

〔J. Chem. Soc., Perkin I, 1982, 473〕

〔薬品化学教室〕

Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. Part 42. Isolation of the Intermediates in the Ring Transformation of 1, 3-Oxazine-2, 4-diones into Pyrimidines and Pyrazoles, and their Structure Determination by ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance Analysis

MOTOI YOGO*, KOSAKU HIROTA, SHIGEO SENDA

ピリミジン誘導体とその関連化合物について。(第42報)。1, 3-Oxazine-2, 4-dione 類のピリミジン類およびピラゾール類への環変換反応における中間体の単離および ^{15}N 核磁気共鳴分析によるそれらの構造決定

余合 基*, 広田耕作, 千田重男

Show および Kato らは 6-methyl-1,3-oxazine-2,4-dione 類(1)に hydrazine hydrate を反応させたとき, それぞれ異なる生成物, 1-aminouracil 類(3)および 3-pyrazolone(4)を得たと報告している。この反応性の違いを明らかにするため(1)と hydrazine hydrate との反応の再検討を行った。(1)に hydrazine hydrate をエタノール中室温下反応させると, 1-amino-6-hydroxy-6-methyl-5,6-dihydrouracil(2)を好収率で得た。これらの化学構造は ^{15}N -nmr を測定することにより決定した。(2)は(3)あるいは(4)への中間体と考えられ, 以下の反応を行った。(2)のエタノール中での加熱反応では(3)が生成し, hydrazine hydrate の存在下の加熱では主生成物として(4)が副生成物として(3)が得られた。また, (3)を hydrazine hydrate 存在下加熱しても変化しなかった。以上の結果より, (2)は(3)への環変換中間体であり, hydrazine hydrate との反応で(4)へも変換することが明らかになった。

* 名城大学・薬学部

〔Heterocycles, 19, 2309 (1982)〕

〔薬品化学教室〕

Double Ring-transformation of Uracils to Pyrazolones via Hydan-toin Ring System

KOSAKU HIROTA, YOSHIHIRO YAMADA, JUN-ICHI HARUTA, SHIGEO SENDA

Hydantoin 環系を経る Uracil 類の Pyrazolone 類への二重環変換反応

広田耕作, 山田喜広, 春田純一, 千田重男

uracil 類の hydrazine 類による pyrazolone 類への環変換反応は良く知られており, この反応は核酸の化学修飾に広く用いられている。5-bromouracil 類と求核試薬との反応性の研究過程において, 1-aryl-5-bromo-6-methyluracil 類と hydrazine hydrate との反応において hydantoin 中間体を経る pyrazolone 類への二重環変換反応を見出した。この反応は従来より良く知られた uracil 環から pyrazolone 環への環変換反応とは反応様式を異とする。

5-bromo-3,6-dimethyl-1-phenyluracil (1)を過剰の hydrazine hydrate と 2-propanol 中24時間加熱還流すると 4-(3-methyl-1-phenyl)ureido-5-methylpyrazol-3(2H)-one (2)が収率89%で生成した。この(2)の化学構造は元素分析, 各種機器データより推定した。最終的構造確認は(2)を pyridine 中 NaBH_4 にて還元した生成物が 5-anilino-1,3,6-trimethyluracilに hydrazine hydrate を反応させて生成する 4-anilino-5-methylpyrazol-3(2H)-one に一致したことより行った。本反応は(1)以外の種々の 3-置換 1-aryl-5-bromo-6-methyluracil 類とも同様に進行した。