

[Chem. Pharm. Bull., 31, 3959 (1983)]

**Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XLVI. Thermal and Photochemical Transformation of 5-Substituted 6-Azido-1, 3-dimethyluracils into Fused Pyrimidines such as Isoxazolo [3, 4-*d*]-pyrimidines, Pyrazolo [3, 4-*d*] pyrimidines, and Pyrimido [4, 5-*d*] [1, 2, 3] triazine**

KOSAKU HIKOTA, KAZUO MARUHASHI, TETSUJI ASAO,  
NORHIKO KITAMURA, YOSHIFUMI MAKI, SHIGEO SENDA

ピリミジン誘導体とその関連化合物について。第46報。5-置換 6-Azido-1, 3-dimethyluracil 誘導体の Isoxazolo [3, 4-*d*] pyrimidine 類, Pyrazolo [3, 4-*d*] pyrimidine 類, および Pyrimido [4, 5-*d*] [1, 2, 3] triazine 類などの縮合 Pyrimidine 誘導体への熱および光化学反応

広田耕作, 丸橋和夫, 浅尾哲次, 北村典彦, 牧 敬文, 千田重男

5位に種々の置換基 (formyl, benzoyl, hydrazonomethyl, phenyl, および benzyl 基) を有する 6-azido-1, 3-dimethyluracil 誘導体の熱反応および光反応を検討し, 縮合 pyrimidine 誘導体の新規合成法を見出した。

5-formyl- および 5-benzoyl-6-azidouracil 類は, 熱および光反応により isoxazolo [3, 4-*d*] pyrimidine 類に変換した。2-(置換 amino) pyrazolo [3, 4-*d*] pyrimidine 類は 6-chloro-5-hydrazonomethyl-1, 3-dimethyluracil 類に sodium azide を反応させ, 引き続き加熱することにより合成出来た。5-phenyl- および 5-benzyl-6-azidouracil 類の熱および光反応はそれぞれ pyrimido [4, 5-*b*] indole および pyrimido [4, 5-*b*] quinoline を与えた。

[Chem. Pharm. Bull., 31, 4539 (1983)]

**Studies Related to  $\beta$ -Lactam Antibiotics. IX\*. Alcoholysis of a 4-Oxa-1-azabicyclo [3, 2, 0] heptane-3, 7-dione**

MAGOICHI SAKO, KAZUKI AKIRA, KOSAKU HIROTA, YOSHIFUMI MAKI

$\beta$ -ラクタム系抗生物質に関する研究。第9報\*。4-Oxa-1-azabicyclo- [3, 2, 0] heptane-3, 7--dione 誘導体のアルコール分解反応

酒向孫市, 明楽一己, 広田耕作, 牧 敬文

著者らはすでに, penicillin G から容易に合成できる 4-oxa-1-azabicyclo [3, 2, 0] heptane-3, 7-dione 誘導体 (1) が酸触媒存在下で容易に環開裂することを報告した。今回, 1 をアルコール中で熱分解すると, 酸触媒存在下の場合とは異なった様式で環開裂することを見出した。本反応は, アシルアミド側鎖の関与による 1 から 4-oxa-2,6-diazabicyclo [3, 2, 0] hept-2-ene-7-one 誘導体 (2) への分子内環変換反応を含むと思われる。

すなわち, 1 をアルコール中で約 1 時間加熱すると, 4-carbamoyloxazole 誘導体 (3) と 4-alkoxyazetid-2-one 誘導体 (4) と 3, 3-dialkoxypropionamide 誘導体 (5) が得られた。

1 のアルコール分解反応は次のように説明される。1 は加熱により容易に 2 に環変換する。2 の C<sub>5</sub>-N<sub>6</sub> 結合は熱的に開裂して 3 を与える。3 の生成と競争的に, 2 の 5 位がアルコールの攻撃を受けて 4 を生成する。4 はこの条件下で不安定であり, さらに  $\beta$ -ラクタム環が開裂して 5 を与える。

\* 第 8 報: Heterocycles, 20, 1001 (1983)