

[Synthesis, 1981, 462]

A Convenient Synthesis of 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-10*H*-pyrimido [5,4-*b*] [1,4] benzothiazines (Dihydro-5-thiaisoalloxazines) via Thermal Smiles Rearrangement of 6-(2-Aminophenylthio)-5-bromouracils*

YOSHIFUMI MAKI, MAGOICHI SAKO, MIYUKI TANABE, MIKIO SUZUKI

6-(2-Aminophenylthio)-5-bromouracil 類の熱的スマイル転位による 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-10*H*-pyrimido [5,4-*b*] [1,4] benzothiazine 類 (Dihydro-5-thiaisoalloxazine類) の簡便な合成*

牧 敬文, 酒向孫市, 田那辺幸, 鈴木巳喜男

Dihydro-5-thiaisoalloxazine類 (1) は, dihydroisoalloxazine と類似の構造を有するため, flavin model とみなされ, 従来よりその合成に関して若干の研究がある。

今回著者らは 1 の簡便な合成法を見出した。すなわち 6-(2-aminophenylthio)-5-bromouracil 誘導体を, エタノールあるいは DMF 中で, 単に加熱するだけで 1 をほぼ定量的に得ることができた。

従来スマイル転位は酸あるいは塩基により触媒されることが知られているが, 1 の生成には熱的な S→N 型スマイル転位が含まれ, 熱的転位に新しい例を提供できた。

* スマイル転位の研究 第16報;第15報: Tetrahedron, 36, 2097 (1980).

[Heterocycles, 15, 895 (1981)]

***N*₇-Alkylation and Ring-transformation of *N*⁶-Acyl-9-substituted Adenines**

YOSHIFUMI MAKI, MIKIO SUZUKI, KEIJI KAMEYAMA, MASARU KAWAI

MUNEHIRO SUZUKI, MAGOICHI SAKO

*N*⁶-アシル-9-置換アデニン類の*N*₇-アルキル化反応と環変換反応

牧 敬文, 鈴木巳喜男, 亀山啓司, 河合 優, 鈴木宗浩, 酒向孫市

9-置換アデニン類のアルキル化は *N*₁ 位に優先的に起ることが知られている。

今回, 9-置換アデニン類の *N*⁶ 位にアシル基を導入し, 各種ハロゲン化アルキルとの反応を検討したところ, *N*₇ 位が優先的にアルキル化を受け, *N*⁶-acyl-7-alkyl-9-substituted adeninium halogenide (1) を良好な収率で与えることが判明した。

さらに, 1 は緩やかなアルカリ加水分解によりイミダゾール部が開裂したピリミジン誘導体を与え, 酸あるいはアルカリ処理により7-置換アデニン類およびプテリジン誘導体に変換できた。

今回見出した *N*⁶-アシル基の顕著な置換基効果は, 従来困難であった9-置換アデニン類の *N*₇ 位の化学修飾に途を開くものと期待できる。また, その応用の一環として興味ある環変換反応を見出すことができた。