

[J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, 3239]

**Reaction of 9-Substituted Adenines with Chloroacetic Anhydride.  
Formation of Novel Mesoionic Imidazopurines**

YOSHIFUMI MAKI, MIKIO SUZUKI, MUNEHIRO SUZUKI,  
KEIJI KAMEYAMA, MAGOICHI SAKO

9-置換アデニン類と無水クロル酢酸との反応  
新規な Mesoionic Imidazopurine 類の生成

牧 敬文, 鈴木巳喜男, 鈴木宗浩, 亀山啓司, 酒向孫市

すでに,  $N^6$ -アシル基の顕著な置換基効果により, 9-置換アデニン類のハロゲン化アルキルによる優先的アルキル化の部位が  $N_1$  から  $N_7$  位に変わることを見出した。

今回, chloroacetyl 基がハロゲン化アルキル moiety を含むアシル基であることに着目し,  $N^6$  位に chloroacetyl 基を有する9-置換アデニン類 (1) における分子内アルキル化の部位を検討した。その結果, 分子内アルキル化が  $N_1$  位に起り, 同時に興味ある mesoionic imidazopurine 類 (2) が生成することが判明した。

1 は9-置換アデニン類と当量の chloroacetic anhydride (CAA) との反応で得られるが, 2 当量の CAA との反応では 2 が生成する。2 はまた 1 と CAA との反応によっても得られる。従って, 2 の生成は, 1 の分子内アルキル化が  $N_1$  位に起ったことを示し, その結果 imidazopurine 骨格が形成され, さらに CAA との反応で mesoionic form が安定化されたものとして説明できる。

[Chem. Pharm. Bull., 29, 1525 (1981)]

**Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XXXIII. Reactions of 6-Bromomethyl-5-formyl-1,3-dimethyluracil and Its Hydrazones with Nucleophiles. Synthesis of Pyrrolo [3,4-*d*] pyrimidines and Pyrimido [4,5-*d*] Pyridazines**

KOSAKU HIROTA, YOSHIRO 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33報)。6-Bromomethyl-5-formyl-1,3-dimethyluracil およびそのヒドラゾン誘導体と求核種との反応。ピロロ [3,4-*d*] ピリミジン類およびピリミド [4,5-*d*] ピリダジン類の合成

広田耕作, 山田喜広, 浅尾哲次, 千田重男

6-bromomethyl-5-formyl-1, 3-dimethyluracil (1) およびその hydrazone 類と求核該薬との反応を検討した結果, 6-置換 pyrrolo [3,4-*d*] pyrimidine 類 (2) および7-置換 pyrimido [4,5-*d*] pyridazine 類 (3) の新規合成法を見出した。

化合物 (1) は 5-formyl-1,3,6-trimethyluracil を  $\text{CHCl}_3$  中  $\text{Br}_2$  と反応することにより88%の収率で生成する。この (1) は種々の aliphatic amine 類および benzylamine と AcOEt 中  $0^\circ\text{C}$  にて処理すれば, 対応する (2) を好収率で与えた。(1) と hydrazone 類 (置換基:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ) を同条件下に反応すれば対応する (3) を生成した。一方, (1) に acetylhydrazine を室温下反応すれば 6-bromomethyluracil-5-carboxaldehyde acetylhydrazone (4) を与える。この (4) は methylhydrazine と処理すれば対応する (3) を生成したが, aniline あるいは hydrazone hydrate との反応では対応する (2) ( $6\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $6\text{-NH}_2$ ) が得られた。又, (1) の tosylhydrazone と hydrazone hydrate との反応では対応する (2) と (3) が共に生成した。