

Chem. Lett., 1983, 1093]

Novel Propellane Type Adducts of 3-Methyl-10-thiaisoalloxazine

YOSHIFUMI MAKI, MIYUKI TANABE, MAGOICHI SAKO,
KOSAKU HIROTA, KAZUNOBU HARANO*

3-Methyl-10-thiaisoalloxazine の新しいプロペラ型付加物

牧 敬文, 田那辺幸, 酒向孫市, 広田耕作, 原野一誠*

著者らはすでに, 3-methyl-10-thiaisoalloxazine (1) の光化学的合成法を開拓した。1 は 3, 10-dimethylisoalloxazine (2) の N(10)-methyl 基を硫黄原子で置換した化合物である。本報告では 1 の反応性を 2 と比較検討した。

1 を 1, 2-ethanedithiol (3) と反応させると, プロペラ型付加物 (4) が高収率で得られた。なお, 4 は 1 の C_{4a} 位と C_{10a} 位で 3 が環化付加した化合物である。4 は熱アセトニトリル中では安定であったが, 250°C で加熱すると分解して 1 を与えた。1 は 2-mercaptoethanol (5) とも反応し, 4 と類似の環化付加物 (6) を与えた。一方, 2 は同条件下, 3 や 5 とは全く反応しなかった。

X線解析により決定した 6 の構造から, 1 における求電子活性が最も高い部位は共役ジイミン構造部分 (N₁=C_{10a}-C_{4a}=N₅) の C_{10a} 位であることが明らかとなった。なお, フラビン類の場合は C_{4a} 位である。

本実験の結果, 2 の10位を硫黄原子で置換すると, その共役ジイミン構造部分の反応性が変化し, 求核付加を受けやすくなると共に, 最初に攻撃を受ける部位が変わるということが判明した。

* 熊本大学薬学部

[J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 1983, 1293]

Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. Part 45. Synthesis of 4-Allophanoylpyrazoles via a Pyrimidine-to-pyrazole Ring Transformation

KOSAKU HIROTA, YUKIO KITADE, KAORU SHIMADA,
SHIGEO SENDA, YOSHIFUMI MAKI

ピリミジン誘導体とその関連化合物について。第45報。ピリミジン—ピラゾール環変換反応を経る 4-Allophanoylpyrazole 誘導体の合成
広田耕作, 北出幸夫, 嶋田 薫, 千田重男, 牧 敬文

5-formyluracil 誘導体と N-N 型の 1, 2-ambident nucleophile である hydrazine 類との反応による pyrimidine から pyrazole への環変換反応を経る 4-allophanoylpyrazole 類の新規合成法を見出した。

すなわち, 5-formyl-1,3-dimethyluracil と hydrazine hydrate を酢酸存在下, 水溶液中, 100°C で加熱反応すると, 4-allophanoyl (H₂NCONHCO-) pyrazole が生成した。本反応は, 1, 3, 6 位に種々の置換基を持つ 5-formyluracil 誘導体も同様に hydrazine hydrate と反応して対応する 4-allophanoylpyrazole 類を与えた。また, hydrazine hydrate に代えて methylhydrazine を用いても対応する 1-methylpyrazole が得られた。しかし, phenylhydrazine との反応では中間体として対応する hydrazone が生成した。これを更に NaOCH₃ とともに加熱して目的の pyrazole を得た。また, 5-acetyl-1,3-dimethyluracil も hydrazine hydrate と同様に反応して対応する 3-methyl 体が生成した。さらに反応機構解明のため若干の実験を実施し, その機構について考察を加えた。