

[Tetrahedron Lett., 22, 2409 (1981)]

A Novel Ring Transformation of 5-Nitrouracils into 5-Carbamoyluracils via the Retro-Michael Reaction

KOSAKU HIROTA, YUKIO KITADE, SHIGEO SENDA

Retro-Michael 反応を経る 5-ニトロウラシル類から 5-カルバモイルウラシル類への新規環変換反応

広田耕作, 北出幸夫, 千田重男

1,3-ジ置換 5-nitrouracil 類と C-C-N 型の 1,3-ambident nucleophile との反応を検討した結果, retro-Michael 反応を経る 1-置換 5-carbamoyluracil への新規環変換反応を見出した。

1,3-dimethyl-5-nitrouracil と malonamide を sodium ethoxide の存在下に加熱還流すれば, 5-carbamoyl-1-methyluracil を収率83%で与えた。この化学構造は 5-cyano-1-methyluracil を加水分解して合成した標品により確認した。その他の1,3-ジ置換 (1-cyclohexyl-3-methyl, 3-cyclohexyl-1-methyl) 5-nitrouracil と malonamide と同様に反応して, 対応する 1-置換 5-carbamoyluracil を好収率で与えた。

ウラシル誘導体の環変換反応は従来ウラシルの N₁-C₂-N₃ 部分であるウレア部分が 1,3-ambident nucleophile と置き換わったのに対し, 今回の環変換反応はウラシルの N₃-C₄-C₅ 部分すなわちニトロ酢酸アミド部分が置き換わった新しいタイプのものである。

[J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1981, 623]

Novel C-C Bond Formation at the 5-Position of Uracils. Facile Synthesis of 5-Methoxycarbonylmethyluridine and 5-Carbamoylmethyluridine, Minor Component Nucleosides derived from transfer Ribonuclease

KOSAKU HIROTA, MORIO SUEMATSU, YOSHITAKA KUWABARA,
TETSUJI ASAO, SHIGEO SENDA

ウラシル誘導体 5 位における新規 C-C 結合生成反応。transfer Ribonuclease 由来の微量構成ヌクレオシド類, 5-Methoxycarbonylmethyluridine および 5-Carbamoylmethyluridine の新規合成

広田耕作, 末松守雄, 桑原良宇, 浅尾哲次, 千田重男

5-hydroxyuracil 誘導体と種々の安定 Wittig 試薬との反応により 5-alkyluracil 誘導体の新規合成法を見出し, tRNA 微量 pyrimidine nucleoside 類の簡便な合成に応用した。

すなわち 5-hydroxy-1,3-dimethyluracil に ethoxycarbonylmethylenetriphenylphosphorane (Ph₃P=CH-CO₂Et) 1.2当量をアセトニトリル中加熱還流し減圧留去する。残渣に水を注ぎ生成する triphenylphosphine oxide (Ph₃P=O) を汙取し, 汙液を減圧留去すれば 5-ethoxycarbonylmethyl-1,3-dimethyluracil を93%の収率で得た。この反応は, その他の Wittig 試薬 (Ph₃P=CHX; X=CO₂Me, CONH₂, CN) と同様に進行し対応する 5-alkyluracil 誘導体を好収率で得た。一方, この反応は 5-hydroxyuridine との反応では溶媒にジオキサンを用いれば同様に進行し, 糖部を保護することなく tRNA の minor component である 5-methoxycarbonylmethyluridine および 5-carbamoylmethyluridine を一工程で収率良く合成出来た。