

[Heterocycles, 15, 285 (1981)]

A New Synthesis of Fervenulins and Alloxazines. Thermolysis and Photolysis of 6-Azido-1,3-dimethyluracil with Tetrazoles and Benzotriazoles

KOSAKU HIROTA, KAZUO MARUHASHI, TETSUJI ASAO, SHIGEO SENDA
Fervenulin 類および Alloxazine 類の新しい合成。6-Azido-1,3-dimethyluracil とテトラゾール類 および ベンゾトリアゾール類との熱分解および光分解反応

広田耕作, 丸橋和夫, 浅尾哲次, 千田重男

6-azido-1,3-dimethyluracil (1) の tetrazole 類および benzotriazole 類存在下の熱分解および光分解反応を検討した。その結果 fervenulin 類および alloxazine 類の新規合成法を見出した。

(1) と 1 当量の 5-phenyltetrazole (2) を N, N-dimethylformamide 中加熱還流すれば75%の収率で 3-phenylfervenulin (4) が生成した。(1) と (2) の tetrahydrofuran (THF) 溶液を100W高圧水銀ランプで光照射した場合は中間体として 5-amino-1,3-dimethyl-6-(5-phenyltetrazol-2-yl) uracil (3) が70%の収率で生成した。この (3) を THF に代えて MeOH 中更に光照射すれば同一の fervenulin (4) を与えた。種々の 5-置換 tetrazole 類 (3-CH₃, C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, C₆H₅CH₂, SCH₃) を用いた場合, 上記のいずれの反応も進行して対応する fervenulin 誘導体が好収率で得られた。

一方, (1) と benzotriazole を同様に光および熱反応しても反応は進行しなかった。しかし, 塩基として triethylamine の存在下 THF 中光照射すれば容易に 6-(benzotriazol-1-yl) uracil 誘導体 (5) を与えた。この (5) は MeOH 中光照射すれば脱窒素を伴い 1,3-dimethylalloxazine に変換した。

[Heterocycles, 15, 289 (1981)]

Cycloaddition Reaction of 5-Formyl-1,3,6-trimethyluracil with Aldehydes. New Synthetic Approach to Pyrano [4,3-d] pyrimidines

KOSAKU HIROTA, TETSUJI ASAO, ISAO SUGIYAMA, SHIGEO SENDA
5-Formyl-1,3,6-trimethyluracil とアルデヒド類との環状付加反応。ピラノ [4,3-d] ピリミジン類の新しい合成法

広田耕作, 浅尾哲次, 杉山 功, 千田重男

5-formyl-1,3,6-trimethyluracil (1) とアルデヒド類を lithium diisopropylamide (LDA) の存在下に反応を検討した結果, ジエノール中間体を経る pyrano [4,3-d] pyrimidine 類合成法を見出した。

(1) の tetrahydrofuran 溶液に窒素気流下-70°Cにて1時間で LDA を滴下する。反応液に benzaldehyde を加え, 徐々に室温にもどすと 5-hydroxy-1,3-dimethyl-7-phenyldihydropyrano [4,3-d] pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione (2) を収率88%で与えた。この (2) は trifluoroacetic acid により対応するエピマーに異性化する。MeOH 中 (2) を加熱すれば対応するアセタールである 5-methoxy 体に変換し, また (2) を thionyl chloride 中処理すれば, 5-formyl-1,3-dimethyl-6-styryluracil に開環する。

この反応はその他のアルデヒド類 (R-CHO ; R=H, Et, PhCH₂, 2-funan-2-yl, 1,3,6-trimethyluracil-5-yl) とも同様に進行し, 対応する pyrano [4,3-d] pyrimidine 類を与えた。