

[J. Chem. Research (S), 1984, 388 ; J. Chem. Research (M), 1984, 3601]

**The Prominent Effect of N<sup>6</sup>-Acyl Groups on the Reactivity of 9-Substituted Adenines : New Method for the Chemical Modification of Adenines**

YOSHIFUMI MAKI\*, KEIJI KAMEYAMA, MIKIO SUZUKI,  
MAGOICHI SAKO, KOSAKU HIROTA

**9 位置換アデニン類の反応性に関する N<sup>6</sup>-アシル基の顕著な効果：アデニン類の化学修飾のための新しい方法**

牧 敬文\*, 亀山啓司, 鈴木巳喜男, 酒向孫市, 広田耕作

アシル基はアミン類の保護基として広く用いられているが、アシル基の置換基効果が合成的にうまく利用された例がいくつかある。例えば、アデノシンの N<sup>6</sup> 位にアシル基を導入すると、ピリミジン部の求核的な反応性が低下し、結果的に、副反応を伴うことなく、糖部の修飾を可能にした。

本報告では、9 位置換アデニン類のイミダゾール部の反応性に対する N<sup>6</sup> 位アシル基の効果について検討した。その結果、9 位置換アデニン類の N<sup>6</sup> 位にアシル基を導入すると、例えば、N<sub>7</sub> 位のプロトン化、C<sub>8</sub> 位の重水素交換、7, 8 位アゾメチン結合の還元反応、N<sub>7</sub> 位アルキル化や C<sub>8</sub> 位へのラジカル的置換反応において顕著な置換基効果を見ることができた。

これらの結果は、9 位置換アデニン類の化学修飾に対して新しい見解を示すものであり、また、このような考え方は、原理的には、他のヘテロ環にも広く応用可能である。

[J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1984, 583]

**Pyrimidine Derivatives and Related Compounds, Part 47. A New Synthesis of Xanthines and Pyrrolo [3, 2-*d*] pyrimidines by Intramolecular Cyclisation of 6-Substituted 5-Nitrouracil Derivatives**

KOSAKU HIROTA, TADASHI SUGIYAMA, YUKIO KITADE,  
SHIGEO SENDA, YOSHIFUMI MAKI

**ピリミジン誘導体とその関連化合物について。(第47報)。6-置換 5-Nitrouracil 誘導体の分子内環化反応による Xanthine 類および Pyrrolo [3, 2-*d*]-pyrimidine 類の合成**

広田耕作, 杉山 正, 北出幸夫, 千田重男, 牧 敬文

縮合ピリミジン誘導体の新規合成法の開発を目的に 6-chloro- および 6-methyl-5-nitrouracil 誘導体の反応性を検討した。その結果、薬理活性の期待される xanthine 類および pyrrolo [3, 2-*d*] pyrimidine 類 (9-deazaxanthine) の新規合成法を見いだした。6-arylalkylamino-1, 3-dimethyl-5-nitrouracil (1) は 6-chloro-1, 3-dimethyl-5-nitrouracil と arylalkylamine との反応により合成した。この (1) は DMF 中加熱還流すると対応する 8-aryl-1, 3-dimethylxanthine 誘導体に変換した。一方、1, 3, 6-trimethyl-5-nitrouracil のナトリウム塩 (2) を arylalkyl halide 類と DMF 中反応すると対応する 6-(2-arylethyl) uracil (3) を与えた。この (3) は塩基処理により 8-aryl-7-hydroxy-9-deazaxanthine 誘導体 (4) に環化した。化合物 (4) は (2) と arylalkyl chloride を K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在下 DMF 中加熱反応しても合成できた。また、(4) を DMF 中で加熱すると脱酸素反応が進行し 9-deazaxanthine 誘導体を与えた。