

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	4
2.1.	Nomenklatur	7
3.	Pyrrolo[2,3-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside	8
3.1.	Darstellung des 7H-Pyrrolo[2,3-d]pyrimidins (5) und dessen Derivate 16 und 17 mit Substituent an C-2	8
3.2.	Fluoreszierende Pyrrolo[2,3-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside	12
3.2.1.	Darstellung von 7-Desaza-2'-desoxynebularin (9) und dessen Derivate mit 2-Amino- und 2-(Methylthio)-Rest	13
3.2.1.1.	Anomerenverteilung der Glycosylierungsprodukte aus den Verknüpfungen der Nucleobasen 5, 16 und 17	18
3.3.	7-Desaza-2'-desoxyguanosin (26)	23
3.3.1.	Darstellung von 2-Amino-4-chlor-7-(2-desoxy- β -D-erythro-pentofuranosyl)-7H-pyrrolo[2,3-d]-pyrimidin (32)	24

3.4.	Konstitution der Pyrrolo[2,3-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside	27
3.4.1.	Konfigurationszuordnung	27
3.4.2.	Bestimmung der Glycosylierungsposition	30
4.	Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside	35
4.1.	Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin Nucleobasen	36
4.1.1.	Darstellung der C-4 substituierten Derivate 36a und 36b	36
4.1.2.	C-4/C-6 disubstituierte Pyrazolo[3,4-d]pyrimidine	37
4.1.2.1.	Darstellung der 5-Pyrimidincarboxaldehyde 41 und 44	37
4.1.2.2.	Cyclisierung zum Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin 37a und Synthese der C-4/C-6 disubstituierten Derivate 37b und 37c	40
4.1.2.3.	Cyclisierung zum Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin 46 und Darstellung der C-6 substituierten Derivate 38a und 38b	41
4.2.	Produktbildung bei Glycosylierung von Pyrazolo[3,4-d]pyrimidinen nach bekannten Nucleosid-Synthese-Verfahren	43
4.2.1.	Phasentransfer-Glycosylierung von Pyrazolo[3,4-d]pyrimidinen mit der 2'-Desoxyhalogenose 13	46
4.2.1.1.	Unterschiede in der Regioisomerenbildung bei Glycosylierung der Pyrazolo[3,4-d]pyrimidine mit der Ribo- 14 und der 2'-Desoxyribohalogenose 13	51

4.2.1.2.	Anomerenbildung N-1 und N-2 regioisomerer Glycosylierungsprodukte	52
4.3.	Pharmakologische Erwartungen von Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin Nucleosiden	54
4.3.1.	Darstellung von 8-Aza-7-desaza-2'-desoxyadenosin (10) und -inosin (12)	56
4.3.2.	Synthese der 4-Methoxy-Nucleoside 64a - 64c	60
4.3.2.2.	Darstellung der zu 8-Aza-7-desaza-2'-desoxyadenosin und -inosin N-2 isomeren Nucleoside 10a und 12a	62
4.3.3.	Darstellung von 8-Aza-7-desaza-2'-desoxyguanosin (11) und dessen N-2 Isomer 11a	64
4.3.4.	Fluoreszenz bei Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin Nucleosiden	66
4.3.4.1.	Synthese der C-6 substituierten Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside 67 - 69 und 69a	67
4.3.5.	Thioxo-Nucleoside	69
4.3.5.1.	Darstellung der Thioxo-Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-2'-Desoxyribofuranoside 71 - 74	69
4.4.	Konstitution der Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside	71
4.4.1.	Konfigurationszuordnung	71
4.4.2.	Zuordnung der Glycosylierungsposition	75
5.	Eigenschaften von Pyrrolo[2,3-d]- und Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranosiden	82
5.1.	Konformation der N-glycosylischen Bindung	82

5.2.	Fluoreszenz der C-2 substituierten Pyrrolo- [2,3-d]pyrimidine und entsprechender Pyrazolo- [3,4-d]pyrimidine	88
5.3.	Stabilität der N-glycosylischen Bindung	94
6.	Stabilität der 2'-Desoxyhalogenose 13 in der Phasentransfer-Mischung	108
7.	Zusammenfassung der Ergebnisse	112
7.1.	Pyrrolo[2,3-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside	112
7.2.	Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin 2'-Desoxyribofuranoside	113
8.	Experimenteller Teil	116
9.	Literaturverzeichnis	162

Publikationen

Dank

Lebenslauf