

〔J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 332〕

### Novel Ring Transformation of 1,3-Oxazines into Pyrroles by the Reaction with Soft Cyanide Anion

MOTOI YOGO\*, KOSAKU HIROTA, YOSHIFUMI MAKI

ソフトなシアンアニオンとの反応による 1,3-Oxazine 類から Pyrrole 類への新規環変換反応

余合 基\*, 広田耕作, 牧 敬文

2*H*-1,3-oxazine-2,4 (3*H*)-dione 類と比較的ハードな求核試薬であるアミン類との反応では, oxazine 環 2 位への求核攻撃により barbituric acid 類に環変換することを報告してきた。今回, ソフトな求核試薬であるシアンアニオンとの反応を検討したところ最初の攻撃が 6 位で起る 1,3-oxazine 類から pyrrole 類への新規環変換反応を見いだした。3,6-dimethyl-2*H*-1,3-oxazine-2,4 (3*H*)-dione を dimethylformamide 中室温下 KCN 水溶液で処理すると, 5-imino-1,4-dimethyl-1,5-dihydro-2*H*-pyrrol-2-one および 3-acetyl-4-amino-1-methyl-1*H*-pyrrole-2,5-dione がそれぞれ50%および15%収率で生成した。同様の環変換反応が他の 3-置換体でも進行した。しかし, 6-無置換体では同様の反応が進行せず開環中間体 (*E*)-3-cyano-*N*-methylmethacrylamide が収率73%で単離された。この化合物をさらに解媒量の KCN 存在下 400W 高圧水銀ランプにて光照射すると (*E*)→(*Z*)異性化後閉環して対応する 5-iminopyrrol-2-one に30%収率で変換した。以上, 5-iminopyrrol-2-one への縮環反応は 1,3-oxazine 誘導体では初めての例である。

\* 名城大学薬学部

〔Synthesis, 1984, 589〕

### A Facile Synthesis of 7-Substituted Pyrimido [4,5-*d*] pyrimidine-2,4-diones

KOSAKU HIROTA, YUKIO KITADE, HIRONAO SAJIKI,  
YOSHIFUMI MAKI7-置換 Pyrimido [4,5-*d*] pyrimidine 誘導体の簡便合成法

広田耕作, 北出幸夫, 佐治木弘尚, 牧 敬文

縮合ピリミジン誘導体の合成研究は, 生物学的に重要なプリン類やプテリジン類に関連して広く実施されてきた。しかしながら, 7-置換 pyrimido [4,5-*d*] pyrimidine-2,4-dione 誘導体の合成に関しては数例知られるのみである。今回, 6-amino-1,3-dimethyluracil (1) から容易に合成できる 6-imino-1,3-dimethyl-5-[(dimethylamino)-methylene]-5,6-dihydrouracil hydrochloride (2) を用いる適用範囲の広い簡便な pyrimido [4,5-*d*] pyrimidine 類の合成法を見いだした。

化合物 (2) は (1) をオキシ塩化リン, dimethylformamide にて処理することにより定量的に合成できた。この (2) の 5-dimethylaminomethylene 基がアミン, アミド類に対して活性であり, (2) をアミド類 (formamide, acetamide, trifluoroacetamide, benzamide) と溶融反応させて対応する 1,3-dimethylpyrimido [4,5-*d*]pyrimidine-2,4-dione (5a) とその 7-置換体 (5b-d) を好収率で合成することができた。また, (4) を formamide 中加熱反応しても同一の (5a) が生成した。一方, (2) は sodium ethoxide 存在下 thiourea または guanidine をエタノール中加熱反応してもいずれも同一の対応する 7-amino 体 (5e) が生成した。同様の反応条件下に (2) と *N*-methylguanidine を反応すると対応する 7-*N*-methylamino 体 (5f) が得られた。