

[Chem. Pharm. Bull., 31, 3496 (1983)]

**Reactions of 5-Bromouracils as Electron Acceptors, Reductive
Debromination Involving an Initial Electron Transfer Process**

MAGOICHI SAKO, KOSAKU HIROTA, YOSHIFUMI MAKI

**電子受容体としての 5-ブロモウラシル類の反応
一電子移動過程を含む還元的脱臭素化反応**

酒向孫市, 広田耕作, 牧 敬文

著者らはすでに、5-bromouracil 類をN, N-dialkylamide 中で加熱すると容易に脱臭素化するという事を見出し、この反応は一電子移動によって開始される C(5)-Br 結合の開裂反応であると推定した。

今回、各種 5-bromouracil 誘導体と一電子供与体との反応において、上述の電子移動を伴う還元的脱臭素化機構を支持する結果を得ることができ、また、この反応はウラシル環の1位と6位の置換基の性質に大きく影響されるということを見出したのでここに報告する。

すなわち、各種1位無置換 5-bromouracil 誘導体 (1) と N-methylindole とをアルゴン雰囲気下で加熱すると、対応する脱臭素化物と bromoindole 類がいずれも高収率で得られた。脱臭素化反応の容易さはウラシル環6位の置換基の性質により影響され、アミノ基の場合は緩和な条件下でも容易に脱臭素化した。また、1 と N-methylphenothiazine との反応でも同様な結果が得られた。一方、1位置換 5-bromouracil 誘導体は上記条件下でいずれも安定であった。反応機構の考察により、一電子供与体存在下での 1 の脱臭素化反応は電子移動過程を含むということを示した。

[Tetrahedron, 39, 3919 (1983)]

**Reductive Debromination of 5-Bromouracils by 1-Benzyl-1,4-
dihydronicotinamides**

MAGOICHI SAKO, KOSAKU HIROTA, YOSHIFUMI MAKI

**1-Benzyl-1, 4-dihydronicotinamide 誘導体による 5-ブロモウラシル類
の還元的脱臭素化反応**

酒向孫市, 広田耕作, 牧 敬文

1, 4-dihydropyridine 類による還元反応は一電子移動によって開始されるということが最近明らかにされてきた。一方、著者らはすでに、N, N-dialkylamide 中での 5-bromouracil 類の脱臭素化反応は一電子移動によって開始されるということを示した。

今回、1位無置換 5-bromouracil 類 (1) が N-benzyl-1, 4-dihydronicotinamide (2) により容易に脱臭素化されるということを見出したので報告する。例えば、5-bromo-3-methyluracil を等モルの 2 と 180°C で加熱溶解すると、3-methyluracil が54%で生成した。2 による 1 の脱臭素化反応はウラシル環6位にアミノ基を導入することにより促進された。また、反応機構の考察により、この反応に一電子移動過程が含まれることを示すことができた。

2 は生体内の還元型ニコチンアミド類 (NADH, NADPH) と同様の挙動を示すと言われている。今回得られた結果は、生体内における 5-bromo-2'-deoxyuridine の NADPH 依存性酵素 *dihydrouracil dehydrogenase* による脱臭素化反応に関連して興味深い。