

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Chemischer Teil	6
2.1. Silylierung der Lactamsysteme	6
2.1.1 Darstellung von N,O-Bis-(trimethylsilyl)- <u>S</u> -5-pyrrolidon-2-carbonsäure ..	7
2.1.2 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-pyrrolidin-2,5-dion	10
2.1.3 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-1-H-pyrrol-2,5-dion	11
2.1.4 Darstellung von 3-Phenylseleno-pyrrolidin-2,5-dion	12
2.1.5 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-3-phenylseleno-pyrrolidin-2,5-dion	15
2.1.6 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-3-methyl-3-phenyl-pyrrolidin-2,5-dion	16
2.1.7 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-3,3,4-trimethyl-pyrrolidin-2,5-dion	18
2.1.8 Darstellung von O,O-Bis-(trimethylsilyl)-2-oxopyridin-5-carbonsäure	19
2.1.9 Darstellung von 2-Oxopyridin-5-carbonsäureamid	21
2.1.10 Darstellung von N,O-Bis-(trimethylsilyl)-2-oxopyridin-5-carbonsäureamid	22

2.2 Ribosidierung nach der Silyl-Hilbert-Johnson-	
Reaktion	24
2.2.1 Darstellung von 1-(2',3',5'-Tri-O-acetyl- β-D-ribofuranosyl)-pyrrolidin-2,5-dion .	27
2.2.2 Darstellung von N-β-D-Ribofuranosyl- bernsteinsäurediamid	30
2.2.3 Darstellung von 1-β-D-Ribofuranosyl- pyrrolidin-2,5-dion	33
2.2.4 Versuch zur Darstellung von 1-(2',3',5'- Tri-O-acetyl-β-D-ribofuranosyl)-1-H- pyrrol-2,5-dion aus 1-Trimethylsilyl-1- H-pyrrol-2,5-dion	34
2.2.5 Darstellung von 1-(2',3',5'-Tri-O-acetyl- β-D-ribofuranosyl)-3-phenylseleno-pyrro- lidin-2,5-dion	36
2.2.6 Darstellung von 1-(2',3',5'-Tri-O-acetyl- β-D-ribofuranosyl)-1-H-pyrrol-2,5-dion .	38
2.2.7 Darstellung von 1-β-D-Ribofuranosyl-1-H- pyrrol-2,5-dion aus 1-(2',3',5'-Tri-O- acetyl-β-D-ribofuranosyl)-1-H-pyrrol- 2,5-dion	40
2.2.8 Darstellung von 3-Phenylseleno-1-β-D-ri- bofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion	41
2.2.9 Darstellung von 1-β-D-Ribofuranosyl-1-H- pyrrol-2,5-dion aus 3-Phenylseleno-1-β- D-ribofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion	43
2.2.10 Bildung von N-β-D-Ribofuranosyl-malein- säure-monoamido-monomethylester	44

2.2.11	Darstellung von N- β -D-Ribofuranosyl- maleinsäurediamid	46
2.2.12	Darstellung von N- β -D-Ribofuranosyl- maleinsäuremonoamid	48
2.2.13	Darstellung von 1-(2',3',5'-Tri-O- acetyl- β -D-ribofuranosyl)-3-methyl-3- phenyl-pyrrolidin-2,5-dion	50
2.2.14	Darstellung von 3-Methyl-3-phenyl-1- β - D-ribofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion ...	53
2.2.15	Darstellung von 1-(2',3',5'-Tri-O- acetyl- β -D-ribofuranosyl)-2-oxopyridin- 5-carbonsäure	56
2.2.16	Darstellung von 2-Oxo-1- β -D-ribofurano- syl-pyridin-5-carbonsäure	57
2.2.17	Darstellung von 1-(2',3',5'-Tri-O- acetyl- β -D-ribofuranosyl)-2-oxopyridin- 5-carbonsäureamid	59
2.2.18	Darstellung von 2-Oxo-1- β -D-ribofurano- syl-pyridin-5-carbonsäureamid	60
2.3	Phosphorylierungsreaktionen	64
2.3.1	Darstellung von N-[5'-O-Phosphoryl-O ^P - (bis-(2.2.2-trichlorethyl))]- β -D-ribo- furanosyl-bernsteinsäurediamid	65
2.3.2	Darstellung von N-(5'-O-Phosphoryl)- β - D-ribofuranosyl-bernsteinsäurediamid ..	66
2.3.3	Darstellung von 1-[5'-O-Phosphoryl-O ^P - (bis(2.2.2-trichlorethyl))]- β -D-ribo- furanosyl-pyrrolidin-2,5-dion	67

2.3.4	Darstellung von 3-Phenylseleno-1-[5'-O-phosphoryl-O ^P -(bis(2.2.2-trichlorethyl))]-β-D-ribofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion	69
2.3.5	Darstellung von 1-[5'-O-Phosphoryl-O ^P -(bis(2.2.2-trichlorethyl))]-β-D-ribofuranosyl-1-H-pyrrol-2,5-dion	70
2.3.6	Phosphorylierung des 1-β-D-Ribofuranosyl-1-H-pyrrol-2,5-dion	72
2.3.7	Phosphorylierung des 3-Phenylseleno-1-β-D-ribofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion .	75
2.3.8	Darstellung von N-(5'-O-Phosphoryl)-β-D-ribofuranosyl-maleinsäureamid sowie N-(5'-O-Phosphoryl)-β-D-ribofuranosyl-fumarsäureamid	78
2.3.9	Phosphorylierung und nachfolgende Oxidation von 3-Phenylseleno-1-β-D-ribofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion	80
2.3.10	Phosphorylierung von N-β-D-Ribofuranosyl-maleinsäurediamid	82
3.	Bioanaloge Modellreaktionen	85
3.1	Darstellung von (1-Methyl-pyrrolidin-2,5-dion-3-yl)-glutathion	86
3.2	Darstellung von (1-β-D-Ribofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion-3-yl)-glutathion	88

	<u>Seite</u>
3.3 Darstellung von N-Methyl-maleinsäurediamid	90
3.4 Reaktionen mit \underline{S} - α, ϵ -Diaminocaprinsäure (Lysin)	91
3.4.1 Umsetzung von N-Methylmaleinimid mit \underline{S} - α, ϵ -Diaminocaprinsäure (Lysin)	92
3.4.2 Umsetzung von 1- β -D-Ribofuranosyl-1-H- pyrrol-2,5-dion mit \underline{S} - α, ϵ -Diaminocaprinsäure (Lysin)	93
3.4.3 Umsetzung von 3-Methyl-3-phenyl-1- β -D- ribofuranosyl-pyrrolidin-2,5-dion mit \underline{S} - α, ϵ -Diaminocaprinsäure (Lysin)	95
3.5 Kinetische Untersuchung zur Aminolyse von N-Me- thylmaleinimid und 1- β -D-Ribofuranosyl-1-H- pyrrol-2,5-dion und \underline{S} - α, ϵ -Diaminocaprinsäure (Lysin)	96
4. Biochemischer Teil	98
4,1 Enzymatische Abbaureaktionen	98
4,2 Adeninnucleotid-Translokationsversuche	99
5. Zusammenfassung	101
6. Experimentelles	104

7. Datenanhang 185

Literaturverzeichnis 194