

[J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, 2087]

Studies Related to β -Lactam Antibiotics. Part 7.*

Facile Formation of Oxazolinoazetidiones from Benzothiazolyldithioazetidiones and Related Reactions

YOSHIFUMI MAKI, NAOMICHI MITSUMORI, MAGOICHI SAKO,
MIKIO SUZUKI

β -ラクタム系抗生物質に関する研究 (第7報*)

Benzothiazolyldithioazetidione 類から Oxazolinoazetidione 類の簡便な合成と関連する反応

牧 敬文, 光盛直道, 酒向孫市, 鈴木巳喜男

Benzothiazolyldithioazetidione 類 (1) を triphenylphosphine と室温下に反応させると, oxazolinoazetidione (2) を良好な収率で与えた。2 はまた penicillin G sulphoxide から 1 を単離することなく one-pot 反応により得られる。

2 は新規骨格を有する β -ラクタム類の合成中間体として重要であり, その合成に関して多くの研究があるが, 今回見出した方法は従来法に比して, 操作の簡便さや収率において優るものである。

さらに得られた 2 の熱反応を検討したところ, 反応は立体選択的に進行し, 新規 β -ラクタム誘導体, 1-dethia-1-oxa-5-*epi*-anhydropenicillin を得ることができた。

* 第6報: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 836.

[J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, 3114]

Reductive Debromination and Coupling Reaction in the Thermolysis of 5-Bromouracils in *N,N*-Dialkylamides.

Cleavage of the C (5)-Bromine Bond by an Initial Electron-transfer Process

MAGOICHI SAKO, MIKIO SUZUKI, MIYUKI TANABE, YOSHIFUMI MAKI
N,N-ジアルキルアミド中における 5-ブロモウラシル類の熱分解にみられる還元的脱臭素化反応とカップリング反応

1 電子移動によって開始される C (5)-Br 結合の開裂

酒向孫市, 鈴木巳喜男, 田那辺幸, 牧 敬文

各種 5-bromouracil 誘導体 (1) を *N,N*-dialkylamide 中で熱分解すると, 還元的脱臭素化物 (2) および methylenebisuracil (3) が生成する。本熱分解における 2 および 3 の生成機構を次のように考察した。

2 の生成には, amide 類から 1 への 1 電子移動 (その結果 amide の cation-radical (4) の生成), C (5)-Br 結合開裂による uracil radical (5) の生成, さらに 5 による水素ラジカルの引抜きが含まれる。

一方, 3 は, 4 から水素ラジカル脱離によって生成するカルボニウムイオンと 2 分子の 2 との間のカップリング反応によって生成する。