

〔Heterocycles, 22, 2259 (1984)〕

Novel Synthesis of 2-Thiocytosine Derivatives via Pyrimidine-to-Pyrimidine Ring TransformationKOSAKU HIROTA, YUKIO KITADE, HIRONAO SAJIKI,
YOSHIFUMI MAKI**Pyrimidine-to-Pyrimidine 環変換反応を経る 2-Thiocytosine 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

先に, 我々はウラシル誘導体と thiourea 類との反応では 2-thiouracil 誘導体が生成することを報告した。今回, 5-cyanouracil 誘導体と thiourea との反応性を検討した結果, 上記環変換反応とは異なる新規 pyrimidine-to-pyrimidine 環変換反応を見いだした。

5-cyano-1, 3-dimethyluracil (1a) を NaOH 存在下 thiourea とエタノール中10分間加熱還流すると 5-methylcarbamoyl-2-thiocytosine (2a) が生成した。その際, 6-amino-5-formyl-1, 3-dimethyluracil (3a) が副生した。化合物 (2a) の構造は 5-ethoxycarbonyl-2-thiocytosine と methylamine との反応による別途合成により確認した。同様の条件下に (1a) と methyl-, butyl-, および phenylthiourea と反応しても対応する3-置換 thiocytosine (2b-d) が好収率で生成した。この環変換反応は機構的に uracil 環2位での加水分解と thiourea の6位への求核攻撃, 5位 cyano 基との閉環が同時に進行したと考える。また本法は, この種の3-置換 2-thiocytosine 誘導体の合成法としては簡便で優れている。また, (1a) を thiourea の存在しない条件下に NaOH と5時間加熱還流すると58%収率で (3a) が生成した。ウラシル環の1, 6結合の開裂を容易にすると考えられる 1-phenyl 体 (1b) と塩基との反応ではこの環変換反応の収率 (82%) が改善された。

〔Tetrahedron Lett., 25, 95 (1984)〕

Facile and Rapid Entry to Functionalized and Optically Active Pyrans from Tartaric Acid by Way of 6, 8-Dioxabicyclo [3. 2. 1]-octanes. Application to the Synthesis of (-)-(6S, 1'S)-PestalotinYUKIO MASAKI, KINOSUKE NAGATA, YUZURU SERIZAWA,
KENJI KAJI**6, 8-ビシクロ [3. 2. 1] オクタンを経由する酒石酸の官能基化された光学活性なピラン類への簡便な短段階変換。(一)-(6S, 1'S)-ペスタロチンの合成への応用**

正木幸雄, 永田金之助, 芹沢 穰, 鍛冶健司

(+)-(R, R)-酒石酸ジエチルエステル (1) を出発原料として, その C₂ 対称性を利用し, 3-p-tosylpropanal diethylacetal (2) とのアセタール交換を経る4もしくは5段階の反応操作で各種の光学活性な 7-exo-substituted-3-p-tosyl-6, 8-dioxabicyclo [3. 2. 1] octane 類 (3) を合成した。これらの bicyclo 化合物 (3) は無水酢酸と BF₃-Et₂O の作用により, 容易にアセトリシスを受け, 新しい型の2位に不斉炭素を含む炭素鎖を持つ官能基化された光学活性な 3, 4-dihydro-2H-pyran 類 (4) を高収率で与えた。その中の一つで, 2-(1'-acetoxypent-1'-yl)-3-p-tosyl-3, 4-dihydro-2H-pyran (4d) を利用し, 3段階を経て pyran 環上の官能基変換を行ない, 天然の (-)-(6S, 1'S)-pestalotin (8) を合成した。本合成により pestalotin (8) の構造上未だ完全には証明されていなかった C (1') 位の不斉炭素の絶対配置が (1'S) である事が合成的に証明された。