

[J. Heterocyclic Chem., 21, 1249 (1984)]

The Synthesis of Pyrazolo [3, 4-*d*] pyridazines. Photochemical Cyclization to Pyrazolo [3, 4-*d*] pyridazin-4(5*H*)-ones with Subsequent Functionalization

KENJI KAJI, HIROMU NAGASHIMA, YUSHO OHTA,
KEIZO TABASHI, HIROHISA ODA

光閉環反応による Pyrazolo [3, 4-*d*] pyridazine 類の合成

鍛冶健司, 長島 弘, 大田友章, 田橋圭三, 小田博久

Alkylidenehydrazinopyridazine 類の pyrazolo [3, 4-*d*] pyridazine 誘導体への光閉環反応は, hydrazinopyridazine より短工程でしかも各段階とも収率よく得られる有用かつ簡便な合成法であった。重要な合成中間体 5-(1-alkyl-2-alkylidenehydrazino)-3(2*H*)-pyridazinone 誘導体 (1) は 5-hydrazino 体にアルデヒド類を作用させて得た hydrazone 体をアルキル化するか (A法), 5-methylhydrazino 体にアルデヒド類を反応するか (B法), 5-alkylidenehydrazino-3(2*H*)-pyridazinone 誘導体を dialkyl 化する (C法) という三通りの方法で得ることができた。1 をベンゼンあるいはアセトン中100W高圧水銀灯を用い光照射すると脱塩酸して閉環した pyrazole 体 (2) が好収率で得られた。2 はさらに反応が進み, imidazolo [4, 5-*d*] pyridazine 類 (3) へ光異性化される可能性があるが, 別途合成品と比較することなどによりこれを否定した。また 2 の 4-hydroxy 体は POCl₃ により 4-chloro 体, P₂S₅ により 4-thione 体に変換され, これらから, 4-alkoxy, 4-amino, 4-alkylthio および 4-H 体など多数の誘導体を合成することができた。

[日本化学会誌, 1984, (1), 22]

ポリメチレン=ジシナマート類の光環化におけるメトキシル置換基効果と分子配列効果

葛谷昌之, 田中充士, 細田正紀, 野口章公, 奥田高千代

Experimental and Theoretical Study on Methoxy Substituent Effect and Topotactic Assistance of Intramolecular Photocyclization of Polymethylene Dicinnamates

MASAYUKI KUZUYA, MITSUSHI TANAKA, MASANORI HOSODA,
AKIHIRO NOGUCHI, TAKACHIYO OKUDA

ポリメチレン=ジシナマート類は光照射 (アセトニトリル中) によりトランス=シス光平衡がすみやかに達成されるが, 3-メトキシ置換は分子内光環化を促進した。またメチレン鎖による両シナモイル部位の分子配列効果は, いずれの置換体においてもトリメチレン鎖が最大であったが, 3-メトキシ体においてはテトラ-, ペンタメチレン鎖も大きな効果を示した。CNDO/S-CI 法による励起電子構造計算結果は, 最低励起一重項状態が 3-メトキシ置換によりベンゼン環からビニレン部位の分子内電荷移動の寄与を大きくすることが示され, その置換基効果は最低励起一重項状態におけるビニレン炭素の不对電子密度とよい相関関係を示した。したがって 3-メトキシ置換体はその置換基の振動により, 分子内エキシプレックス形成が容易になる電子構造をもつこと, およびポリメチレン鎖の分子内配列効果との相乗的作用によってその光環化がいちじるしく促進されたものと考えられる。