γ -チオブチロラクトンと尿素誘導体との反応

栗原 博之*・菊地 恵一*・白井 孝三*

Reaction of γ -Thiobutyrolactone with Urea Derivatives.

Hiroyuki KURIHARA*, Keiichi KIKUCHI* and Kozo SHIRAI*

The reaction of γ -thiobutyrolactone (A) with carbonohydrazide, thiocarbonohydrazide, carbonohydrazide imide or biguanide afforded 4-(4-mercaptobutyr amido)-3-(3-mercaptopropyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-one, 4-(4-mercaptobutyr amido)-3-(3-mercaptopropyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione, 3,4-diamino-5-(3-mercaptopropyl)-4H-1,2,4-triazole, and 2,6-diamino-4-(3-mercaptopropyl)-1,3,5-triazine in 60%, 36%, 93%, and 65% yields, respectively.

In the case of the reaction of A with carbonohydrazide, 1,2-dihydro-6-(3-mercaptopropyl)-1,2,4,5-tetrazine-3(4H)-one was also obtained in 39%. Further, it was found that thus obtained thiols could be oxidized easily by the action of dimethyl sulfoxide to give corresponding disulfides.

γ -チオブチロラクトン(以下 A と略す)の研究に関しては、酸化、臭素化およびアニリン、*o*-フェニレンジアミンとの反応が報告されている¹⁾。

筆者らは、ヒドラジン誘導体との反応について検討した結果、各種複素環化合物が得られたことを先に報告した²⁾。

これらの結果をふまえ、A と尿素誘導体(カルボノヒドラジド、チオカルボノヒドラジド、カルボノヒドラジドイミド)および類縁化合物であるピグアニドとの反応について詳細に検討したところ興味ある新規複素環化合物が得られたので報告する。

反応条件および結果を図1、表1に示す。

A とカルボノヒドラジドの反応では、テトラジン環を有する化合物 1 とトリアゾール環を有する化合物 2 が得られた。特に 2 の生成については、次の式で示したように分子内においてウレイレン基の窒素の非共有電子対がアミド基のカルボニルに付加した後脱水し、トリアゾール環を生成したものと考えられる。さらにチオール基を 2 個有する 2 は、ジメチルスルホキシド(以下 DMSO と略す)を用いて酸化すると分子内でジスルフィド結合を形成し、2a を与えた。

また、この反応を 120°C、無溶媒で行ったところ、1 は得られず、2 と 3 が得られた。

次にチオカルボノヒドラジドと A との反応では、種々条件を変えて検討を行ったが、1 と類似のテトラジン骨格を有する化合物は認められず、トリアゾール環を有する 4 と 5 が得られた。そして 4 は 2 と同様、DMSO で酸化すると好収率で 4a を生成した。

* 東海大学理学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokai University ()

Fig. 1

Table 1

Product	Conditions	mp ($^\circ\text{C}$)	Yield (%)	MS (m/e)	Analyses, (%)		Found (Calcd.)	
					C	H	N	S
1	MeOH 8h. Refl.	161-163	39	174	34.15 (34.47)	5.85 5.79	32.73 32.16	18.09 18.40
2	120°C , 2h.	176-178	60	276	39.22 (39.13)	5.78 5.80	20.79 20.30	22.82 23.19
3	120°C , 3h.	136-137	17	234	40.65 (40.68)	6.74 6.78	11.86 11.86	27.07 27.19
4	90°C , 7h.	152-154	36	292	36.74 (36.96)	5.58 5.53	18.84 19.16	32.53 32.89
5	EtOH 35h. Refl.	128-130	18	190	31.19 (31.35)	5.34 5.31	29.00 29.45	33.29 33.69
6	EtOH 3h. Refl.	145-146	93	173	34.52 (34.67)	6.38 6.41	40.39 40.41	18.31 18.51
7	EtOH 8h. Refl.	209-210	65	185	38.63 (38.89)	5.81 6.00	37.57 37.81	17.59 17.30

一方、Aとカルボノヒドラジドイミドを反応させたところ、トリアゾール化合物6が好収率で生成した。さらに6はDMSOで酸化すると、分子間でジスルフィド結合を作り、収率良く6aに変換された。

また、ビグアニドとAの反応では、無水メタノール中で還流するとアミノ基とチオール基を有するトリアジン化合物7が生成し、さらに、7はDMSO中、2時間酸化すると好収率で7aを与えた。

以上、Aと尿素誘導体との反応では、トリアゾール、

テトラゾールならびにテトラジン骨格を持つ複素環化合物が得られることが判った。さらに、得られた複素環化合物はチオール、ジチオール基を有しているためDMSOで酸化すると、分子内、分子間でジスルフィド結合を形成し、いずれも好収率でジスルフィドおよび中員環化合物に変換されることを見出した。

(昭和61年10月14日受理)

文 献

- 1) G. A. Miller, N. D. Heindel. *J. Org. Chem.*, **46**, 4751 (1981)
- 2) 栗原博之, 白井孝三, 有合成, **39**, 860 (1981)

(原報7ページ; 表1, 引用文献7)

協会誌バックナンバー在庫表

下記のバックナンバーが在庫しておりますので、ご希望の方は代金(現金書留)を添えてお申し込み下さい。

(昭和62年8月現在)

巻 数	年 号	在 庫 月 号	定 価	送 料
第39巻	昭55年 '81	1 — — — — 6 7 8 9 10 — —	1,200 円/冊	(送料共)
40	57 '82	— — 3 — — — 7 — 9 10 — 12	〃	〃
41	58 '83	— 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	〃	〃
42	59 '84	1 — — — — — 7 — 9 10 — 12	〃	〃
43	60 '85	— — — — — — 7 8 — — 11 —	〃	〃
44	61 '86	(全て欠本)		〃
45	62 '87	— — 3 — 5 6 7 8	〃	〃

特 集 号	38 — 6 「新製品・新プロセス開発の背景」	2,000 円/冊	(送料共)
	39 — 6 「80年代有機合成化学工業における技術革新」	2,500 円/冊	〃
	41 — 6 「C ₁ 化学の現状」	〃	〃
	11 「生物を利用する有機合成と有用物質の生産」	〃	〃
	43 — 11 「有機化学はバイオサイエンスにどこまで関わり合えるか」	〃	〃
	45 — 6 「ヘテロ原子と機能性物質」	〃	〃