

# Adenine の 合 成

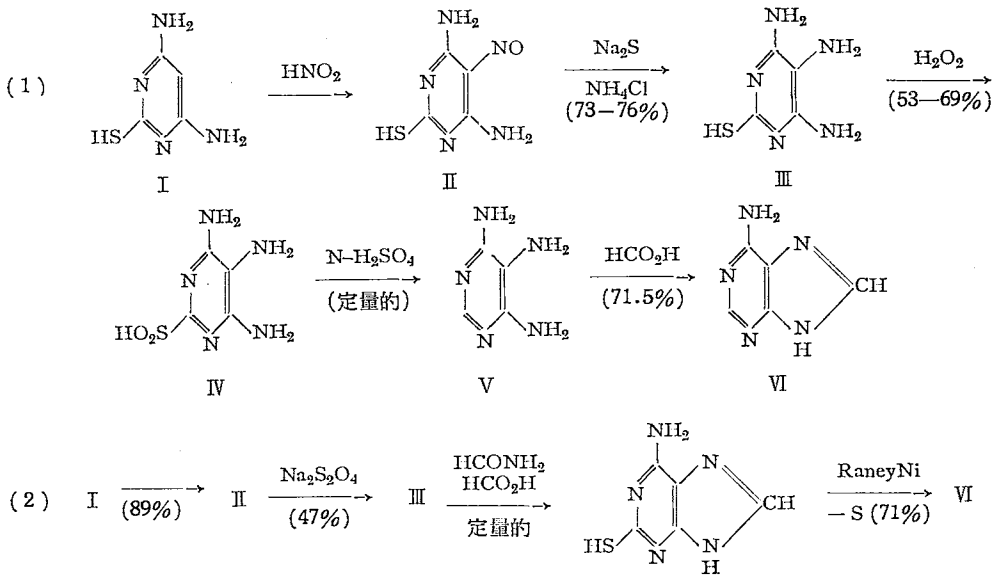
田 辺 良 久

(薬品分析学教室)

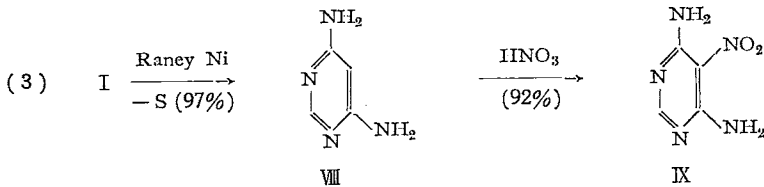
## Synthesis of Adenine

By Yoshihisa Tanabe

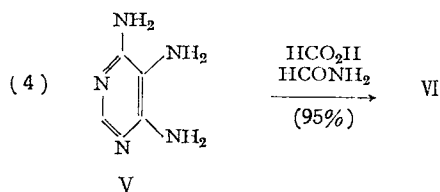
4,6-Diaminopyrimidine-2-thiol より adenine を と A. BENDICH, J. TINKER, G. B. BROWN の  
合成する方法は MAX HOFFER の (1) の方法<sup>1)</sup> (2) の方法<sup>2)</sup> がある。



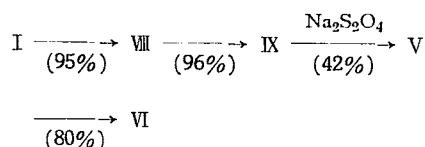
又 D. J. BROWN は (3) の如き反応<sup>3)</sup> を行っている。



更に L. F. CAVALIERI, J. F. TINKER, A. BENDICH 等<sup>4)</sup> は (4) の如く Adenine を合成し



著者は以上の反応を応用して、先ず(3)の方法で 4,6-diamino-5-nitropyrimidine を作り、これを(2)の方法に倣つて  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  で nitro-基を amino-基に還元し、4,5,6-Triaminopyrimidine を得(4)の反応により Adenine を合成した。



この方法では 4,6-diaminopyrimidine より 4,6-

diamino-5-nitropyrimidine への nitro 化は非常に簡単で(1), (2)の Nitroso 化の場合の如く大量の氷酢を溶媒とする必要もなく得量も極めて良好である。この Nitro 体(IX)を Hydrosulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) にて、4,5,6-Triaminopyrimidine に還元する場合の収量は約42%で、(2)の 4,5,6-Triaminopyrimidine-2-thiol の還元の場合の文献収量47%よりも下廻るが、実際追試の収量は40.6%で殆んど同程度の収量と思われる。それから(2)の方法では最後の段階で脱硫して Adenine を合成しているが、この方法では最初に原料の段階で脱硫して好収量で 4,6-diaminopyrimidine を得て出発している故(2)の方法によつて Adenine を合成するよりも有利であると思われる。

本研究に当り、御指導を賜つた水野義久教授に深謝す。

## 実験の部

### 1) 4,6-Diaminopyrimidine (D. J. Brown 法の追試)

4,6-Diaminopyrimidine-2-thiol 6g を 90cc の水と 24cc の濃アンモニア水の混液に熱して溶かし(完全に溶けず)、その上より新生の Rany Ni 12.5g を加え 1 時間直火にて還流冷却下、劇しく加熱する。後濾過、減圧濃縮し 4.4g を得(95%)。mp. 267° (decomp.)。文献では収率97% 故殆んど一致す。  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4$  計算値 N, 50.99, 実験値 N, 51.18。

### 2) 4,6-Diamino-5-nitropyrimidine (D. J. Brown 法の追試)

4,6-diaminopyrimidine 5g を濃硫酸 10cc に溶かし、冷却攪拌下に 8cc の硝酸 (D:1.5) を滴下、15 分間室温に放置し、150cc の氷水中に投じ、アルモニアにて中和、更にアンモニアで pH 9~10 とす。収量 6.7g (96%)。文献92%。

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_5$  計算値 N, 45.16, 実験値 N, 45.32。

### 3) 4,5,6-Triaminopyrimidine Sulfate の合成

4,6-diamino-5-nitropyrimidine 5g を粉末とし、220cc の水中に浮游させ、27g の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (hydrosulfite) を加え、この混合を攪拌下に煮沸し、液が殆んど透明になつてから約 3 分間加熱を続け、温時 50% (v/v) 硫酸 40~60cc を加えて熱時濾過し、一夜氷室に放置するに微かに黄色を帯びた白色小針晶を析出す。3~3.4g (約 42%)  $2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  より再結晶するに白色小針状晶が得られる。100° で減圧乾燥し分析す。  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  計算値 N, 31.48, 実験値 N, 31.33。

### 4) Adenine Sulfate (L. F. Cavalieri, J. F. Tinker, A. Bendich 法の追試)

36g の 4,5,6-Triaminopyrimidine Sulfate に 407g の蟻酸アミドと 14cc の無水蟻酸を加えて 2 時間、160~165° に加圧釜中で加熱す。冷後結晶濾過、母液を濃縮、析出する結晶 47g、 $2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  より再結晶して 24g の白色結晶を得る。(収率約 80%) 文献では 95% とある。

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  計算値 N, 38.04, 実験値 N, 38.11。

5) **4,5,6-Triamino-2-thiolpyrimidine** (A. Bendich, J. F. Tinker, G. B. Brown 法の追試)

8.55g の 4,6-diamino-5-nitrosopyrimidine-2-thiol を 375cc の水に攪拌下浮遊せしめ、その上より 25.1g の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を加え攪拌下、加熱沸騰

せしめ、文献同様に処理し、微橙白色針状晶 5g を得る。(40.6%)  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{S} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  計算値 N, 27.45, 実験値 N, 26.96. 長時間経過後 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{S}$ )<sub>2</sub> ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  計算値 N, 33.98, 実験値 N, 34.07.

### 文 献

- 1) Max Hoffer : Jubilee vol. Emil Borell 1946, 428-34 (in English), Chemical abstract 1947, 4108.
- 2) A. Bendich, J. Tinker, G. B. Brown : J. Amer. Chem. Soc. 70, 3111 (1948).

- 3) D. J. Brown : J. Soc. Chem. Ind. 69, 353~355 (1950).
- 4) L. F. Cavalieri, J. F. Tinker, A. Bendich : J. Amer. Chem Soc. 71, 533 (1949).

### Summary

It was confirmed that 4,5,6-triaminopyrimidine was obtained by reduction of 4,6-diamino-5-nitrosopyrimidine with hydrosulfite, and aden-

ine was synthesised from it by usual method, and procedures of each step were examined.

昭和30年6月30日受理