

〔Tetrahedron, 36, 2097 (1980)〕

Smiles Rearrangement. XV*. The S→N Type Rearrangement in Uracil Derivatives

YOSHIFUMI MAKI, TOKIYUKI HIRAMITSU, MIKIO SUZUKI

スマイル転位, 第15報*, ウラシル誘導体におけるS→N型スマイル転位

牧 敬文, 平光時幸, 鈴木巳喜男

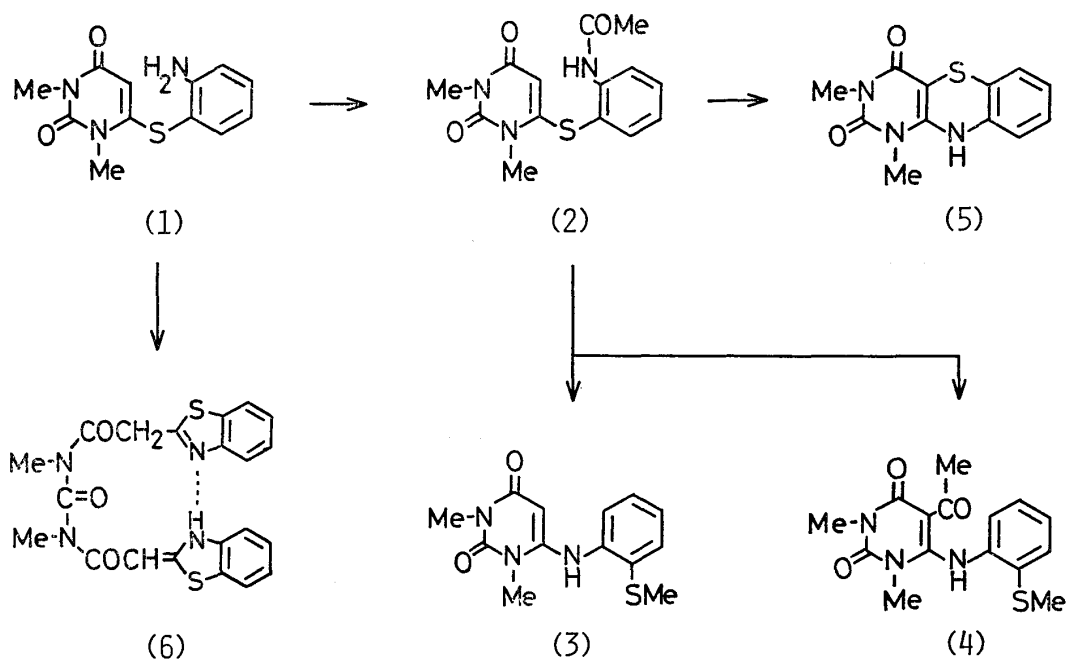
含窒素異項環における S→N 型スマイル転位研究の一環として, 特異な挙動が期待される uracil 誘導体を対象に検討した。1,3-dimethyl-6-(2-acetamidophenylthio) uracil (1) およびその acetate (2) のアルカリ, 熱, 酸に対する挙動を調べて次の結果を得た。

i) acetate (2) は苛性アルカリで容易に転位し, 生成する thiolate は methylthio 体(3)として捕捉できる。この際スマイル転位と同時に N-acetyl 基が uracil 環5位に転位した化合物(4)を副生する。

ii) (1), (2) は DMSO と加熱すると転位閉環して 5-thiaisoalloxazine (5)を与えた。

iii) (1) を酢酸中加熱すると 1,3-bis [(2-benzothiazolyl)acetyl]-1,3-dimethylurea (6)を生成した。

これらの結果はいずれも uracil 環の反応性の特色を反映したものであるが, 特に iii) は S→N 型スマイル転位の Spiro-5 員環中間体が捕捉されたものと解され, 興味ある知見である。



* 第14報: Chem. Pharm. Bull., 22, 1265 (1974).