

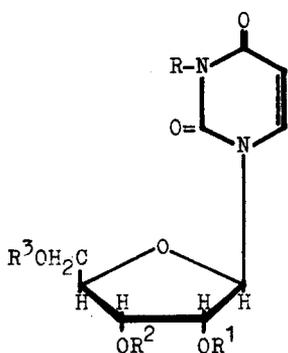
Pyrimidine XXI:<sup>\*)</sup> Zur Synthese des ersten definierten 2'.3'.5'-Tri-O-trityl-  
ribonucleosids

H.U.Blank und W.Pfleiderer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Received 5 January 1967)

Wir haben gefunden, dass sich der Tritylierungsansatz des Uridins (1) nach Yung und Fox<sup>1)</sup> am besten und quantitativ durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel PF<sub>254</sub> (Merck) mit Chloroform/ Methanol auftrennen lässt.



		Fp.	Ausb. %
<u>1</u>	R=R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =H		
<u>2</u>	R=R <sup>2</sup> =H; R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> =Trityl	215-220°	38.5
<u>3</u>	R=R <sup>1</sup> =H; R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =Trityl	138-143°	34
<u>4</u>	R=R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =H; R <sup>3</sup> =Trityl	197-200°	19.3
<u>5</u>	R=H; R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =Trityl	288-290°	4.2
<u>6</u>	R=Benzyl; R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =Trityl	295-296°	98.5
<u>7</u>	R=Benzyl; R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =H	176-178°	95

Es wurden dabei 4 Produkte in einer Gesamtausbeute von 96% isoliert. Neben den Hauptprodukten 2'.5'- (2)<sup>1,2)</sup> und 3'.5'-Di-O-trityl-uridin (3)<sup>3,4,5)</sup>, die in 38.5% bzw. 34% Ausbeute erhalten wurden, liessen sich noch 19.3% 5'-O-Tri-  
tyl-uridin (4)<sup>2,6)</sup> sowie 4.2% eines bisher unbekanntes Tritylierungsproduktes  
des Uridins mit einem Schmelzpunkt von 288-290° abtrennen. Auf Grund der C,H,N-  
Analyse muss es sich um ein Trityl-Derivat von 1 handeln, dessen Struktur  
wir auf chemischem und physikalischem Wege im Sinne des 2'.3'.5'-Tri-O-trityl-  
uridins (5), das einem Literaturhinweis<sup>3)</sup> zufolge aus sterischen Gründen gar  
nicht entstehen sollte, eindeutig sicherstellen konnten.

Die Umsetzung von 5 mit Benzylchlorid / Pottasche in absol. Dimethylformamid  
führte unter Monobenzilylierung der noch freien Amidfunktion in nahezu quant.

Ausbeute zum 2'.3'.5'-Tri-0-trityl-1-benzyl-uridin (6). Die Verseifung der Tritylreste mit Trifluoressigsäure in wassergesättigtem  $\text{CHCl}_3$  lieferte das 1-Benzyl-uridin (7), das sich in allen Einzelheiten mit dem unter analogen Benzylierungsbedingungen aus 1 in 95%iger Ausbeute erhaltenen Produkt identisch erwies. 7 zeigt erwartungsgemäss weder im NMR-Spektrum ein NH-Signal noch bei der potentiometrischen Titration ein acides H-Atom.

Um eine theoretisch denkbare Tritylierung in Position 5 auszuschliessen, wurde zur endgültigen Klärung der Struktur von 5 ein NMR-Spektrum<sup>7)</sup> in  $\text{CDCl}_3$  mit dem 100 MHz-Gerät der Firma Varian aufgenommen. Es zeigen sich folgende Protonensignale ( $\delta$ -Werte):  $\text{N}_3\text{-H}$ : 8.67 ppm;  $\text{C}_4\text{-H}$ : 7.54 ppm (Dublett,  $J = 8$  Hz);  $\text{C}_5\text{-H}$ : 4.87 ppm (Dublett,  $J = 8$  Hz);  $\text{C}_4\text{-H}$ : 7.02 ppm (Dublett,  $J = 8$  Hz; Nachweis durch Entkopplung von  $\text{C}_2\text{-H}$ );  $\text{C}_2\text{-H}$ : 4.66 ppm (Quadruplett,  $J = 8$  Hz, 4.2 Hz);  $\text{C}_3\text{-H}$ : 3.53 ppm (Dublett,  $J = 4.2$  Hz);  $\text{C}_4\text{-H}$ : 3.97 ppm (verbreitertes Signal);  $5'\text{-CH}_2$ : AB-Aufspaltung, 2.65 und 2.32 ppm ( $J = 11$  Hz). Auch die Aromatenprotonen finden sich im richtigen Bereich und geben sich in einem breiten, teilweise aufgespaltenen Peak zwischen 6.8 und 7.5 ppm zu erkennen.

Abschliessend sei bemerkt, dass das in der Literatur<sup>8)</sup> genannte, jedoch nicht näher charakterisierte Tritrityl-Derivat des 1-Methyl-uridins mit grosser Wahrscheinlichkeit als 2'.3'.5'-Tri-0-trityl-1-methyl-uridin angesprochen werden darf.

---

\* XX.Mitteil.: W.Pfleiderer, F.Sagi und L.Grözinger, Chem.Ber. 99, 3530 (1966)

1) N.C.Yung und J.J.Fox, J.Amer.chem.Soc. 83, 3060 (1961).

2) P.A.Levine und R.S.Tipson, J.biol.Chemistry 105, 419 (1934).

3) J.Zemlicka, Coll.Czech.Chem.Comm. 29, 1734 (1964).

4) C.B.Reese und D.R.Trentham, Tetrahedron Letters 1965, 2459.

5) B.E.Griffin, C.B.Reese, G.F.Stephenson und D.R.Trentham, Tetrahedron Letters 1966, 4349.

6) H.Bredereck, Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 1830 (1932).

7) Für die Aufnahme und Diskussion des NMR-Spektrums möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dr.J.C.Jochims vom Max Planck Institut für medizinische Forschung in Heidelberg recht herzlich danken.

8) R.Thedford, M.H.Fleysher und R.H.Hall, J.Medicinal Chem. 8, 486 (1965).