorwirkung [2—6] hat viele Aktivitäten auf dem Gebiet der Synthese artifizierlicher Nucleoside [7—9], der sogenannten Nucleosidanalogen, ausgelöst. Stellvertretend seien hier das Breitbandantibiotikum Ribavirin bzw. Virazol [10], die sich durch Antitumoreigenschaften auszeichnenden Verbindungen Thiazofurin [11] und die Hypoxanthin-, Guanin- und Thiopurinnucleoside mit 6-Desoxy-*D*-allofuranose und 6-Desoxy-*L*-ta-lofuranose als Zuckerkomponenten [12] angeführt.

### Ergebnisse und Diskussion

In einer früheren Arbeit [1] berichteten wir über eine regioselective Synthese von Alkylaminotetrazolnucleosiden. Über Tetrazolnucleoside selbst liegen nur vereinzelte Untersuchungen vor [13—15]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über die Reindarstellung der in Lit. [1] nur *in situ* aus den Vorstufen **1** [16] und **2** [16] erhaltenen *N*-Glykosyl-*N*-alkylcarbodiimide **4** (Schema 1). Diese stellen zudem bedeutend bessere Ausgangspositionen zur Erschließung von Nucleosidanalogen **5** und **6** dar (Schema 1).

Schema 1



Sie ermöglichten auch die Aufklärung eines interessanten valenzchemischen Sachverhalts.

In Lit. [1] wurde noch das Vorliegen von zwei diastereomeren Kumulenisomeren angenommen (vgl. dort Formel **5** und die dazu entsprechenden Beschreibungen im experimentellen Teil. Bei der jeweils erfolgten DC-Überprüfung wurden die „erwarteten“ zwei Substanzen gefunden. Bei der zweiten Substanz

handelt es sich jedoch, wie wir nun feststellen konnten, jeweils um das aus **4** und  $(C_6H_5)_3PO$  aus einer inversen *Wittig*-Reaktion resultierende Glykosylisocyanat **3**.

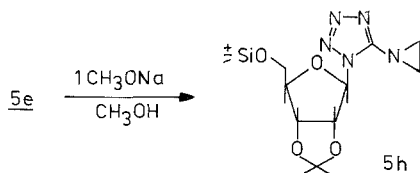
Es bestätigte sich nämlich auf Grund der NMR-Analyse die aus INDO-Berechnungen folgende Erwartung [17], daß die konformationelle Stabilität auch der Carbodiimide **4** tatsächlich sehr gering ist. Es handelt sich um eine Isomerisierung, welche aus einer Kombination von Rotations- und N-Inversionsprozessen zustandekommt [17].

Sämtliche Carbodiimide **4 a—4 f** wiesen sich trotz der sehr verschiedenartigen N-terminalen Reste in den 250 MHz-NMR-Spektren immer nur als jeweils eine Spezies aus. Ein zufälliges Vorliegen von nur einem der beiden möglichen Diastereomeren kann ausgeschlossen werden. Dies würde nämlich in allen Fällen für den Bildungsprozeß das nicht haltbare Postulat einer ausschließlichen diastereoselektiven Kontrolle notwendig machen. Am Beispiel der Verbindung **4 a** konnten wir zudem zeigen, daß mehrere bis zu  $-100^\circ$  vermessene NMR-Spektren keinen Unterschied zu dem bei Raumtemp. aufgenommenen Spektrum aufwiesen. Das bedeutet aber, daß in diesem Temperaturbereich kein Koaleszenzphänomen vorliegt und daher eine Inversionstemperatur unter  $-100^\circ$  erwartet werden kann. Dieses Ergebnis läßt daher den naheliegenden Schluß zu, daß an Stelle der berechneten Inversionsbarriere von 8,4 kcal/mol [18] im vorliegenden Fall noch ein niedrigerer Wert zutreffend sein dürfte.

Das bei der Umsetzung als Nebenprodukt aufscheinende Isocyanat **3** ist auch für die Entstehung der in Lit. [1] referierten Bis-glykosylcarbodiimide verantwortlich, die ihrerseits Anlaß zur Bildung von Bis-glykosylaminotetrazolen gaben. Durch die in dieser Arbeit gewählte destillative Reindarstellung der Carbodiimide **4** konnte naturgemäß auch die Verunreinigung mit den eben erwähnten Bis-glykosylcarbodiimiden [1] vermieden werden.

Die Umsetzung von **4** mit  $HN_3$  in Toluol [19] lieferte die reinen Tetrazolnucleoside **5** (Schema 1). Daß es sich in allen Fällen um die  $\beta$ -konfigurierten Nucleoside handelt, folgt aus der signifikant kleinen 1'-H, 2'-H-Kopplung von 0—1 Hz. Sie korreliert mit der analogen kleinen Kopplung vieler anderer 2,3-O-Isopropylidennucleosidderivate [20]. Das Tetrazolnucleosid **5 e** ließ sich, wie geplant, mit einer stöchiometrischen Menge  $CH_3ONa$  in das 5-N-Aziridinyltetrazolnucleosidderivat **5 h** (Schema 2) bzw. mit einem Überschuß  $CH_3ONa$  in das entsprechende Methoxyethylaminotetrazolnucleosidderivat **5 g** umwandeln.

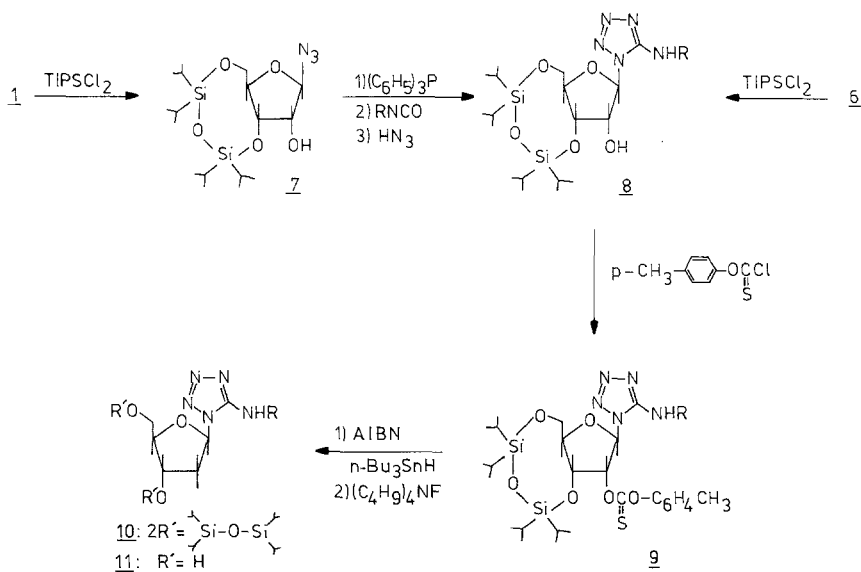
Schema 2



Die weitere Abspaltung der Schutzgruppen mit Amberlyst ( $15\text{H}^+$ ) lieferte die Verbindungen **6c–e** und **6g**. Sie erwiesen sich bei der Überprüfung auf antivirale, antibakterielle, antifungale und immunstimulierende Eigenschaften als inaktiv\*.

Verbindung **5h** konnte bisher nicht unter Erhalt des Aziridinylrestes deblockiert werden.

Schema 3



R	<b>8</b> *)	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	
$\text{CH}_3-$	43%	87%	90%	97%	<b>a</b>
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	37%	86%	96%	98%	<b>b</b>
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	49%	73%	97%	90%	<b>c</b>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	51%	85%	87%	95%	<b>d</b>
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2-$	47%	85%	98%	90%	<b>e</b>
$(\text{S})\text{CH}_3\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	94%	86%	98%	97%	<b>f</b>
$(\text{S})\text{CH}_3\text{CHCOOH}$	—	—	—	91%	<b>g</b>

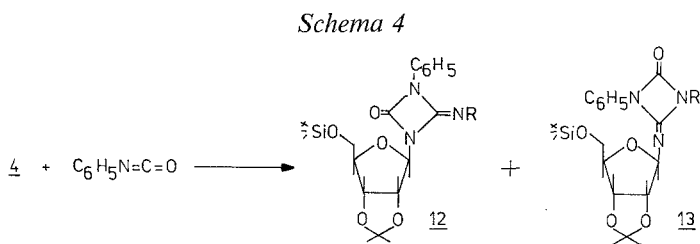
\*) Ausbeute nach der dritten Stufe

\* Diese Untersuchungen verdanken wir dem Sandoz-Forschungsinstitut Wien.

Als weiteres Ziel faßten wir die Darstellung der 2'-Desoxytetrazolnucleoside **11**, wie aus dem Schema 3 ersichtlich ist, ins Auge.

Auf Grund der wohlbekannten gleichzeitigen Schutzmöglichkeit der OH-Gruppen in der 3'- und 5'-Position mittels des bifunktionellen Reagens  $TIPSCl_2$  [21] kann **6** in das gewünschte Derivat **8** mit freier 2'-OH-Funktion übergeführt werden. Weitaus ökonomischer erwies sich jedoch die direkte Umwandlung von **1** in **7** und die sich daran anschließenden Eintopfverfahren, welches in diesem Fall ohne Isolierung der entsprechenden Carbodiimidzwischenstufen — trotz freier 2'-OH-Gruppe — ebenso den Zugang zu **8** ermöglicht. Nach Umwandlung in die entsprechenden Thiocarbonatderivate **9** [22] konnten mit  $AIBN$ - (*n-Bu*)<sub>3</sub>SnH [22] die zunächst 3',5'-geschützten 2'-Desoxytetrazolnucleosid-derivate **10** hergestellt werden, welche schließlich mit Tetrabutylammonfluorid (*TBAF*) an die oben erwähnten 2'-Desoxynucleosidanalogen **11** umgewandelt werden. Aus dem Schema 3 können noch nähere Details (Ausbeuten) dazu entnommen werden.

Ausgehend von der Tatsache, daß Carbodiimide mit anderen Kumulen wie Isocyanaten eine [2+2]Cycloaddition eingehen [23], setzten wir die Carbodiimide **4** mit Phenylisocyanat um. Die Ergebnisse dazu sind in Schema 4 zusammengefaßt. Man entnimmt daraus, daß mit Ausnahme des Allylrestes (für **4d**) jeweils beide möglichen Additionsrichtungen beschriftet werden. Im Falle des *tert.*-Butylglykosylcarbodiimids **4c** unterbleibt die Reaktion infolge offensichtlich zu ausgeprägter sterischer Hinderung [24]. Mit aliphatischen Isocyanaten konnte ebenso kein Umsatz mit **4** erreicht werden.



R	<u>12</u> : <u>13</u>	<u>12</u> + <u>13</u>	
CH <sub>3</sub>	2 : 3	62%	<u>a</u>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	3 : 1	89%	<u>b</u>
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	0 : 1	38%	<u>d</u>
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1 : 3	31%	<u>e</u>

Die Strukturzuordnung für die Uretidinonucleoside **12** und **13** kann auf Grund einer vergleichenden Betrachtung der in Schema 4 angeführten chemischen Verschiebung der N-Alkylgruppen einerseits und des 2'-H des Zuckeranteils andererseits durchgeführt werden.

Charakteristische  $\delta'$ -Werte

H'-2	4,72	<u>12a</u>	$\text{>NCH}_3$	3,00 (s)
H'-2	4,76	<u>13a</u>	$=\text{NCH}_3$	3,18 (s)
H'-2	4,73	<u>13b</u>	$\text{>NCH}(\text{CH}_3)_2$	1,42 (d)
H'-2	5,38	<u>12b</u>	$=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	1,26 (d)
H'-2	4,72	<u>13d</u>	$\text{>N-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	4,24 (dd)
H'-2	4,79	<u>13c</u>	$\text{>N-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3,64-4,04 (m) *
H'-2	5,42	<u>12c</u>	$=\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3,76 (m)

\* In diesem Bereich fallen noch zusätzlich 5'H<sub>a</sub> und 5'H<sub>b</sub>.

Das jeweils eine bei tieferem Feld auftretende 2'-H Signal im Falle der beiden Isomerenpaare **12b/13b** und **12e/13e** kann mit der im zeitlichen Mittel bevorzugt über dem 2'-H lagernden CO-Gruppierung erklärt werden („syn“-Stellung). In einer gewissermaßen komplementären Situation dazu befinden sich die chemischen Verschiebungen für die N-Isopropylsignale des Isomerenpaares **12b/13b**. Bei tieferem Feld, nämlich 1,42, scheint das der CO-Gruppe benachbarte Signal der CH<sub>3</sub>-Reste aus der Isopropylgruppe auf. Beim Isomerenpaar **12a/13a** fällt die eben erwähnte Tieffeldverschiebung als Erkennungsmerkmal aus, möglicherweise infolge der sicherlich weniger behinderten Rotation bezüglich der C-1-N-Bindung und der dadurch im zeitlichen Mittel weniger über 2'-H lagernden CO-Gruppierung. Hingegen kann man den charakteristischen Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden N-CH<sub>3</sub>-Gruppen zur Zuordnung heranziehen. Für **13a** entspricht die Tieffeldverschiebung um  $\Delta = 0,18$  gegenüber **12a** den Erwartungen. Das 2'-H für das N-Allylderivat **13d** liegt ebenso an der erwarteten Stelle. Eine Entfernung der Schutzgruppen mit Amberlyst (15H<sup>+</sup>) unter Erhalt der Vierringstruktur konnte bisher nicht verwirklicht werden.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Fertigplatten mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Fa. Merck verwendet. Die Sichtbarmachung der Substanzen erfolgte unter der UV-Lampe (254 nm) und durch Besprühen mit 2% Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Lösung in 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschließendem Verkohlen auf einer Heizplatte. Die Säulenchromatographie unter Normaldruck wurde mit Kieselgel (Korngröße 0.063—0.200 mm) durchgeführt. Für die „flash“-Chromatographie [25] wurde Kieselgel mit der Korngröße 0.040—0.063 mm verwendet.

Die 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem WM 1-250-Gerät der Fa. Bruker aufgenommen; als Lösungsmittel diente Deuteriochloroform, als innerer

Standard Tetramethylsilan, bei silylierten Verbindungen Chloroform. Die ungeschützten Zucker wurden in  $DMSO-d_6$  mit Chloroform als innerem Standard und nachfolgendem  $D_2O$ -Austausch aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm, die Kopplungskonstanten ( $J$ ) in Hertz angegeben. Die Massenspektren wurden auf einem Spektrometer Varian CH-7 aufgenommen, die IR-Spektren auf einem Spektrometer Perkin Elmer 377.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der N-[2,3-O-Isopropyliden-5-O-tert.butylsilyl- $\beta$ -D-ribofuranosyl]-N'-alkyl-carbodiimide 4*

*Verfahren A:* Je Äquivalent Glycosylazid und Triphenylphosphan wurden in absolutem Toluol (10 ml pro mmol Glycosylazid) gelöst und in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr und Septum im Ölbad auf 85 °C erwärmt. Nach dem Abklingen der  $N_2$ -Entwicklung hielt man noch 1 h bei 80 °C, ließ auf 60 °C abkühlen und fügte durch das Septum 1.1 Äquivalente der jeweiligen Isocyanatkomponente hinzu. Der Verlauf der Reaktion wurde auf DC-Platten (Petrolether/Essigester 5:1) verfolgt. Es waren immer zwei nahe beisammen liegende, nicht fluoreszenzlöschende Flecken zu sehen. Der dominierende Fleck stellte immer das gewünschte Carbodiimid dar, der zweite entspricht dem Ribofuranosylisocyanat. Die Reaktionslösung wurde nun filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei ca. 20–30 Torr entfernt. Dann wurde unter Vorschaltung einer Kältefalle im rotierenden Kugelrohr bei 0.05–0.001 Torr (Quecksilberdampfstrahldiffusionspumpe) langsam destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von 85–90 °C wurde überschüssiges Triphenylphosphan und Ribofuranosylisocyanat als erste Fraktion erhalten. Bei 95–125 °C wurden die Carbodiimide **4** als zweite Fraktion gesammelt. Mit Ausnahme von **7a** erwiesen sich alle Carbodiimide als stabil genug, um bis zu einer Woche im Kühlschrank unter Argon aufbewahrt zu werden. Die Carbodiimide verkohlten nach dem Besprühen mit 2% Cer(IV)-nitrat-Lösung in 2 N Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen auf der Heizplatte.

*Verfahren B:* Bei der *in-situ*-Erzeugung von  $CH_3-CH=CH-NCO$  aus dem entsprechenden Säureazid wurde letzteres in Toluol aus dem Säurechlorid und der 2-fachen Menge aktiviertem  $NaN_3$  [26] erzeugt. Es wurde immer etwa die 4-fache Menge Säureazid erzeugt. Davon wurde dann nach Absetzen des Bodenkörpers der benötigte aliquote Anteil über ein Septum mit einer Injektionsspritze entnommen und durch ein Septum in die vorher auf 80 °C erwärmte Lösung des Ribosyliminophosphorans **2** eingeführt.

*N-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-N-methyl-carbodiimid (4a)*

Reaktionsdauer 2.5 hn, Ausb. 66%, farbloses Öl (Kp.<sub>0.001</sub> 95–100 °C),  $R_f$  = 0.65 (Petrolether/Essigester 5:1).  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ , über Alox B):  $\delta$  = 0.07 (s; 6 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.88 (s; 9 H, tert. Butyl), 1.32 und 1.48 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 2.98 (s; 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.64 (ABX-System; 2 H,  $J_{5'a,5'b} = -10.5$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.5$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 8$  Hz), 4.18 (dd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.5$  Hz), 4.51 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} = 1$  Hz,  $J_{2',3'} = 6$  Hz), 4.72 (dd; 1 H, 3'-H), 5.36 (d; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 343$  (0.34%,  $M^+ + 1$ ), 342 (2.09,  $M^+$ ), 327 (1.87,  $M^+ - CH_3$ ), 285 (17.18,  $M^+$ -tert. Butyl). IR: 2865  $cm^{-1}$  (NCH<sub>3</sub>), 2145  $cm^{-1}$  (Rib-N=C=N-CH<sub>3</sub>), 1320 und 1220  $cm^{-1}$  (Isopropyliden).

$C_{16}H_{30}N_2O_4Si$  (342.52). Ber. C 56.10 H 8.82 N 8.17.

Gef. C 56.19 H 8.75 N 8.11.

*N*-(5'-*O*-*tert*.Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl)-*N'*-isopropyl-carbodiimid (**4b**)

Reaktionsdauer 1 h, Ausb. 81%, farbloses Öl (Kp.<sub>0.001</sub> 98—105 °C),  $R_F = 0.68$  (Petrolether/Essigester 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> über Alox B):  $\delta = 0.09$  (s; 6 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.90 (s; 9 H, *tert*.Butyl), 1.25 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H,  $J_{H,CH_3} = 7.6$  Hz], 1.34 und 1.51 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 3.70 (ABX-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -14.4$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 11.2$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 7.2$  Hz), 3.75 [dq; 1 H, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.19 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.8$  Hz), 4.54 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 6.5$  Hz,  $J_{2',1'} = 1$  Hz), 4.75 (dd; 1 H, 3'-H), 5.40 (d; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 371$  (0.36%,  $M^+ + 1$ ), 370 (1.03,  $M^+$ ), 355 (1.66,  $M^+ - CH_3$ ), 313 (28.58,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 255 [4.45,  $M^+ - Si(CH_3)_3$ ]. IR: 2130 cm<sup>-1</sup> [Rib—N=C = N—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (370.57). Ber. C 58.34 H 9.24 N 7.56.  
Gef. C 58.21 H 9.19 N 7.51.

*N*-(5'-*O*-*tert*.Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl)-*N'*-*tert*.butyl-carbodiimid (**4c**)

Reaktionsdauer 14 hn, Ausb. 64%, farbloses Öl Kp.<sub>0.001</sub> 125—130 °C,  $R_F = 0.55$  (Petrolether/Essigester 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> über Alox B):  $\delta = 0.08$  (s; 6 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.91 (s; 9 H, Si-*tert*.Butyl), 1.30 (s; 9 H, N-*tert*.Butyl), 1.33 und 1.50 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 3.67 (ABX-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -10.5$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 7.4$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.2$  Hz), 4.19 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.4$  Hz), 4.54 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 6.3$  Hz,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 4.75 (dd; 1 H, 3'-H), 5.40 (d; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 120 °C):  $m/e = 385$  (0.21%,  $M^+ + 1$ ), 384 (1.28,  $M^+$ ), 369 (0.92,  $M^+ - 15$ ), 327 (12.08,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ). IR: 2130 cm<sup>-1</sup> [Rib—N=C = N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Si (384.59). Ber. C 59.33 H 9.43 N 7.28.  
Gef. C 59.28 H 9.34 N 7.17.

*N*-(5'-*O*-*tert*.Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl)-*N'*-(allyl)-carbodiimid (**4d**)

Reaktionsdauer 2 hn, Ausb. 44%, farbloses Öl, Kp.<sub>0.001</sub> 120—130 °C,  $R_F = 0.71$  (Petrolether/Essigester 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> über Alox B):  $\delta = 0.06$  (s; 6 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.88 (s; 9 H, *tert*.Butyl), 1.31 und 1.48 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 3.64 (ABX-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H,  $J_{5'a,5'b} = -10.5$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 8.8$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5$  Hz), 3.84 (m; 2 H, NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.17 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.8$  Hz), 4.53 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 6$  Hz,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 4.72 (dd; 1 H, 3'-H), 5.16 (dd; 1 H, H<sub>cis</sub>,  $J_{H,Heis} = 10.4$  Hz,  $J_{Heis,CH_2} = 1.5$  Hz), 5.28 (dd; 1 H, H<sub>trans</sub>,  $J_{H,trans} = 17.5$  Hz,  $J_{H,trans,CH_2} = 1.8$  Hz), 5.39 (d; 1 H, 1'-H), 5.87 (dddd; 1 H, NCH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>). MS (70 eV, 120 °C):  $m/e = 353$  (3.28%,  $M^+ - CH_3$ ), 311 (47.09,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ). IR: 2135 cm<sup>-1</sup> (Rib—N=C = N—CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Si (368.55). Ber. C 58.66 H 8.75 N 7.60.  
Gef. C 58.59 H 8.71 N 7.54.

*N*-(5'-*O*-*tert*.Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl)-*N'*-2-chlorethyl-carbodiimid (**4e**)

Reaktionsdauer 35 min, Ausb. 60%, farbloses Öl, Kp.<sub>0.001</sub> 125—135 °C,  $R_F = 0.51$  (Petrolether/Essigester 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> über Alox B):  $\delta$



= 0.01 (s; 6 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.82 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 1.25 und 1.41 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 3.45—3.69 (m; 6 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 4.13 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.2$  Hz), 4.49 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 6.1$  Hz,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 4.66 (dd; 1 H, 3'-H), 5.26 (d; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 390$  (0.48%,  $M^+$ ), 375 (1.24,  $M^+ - 15$ ), 333 (37.18,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ). IR: 2 140 cm<sup>-1</sup> (Rib—N=C = N—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl).

C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SiCl (390.98). Ber. C 52.22 H 7.99 N 7.16.  
Gef. C 52.10 H 7.95 N 7.18.

*N*-(5'-*O*-*tert.*Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden-β-*D*-ribofuranosyl)-*N'*-1-propenyl-carbodiimid (**4f**)

Reaktionsdauer 2 hn, Ausb. 71%, gelbes Öl, Kp.<sub>0.001</sub> 120—128 °C,  $R_F = 0.61$  (Petrolether/Essigester 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> über Alox B):  $\delta = 0.08$  (s; 6 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.90 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 1.32 und 1.48 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.64 (dd; 3 H, CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub>CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{Hb,CH}_3} = 7.2$  Hz,  $J_{\text{Ha,CH}_3} = 2.4$  Hz), 3.65 (ABX-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -11.6$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 8$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.5$  Hz), 4.20 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 2$  Hz), 4.57 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 5.6$  Hz,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 4.74 (dd; 1 H, 3'-H), 5.40 (d; 1 H, 1'-H), 5.48 (m; 1 H, CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub>CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{Hb,Ha}} = 12.8$  Hz), 6.11 (dd; 1 H, CH=CH—CH<sub>3</sub>). MS (70 eV, 110 °C):  $m/e = 368$  (0.98%,  $M^+$ ), 353 (1.85,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 311 (14.28,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ). IR: 2 135 cm<sup>-1</sup> (Rib—N=C=N—CH=CH—CH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si (368.55). Ber. C 58.66 H 8.75 N 7.60.  
Gef. C 58.57 H 8.70 N 7.66.

(5'-*O*-*tert.*Butyldimethylsilyl-2,3'-*O*-isopropyliden-β-*D*-ribofuranosylisocyanat (**3**)

Beim Versuch, die nach Verfahren A hergestellten Carbodiimide **4** durch rasche Chromatographie mit Toluol/Essigester (7:1) zu gewinnen, gelang nur die Isolierung des Nebenprodukts **3**, welches sonst bei der oben erwähnten Destillation im Kugelrohr bei 0.005 Torr jeweils als Vorlauf mit etwas Triphenylphosphin verunreinigt bei 90° überging.

Ausb. 5—10%, farbloses Öl, Kp.<sub>0.001</sub> 85—95 °C,  $R_F = 0.55$  (Petrolether/Essigester 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> über Alox B):  $\delta = 0.06$  (s; 6 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.88 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 1.32 und 1.48 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 3.64 (ABX-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = 10.6$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 8.2$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.3$  Hz), 4.20 (ddd; 1 H, 4'-H), 4.53 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{3',2'} = 5.9$  Hz), 4.74 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',4'} = 1.7$  Hz), 5.41 (d; 1 H, 1'-H,  $J_{1',2'} < 1$  Hz). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 260$  (8.89%,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ). IR: 2 260 cm<sup>-1</sup> (Rib—N=C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>Si (317.466). Ber. C 52.96 H 8.57 N 4.41.  
Gef. C 52.79 H 8.50 N 4.32.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1-(5'-*O*-*tert.*Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden-β-*D*-ribofuranosyl)-5-aminotetrazolen

Die Carbodiimide wurden in absolutem Toluol gelöst (10 ml pro mmol Carbodiimid). Dann führte man durch das Septum mit Hilfe einer Injektionspritze 1.5 Äquivalente einer benzolischen HN<sub>3</sub>-Lösung ein [27], welche man unmittelbar vor dem Einsatz 5 min über Molekularsieb (3 Å) zur vollständigen Trocknung stehen ließ. Diese Reaktionslösung ließ man 12 h stehen. Die Bildung

der stark polaren (Ribofuranosylamino)tetrazole konnte dünn-schichtchromatographisch aufgrund des Verschwindens des für die Carbodiimide charakteristischen Flecks im  $R_F$ -Bereich 0.6—0.7 und des nun neu erscheinenden, stark fluoreszenzlöschenden Flecks [28] bei  $R_F = 0.2$ —0.4 leicht registriert werden. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt (20—30 Torr) und der Rückstand durch „flash“ [25]-Chromatographie gereinigt. Die Aminotetrazolnucleoside verkohlten nach dem Besprühen mit 2% Cer(IV)-nitrat-Lösung in 2*N* Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen auf der Heizplatte.

*1-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-5-(tert. butylamino)-tetrazol (5c)*

Ausb. 85%, Schmp. 118 °C,  $R_F = 0.52$  (Petrolether/Essigester 5 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.08$  und  $-0.07$  (jeweils s; 3 H, diastereotope  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen), 0.79 (s; 9 H, Si-*tert.*Butyl), 1.37 und 1.53 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 1.42 (s; 9 H, NH-*tert.*Butyl), 3.35 (ABX-System; 2 H,  $5'\text{-H}_a$ ,  $5'\text{-H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -10.6$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 6.4$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.2$  Hz), 4.36 (ddd; 1 H,  $4'\text{-H}$ ,  $J_{4',3'} = 1.2$  Hz), 4.61 (breites s; 1 H, NH), 4.82 (dd; 1 H,  $3'\text{-H}$ ,  $J_{3',2'} = 5.9$  Hz), 5.66 (d; 1 H,  $1'\text{-H}$ ,  $J_{1',2'} < 1$  Hz), 5.76 (dd; 1 H,  $2'\text{-H}$ ). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 412$  (0.58%,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 370 (0.88,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 287 (2.16%,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{N}_5\text{Si}$  (427.62). Ber. C 53.36 H 8.72 N 16.37.  
Gef. C 52.99 H 8.68 N 16.27.

*1-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-5-(allylamino)-tetrazol (5d)*

Ausb. 87%, Schmp. 98 °C,  $R_F = 0.41$  (Methylenchlorid/Essigester 20 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.05$  und  $-0.04$  (jeweils s; 3 H, diastereotope  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen), 0.82 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 1.38 und 1.54 (jeweils s; Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 3.43 (d; 2 H,  $\text{NCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $J_2 = 5$  Hz), 4.03 (m; 2 H,  $5'\text{-H}_a$ ,  $5'\text{-H}_b$ ), 4.40 (ddd; 1 H,  $4'\text{-H}$ ,  $J_{4',3'} = 1.2$  Hz), 4.82 (dd; 1 H,  $3'\text{-H}$ ,  $J_{3',2'} = 6.2$  Hz), 4.98 (breites t; 1 H, NH), 5.20 (m; 2 H,  $\text{NCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), 5.64 (dd; 1 H,  $2'\text{-H}$ ,  $J_{2',1'} = 1.3$  Hz), 5.82 (d; 1 H,  $1'\text{-H}$ ), 5.94 (ddd; 1 H,  $\text{NCH}_2 - \text{CH} =$ ). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 396$  (2.42%,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 354 (4.54,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 287 (4.21,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_5\text{Si}$  (411.58). Ber. C 52.52 H 8.08 N 17.01.  
Gef. C 52.41 H 8.07 N 16.77.

*1-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-5-(2-chlorethylamino)-tetrazol (5e)*

Ausb. 86%, Schmp. 91 °C,  $R_F = 0.53$  (Petrolether/Essigester 2 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.08$  und  $-0.05$  (jeweils s; 3 H, diastereotope  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen), 0.79 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 3.51 (ABX-System; 2 H,  $5'\text{-H}_a$ ,  $5'\text{-H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -11.2$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 5.3$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 4.3$  Hz), 3.74 (m; 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.42 (ddd; 1 H,  $4'\text{-H}$ ,  $J_{4',3'} = 1.6$  Hz), 4.83 (dd; 1 H,  $3'\text{-H}$ ,  $J_{3',2'} = 5.6$  Hz), 5.48 (breites t; 1 H, NH), 5.62 (dd; 1 H,  $2'\text{-H}$ ,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 5.83 (d; 1 H,  $1'\text{-H}$ ). MS (70 eV, 110 °C):  $m/e = 376$  (0.48%,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 287 (1.43,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_5\text{SiCl}$  (434.01). Ber. C 47.04 H 7.43 N 16.13.  
Gef. C 47.26 H 7.54 N 15.92.

*1-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-5-(1-propenylamino)-tetrazol (5f)*

Ausb. 76%, Schmp. 117 °C,  $R_F = 0.30$  (Petrolether/Essigester 3 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14$  (s; 6H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.93 (s; 9H, *tert.*Butyl), 1.34 und 1.53 (jeweils s; 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.87 (d; 3H, NHCH=CH—CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{CH}_3, \text{CH}} = 5.3$  Hz), 3.79 (ABX-System; 2H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a, 5'b} = -11.7$  Hz,  $J_{5'a, 4'} = 2.6$  Hz,  $J_{5'b, 4'} = 1.5$  Hz), 4.40 (m; 1H, 4'-H), 4.66 (dd; 1H, 3'-H,  $J_{3', 2'} = 5.5$  Hz,  $J_{3', 4'} < 1$  Hz), 4.72 (d; 1H, 2'-H), 5.64 (breites d; 1H,  $J_{\text{NH}, \text{CH}} = 9.8$  Hz), 5.80 (dd; NHCH=CH—CH<sub>3</sub>), 6.41 (m; 2H, 1'-H, NHCH=CH—CH<sub>3</sub>). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 4.12$  (0.65%,  $M^+ + 1$ ), 411 (2.14,  $M^+$ ), 396 (5.43,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 354 (81.57,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 287 (2.27,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}$  (411.53). Ber. C 52.52 H 8.08 N 17.01.

Gef. C 52.45 H 7.99 N 16.90.

*1-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-5-(methoxyethylamino)-tetrazol (5g)*

Zur Herstellung von **5g** wurde **5e** in absolutem Methanol (10 ml pro mmol Zucker) gelöst, 4 Äquivalente Natriummethanolat (0.5 mmol/ml) zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Natriummethanolat wurde durch Trockeneiszugabe zerstört, die Lösung eingengt und chromatographiert.

Ausb. 87%, Schmp. 97 °C,  $R_F = 0.36$  (Methylenchlorid/Essigester 5 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.07$  und  $-0.05$  (jeweils s; 3H, diastereotope SiCH<sub>3</sub>-Gruppen), 0.75 (s; 9H, *tert.*Butyl), 1.37 und 1.53 (jeweils s; 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 3.35 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.43 (ABX-System; 2H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a, 5'b} = 10.7$  Hz,  $J_{5'a, 4'} = 6.2$  Hz,  $J_{5'b, 4'} = 5$  Hz), 3.56 (m; 4H, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 4.39 (ddd; 1H, 4'-H,  $J_{4', 3'} = 1.7$  Hz), 4.83 (d; 1H, 3'-H,  $J_{3', 2'} = 5.9$  Hz), 5.14 (breites t; 1H, NH), 5.65 (dd; 1H, 2'-H,  $J_{2', 1'} < 1$  Hz), 5.75 (d; 1H, 1'-H). MS (70 eV, 150 °C):  $m/e = 429$  (0.49%,  $M^+$ ), 414 (1.80,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 372 (7.02,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 287 (4.02,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_5\text{Si}$  (429.59). Ber. C 50.32 H 8.21 N 16.30.

Gef. C 50.28 H 8.16 N 16.34.

*1-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-5-(N-aziridinyl)-tetrazol (5h)*

Zur Herstellung von **5h** wurde **5e** in absolutem Methanol (10 ml pro mmol Zucker) gelöst, ein Äquivalent CH<sub>3</sub>ONa (0.5 mmol/ml) zugegeben und 12 h bei Raumtemp. belassen. Danach wurde die Lösung mit etwas Trockeneis neutralisiert, eingengt und durch Säulenchromatographie mit Petrolether/Essigester (2 : 1) gereinigt.

Ausb. 72%, farbloses Öl,  $R_F = 0.47$  (Petrolether/Essigester 2 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.00$  und  $0.02$  (jeweils s; 3H, diastereotope SiCH<sub>3</sub>-Gruppen), 0.89 (s; 9H, *tert.*Butyl), 1.45 und 1.65 (jeweils s; 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 2.53 und 2.68 (jeweils d; 4H, Aziridinring), 3.55 (ABX-System; 2H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a, 5'b} = -10.4$  Hz,  $J_{5'a, 4'} = 6.9$  Hz,  $J_{5'b, 4'} = 3.5$  Hz), 4.42 (ddd; 1H, 4'-H,  $J_{4', 3'} = 1.5$  Hz), 5.01 (dd; 1H, 3'-H,  $J_{3', 2'} = 5.8$  Hz), 5.53 (dd; 1H, 2'-H,  $J_{2', 1'} < 1$  Hz), 6.23 (d; 1H, 1'-H). MS (70 eV, 150 °C):  $m/e = 397$  (0.98%,  $M^+$ ), 382 (2.12,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 340 (17.24,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 287 (1.88,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_5\text{Si}$  (397.55). Ber. C 51.36 H 7.86 N 17.61.

Gef. C 51.29 H 7.80 N 17.55.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 5-Amino-1-(β-D-ribofuranosyl)-tetrazolen*

Zur Entfernung der Schutzgruppen wurden die Nucleoside in absolutem Methanol gelöst (5 ml Methanol pro mmol Nucleosid) und mit katalytischen Mengen Ionenaustauscher (Amberlyst 15 H<sup>+</sup>-Form) 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der Ionenaustauscher abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und aus Chloroform/Methanol 15:1 umkristallisiert.

*5-tert.-Butylamino-1-(β-D-ribofuranosyl)-tetrazol (6c)*

Ausb. 95%, Schmp. 156—158 °C,  $R_F = 0.22$  (Chloroform/Methanol 10:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 1.39$  (s; 9 H, *tert.*Butyl), 3.53 (ABX-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -12.1$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 4.7$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 3.6$  Hz), 3.95 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.7$  Hz), 4.14 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 8.8$  Hz), 4.48 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} = 4.8$  Hz), 5.16 (breites t; 1 H, 5'-OH), 5.24 (breites d; 1 H, 3'-OH), 5.53 (breites d; 1 H, 2'-OH), 5.91 (d; 1 H, 1'-H), 6.74 (s; 1 H, NH). MS (70 eV, 90 °C):  $m/e = 274$  (1.03%,  $M^+ + 1$ ), 273 (6.11,  $M^+$ ), 258 (1.39,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 202 (2.24,  $M^+ - \text{N tert. Butyl}$ ), 133 (12.66,  $M^+ - \text{Base}$ ).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (273.29). Ber. C 43.94 H 7.00 N 25.62.  
Gef. C 43.79 H 6.90 N 25.52.

*5-(Allylamino)-1-(β-D-ribofuranosyl)-tetrazol (6d)*

Ausb. 96%, Schmp. 152—154 °C,  $R_F = 0.18$  (Chloroform/Methanol 10:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 3.51$  (m; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>), 3.92 (m; 3 H, 4'-H, NCH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>), 4.14 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 10.7$  Hz), 4.50 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} = 5.4$  Hz), 5.11 (dd; 1 H, H<sub>cis</sub>,  $J_{H,Hcis} = 10.9$  Hz,  $J_{Hcis,CH_2} = 1.5$  Hz), 5.20 (dd; 1 H, H<sub>trans</sub>,  $J_{Htrans} = 18.2$  Hz,  $J_{Htrans,CH_2} = 1.8$  Hz), 5.22 (d; 1 H, 5'-OH,  $J_{5',5'-OH} = 5.5$  Hz), 5.25 (d; 1 H, 3'-OH,  $J_{3',3'-OH} = 5.5$  Hz), 5.57 (d; 1 H, 1'-H), 5.82 (d; 1 H, 2'-OH,  $J_{2',2'-OH} = 5.5$  Hz), 5.90 (dddd; 1 H, NCH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>), 7.47 (t; 1 H, NH,  $J_{NH,CH_2} = 5.4$  Hz). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 258$  (0.90%,  $M^+ + 1$ ), 257 (0.42,  $M^+$ ), 133 (3.05,  $M^+ - \text{Base}$ ), 125 (6.76,  $M^+ - \text{Ribose}$ ).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (257.25). Ber. C 42.02 H 5.87 N 27.22.  
Gef. C 41.92 H 5.89 N 27.15.

*5-(2-Chlorethylamino)-1-(β-D-ribofuranosyl)-tetrazol (6e)*

Ausb. 95%, Schmp. 160—162 °C,  $R_F = 0.25$  (Chloroform/Methanol 10:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 3.44$ —3.65 (m; 4 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 3.76 (m; 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 3.96 (dd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.8$  Hz), 4.15 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{2',3'} = 7.8$  Hz), 4.50 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} = 6$  Hz,  $J_{2',2'-OH} = 5$  Hz), 5.23 (t; 1 H, 5'-OH,  $J_{5',5'-OH} = 5$  Hz), 5.28 (d; 1 H, 3'-OH,  $J_{3',3'-OH} = 5$  Hz), 5.59 (d; 1 H, 1'-H), 5.82 (d; 1 H, 2'-OH), 7.66 (t; 1 H, NH). MS (70 eV, 130 °C):  $m/e = 280$  (1.63%,  $M^+ + 1$ ), 279 (4.00,  $M^+$ ), 133 (1.84,  $M^+ - \text{Base}$ ).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Cl (279.68). Ber. C 34.35 H 5.04 N 25.04.  
Gef. C 34.30 H 5.08 N 24.99.

*5-(Methoxyethylamino)-1-(β-D-ribofuranosyl)-tetrazol (6g)*

Ausb. 94%, Schmp. 128—130 °C,  $R_F = 0.23$  (Chloroform/Methanol 10:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 3.27$  (s; 3 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.96 (dd;

1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.8$  Hz, 4.15 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 10.5$  Hz), 4.49 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} = 4.9$  Hz), 5.19 (t; 1 H, 5'-OH,  $J_{5',5'-OH} = 5$  Hz), 5.25 (d; 1 H, 3'-OH,  $J_{3',3'-OH} = 5$  Hz), 5.57 (d; 1 H, 2'-H), 5.82 (d; 2'-OH,  $J_{2',2'-OH} = 5$  Hz), 7.36 (breites t; 1 H, NH), MS (70 eV, 130 °C):  $m/e = 276$  (0.09%,  $M^+ + 1$ ), 275 (2.37,  $M^+$ ), 133 (1.77,  $M^+$ -Base).

$C_9H_{17}O_5N_5$  (275.26). Ber. C 39.27 H 6.22 N 25.44.  
Gef. C 39.17 H 6.12 N 25.42.

3',5'-O-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -D-ribofuranosylazid (7)

454 mg  $\beta$ -D-Ribofuranosylazid wurden in 25 ml abs. DMF gelöst, 206 mg (4 Äquivalente) Imidazol zugegeben und dann langsam 1.1 Äquivalente TIPS-Cl<sub>2</sub> [21] zugegeben, laut DC nach 12 h vollständiger Umsatz. Ausb. 89%, farbloses Öl,  $R_F = 0.64$  (Petrolether/Essigester 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.06$  [m; 28 H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen], 2.96 (breites s; 1 H, 2'-OH), 3.91 (m; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>), 4.06 (m; 2 H, 2'-H, 4'-H), 4.46 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 6.8$  Hz,  $J_{3',4'} = 4.6$  Hz), 5.32 (s; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 417$  (0.58%,  $M^+$ ), 374 [4.19,  $M^+$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. IR: 2 140 cm<sup>-1</sup> (Azidbande).

$C_{17}H_{35}N_3O_5Si_2$  (417.663). Ber. C 48.88 H 8.44 N 10.06.  
Gef. C 48.75 H 8.40 N 10.17.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1-[3',5'-O-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -D-ribofuranosyl]-5-amino-tetrazolen

Ein Äquivalent **7** und 1.1 Äquivalente Triphenylphosphan wurden in absolutem Toluol (10 ml pro mmol Glycosylazid) gelöst und in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr und Septum im Ölbad auf 85 °C erwärmt. Nach dem Abklingen der N<sub>2</sub>-Entwicklung hielt man noch 1 h bei 80 °C, ließ dann auf 60 °C abkühlen und fügte durch das Septum 1.2 Äquivalente der jeweiligen Isocyanatkomponente hinzu. Die Reaktion wurde auf DC-Platten (Petrolether/Essigester 5:1) verfolgt. Sobald kein Ausgangsmaterial (Ribofuranosyliminophosphoran) mehr vorhanden war — erkennbar am Verschwinden des Startflecks —, ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, fügte 1.3 Äquivalente einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Toluol durch das Septum zu und ließ die Reaktionslösung 12 h stehen. Die Tetrazole wurden auf den DC-Platten als schwach fluoreszenzlöschende Flecken erkannt, sie verkohlt nach dem Besprühen mit 2% Ce(IV)-nitrat-Lösung in 2 N Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen auf der Heizplatte. Die Reinigung der Tetrazole erfolgt durch „flash“-Chromatographie [25], wobei dieselben Lösungsmittelgemische, wie für die Detektion mittels DC-Chromatographie, verwendet wurden.

1-[3',5'-O-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -D-ribofuranosyl]-5-(methylamino)-tetrazol (**8a**)

Ausb. 43%, farbloses Glas,  $R_F = 0.51$  (Essigester/Petrolether 3:2). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.06$  [m; 28 H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen], 3.09 (d; 3 H, NCH<sub>3</sub>,  $J_{NH,CH_3} = 4.8$  Hz), 3.84—4.03 (m; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>), 4.08—4.20 (m; 1 H, 4'-H), 4.66—4.75 (m; 2 H, 2'-H, 3'-H), 4.94 (breites d; 1 H, NH), 5.81 (s; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 80 °C):  $m/e = 474$  (0.12%,  $M^+ + 1$ ), 473 (0.36,  $M^+$ ), 430 [15.51,  $M^+$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 387 [1.16,  $M^+$ -2(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)].

$C_{19}H_{39}N_5O_5Si$  (473.731). Ber. C 48.17 H 8.29 N 14.78.  
Gef. C 48.21 H 8.26 N 14.71.

*1-[3',5'-O-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(isopropylamino)-tetrazol (8b)*

Ausb. 37%, Schmp. 135—137 °C,  $R_F = 0.52$  (Petrolether/Essigester 2 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.27 und 1.30 [zwei d;  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ , 6 H,  $J_{\text{H,CH}_3} = 7$  Hz], 3.18 (breites s; 1 H, 2'-OH), 3.75 (dd; 1 H,  $\text{H}_a$ ,  $J_{5'a,5'b} = -12.3$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 6.9$  Hz), 3.95 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'b,4'} = 3.6$  Hz), 4.02 [d sept; 1 H,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.14 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 4.6$  Hz), 4.40 (breites d; 1 H, NH,  $J_{\text{NH,CH}} = 7.2$  Hz), 4.80 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 4.5$  Hz), 4.85 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 5.62 (d; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 110 °C):  $m/e = 502$  (0.32%,  $M^+ + 1$ ), 501 (1.09,  $M^+$ ), 458 [32.13,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_5\text{Si}_2$  (501.785). Ber. C 50.26 H 8.63 N 13.95.  
Gef. C 50.34 H 8.57 N 13.84.

*1-[3',5'-O-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(tert.butylamino)-tetrazol (8c)*

Ausb. 49%, Schmp. 109—111 °C,  $R_F = 0.58$  (Methylenchlorid/Essigester 20 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.47 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 3.18 (s; 1 H, 2'-OH), 3.73 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_a$ ,  $J_{5'a,5'b} = -11.7$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 7$  Hz), 3.95 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'b,4'} = 3.2$  Hz), 4.14 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 7.8$  Hz), 4.47 (s; 1 H, NH), 4.82 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 5.2$  Hz), 4.89 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 5.59 (d; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 120 °C):  $m/e = 516$  (1.57%,  $M^+ + 1$ ), 515 (2.63,  $M^+$ ), 500 (0.50,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 472 [100,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 444 [3.69,  $M^+ - \text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ ], 375 (1.22,  $M^+$ -Base).

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_5\text{Si}_2$  (515.812). Ber. C 51.22 H 8.79 N 13.57.  
Gef. C 51.37 H 8.89 N 13.72.

*1-3',5'-O-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl-5-(allylamino)-tetrazol (8d)*

Ausb. 51%, Schmp. 88 °C,  $R_F = 0.31$  (Petrolether/Essigester 2 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 3.16 (s; 1 H, 2'-OH), 3.82 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_a$ ,  $J_{5'a,5'b} = 12.1$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 5.3$  Hz), 3.96 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'b,4'} = 3.1$  Hz), 4.05—4.19 (m; 3 H, 4'-H,  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), 4.70—4.81 (m; 2 H, 2'-H, 3'-H), 4.88 (breites t; 1 H, NH), 5.20 (dd; 1 H,  $\text{H}_{cis}$ ,  $J_{\text{H,H}_{cis}} = 9.5$  Hz), 5.27 (dd; 1 H,  $\text{H}_{trans}$ ,  $J_{\text{H,H}_{trans}} = 16.8$  Hz), 5.75 (s; 1 H, 1'-H), 5.96 (dddd; 1 H,  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ). MS (70 eV, 70 °C):  $m/e = 500$  (0.27%,  $M^+ + 1$ ), 499 (1.16,  $M^+$ ), 456 [2.47,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_5\text{Si}_2$  (499.8). Ber. C 50.46 H 8.27 N 14.01.  
Gef. C 50.45 H 8.22 N 13.94.

*1-[3',5'-O-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(2-chlorethylamino)-tetrazol (8e)*

Ausb. 47%, Schmp. 87 °C,  $R_F = 0.46$  (Petrolether/Essigester 3 : 2).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 3.14 (s; 1 H, 2'-OH), 3.78 (m; 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.86 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_a$ ,  $J_{5'a,5'b} = -12.3$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 5.7$  Hz), 4.02 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'b,4'} = 3$  Hz), 4.15 (m; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 7.7$  Hz),

4.73 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 5$  Hz), 4.82 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} < 1$  Hz), 5.30 (breites t; 1 H, NH), 5.79 (d; 1 H, 1'-H).

$C_{20}H_{40}N_5O_5Si_2Cl$  (522.2). Ber. C 46.00 H 7.72 N 13.41.  
Gef. C 46.24 H 7.75 N 13.33.

*N*-{1-[3',5'-*O*-(Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl]-5-tetrazolyl}-*L*-alanin-ethylester (**8f**)

Ausb. 94%, Schmp. 139 °C,  $R_F = 0.42$  (Petrolether/Essigester 2 : 1).  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.08$  [m; 28 H,  $SiCH(CH_3)_2$ -Gruppen], 1.31 (t; 3 H,  $OCH_2CH_3$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 7.6$  Hz), 1.55 (d; 3 H,  $CHCH_3$ ,  $J_{CH,CH_3} = 7.8$  Hz), 3.28 (breites s; 1 H, 2'-OH), 3.74 (dd; 1 H, 5'-H<sub>a</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -12$  Hz,  $J_{5'a,4'}$  = 7 Hz), 4.00 (dd; 1 H, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'b,4'}$  = 3 Hz), 4.16 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'}$  = 2.6 Hz), 4.25 (q; 2 H,  $OCH_2CH_3$ ), 4.55 (dq; 1 H,  $NHCHCH_3$ ), 4.83 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'}$  = 5.2 Hz), 4.90 (d; 1 H, 2'-H), 5.42 (breites d; 1 H, NH,  $J_{NH,CH} = 8.8$  Hz), 5.73 (s; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 150 °C):  $m/e = 560$  (1.42%,  $M^+ + 1$ ), 559 (3.56,  $M^+$ ), 516 [100,  $M^+ - CH(CH_3)_2$ ], 488 (5.18,  $M^+ - CO_2C_2H_5$ ), 375 (2.17,  $M^+$ -Base).

$C_{23}H_{45}N_5O_7Si_2$  (559.821). Ber. C 49.34 H 8.10 N 12.51.  
Gef. C 49.31 H 8.00 N 12.39.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1-[2'-*O*-Phenoxythiocarbonyl-3',5'-*O*-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl]-5-aminotetrazole*

Ein Äquivalent **8** wurde 2 Stunden bei 40 °C an der Ölpumpe getrocknet und dann im Acetonitril (20 ml  $CH_3CN$  pro mmol Zucker), welches frisch über Calciumhydrid abdestilliert wurde, gelöst. Zu dieser unter Argon stehenden Lösung wurden 1.3 Äquivalente Phenoxythiocarbonylchlorid bzw. 4-Methylphenoxythiocarbonylchlorid und 2.5 Äquivalente 4-Dimethylaminopyridin zugegeben. Dann wurde die Lösung bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis anhand der DC kein Ausgangsmaterial mehr festzustellen war (2–4 h). Die Thioester zeigen sich unter der UV-Lampe als stark fluoreszenzlöschende Flecke, die nach Besprühen mit 2% Ce(IV)-Ammonnitratlösung und anschließendem Erhitzen auf der Heizplatte verkohlen. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei ca. 20–30 Torr entfernt und die Produkte durch „flash“-Chromatographie gereinigt. Für die Chromatographie wurden die gleichen Lösungsmittelgemische verwendet wie bei der Detektion mittels DC-Chromatographie.

*1-[2'-*O*-(4-Methylphenoxythiocarbonyl)-3',5'-*O*-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl]-5-(methylamino)-tetrazol (**9a**)*

Ausb. 87%, Schmp. 135–137 °C,  $R_F = 0.37$  (Petrolether/Essigester 3 : 2).  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.08$  [m; 28 H,  $SiCH(CH_3)_2$ -Gruppen], 2.38 (s; 3 H,  $C_6H_4CH_3$ ), 3.11 (d; 3 H,  $NHCH_3$ ,  $J_{NH,CH_3} = 2.9$  Hz), 4.04 (AB-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -13$  Hz,  $J_{5'a,4'}$  = 2.4 Hz,  $J_{5'b,4'}$  = 3.4 Hz), 4.18 (ddd; 1 H, 4'-H),  $J_{4',3'}$  = 8.5 Hz), 4.88 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'}$  = 5.2 Hz), 4.92 (breites d; 1 H, NH), 6.03 (s; 1 H, 1'-H), 6.33 (d; 1 H, 2'-H), 7.12 (m; 4 H, Aromat). MS (70 eV, 160 °C):  $m/e = 624$  (0.09%,  $M^+ + 1$ ), 623 (0.19,  $M^+$ ), 580 [18.40,  $M^+ - CH(CH_3)_2$ ], 537 [0.46,  $M^+ - 2(CH(CH_3)_2)$ ], 525 (2.77,  $M^+$ -Base), 472 (39.17,  $M^+ - SCOC_6H_4CH_3$ ), 456 (8.69,  $M^+ - OCSOC_6H_4CH_3$ ).

$C_{27}H_{45}N_5O_6SSi_2$  (623.9). Ber. C 51.97 H 7.27 N 11.22.  
Gef. C 52.01 H 7.33 N 11.14.

*1-[2'-O-Phenoxythiocarbonyl-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(isopropylamino)-tetrazol (9b)*

Ausb. 86%, weißer Schaum,  $R_F = 0.38$  (Petrolether/Essigester 4:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.31 und 1.33  $\text{CH}_3$  [je 3 H; von  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J_{\text{H,CH}_3} = 7 \text{ Hz}$ ], 4.01 [m; 1 H,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.20 (dd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 8 \text{ Hz}$ ), 4.43 (breites d; 1 H, NH,  $J_{\text{NH,CH}} = 7.2 \text{ Hz}$ ), 4.99 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 4.5 \text{ Hz}$ ), 5.84 (s; 1 H, 1'-H), 6.44 (d; 1 H, 2'-H), 7.09—7.49 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 150 °C):  $m/e = 637$  (0.36%,  $M^+$ ), 622 (0.63,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 594 [6.80,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 551 [0.60,  $M^+ - 2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 500 (33.47,  $M^+ - \text{SCOC}_6\text{H}_5$ ), 484 (4.33,  $M^+ - \text{OCSOC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{O}_6\text{SSi}_2$  (637.9). Ber. C 52.71 H 7.42 N 10.97.  
Gef. C 52.60 H 7.35 N 10.95.

*1-[2'-O-Phenoxythiocarbonyl-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(tert. butylamino)-tetrazol (9c)*

Ausb. 73%, Schmp. 65 °C,  $R_F = 0.37$  (Petrolether/Essigester 7:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.47 (s; 9 H, N-tert. Butyl), 3.98 (AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -12 \text{ Hz}$ ,  $J_{5'a,4'} = 4.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{5'b,4'} = 3 \text{ Hz}$ ), 4.21 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 8.7 \text{ Hz}$ ), 4.52 (s; 1 H, NH), 4.98 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 4.5 \text{ Hz}$ ), 5.80 (d; 1 H, 1'-H,  $J_{1',2'} < 1 \text{ Hz}$ ), 6.46 (dd; 1 H, 2'-H), 7.33 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 190 °C):  $m/e = 651$  (0.08%,  $M^+$ ), 608 [4.21,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 565 [0.67,  $M^+ - 2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ], 514 (3.60,  $M^+ - \text{SCOC}_6\text{H}_5$ ), 511 (3.56,  $M^+$ -Base), 498 (6.58,  $M^+ - \text{SCOC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_6\text{SSi}_2$  (651.9). Ber. C 53.42 H 7.57 N 10.74.  
Gef. C 53.74 H 7.62 N 10.66.

*1-[2'-O-Phenoxythiocarbonyl-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(allylamino)-tetrazol (9d)*

Ausb. 85%, Schmp. 50—52 °C,  $R_F = 0.27$  (Petrolether/Essigester 4:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 4.02 (m; 2 H,  $\text{NHCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), 4.09 (m; 2 H, 5'-H, 5'-H), 4.19 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 8.8 \text{ Hz}$ ), 4.90 (breites t; 1 H, NH), 4.97 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 4.5 \text{ Hz}$ ), 5.19 (dd; 1 H, H<sub>cis</sub>,  $J_{\text{H,H}_{cis}} = 10.4 \text{ Hz}$ ), 5.27 (dd; 1 H, H<sub>trans</sub>,  $J_{\text{H,H}_{trans}} = 16.8 \text{ Hz}$ ), 5.94 (dddd; 1 H, N— $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), 5.98 (d; 1 H, 1'-H,  $J_{1',2'} < 1 \text{ Hz}$ ), 6.24 (dd; 1 H, 2'-H), 7.09—7.47 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 160 °C):  $m/e = 592$  [8.19%,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 511 (1.89,  $M^+$ -Base), 498 (11.54,  $M^+ - \text{SCOC}_6\text{H}_5$ ), 482 (5.88,  $M^+ - \text{SCOC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_6\text{SSi}_2$  (635.9). Ber. C 52.88 H 7.13 N 11.01.  
Gef. C 53.08 H 7.27 N 11.03.

*1-[2'-O-Phenoxythiocarbonyl-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(2-chlorethylamino)-tetrazol (9e)*

Ausb. 85%, Schmp. 49 °C,  $R_F = 0.42$  (Petrolether/Essigester 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.09$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 3.81 (m; 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.04 (m; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>), 4.22 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 8.8 \text{ Hz}$ ), 4.91 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 4.7 \text{ Hz}$ ), 5.39 (breites s; 1 H, NH), 6.04 (d; 1 H, 1'-H,  $J_{1',2'} = 1 \text{ Hz}$ ), 6.43 (dd; 1 H, 2'-H), 7.09—7.50 (m; 5 H, Aromat).

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_6\text{SSi}_2\text{Cl}$  (658). Ber. C 49.25 H 6.73 N 10.63.  
Gef. C 49.16 H 6.75 N 10.52.



*N*-{1-[2'-*O*-(4-Methylphenoxythiocarbonyl)-3',5'-*O*-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl]-5-tetrazolyl}-*L*-alanin-ethylester (**9f**)

Ausb. 86%, Schmp. 145 °C,  $R_F = 0.33$  (Petrolether/Essigester 9 : 2).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.31 (t; 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7.2$  Hz), 1.55 (d; 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $J_{\text{CH},\text{CH}_3} = 6.7$  Hz), 2.38 (s; 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 4.01 (AB-System; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -12.8$  Hz,  $J_{5'a,4'}$  = 4.7 Hz,  $J_{5'b,4'}$  = 2.6 Hz), 4.17—4.31 (m; 3 H, 4'-H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.56 (dq; 1 H,  $\text{NHCHCH}_3$ ), 4.98 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 5.1$  Hz,  $J_{3',4'} = 8.3$  Hz), 5.41 (breites d; 1 H, NH,  $J_{\text{NH},\text{CH}} = 6.4$  Hz), 5.90 (s; 1 H, 1'-H), 6.49 (d; 1 H, 2'-H), 7.12 (m; 4 H, Aromat). MS (70 eV, 180 °C):  $m/e = 710$  (0.07%,  $M^+ + 1$ ), 709 (0.19,  $M^+$ ), 666 [4.10,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 558 (24.83,  $M^+ - \text{SCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 542 (1.43,  $M^+ - \text{SCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 525 (1.25,  $M^+$ -Base).

$\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_8\text{Si}_2$  (710.02). Ber. C 52.44 H 7.24 N 9.86.  
Gef. C 52.35 H 7.22 N 9.77.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1-[2'-Desoxy-3',5'-*O*-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl]-5-aminotetrazolen

Ein Äquivalent **9** wurde 2 Stunden bei 40 °C an der Ölpumpe getrocknet und dann in Toluol (30 ml Toluol pro mmol Zucker), welches frisch vom Natrium abdestilliert wurde, gelöst. Zu dieser unter Argon stehenden Lösung wurden 0.5 Äquivalente *AIBN* und 1.7 Äquivalente Tributylzinnhydrid zugegeben. Dann wurde 1 Stunde auf 80 °C erhitzt; danach war auf der DC kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer (ca. 20—30 Torr) entfernt und die Nucleoside durch „flash“-Chromatographie gereinigt.

1-[2'-Desoxy-3',5'-*O*-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl]-5-(methylamino)-tetrazol (**10a**)

Ausb. 90%, Schmp. 98—101 °C,  $R_F = 0.29$  (Petrolether/Essigester 2 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.04$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 2.58 (ddd; 1 H, 2'-H,  $J_{2'a,2'b} = -13.6$  Hz,  $J_{2'a,3'}$  = 9.6 Hz,  $J_{2'a,1'}$  = 7.2 Hz), 3.03 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ,  $J_{2'b,3'}$  = 7.2 Hz,  $J_{2'b,1'} < 1$  Hz), 3.10 (d; 3 H,  $\text{NHCH}_3$ ,  $J_{\text{NH},\text{CH}} = 4.5$  Hz), 3.74 (dd; 1 H, 5'-H,  $J_{5'a,5'b} = -11.2$  Hz,  $J_{5'b,4'}$  = 4.8 Hz), 3.92 (m; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 4'-H,  $J_{5'a,4'}$  = 3.2 Hz), 4.77 (m; 1 H, 3'-H), 4.92 (breites d; 1 H, NH), 5.97 (d; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 60 °C):  $m/e = 458$  (0.08%,  $M^+ + 1$ ), 457 (0.28,  $M^+$ ), 414 [4.87,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 371 [0.61,  $M^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 359 (0.92,  $M^+$ -Base).

$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}_2$  (457.7). Ber. C 49.85 H 8.58 N 15.30.  
Gef. C 49.99 H 8.59 N 15.23.

1-2'-Desoxy-3',5'-*O*-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl-5-(isopropylamino)-tetrazol (**10b**)

Ausb. 76%, Schmp. 118—120 °C,  $R_F = 0.51$  (Petrolether/Essigester 3 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.28 und 1.32 [2 d; 6 H,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J_{\text{H},\text{H}} = 7$  Hz], 2.58 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_a$ ,  $J_{2'a,1'}$  = 6.8 Hz,  $J_{2'a,2'b} = -13.6$  Hz,  $J_{2'a,3'}$  = 9.6 Hz), 3.25 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ,  $J_{2'b,1'}$  = 1.4 Hz,  $J_{2'b,3'}$  = 7.2 Hz,  $J_{2'b,2'a} = -13.6$  Hz), 3.58 (dd; 1 H, 5'-H,  $J_{5'a,5'b} = -12.6$  Hz,  $J_{5'a,4'}$  = 8.4 Hz), 3.89—4.09 [m; 3 H, 5'- $\text{H}_b$ , 4'-H,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.50 (breites d; 1 H, NH,  $J_{\text{NH},\text{CH}} = 7.5$  Hz), 4.80 (ddd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',4'}$  = 4.2 Hz), 5.81 (dd; 1 H, 1'-H).

MS (70 eV, 130 °C):  $m/e = 486$  (0.32%,  $M^+ + 1$ ), 485 (1.04,  $M^+$ ), 442 [50.18,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 399 [1.26%,  $M^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}_2$  (485.786). Ber. C 51.92 H 8.92 N 14.41.  
Gef. C 51.20 H 8.80 N 14.30.

*1-[2'-Desoxy-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(tert.butylamino)-tetrazol (10 c)*

Ausb. 97%, farbloses Glas,  $R_F = 0.51$  (Methylenchlorid/Essigester 100:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.47 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 2.57 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_a$ ,  $J_{2'a,2'b} = -14.2$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 9.2$  Hz,  $J_{2'a,1'} = 7$  Hz), 3.29 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ,  $J_{2'b,3'} = 7.5$  Hz,  $J_{2'b,1'} < 1$  Hz), 3.55 (m; 1 H, 4'-H), 3.89—4.03 (m; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ), 4.65 (s; 1 H, NH), 4.82 (ddd; 1 H, 3'-H), 5.78 (dd; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 90 °C):  $m/e = 500$  (0.24%,  $M^+ + 1$ ), 499 (0.72,  $M^+$ ), 456 [3.28,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 359 (1.02,  $M^+$ -Base).

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}_2$  (499.8). Ber. C 52.86 H 9.07 N 14.01.  
Gef. C 52.20 H 8.86 N 13.95.

*1-[2'-Desoxy-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(allylamino)-tetrazol (10 d)*

Ausb. 87%, farbloses, zähes Öl,  $R_F = 0.23$  (Petrolether/Essigester 7:2).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 2.60 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_a$ ,  $J_{2'a,1'} = 6.8$  Hz,  $J_{2'a,2'b} = -12.9$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 9.4$  Hz), 3.16 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ,  $J_{2'b,1'} < 1$  Hz,  $J_{2'b,3'} = 6.9$  Hz), 3.68 (dd; 1 H, 5'- $\text{H}_a$ ,  $J_{5'a,5'b} = -13.8$  Hz,  $J_{4',5'b} = 6.9$  Hz), 3.94 (m; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ -H, 4'-H), 4.08 (m; 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ ), 4.78 (ddd; 1 H, 3'-H), 4.94 (breites t; 1 H, NH), 5.20 (dd; 1 H,  $\text{H}_{cis}$ ,  $J_{\text{H,H}_{cis}} = 9.4$  Hz), 5.27 (dd; 1 H,  $\text{H}_{trans}$ ,  $J_{\text{H,H}_{trans}} = 18.1$  Hz), 5.93 (dd; 1 H, 1'-H), 5.97 (dddd; 1 H,  $\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2$ ). MS (70 eV, 100 °C):  $m/e = 483$  (0.33%,  $M^+$ ), 440 [11.42,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 397 [0.25,  $M^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 359 (0.61,  $M^+$ -Base).

$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}_2$  (483.7). Ber. C 52.13 H 8.54 N 14.47.  
Gef. C 51.86 H 8.44 N 14.37.

*1-[2'-Desoxy-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-(2-chlorethylamino)-tetrazol (10 e)*

Ausb. 94%, Schmp. 149 °C,  $R_F = 0.26$  (Petrolether/Essigester 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 2.60 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_a$ ,  $J_{2'a,2'b} = -13.3$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 9.5$  Hz,  $J_{2'a,1'} = 6.6$  Hz), 3.19 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ,  $J_{2'b,3'} = 7$  Hz,  $J_{2'b,1'} < 1$  Hz), 3.74 (m; 5 H, 5'- $\text{H}_a$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.97 (m; 2 H, 4'-H, 5'- $\text{H}_b$ ), 4.75 (ddd; 1 H, 3'-H), 5.33 (breites t; 1 H, NH), 5.95 (dd; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 120 °C):  $m/e = 505$  (0.87%,  $M^+$ ), 462 [17.48,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}_2\text{Cl}$  (505.2). Ber. C 47.45 H 7.96 N 13.83.  
Gef. C 47.37 H 7.90 N 13.75.

*N-{1-[2'-Desoxy-3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxan-1,3-diyl)-β-D-ribofuranosyl]-5-tetrazoly}-L-alanin-ethylester (10 f)*

Ausb. 98%, farbloses Öl,  $R_F = 0.18$  (Petrolether/Essigester 2:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  [m; 28 H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], 1.32 (t; 3 H,

$\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 6.9 \text{ Hz}$ ), 1.53 (d; 3 H,  $\text{NHCHCH}_3$ ,  $J_{\text{CH}, \text{CH}_3} = 7.7 \text{ Hz}$ ), 2.58 (ddd; 1 H, 2'-H,  $J_{2'a, 2'b} = -14.5 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'a, 1'} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'a, 3'} = 10 \text{ Hz}$ ), 3.30 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>b</sub>,  $J_{2'b, 1'} < 1 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'b, 3'} = 8.1 \text{ Hz}$ ), 3.58 (dd; 1 H, 5'-H<sub>a</sub>,  $J_{4', 5'a} = 9.4 \text{ Hz}$ ), 3.97 (m; 2 H, 4'-H, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a, 5'b} = -12.9 \text{ Hz}$ ,  $J_{4', 5'b} = 4.2 \text{ Hz}$ ), 4.25 (q; 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.53 (dq; 1 H,  $\text{NHCHCH}_3$ ), 4.80 (ddd; 1 H, 3'-H,  $J_{3', 4'} = 3.8 \text{ Hz}$ ), 5.46 (breites d; 1 H, NH,  $J_{\text{NH}, \text{CH}} = 7.1 \text{ Hz}$ ), 5.87 (dd; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 130 °C):  $m/e = 544$  (0.12%,  $M^+ + 1$ ), 543 (0.29,  $M^+$ ), 500 [38.85,  $M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 472 [1.89,  $M^+ - \text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_6\text{Si}_2$  (543.822). Ber. C 50.79 H 8.34 N 12.87.  
Gef. C 50.65 H 8.29 N 12.85.

#### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 5-Amino-1-(2'-desoxy-β-D-ribofuranosyl)-tetrazolen

Zur Entfernung der TIPS-Schutzgruppe wurden die Nucleoside **10** in absolutem THF gelöst (10 ml pro mmol Zucker) und mit 2.2 Äquivalenten Tetrabutylamonfluoridlösung (0.5 mmol pro ml) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und die Nucleoside durch Chromatographie über Kieselgel mit Chloroform/Methanol (6:1) gereinigt.

#### 5-Methylamino-1-(2'-desoxy-β-D-ribofuranosyl)-tetrazol (**11 a**)

Ausb. 97%, Schmp. 130 °C,  $R_F = 0.42$  (Chloroform/Methanol 6:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2.27$  (ddd; 1 H, 2'-H<sub>a</sub>,  $J_{2'a, 2'b} = -13.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'a, 3'} = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'a, 1'} = 6.4 \text{ Hz}$ ), 2.70 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>b</sub>,  $J_{2'b, 3'} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'b, 1'} = 5.5 \text{ Hz}$ ), 2.88 (d; 3 H,  $\text{NHCH}_3$ ,  $J_{\text{NH}, \text{CH}_3} = 4.6 \text{ Hz}$ ), 3.47 (AB-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a, 5'b} = -11.1 \text{ Hz}$ ,  $J_{5'a, 4'} = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{5'b, 4'} = 4.6 \text{ Hz}$ ), 3.86 (ddd; 1 H, 4'-H), 4.40 (ddd; 1 H, 3'-H), 5.07 (t; 1 H, 5'-OH),  $J_{5'a, \text{OH}} = 5.4 \text{ Hz}$ ), 5.38 (d; 1 H, 3'-OH,  $J_{3', \text{OH}} = 4 \text{ Hz}$ ), 6.15 (dd; 1 H, 1'-H), 7.14 (breites d; 1 H, NH). MS (70 eV, 160 °C):  $m/e = 216$  ( $M^+ + 1$ ), 215 (1.93).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$  (215.21). Ber. C 39.06 H 6.08 N 32.54.  
Gef. C 38.92 H 6.01 N 32.45.

#### 5-Isopropylamino-1-(2'-desoxy-β-D-ribofuranosyl)-tetrazol (**11 b**)

Ausb. 98%, Schmp. 122–124 °C,  $R_F = 0.56$  (Chloroform/Methanol 6:1). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 1.18$  und 1.21 [zwei d; 6 H,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J_{\text{H}, \text{CH}_3} = 4 \text{ Hz}$ ], 2.25 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>a</sub>,  $J_{2'a, 2'b} = -13.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'a, 1'} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'a, 3'} = 3.2 \text{ Hz}$ ), 2.64 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>b</sub>,  $J_{2'b, 1'} = 6.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{2'b, 3'} = 6.6 \text{ Hz}$ ), 3.48 (AB-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a, 5'b} = -12.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{5'a, 4'} = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{5'b, 4'} = 5.7 \text{ Hz}$ ), 3.83 [d sept; 1 H,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.92 (m; 1 H, 4'-H,  $J_{4', 3'} = 3.3 \text{ Hz}$ ), 4.40 (ddd; 1 H, 3'-H), 5.11 (t; 1 H, 5'-OH), 5.36 (d; 1 H, 3'-OH), 6.24 (dd; 1 H, 1'-H), 7.00 (d; 1 H, NH,  $J_{\text{NH}, \text{CH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ). MS (70 eV, 160 °C):  $m/e = 244$  (0.11%,  $M^+ + 1$ ), 243 (1.02,  $M^+$ ), 228 (0.13,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 185 [0.38,  $M^+ - \text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 126 (17.43, Base), 117 (14.39,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$  (243.2). Ber. C 44.43 H 7.04 N 28.78.  
Gef. C 44.56 H 7.13 N 28.82.

5-*tert*-Butylamino-1-(2'-desoxy- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-tetrazol (**11 c**)

Ausb. 90%, Schmp. 124 °C,  $R_F = 0.59$  (Chloroform/Methanol 6 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 1.39$  (s; 9 H, *tert*-Butyl), 2.24 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>a</sub>,  $J_{2'a,2'b} = -14$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 3$  Hz,  $J_{2'a,1'} = 7$  Hz), 2.65 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>b</sub>,  $J_{2'b,3'} = 6$  Hz,  $J_{2'b,1'} = 6$  Hz), 3.47 (AB-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -11$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 4.8$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.8$  Hz), 3.84 (m; 1 H, 4'-H), 4.40 (ddd; 1 H, 3'-H), 5.03 (t; 1 H, 5'-OH,  $J_{5'a,5'-OH} = 5.3$  Hz), 5.36 (d; 1 H, 3'-OH,  $J_{3',3'-OH} = 3.9$  Hz), 6.31 (dd; 1 H, 1'-H), 6.65 (s; 1 H, NH). MS (70 eV, 160 °C):  $m/e = 258$  (0.24%,  $M^+ + 1$ ), 257 (2.19,  $M^+$ ), 185 [0.59,  $M^+$ -NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 141 (4.40, Base), 117 (81.76,  $M^+$ -Base), 57 (100, *tert*-Butyl).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3$  (257.3). Ber. C 46.68 H 7.44 N 27.21.  
Gef. C 46.59 H 7.47 N 27.15.

5-(*Allylamino*)-1-(2'-desoxy- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-tetrazol (**11 d**)

Ausb. 95%, Schmp. 93 °C,  $R_F = 0.5$  (Chloroform/Methanol 6 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 2.27$  (ddd; 1 H, 2'-H<sub>a</sub>,  $J_{2'a,2'b} = -14.2$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 3.7$  Hz,  $J_{2'a,1'} = 6$  Hz), 2.69 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>b</sub>,  $J_{2'b,3'} = 5.7$  Hz,  $J_{2'b,1'} = 5.5$  Hz), 3.44 (AB-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -11.5$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 5.4$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 4.6$  Hz), 3.81—3.97 (m; 3 H, 4'-H, NHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.40 (m; 1 H, 3'-H), 5.06 (t; 1 H, 5'-OH,  $J_{5'a,5'-OH} = 4.6$  Hz), 5.11 (dd; 1 H, H<sub>cis</sub>,  $J_{\text{H,Hcis}} = 10$  Hz), 5.20 (dd; 1 H, H<sub>trans</sub>,  $J_{\text{H,Htrans}} = 17.1$  Hz), 5.36 (d; 1 H, 3'-OH,  $J_{3',3'-OH} = 4.2$  Hz), 5.91 (dddd; 1 H, NHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 6.23 (dd; 1 H, 1'-H). MS (70 eV, 150 °C):  $m/e = 242$  (0.15%,  $M^+ + 1$ ), 241 (0.86,  $M^+$ ), 125 (17.88, Base), 117 (10.50,  $M^+$ -Base).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$  (241.2). Ber. C 44.80 H 6.26 N 29.02.  
Gef. C 44.87 H 6.16 N 28.91.

5-(2-Chlorethyl)-1-(2'-desoxy- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-tetrazol (**11 e**)

Ausb. 90%, farbloses Öl,  $R_F = 0.59$  (Chloroform/Methanol 6 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 2.28$  (ddd; 1 H, 2'-H<sub>a</sub>,  $J_{2'a,2'b} = -13.8$  Hz,  $J_{2'a,1'} = 6.6$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 6.4$  Hz), 2.65 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>b</sub>,  $J_{2'b,1'} = 6.3$  Hz,  $J_{2'b,3'} = 5.6$  Hz), 3.48 (AB-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -12.1$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 4.8$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 4.6$  Hz), 3.54 (m; 4 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 3.64 (m; 1 H, 4'-H), 3.86 (ddd; 1 H, 3'-H), 5.20 (breites s; 1 H, 5'-OH), 5.48 (breites s; 1 H, 3'-OH), 6.27 (dd; 1 H, 1'-H), 7.64 (breites t; 1 H, NH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3$  (257.294). Ber. C 46.68 H 7.44 N 27.21.  
Gef. C 46.59 H 7.47 N 27.15.

*N*-[1-(2'-Desoxy- $\beta$ -D-ribofuranosyl)]-5-tetrazolyl]-L-alaninethylester (**11 f**)

Ausb. 97%, farbloses Öl,  $R_F = 0.56$  (Chloroform/Methanol 7 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 1.17$  (t; 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 6.3$  Hz), 1.42 (d; 3 H, CHCH<sub>3</sub>,  $J_{\text{H, CH}_3} = 7.5$  Hz), 2.17 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>a</sub>,  $J_{2'a,2'b} = -16$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 3.4$  Hz,  $J_{2'a,1'} = 6$  Hz), 2.63 (ddd; 1 H, 2'-H<sub>b</sub>,  $J_{2'b,3'} = 6.2$  Hz,  $J_{2'b,1'} = 5.9$  Hz), 3.17 (m; 1 H, 4'-H), 3.52 (ABX-System; 2 H, 5'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>,  $J_{5'a,5'b} = -12.4$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 5$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 3.8$  Hz), 3.89 (m; 1 H, 3'-H), 4.11 (q; 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.29 (dq; 1 H, NHCHCH<sub>3</sub>), 4.40 (m; 1 H, NH), 5.19 (t; 1 H, 5'-OH,  $J_{5'a,5'-OH} = J_{5'b,5'-OH} = 4.3$  Hz), 5.37 (d; 1 H, 3'-OH,  $J_{3',3'-OH} = 3.9$  Hz), 6.29 (dd; 1 H, 1'-H). MS (70 eV,

150 °C):  $m/e = 301$  (0.59%,  $M^+$ ), 272 (2.38,  $M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 228 (X.XX,  $M^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 185 (2.50,  $M^+ - \text{NHCH}_3\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_5$  (301.303). Ber. C 43.84 H 6.35 N 23.24.

Gef. C 43.75 H 6.30 N 23.15.

*N*-[1-(2'-Desoxy- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-5-tetrazolyl]-alanin (**11 g**)

238 mg **15 f** (0.78 mmol) wurden in 16 ml 0.1 N NaOH gelöst und 20 min bei Raumtemperatur gerührt, danach fügte man 1.2 g Ionenaustauscher Amberlyst 15,  $\text{H}^+$ -Form, ließ es 20 min stehen, filtrierte den Ionenaustauscher ab und dampfte im Vakuum ein.

Ausb. 91%, gelbes Öl,  $R_f = 0.22$  (Chloroform/Ameisensäure Methanol 9:1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 1.41$  (d; 3 H,  $\text{NHCHCH}_3$ ,  $J_{\text{CH,CH}_3} = 7.4$  Hz), 2.26 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_a$ ,  $J_{2'a,2'b} = -14.3$  Hz,  $J_{2'a,1'} = 7.3$  Hz,  $J_{2'a,3'} = 2.7$  Hz), 2.66 (ddd; 1 H, 2'- $\text{H}_b$ ,  $J_{2'b,1'} = 6.8$  Hz,  $J_{2'b,3'} = 6.3$  Hz), 3.50 (ABX-System; 1 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -11.6$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 5.6$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 4.5$  Hz), 3.88 (m; 1 H, 4'-H), 4.15 [m; 1 H,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)$ ], 4.39 (m; 1 H, 1'-H), 7.47 (d; 1 H, NH,  $J_{\text{NH,CH}} = 8.1$  Hz).

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Uretidinon-nucleosidderivate **12** und **13**

1 Äquivalent der Carbodiimide **4** wird ohne Lösungsmittel mit 1.3 Äquivalenten Phenylisocyanat versetzt, der Kolben mit Argon gespült und im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt, bis laut DC kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Dann wurden die Produkte durch Chromatographie gereinigt. Der Verlauf wurde mittels DC-Chromatographie geprüft.

1-(5'-*O*-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-3-phenyl-4-methylimino-2-uretidinon (**12 a**)

Ausb. 24% (**29 a** + **30 a**, 62%),  $R_f = 0.21$  (Petrolether/Essigester 15:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.07$  (s; 6 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 0.88 (s; 9 H, *tert.* Butyl), 1.32 und 1.48 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 3.00 (s; 3 H,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 3.66 (ABX-System; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -10.4$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 8$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.2$  Hz), 4.17 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1.2$  Hz), 4.51 (dd; 1 H, 2'-H,  $J_{2',1'} = 0.8$  Hz), 4.72 (dd; 1 H, 3'-H), 5.37 (d; 1 H, 1'-H), 7.03—7.64 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 70 °C):  $m/e = 446$  (0.87%,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 404 (11.28,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$  (461.64). Ber. C 59.84 H 7.64 N 9.10.

Gef. C 59.70 H 7.70 N 9.07.

1-(5'-*O*-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-3-phenyl-4-isopropylimino-2-uretidinon (**12 b**)

Ausb. 66% (**29 b** und **30 b**, 89%),  $R_f = 0.44$  (Petrolether/Essigester 15:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.02$  (s; 6 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 0.85 (s; 9 H, *tert.* Butyl), 1.26 [dd; 6 H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.37 und 1.55 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 3.66 (d; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'a,4'} = 6.3$  Hz), 3.98 [dq; 1 H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.16 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 2.9$  Hz), 4.77 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 5.8$  Hz), 5.32 (d; 1 H, 1'-H,  $J_{2',1'} = 2.1$  Hz), 5.38 (dd; 1 H, 2'-H), 7.04—7.70 (m; 1 H, Aromat). MS (70 eV, 70 °C):  $m/e = 432$  (3.08%,  $M^+ - \text{tert. Butyl}$ ), 287 (24.88,  $M^+ - \text{Base}$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$  (489.69). Ber. C 61.31 H 8.02 N 8.58.

Gef. C 61.20 H 8.12 N 8.53.

*1-(5'-O-tert. Butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-3-phenyl-4-(2-chlorethylimino)-2-uretidinon (12e)*

Ausb. 8% (**29d** und **30d**, 30%),  $R_F = 0.29$  (Petrolether/Essigester 10:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.01$  (s; 6 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 0.84 (s; 9 H, *tert.* Butyl), 1.37 und 1.55 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 3.64 (m; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ), 3.76 (m; 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.88 (m; 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.17 (ddd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 2.6$  Hz,  $J_{4',5'a} = J_{4',5'b} = 4.8$  Hz), 4.79 (dd; 1 H, 3'-H,  $J_{3',2'} = 6$  Hz), 5.37 (d; 1 H, 1'-H,  $J_{1',2'} = 1.7$  Hz), 5.42 (dd; 1 H, 2'-H), 7.07—7.66 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 60 °C):  $m/e = 510$  (0.28%,  $M^+$ ), 453 (7.23,  $M^+$ -*tert.* Butyl), 287 (17.19,  $M^+$ -Base). IR: 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

*1-Methyl-3-phenyl-4[1-(5'-O-tert. butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-imino]-2-uretidinon (13a)*

Ausb. 37% (**29a** und **30a**, 62%),  $R_F = 0.32$  (Petrolether/Essigester 15:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.06$  (s; 6 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 0.88 (s; 9 H, *tert.* Butyl), 1.37 und 1.56 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 3.18 (s; 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.71 (ABX-System; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -10.4$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 7.5$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 6$  Hz), 4.27 (dd; 1 H, 4'-H,  $J_{3',2'} = 1$  Hz), 4.76 (d; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 6.2$  Hz), 4.84 (dd; 1 H, 3'-H), 5.56 (s; 1 H, 1'-H), 7.03—7.63 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 70 °C):  $m/e = 462$  (1.65%,  $M^+ + 1$ ), 461 (5.45,  $M^+$ ), 446 (3.45,  $M^+$ - $\text{CH}_3$ ), 404 (59.15,  $M^+$ -*tert.* Butyl), 287 (54.13,  $M^+$ -Base). IR: 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$  (461.64). Ber. C 59.84 H 7.64 N 9.10.  
Gef. C 59.36 H 7.47 N 8.94.

*1-Isopropyl-3-phenyl-4[1-(5'-O-tert. butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-imino]-2-uretidinon (13b)*

Ausb. 23% (**29b** und **30b**, 89%),  $R_F = 0.31$  (Petrolether/Essigester 15:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.03$  (s; 6 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 1.42 (d; 6 H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.69 (ABX-System; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -13.3$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 6.4$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 5.5$  Hz), 4.00 [dq; 1 H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.24 (dd; 1 H, 4'-H), 4.73 (d; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 6.6$  Hz), 4.83 (d; 1 H, 3'-H), 5.52 (s; 1 H, 1'-H), 7.02—7.69 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 60 °C):  $m/e = 490$  (0.12%,  $M^+ + 1$ ), 489 (0.33,  $M^+$ ), 432 (4.59,  $M^+$ -*tert.* Butyl), 287 (6.93,  $M^+$ -Base). IR: 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$  (489.69). Ber. C 61.31 H 8.02 N 8.58.  
Gef. C 61.40 H 8.09 N 8.54.

*1-(Allyl)-3-phenyl-4[1-(5'-O-tert. butyldimethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-imino]-2-uretidinon (13d)*

Ausb. 38%,  $R_F = 0.26$  (Petrolether/Essigester 15:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.04$  (s; 6 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 0.87 (s; 9 H, *tert.* Butyl), 1.35 und 1.53 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 3.69 (ABX-System; 2 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $J_{5'a,5'b} = -13.4$  Hz,  $J_{5'a,4'} = 9.5$  Hz,  $J_{5'b,4'} = 6.1$  Hz), 4.11 (m; 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ ), 4.24 (dd; 1 H, 4'-H), 4.72 (d; 1 H, 2'-H,  $J_{2',3'} = 6$  Hz), 4.80 (d; 1 H, 3'-H), 5.27 (d; 1 H,  $\text{H}_{cis}$ ,  $J_{\text{H},\text{H}_{cis}} = 10.5$  Hz), 5.33 (d; 1 H,  $\text{H}_{trans}$ ,  $J_{\text{H},\text{H}_{trans}} = 17.7$  Hz), 5.45 (s; 1 H, 1'-H), 5.91 (ddd; 1 H,  $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ ), 7.03—7.62 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, Raumtemp.):  $m/e = 430$  (5.55%,  $M^+$ -*tert.* Butyl), 287 (6.36,  $M^+$ -Base). IR 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_3\text{Si}$  (487.67). Ber. C 61.57 H 7.64 N 8.61.  
Gef. C 61.48 H 7.70 N 8.39.

*1-(2-Chlorethyl)-3-phenyl-4[1-(5'-O-tert.butylidimrethylsilyl-2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)-imino]-2-uretidinon (13e)*

Ausb. 23% (**29 d** und **30 d**, 31%),  $R_F = 0.21$  (Petrolether/Essigester 10 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.03$  (s; 6 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 0.85 (s; 9 H, *tert.*Butyl), 1.35 und 1.53 (jeweils s; 3 H, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 3.62—4.04 (m; 6 H, 5'- $\text{H}_a$ , 5'- $\text{H}_b$ ,  $\text{NCH}_2\text{Cl}$ ), 4.24 (dd; 1 H, 4'-H,  $J_{4',3'} = 1$  Hz), 4.79 (m; 2'-H, 3'-H), 5.49 (s; 1 H, 1'-H), 7.03—7.62 (m; 5 H, Aromat). MS (70 eV, 60 °C):  $m/e = 512$  (0.08%,  $M^+ + 2$ ), 511 (0.36,  $M^+ + 1$ ), 510 (1.27,  $M^+$ ), 4.53 und 455 (5.38 und 1.83,  $M^+$ -*tert.*Butyl), 287 (27.46,  $M^+$ -Base. IR: 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_3\text{SiCl}$  (510.11). Ber. C 56.51 H 7.11 N 8.23.  
Gef. C 56.45 H 7.07 N 8.10.

### Dank

Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglichte diese Arbeit im Rahmen der Projekte 5780 und 4009.

### Literatur

- [1] 2. Mitt. Zbiral E., Schörkhuber W (1982) Liebigs Ann Chem 1982: 1870
- [2] Suhadolnik RJ (1970) Nucleoside antibiotics. Wiley Interscience, New York; Nucleosides as biological probes *ibid* (1979)
- [3] Shen TY (1970) Angew Chem 82: 730; Int Ed Engl 9: 678
- [4] Luepke U., Seela (1978) Chem unserer Zeit 12: 189
- [5] Badrach U., Schnur LF, El-On J, Greenblatt CL, Pearlman E, Robert-Géro M, Lederer E (1980) FEBS Lett 121: 287
- [6] Jiono K, Suzuki S (1968) Tetr Lech 1968: 1133
- [7] a) Schmidt RR, Karg J, Guilliard W (1977) Chem Ber 110: 2433; b) Schmidt RR, Heermann D (1981) *ibid* 114: 2825; c) Schmidt RR, Guilliard W, Heermann D (1981) Liebigs Ann Chem; d) Schmidt RR, Guilliard W, Heermann D, Hoffmann M (1983) J Heterocycl Chem 20: 1447
- [8] a) Dudycz L, Shugar D, De Clercq E, Descamps J (1977) J Med Chem 20: 1354; b) Norang AS, Vince R (1977) *ibid* 20: 1684
- [9] De Clercq E, Eckstein F (1979) Nucleoside, analogues, chemistry, biology and medical applications. In: Walker RT (ed) Nato Advanced Study Institutes Series. Plenum, New York London
- [10] Sidwell RE, Huffman JH (1972) Science 177: 705
- [11] Shrivastava PC, Revankar GR, Robins RK (1984) J Med Chem 27: 266
- [12] a) Nelson V, El Khadem HS, Whitten BK, Sesselman D (1983) J Med Chem 26: 1071
- [13] Seldes AM, Thiel JME, Deferrari JO (1975) Carbohydr Res 39: 47
- [14] Baker JJ, Nivan AM, Tittensor JR (1974) Tetrahedron 30: 2939
- [15] Poonian MS, Nowoswiat EF, Blount JF, Kramer JM (1976) J Med Chem 19: 1017
- [16] Schörkhuber W., Zbiral E (1980) Ann Chem 1980: 1455
- [17] Benmann MJ, Lehman JR, Adler J, Zimmermann SB, Simmes ES, Koenberg A (1958) Proc Natl Acad Sci USA 44: 633
- [18] Beyermann HC, Bontekoe JS (1962) Rec Trav Chim 81: 690
- [19] Wolf H (1946) Org React 3: 307

- [20] a) *Robins MJ, MacCoss M* (1977) *J Amer Chem Soc* 99: 4654; b) *Jung RH, Schmidt RR* (1980) *Chem Ber* 113: 1775
- [21] a) *Markiewicz WT*, *J Chem Res Miniprint* 181 (1979); b) *Robins MJ, Wilson JS* (1981) *J Amer Chem Soc* 103: 932  
c) *Ponkiewicz K, Matouda A, Watanabe KA* (1982) *Org Chem* 47: 485
- [22] *Robins MJ, Wilson JS, Hansske F* (1983) *J Amer Chem Soc* 105: 4059
- [23] *Ulrich H* (1967) *Cycloaddition reaction of heterocumulenes*. Academic Press, New York
- [24] *Ulrich H, Tucker B, Sayigh AAR* (1972) *J Amer Chem Soc* 94: 3484
- [25] *Still WC, Kahu M, Mitra A* (1978) *J Org Chem* 43: 2923
- [26] *Nelles J* (1932) *Chem Ber* 65: 1345
- [27] *Wolff H* (1946) *Org React* 3: 307
- [28] *Henry RA, Finnegan H, Lieber E* (1954) *J Amer Chem Soc* 76: 2894