

[Chem. Pharm. Bull., 29, 3060 (1981)]

**Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XL. Synthesis of  
7-Substituted Pyrimido [5,4-*d*] Pyrimidines**

KOSAKU HIROTA, YOSHIHIRO YAMADA, TETUJI ASAO, YUKIO KITADE,  
SHIGEO SENDA

ピリミジン誘導体とその関連化合物について。(第40報)。7-置換ピリミド  
[5,4-*d*] ピリミジン類の合成

広田耕作, 山田喜広, 浅尾哲次, 北出幸夫, 千田重男

合成容易な 6-bromomethyl-1, 3-dimethyl-5-nitouracil (1) を用いて, これまでに合成法の少ない 7-置換 pyrimido [5,4-*d*] pyrimidine 誘導体の新規合成法を見い出した。

(1) と第 1 級芳香族アミン (aniline, p-anisidine, p-toluidine, benzylamine) を反応すれば 1, 3-dimethyl-5-nitro-6-(substituted amino) methyluracil 誘導体 (2) が得られる。(2) のニトロ基のアミノ基への還元は接触還元により容易に進行した。得られた 5-amino-1,3-dimethyl-6-(substituted amino) methyluracil 類 (3) は triethyl-orthoformate または N,N-dimethylformamide dimethylacetal (DMFDMA) などの C<sub>1</sub> 導入試薬により閉環すると考えられる。5-amino-6-anilinomethyl-1,3-dimethyluracil を DMFDMA にて加熱すると 5-dimethylaminomethyleneamino 体が生成し, これはトルエン中加熱すると対応する 7,8-dihydro-1,3-dimethyl-7-phenyl [5,4-*d*] pyrimidine-2,4 (1H,3H)-dione を得た。さらに簡便な閉環法として (3) を triethyl orthoformate 中加熱すれば直接 7-置換 pyrimido [5,4-*d*] pyrimidine 誘導体が定量的に得られた。

[Chem. Pharm. Bull., 29, 3760 (1981)]

**A Ring Transformation of Uracil into the Pyrazole Ring System.  
Reinvestigation of the Reaction of 5-Formyluracils with Hydrazines**

KOSAKU HIROTA, YUKIO KITADE, KAORU SHIMADA, SHIGEO SENDA

ウラシル環からピラゾール環への環変換反応

5-Formyluracil 類と Hydrazine 類との反応の再研究

広田耕作, 北出幸夫, 嶋田 薫, 千田重男

Cheng らはすでに 5-formyluracil (1) と hydrazine hydrate を酢酸存在下に反応すれば 4-ureidomethylene-1H-5-pyrazolone (2) が生成すると報告している。しかし, 本反応を再検討した結果, この環変換反応生成物は, Cheng らの構造 (2) ではなく 4-ureidocarbonylpyrazole (3) であることが判明した。

Cheng らの方法に従い (1) に hydrazine hydrate を反応して環変換反応生成物を得た。これを sodium ethoxide 存在下加熱すれば 89% の収率で methyl 1H-pyrazole-4-carboxylate が得られた。これは別途に合成した標品と一致同定した。従って, この環変換反応生成物の構造は (2) ではなくて (3) であることを明らかにした。

本反応は種々の 1,3-ジ置換 5-formyluracil 類と hydrazine hydrate および methylhydrazine との反応にも適用でき, 従来合成困難であった 4-ureidocarbonylpyrazole 類の合成法に利用できる。