

〔Chem. Pharm. Bull., 30, 1333 (1982)〕

〔薬品化学教室〕

Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XLIII. Studies on the Mechanism of the Ring Transformation of 6-Chloro-1,3-oxazine-2,4-diones to Barbituric Acids

MOTOI YOGO*, KOSAKU HIROTA, SHIGEO SENDA

ピリミジン誘導体とその関連化合物について。(第43報)。6-Chloro-1,3-oxazine-2,4-dione 類のバルビツール酸類への環変換反応の反応機構に関する研究

余合 基*, 広田耕作, 千田重男

先に, 6-chloro-1,3-oxazine-2,4-dione 類(1)と種々のアミン類との反応において, open-chain 型 urea 類(3)とともに 1,3-oxazine 環から pyrimidine 環への環変換反応を伴って barbituric acid 類(2)が生成することを報告した。今回, この環変換反応の機構について詳細に研究した。その結果, 以下に述べる反応機構を明らかにした。まずアミンが(1)の2位カルボニル基を攻撃し反応中間体である酸クロリド(4)が生成する。これにもう一分子のアミンが反応すれば(3)が生成し, (4)の urea 末端のアミノ基と分子内閉環すれば(2)が生成する。従って, (2)の生成収率を高めるため, (1)とアミン類の反応を希薄溶液中で行えば, 分子内反応が優先して, (2)が高収率で得られた。本反応は, 1位と3位の置換基の異なるバルビツール酸誘導体の合成法として優れている。

* 名城大学・薬学部

〔J. Chem. Soc., Perkin I, 1982, 277〕

〔薬品化学教室〕

Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. Part 41. Reactions of 1,3,6-Trimethyl-5-nitrouracil and its 6-Bromomethyl Analogue with Amines and Hydrazines. Synthesis of Pyrazolo〔4,3-*d*〕pyrimidine N-Oxides and their Ring Expansion to Pyrimido〔5,4-*d*〕pyrimidinesKOSAKU HIROTA, YOSHIHIRO YAMADA, TETSUJI ASAO,
SHIGEO SENDAピリミジン誘導体とその関連化合物について。(第41報)。1,3,6-Trimethyl-5-nitrouracil およびその 6-bromomethyl 誘導体とアミン類およびヒドラジン類との反応。Pyrazolo〔4,3-*d*〕pyrimidine N-oxide 類の合成およびそれらの pyrimido〔5,4-*d*〕pyrimidine 類への環拡大反応

広田耕作, 山田喜広, 浅尾哲次, 千田重男

1,3,6-trimethyl-5-nitrouracil (1)の臭素化により容易に合成される 6-bromomethyl 体(2)とアミン類およびヒドラジン類との反応を検討した。その結果, 簡便な縮合ピリミジン類合成, 新規な環変換反応, 脱ニトロ化反応を見出した。(2)と第1級アミン類との反応では2-置換 pyrazolo〔4,3-*d*〕pyrimidine 1-oxide 類(3)が生成した。これら(3)は, 2位に benzyl 基などの活性メチレン基が置換しているとき sodium ethoxide との処理により pyrimido〔5,4-*d*〕pyrimidine 類(4)に環拡大した。一方, (2)とヒドラジン類との反応では, 新規脱ニトロ化反応を起こし 6-hydrazonomethyl-1,3-dimethyluracil 類(5)を与えた。6-(substituted methyl)-5-nitrouracil 類とヒドラジン類の反応でも(5)が生成した。