

〔Tetrahedron Lett., 21, 531 (1980)〕

Cycloaddition Reaction of Pyrimidine-dienols with Dienophiles. A New Approach to Quinazolines

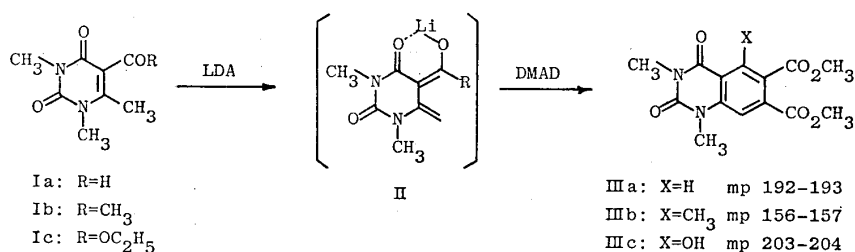
SHIGEO SENDA, TETSUJI ASAO, ISAO SUGIYAMA, KOSAKU HIROTA

ピリミジン-ジエノールとジエノファイルとの環状付加反応。キナゾリン類の新規合成法

千田重男, 浅尾哲次, 杉山 功, 広田耕作

5位にカルボニル基の置換した6-メチルウラシル誘導体 (I) は塩基存在下ではジエノール構造 (II) をとると考え、これと電子不足なジエノファイルとの反応を検討した。その結果、Diels-Alder 反応が進行し、キナゾリン誘導体の新規合成法を見いだした、

5-formyl-1,3,6-trimethyluracil (Ia) の THF 溶液に -70°C で lithium diisopropylamide (LDA) を加え、さらに dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) を滴下すれば対応する quinazoline 誘導体 (IIIa) が83%の収率で生成した。同様に (Ib), (Ic) と DMAD との反応においても対応する (IIIb) (49%), (IIIc) (56%) が得られた。また (Ia) および (Ib) とジエノファイルとして dimethyl maleate, dimethyl fumarate との反応では立体選択的に反応が進行し、それぞれ対応する 1:1 付加生成物 (IVa,b) および (Va,b) が生成した。これは (I) と LDA から生成するジエノールが安定なZ型 (II) をとるためと考える。



structure	compd.	R ¹	R ²	R ³	mp °C	yield %
	IVa	H	CO ₂ CH ₃	H	185-187	56
	IVb	CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	193-195	63
	Va	H	H	CO ₂ CH ₃	198-200	70
	Vb	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	215-218	47