

〔Heterocycles, 22, 1017 (1984)〕

Oxidation of Dithiols by 10-ThiaisoalloxazineMAGOICHI SAKO, YUTAKA KOJIMA, KOSAKU HIROTA,
YOSHIFUMI MAKI***10-Thiaisoalloxazine によるジチオール類の酸化反応**

酒向孫市, 小島 裕, 広田耕作, 牧 敬文*

著者らはすでに, isoalloxazine 環の10位を硫黄原子で置換 (cf. 10-thiaisoalloxazine. 1) すると, その共役ジイミン構造 ($-N=C-C=N-$) 部分の求核付加反応に対する感受性が高まること, 並びに, 酸化能が高まることを示した。本報告では, フラビン化学との関連から, (1) とジチオール類との反応について検討した。

(1) は脂肪族低級ジチオール類を緩和な条件下でも容易に酸化する。しかし, この酸化反応はジチオール類の構造により大きく影響され, メチレン鎖が短いジチオール類では (1) の 4a, 10a 位での環状付加反応と競争する。例えば, (1) と等モルの dihydrolipoamide のアセトニトリル溶液を, アルゴン気流下, 室温で一日間攪拌すると, 1,5-dihydro-10-thiaisoalloxazine と lipoamide がほぼ定量的に得られた。dihydrolipoamide の代わりに, 1,4-butanedithiol を用いても同様な結果を与えたが, 1,3-propanedithiol の場合は 4a, 10a 位環状付加物 (2) が副生し, 1,2-ethanedithiol の場合は環状付加物が主生成物であった。(2) はアセトニトリル中で加熱還流しても安定であるので環状付加物は (1) とジチオール類との間の酸化還元反応の中間体ではない。以上のことから, (1) によるジチオール類の酸化反応は反応初期に形成される covalent intermediate を経て進行すると解釈され, この結果はフラビンによって触媒されるジチオール類の生体内酸化反応で推定されている機構を支持した。

〔Heterocycles, 22, 1021 (1984)〕

Preparation and Reducing Property of 5, 6-Dianilinopyrimidinediones

MAGOICHI SAKO, YUTAKA KOJIMA, KOSAKU HIROTA, YOSHIFUMI MAKI*

5, 6-Dianilinopyrimidinedione 類の合成とその還元能

酒向孫市, 小島 裕, 広田耕作, 牧 敬文*

著者らは最近, 5-bromo-6-(*N*-methylanilino) pyrimidinedione 類 (1) が電子供与体存在下で容易に還元的脱ブrom化を受けると報告した。この反応は, 隣接するカルボニル基やアシルイミノ基により活性化された C_5-Br 結合を持つ互変異性体の存在を考慮することにより合理的に説明された。以上の知見から, (1) の 5 位での置換反応が容易に起こることが推察されたので, 本報告では (1) と芳香族アミン類との反応について調べた。

(1) の C_5-Br 基は, 予期した通り, 芳香族アミン類と容易に置換して 5, 6-dianilinopyrimidinedione 類 (2) を与えた。例えば, (1) の DMSO 溶液に過剰の toluidine を添加し, 室温で 4 時間攪拌すると, 対応する (2) が高収率で生成した。(2) は自動酸化に対してかなり安定であるが, ジスルフィド類を緩和な条件下でも還元する能力を持っている。例えば, (2) と等モルの (benzothiazol-2-yl) disulfide のアセトニトリル溶液を, アルゴン気流下, 室温で一日間攪拌すると, (1) と 2-mercaptobenzothiazole が生成した。また, (2) は (2-nitrophenyl) disulfide や lipoamide をも還元した。これらの酸化還元反応は溶媒として HMPA や DMF を用いることにより著しく促進されたが, 触媒量の *p*-dinitrobenzene の添加により抑制された。このことから, この酸化還元反応には一電子移動過程が含まれると思われる。(2) は 1,5-dihydroisoalloxazine 類の開環類縁体とみなせることから, (2) とジスルフィド類との間の酸化還元反応の結果は, 1,5-dihydroflavin が関与する生体内還元反応の機構に示唆を与えた。