



Title	オクタジエンインジアール誘導体の新規な環化反応によるシクロペンタ [b] チオピラン及びピランの合成と性質
Author(s)	安蘇, 芳雄
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24332
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

オクタジエンインジアール誘導体の
新規な環化反応による
シクロペンタ[b]チオピランおよび
ピランの合成と性質

1983

安蘇芳雄

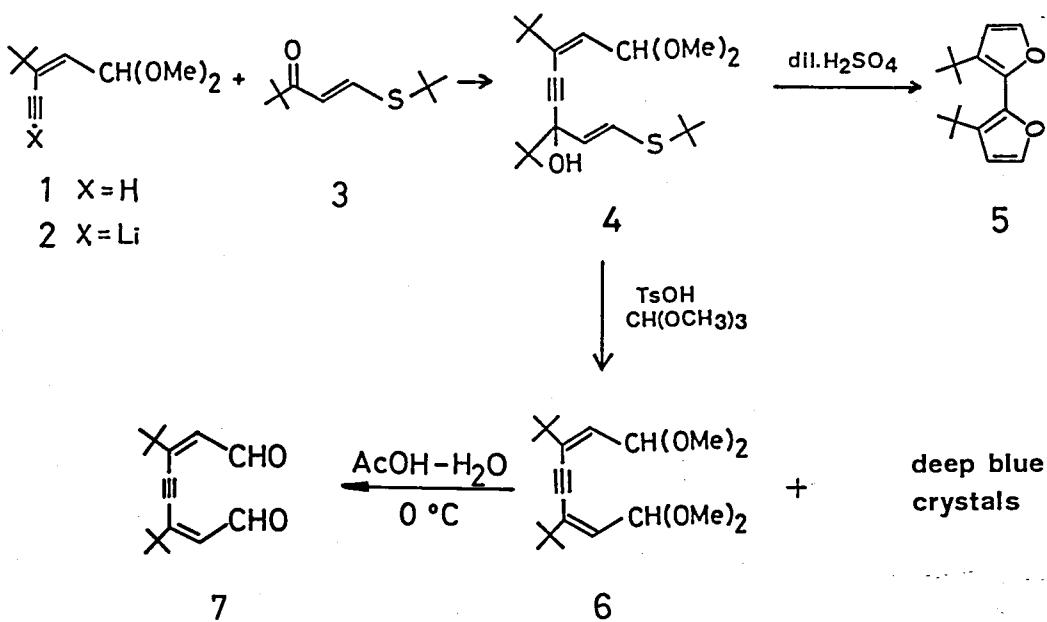
目 次

第1章	序	1
第2章	合成と構造	7
2 - 1	深青色物質の構造決定	7
2 - 2	合成と構造	14
a)	ジ- α -ブチル体 およびジメチル体	14
b)	カーボン環を有する誘導体	27
c)	シクロヘキセン環を有する誘導体	36
2 - 3	生成機構	41
第3章	構造的性質	49
3 - 1	序	49
3 - 2	電子スペクトル	51
3 - 3	プロトン化	55
3 - 4	X線構造解析	59
3 - 5	双極子モーメント	63

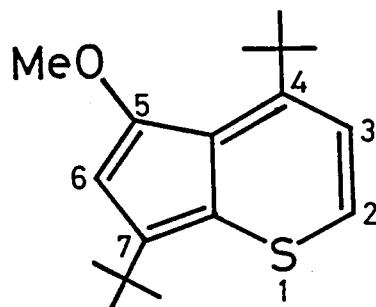
3 - 6	^{13}C NMR スペクトル	70
3 - 7	結び	72
第4章	臭素化によるシクロヘンタ[<i>b</i>]チオピランの骨格転位	74
4 - 1	序	74
4 - 2	臭素化による骨格転位	75
4 - 3	考察	82
実験の部		86
文 献		127
謝 辞		132

第1章 序

以前の中川研究室におけるデヒドロアスレンの研究¹⁾の過程において山口らは、アスレノアスレン合成の中間体と考えられる 3,6-ジ- α -ブチルオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアールの合成を検討した。²⁾ まずヒドロキシメチレンビナコロンと α -ブチルメルカプタンの脱水縮合で得られる α -ブチルチオビニルケトン(3)に、 α -ブチルエンインアールジメチルアセタール³⁾(↓)のリチウム塩(2)を付加させて、ヒドロキシアセタール(4)を得た。4を通常の条件下でオクタジエンインジアール(↓)に変換するにめ、酸処理したところ、3,3'-ジ- α -ブチル-2,2'-ビフラン(5)が得られた。5は4の加水分解により生成したジアール(↓)



が、反応条件下で熱的に環化した生成物と考えられた。⁴⁾ このような環化反応はアルデヒド部分をアセタール化することにより防ぐことが出来ると予想されたので、アセタール化の条件下に酸処理を行なったところ、目的のジアセタール(8)の他に深青色結晶(mp 117.0 ~ 117.9 °C)を得た。8は酢酸-水で加水分解してオクタジエンインジアール(7)に導かれた。一方、深青色の結晶性物質はマススペクトルと元素分析により分子式 C₁₇H₂₄OS と決定され、電子スペクトルは 634 nm ($\epsilon = 610$) に最長波長吸收帯を有しており、低分子ながら何らかの特異な共役系を有する化合物であることが予想された。私はこの化合物の構造に興味を持ち、すく構造決定を行なった。各種スペクトルデータや酸によって容易にプロトン化されて黄色のカチオンを生成することからこの化合物の構造は 4,7-ジエトキシ-5-メトキシクロペント[b]チオピラン(8)であることがわかった。8はイオウを含むアズレン等電子化合物であり、その



8

構造的な性質や反応性について、興味ある化合物である。

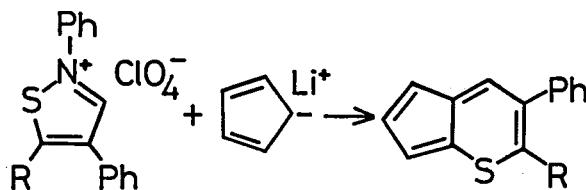
8の母体であるシクロペント[b]チオピラン(9a)は 1961 年

Mayerらによって合成された⁵⁾が、不安定なためかその構造的な性質については明らかにされておらず、電子スペクトルの報告があるのみである（528–532 nm に吸収を有する）。また、親電子置換反応によって 5, 7 位置換体（9a, 9c, 9d）を得ている。最近 McKinnon らは、イソチアゾリウム塩（10）ヒシクロペンタジエニルアニオンとの反応でシクロペンタ[b]チオピラン誘導体（11）の生成を報告している。⁶⁾ 11の¹H NMRスペクトルにおいて環プロトンは、芳香環プロトンの領域に吸収を示している。酸素類似体



- 9a R = H
- b R = Cl
- c R = H, NO₂
- d R = H, COCO₂Me

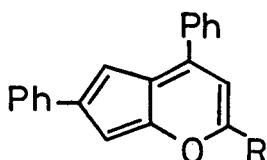
R. Mayer (1961)



10

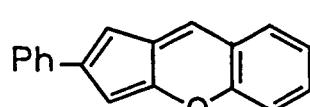
- 11a R = H (55%)
- b R = SMe (61%)

D. M. McKinnon (1977)

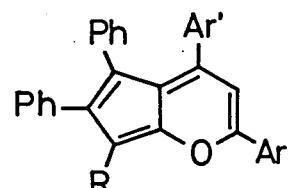


- 12a R = Ph
- b R = Bu^t

G. V. Boyd (1958)



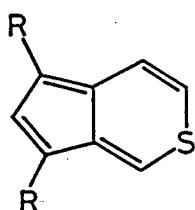
13



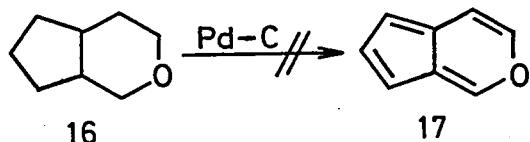
- 14a Ar = Ar' = Ph, R = H
- b Ar = p-MeOC₆H₄, Ar' = Ph, R = H
- c Ar = Ph, R = H
- Ar' = p-MeOC₆H₄

であるシクロペンタ[b]ピランに関しては、1958年 Boyd らにより 3置換体(13)およびベンゾ誘導体(13)が合成され、電子スペクトルと酸によるカチオン体の生成を報告している。⁷⁾ その後 14a~e が合成され、14aについて置換反応が検討され($R = Bu^t$, NO_2 , N_2Ph , Cl , Br , CHO)、さらに 12~14 の対応するカチオンの構造についても論じられている。⁸⁾

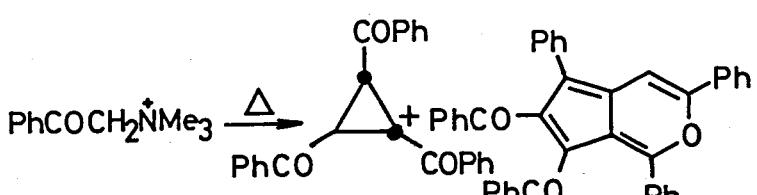
一方、シクロペンタ[c]チオピラン(15)は、1959年 Anderson らによって母体が合成され、⁹⁾ その後多くの置換体も合成されて、スペクトル的性質や反応性の面から詳細な研究がなされている。¹⁰⁾ シクロペンタ[c]ピラン(17)の合成例は少なく、Anderson らによる飽和体(16)の脱水素による方法では合成できなかった。¹⁰⁾ 後に Harley-Mason らはフェナシルアンモニウム塩(18)の熱分解反応



- 15a $R=H$
- b $R=Cl$
- c $R=SCN$
- d $R=Br$
- e $R=COCH_3$



A. G. Anderson



18

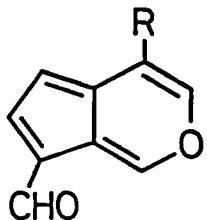
19

20

A.G.Anderson(1960)

J.Harley-Mason (1963)

によるシクロプロパン誘導体(19)の生成反応を検討中にシクロペンタ[C]ピラン誘導体(20)の副生(収率約1.5%)を見出している。¹¹⁾また、シクロペンタ[C]ピラン骨格を有する化合物は、天然有機化合物およびその分解物において見出されており、baldrinal(21a)¹²⁾, viburtinal(21b)¹³⁾, cerbinal(21c)¹⁴⁾, norviburtinal(21d)¹⁵⁾などが知られている。



- 21a R = CH₂OAc
b R = CH₃
c R = CO₂CH₃
d R = H

私は、それが酸の存在下に環化して一挙に双環性のシクロペンタ[b]チオピランを生成することに興味を持ち、この反応を検討した結果、オクタジエンインジアール誘導体は、酸触媒で環化してシクロペンタ[b]チオピランおよびシクロペンタ[b]ピラン誘導体を生成することを見出した。この環化反応は複雑な経路を経てあり、この反応機構を明らかにすることは興味深いと考えられる。また、シクロペンタ[b]チオピランおよびピラン類は、不安定で合成も比較的難しいためヘテロ原子を含むアズレン等電子化合物としての構造的な性質は、いまだ明らかにされていない。私は、オクタジエンインジアール誘導体の酸触媒環化の機構を明らかにし、この環化反応によってシクロペンタ[b]チオピランおよびピランの比較的安定

な誘導体を効率よく合成し、その構造的な性質について検討すること
を目指して本研究を行なった。

第2章 合成と構造

2-1 深青色物質の構造決定

まず、ヒドロキシアセタール(4)からジアセタール(5)を合成する際に副生した深青色物質($C_{17}H_{24}OS$)の構造決定を行なった。

表2-1 深青色物質のNMRスペクトルデータ

1H NMR (δ)	7.63 dd (1H, $J=10.0, 0.5\text{ Hz}$), 7.17 d (1H, $J=10.0\text{ Hz}$) 6.57 d (1H, $J=0.5\text{ Hz}$) 3.89 s (3H, OMe), 1.52 s (9H, Bu ^t), 1.42 s (9H, Bu ^t)
^{13}C NMR (δ , ppm)	155.4, 144.3, 128.2, 119.8, 105.8 4級 128.2, 115.7, 108.0 3級 56.9, 31.3, 29.5 1級 37.5, 32.8 4級

表2-1にNMRスペクトルデータを示した。 1H NMRスペクトルにおいて3種のオレフィンプロトンが芳香族プロトンの領域に、さらにメトキシ基と2種の正ブチル基が観測された。 ^{13}C NMRスペクトルについてはそのチャートを図2-1に示した。proton noise decoupling 測定(A)では、正ブチル基とメチル基に由来するシグナルの他にオレフィン領域に7本のシグナルが観測された。

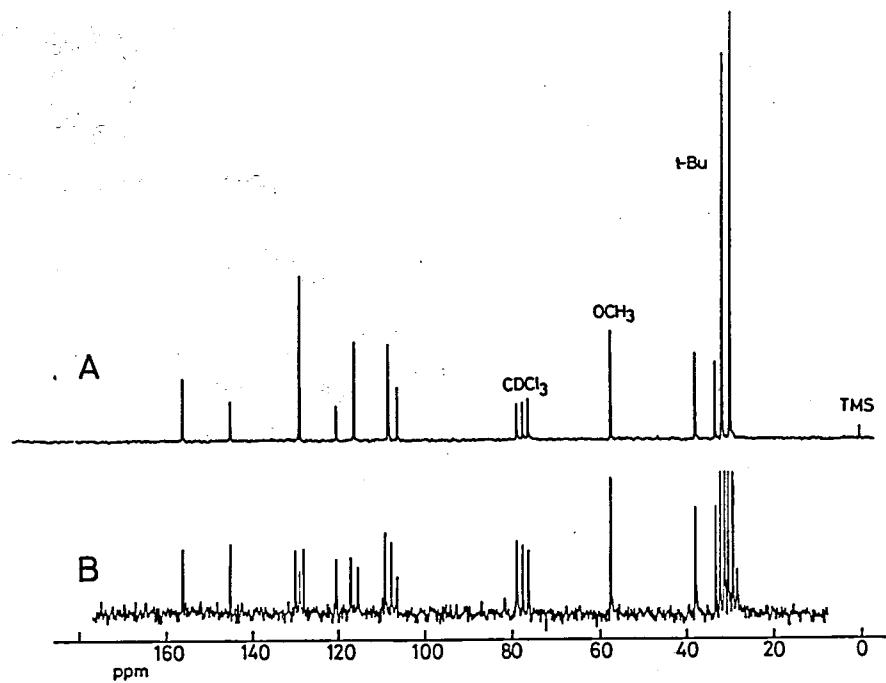
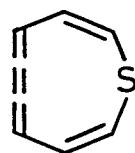
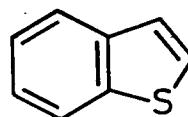


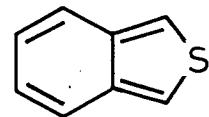
図 2-1 深青色物質の ¹³C NMR スペクトル (CDCl₃)
proton noise decoupling 測定 (A) と off-resonance 測定 (B)



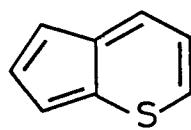
22



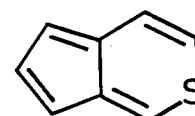
23



24



25



26

off-resonance 測定のチャート (B) から 128.2 ppm のシグナルには 4 級炭素と 3 級炭素が重なっていることがわかる。従って、骨格は 8 個の sp^2 あるいは sp 炭素と 1 個の硫黄原子から成っていることが明らかとなつた。このことからこの骨格として単環性のデヒドロチア[9]アズレン(23), 双環性のベンゾチオフェン類(23 と 24) およびシクロヘキサチオピラン類(25 と 26) が考えられた。この深青色物質の特徴的な電子スペクトルを図 2-2 に示した。これはベンゾチオフェン類とは異なつており(23, 24 は、ほとんど無色)¹⁶⁾, アズレンのそれと似ている。そこでこの深青色物質の溶液にプロトン酸を加えたところ、直ちに黄色となり、中和することによって深青色物質が再生した。このような可逆的なプロトン化は 23 の構造

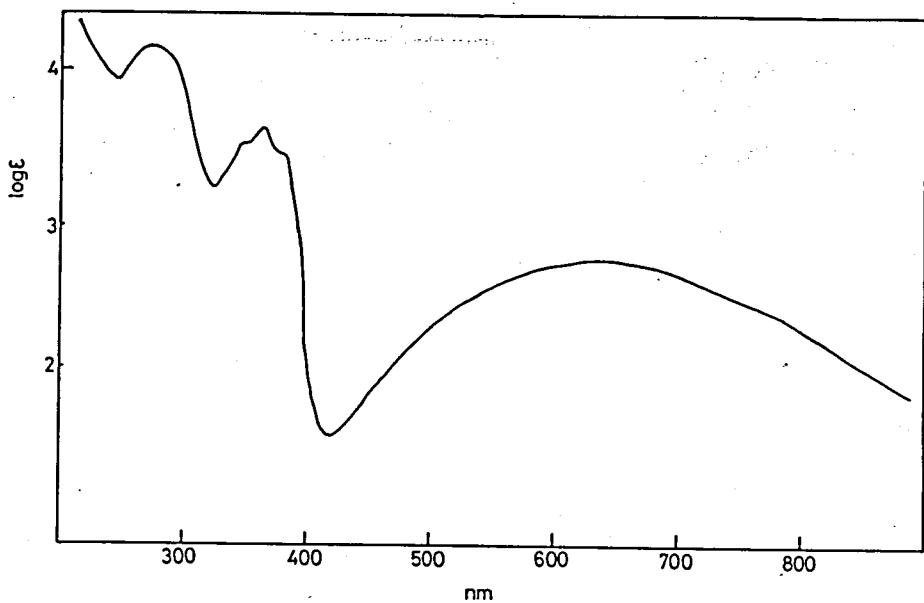
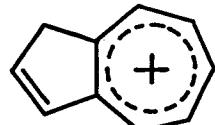
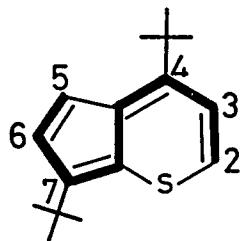


図 2-2 深青色物質の電子スペクトル (シクロヘキサン)

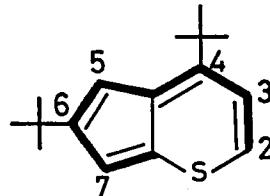
では説明できぬ。アズレンは酸性溶液中で5員環部にプロトン化されて、アズレニウムイオン(27)を生成することが知られて
 いる¹⁷⁾ので、この深青色物質はアズレン類似のπ電子系であるシクロペンタチオピラン骨格(25あるいは26)を有する化合物であることがわかつた。先のヒドロキシアセタール(4)から深青色物質が生成する反応条件下では炭素-炭素結合の開裂は起こらないと考えられるので、出来物の炭素骨格は25, 26では下図の太線のようになり、2つのエーブチル基は25では4, 7位 26では4, 6位に置換したものとなるが、26では縮環位の3aに位置することになりシクロペンタ[c]チオピラン(26)は除外できる。従って、この深青色物質はシクロペンタ[b]チオピラン骨格(25)を有すると決定できた。



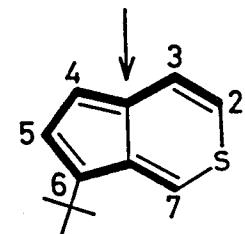
27



25a



25b



26

次に置換基の位置は ^1H NMR スペクトルから決定された。図 2-3 に深青色物質(8)とそのカチオン体(28)の ^1H NMR スペクトル図を示した。

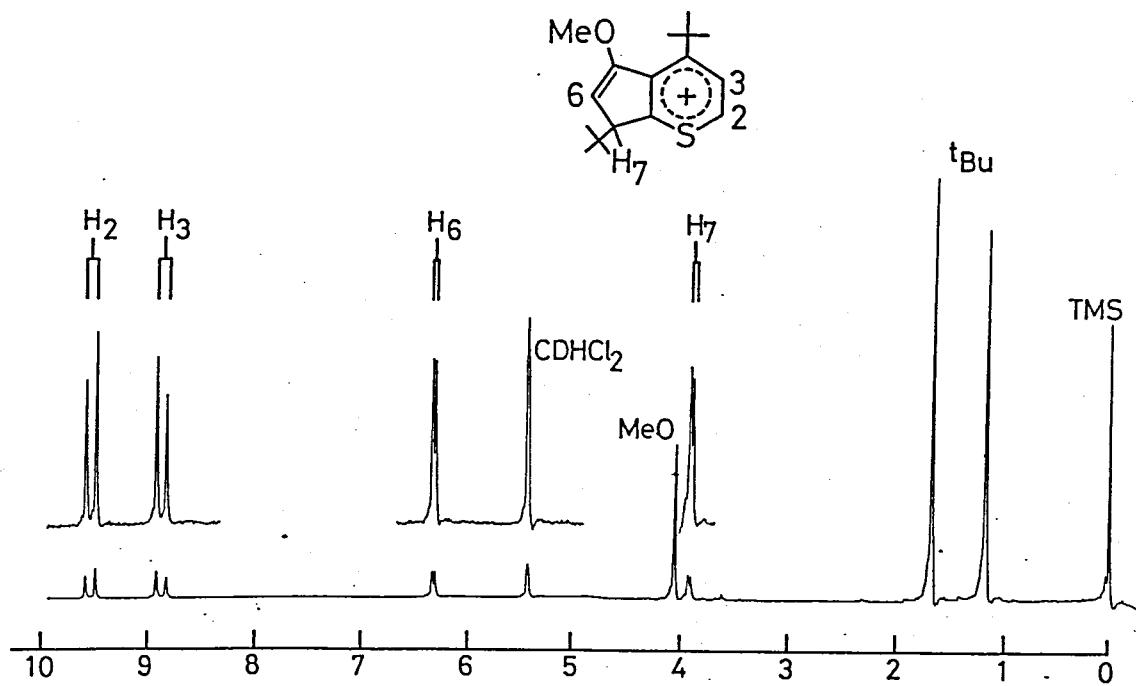
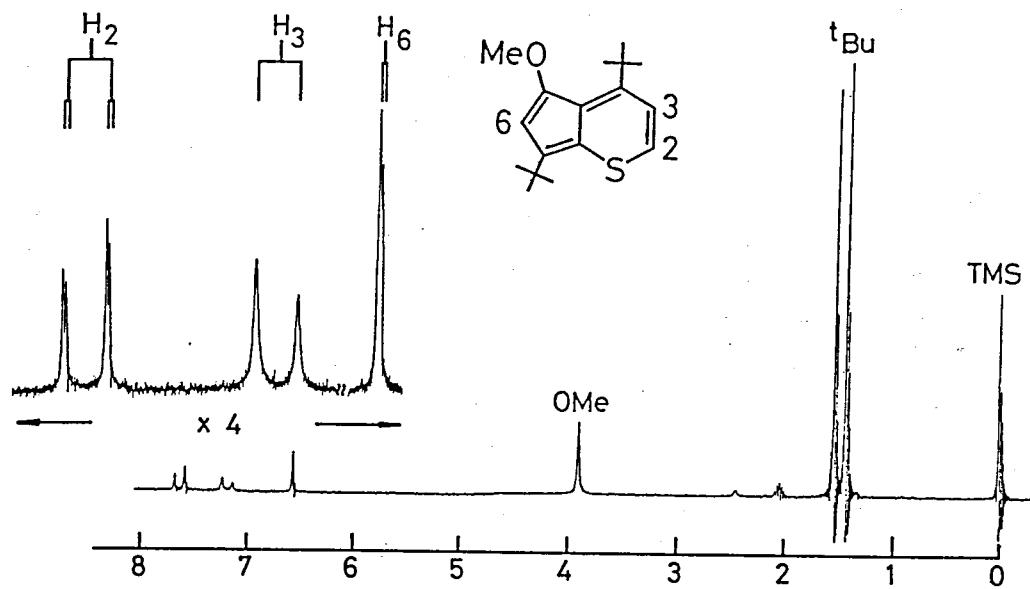
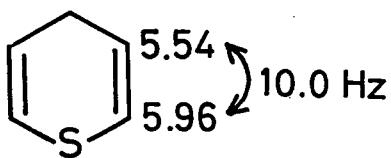
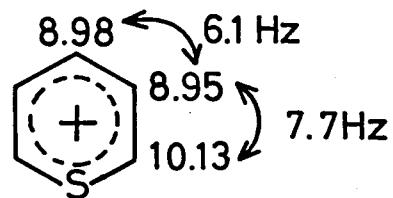


図 2-3 2 (上図, $\text{CCl}_4-\text{CD}_3\text{COCD}_3$, rt) と 28 (下図, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-\text{CF}_3\text{COOH}, -30^\circ\text{C}$) の ^1H NMR スペクトル

8のスペクトルにおいて 8.7.63 と 7.17 のプロトンは 10.0 Hz のカップリングを有し、4H-チオピラン(29)の $J_{23} = 10.0\text{ Hz}$ ¹⁸⁾ に対応しており、25の構造からみて6員環部の H_2, H_3 と考えられる。28においてこれらはそれぞれ 9.44, 8.78 に低磁場シフトし ($J = 9.0\text{ Hz}$) チオピリリウムイオン(30)の対応するプロトン¹⁸⁾ に類似している。プロトン化したプロトンは 3.87 に現われており



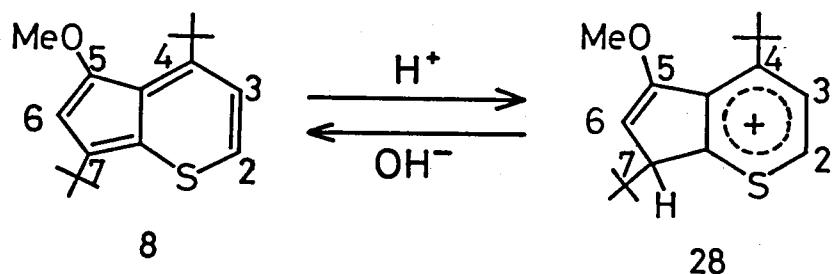
29



30

カップリング定数 2.5 Hz のビシナルカップリングを有する。25は4位、あるいは7位でプロトン化すると考えられるので6位は無置換であることがわかる。従って、エーブチル基が7位に置換した25のことになり、同時にメトキシ基は5位に置換して113となる。以上の結果、この深青色物質は 4,7-ジーエーブチル-5-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)と決定された。この構造は、大阪大学工学部笠井研究室でやっていたX線構造解析によって確かめられた。¹⁹⁾ また、プロトン化したプロトンのケミカルシフト (3.87) は、アズレンおよびシクロペンタ[c]チオピラン(15)のカチオン体の対応するプロトンのケミカルシフト(それ

それ $4.26^{(17)}$, $4.01^{(10c)}$ に近く、メトキシ基の磁気異方性を受けておらず、 γ 位でプロトン化したカチオン体 28 であると考えられる。 H_2 の帰属は $\delta = -78^\circ C$ を π -ブチルリチウムでリチオ化し、次いで D_2O で処理することによって得られた 2 位重水素化体について 7.63 のシグナルが消失することから確かめられた。

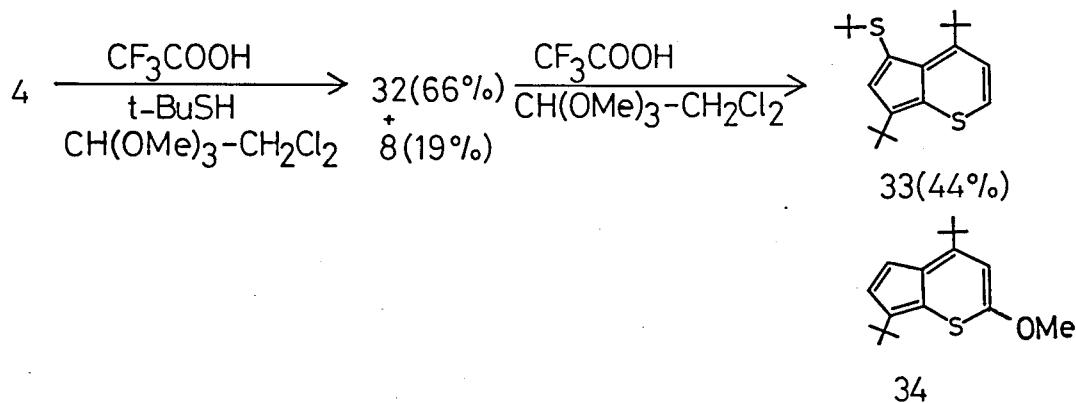
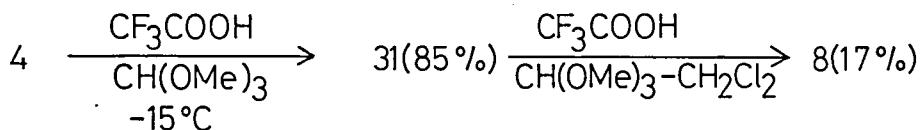
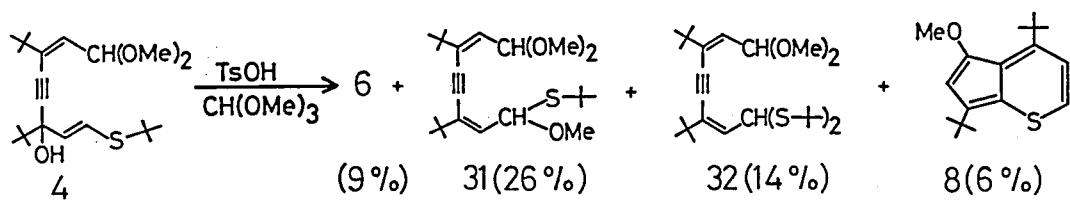


2-2 合成と構造

a) ジー-エーブチル体およびジメチル体²⁰⁾

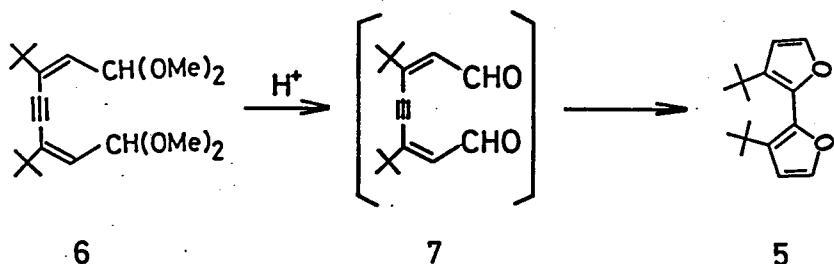
メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)の収率よい合成と生成機構の検討のためにまずヒドロキシアセタール(4)から8への環化反応について検討した。

ヒドロキシアセタール(4)を、31°C、オルトギ酸メチル中P-TsOHで処理し、アルミナのカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、ジアセタール(6)が38%，メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)が13%の収率で得られた。これを高濃度で比較的低温で(18°C)反応させると6(9%)と8(6%)の他にアセタール-ヘミチオアセタール体(31, 26%)とアセタール-チオアセタール体(32, 14%)が得られた。31はヒドロキシアセタール(4)をオルトギ酸メチル中トリフルオロ酢酸で処理することにより収率85%で得られた。これを31°Cオルトギ酸メチル中P-TsOHで処理するとやはりジアセタール(6)が42%メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)が6%得られた。溶媒系と酸を検討した結果、塩化メチレン中オルトギ酸メチル共存下にトリフルオロ酢酸と反応させると、メトキシシクロペンタ[b]チオピランが17%と低収率ながら主生成物として得られた。従って、アセタール-ヘミチオアセタール体(31)がメトキシシクロペンタ[b]チオピランの前駆体であることがわかった。



アセタール-チオアセタール体(33)も31と同じ共役系を有するため、同様の環化が起こることが期待される。33は先にオルギ酸メチル-塩化メチレン(1:4)中、左-ブチルメルカプタン(2当量)共存下にトリフルオロ酢酸と反応させることによって19%の副生と共に66%の収率で得られた。このアセタール-チオアセタール体(32)と31の場合と同様に処理すると期待通りの環化が起り、左-ブチルチオ基の置換したシクロペンタ[*b*]チオピラン誘導体(33)が深青色の結晶(*mp* 75.7~77.5°C)として44%で得られた。この際32がある程度回収されるような低温で反応を行

はうと、33(33%)の他に2.3%と低収率ながら、8の異性体であるメトキシシクロペンタ[b]チオピラン(34)が暗赤紫色の結晶(mp. 132.6 ~ 133.5 °C)として得られた。一方、ジアセタール体(6)も31, 32と同じ共役系を有しているが、同様に反応させても環化せず、他の酸でも検討したがジアール(2)を経て3,3'-ジ-α-ブチル-2,2'-ビフラン(5)を生成するのみであった。31, 32の環化の際にオルトギ酸メチルを共存させるのは5の副生を防ぐためである。



ここに新しく得られたシクロペンタ[b]チオピラン誘導体33および34は8と同様に酸性溶液中でプロトン化されて、チオピリウムイオン誘導体を与えた。これらの構造は¹H NMRスペクトルによって決定した。まず、α-ブチルチオ誘導体(33)およびそのカチオン体(35)の¹H NMRスペクトルを表2-2, 図2-41に示した。これおよび35の環プロトンのケミカルシフトとカップリングパターンは、メトキシ体の場合(見, 28 図2-3)に類似しており、同様の置換様式であることがわかる。とくにカチオン体においてプロトン化したプロトン(δ 5.48)は 2.0 Hz のビシナルカップ。

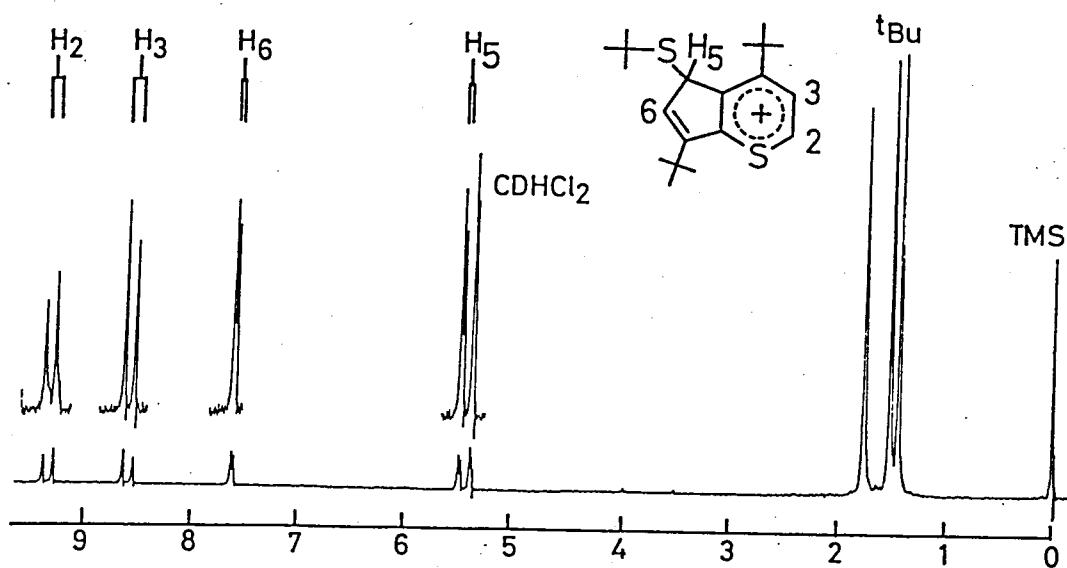
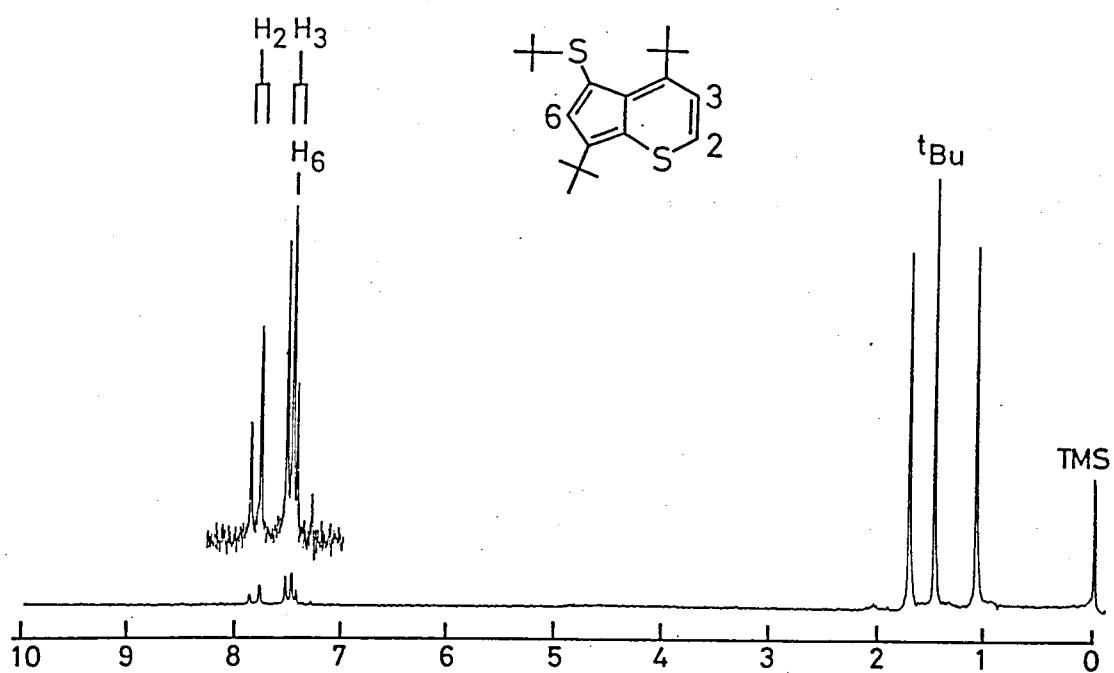
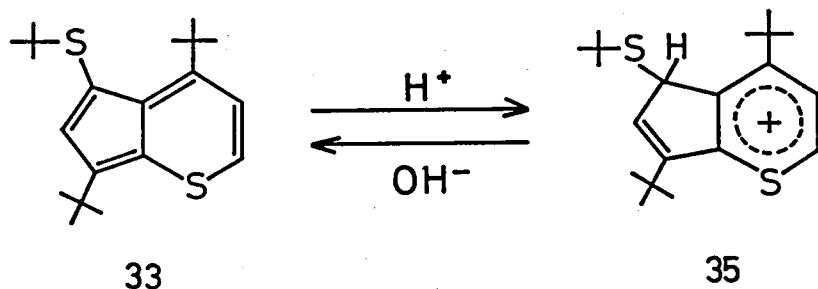


図 2-4 33(上図, $\text{CCl}_4-\text{CD}_3\text{COCD}_3$, rt) と 35(下図, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-\text{CF}_3\text{COOH}$, -30 °C) の ^1H NMR スペクトル

表 2-2 33 と 35 の ^1H NMR スペクトルデータ (δ 値)

<u>33</u> ($\text{CCL}_4 - \text{CD}_3\text{COCD}_3$)	<u>35</u> ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CD}_2\text{Cl}_2, -30^\circ\text{C}$)
7.80 d ($J = 9.5 \text{ Hz}$) H ₂	9.35 d ($J = 9.0 \text{ Hz}$) H ₂
7.47 d ($J = 9.5 \text{ Hz}$) H ₃	8.60 d ($J = 9.0 \text{ Hz}$) H ₃
7.46 s H ₆	7.61 d ($J = 2.0 \text{ Hz}$) H ₆
1.71 s C ₄ -Bu ^t	5.48 d ($J = 2.0 \text{ Hz}$) H ₅
1.48 s C ₇ -Bu ^t	1.75 s C ₄ -Bu ^t
1.09 s SBu ^t	1.50 s C ₇ -Bu ^t
	1.42 s SBu ^t

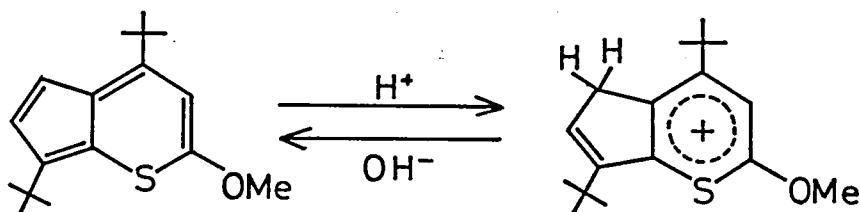


リングを有しており、やはり 35 の骨格から成っていることがわかる。従って、33 は 4,7-ジ-ト-ブチル-5-ト-ブチルチオシクロヘンタ[6]チオピランと決定された。 ^{13}C NMR スペクトルもこの構造を支持している。また、この構造は 8 と同様に X 線構造解析によって確かめられた。¹⁹⁾ カチオン体における δ 5.48 の吸収はメトキシ体(28) (δ 3.87) に比べてかなり低磁場に現われており、硫黄の磁気異方性を受ける 5 位でプロトン化したカチオン体(35)と考えられる。33 の 6 員環部環プロトンのケミカルシフトは、メトキシ体(8)とほぼ同じであるが、6 位のプロトンは 0.9 ppm 低磁場

にシフトしている。これは置換基効果によるものであり、チオアニソールのオルト位のプロトンは、アニソールに比べて 0.4 ppm、鎖状オレフィンにおける対応するプロトンは 0.8 ppm 低磁場シフトすることが知られている。また、H₂の帰属は上の場合と同様にして得た 2 位重水素化体によって確かめた。次に、メトキシ体(34)とそのカチオン体(36)の ¹H NMR スペクトルを表 2-3 と図 2-5 に示した。34 のスペクトルからはその構造は定かではないがカチオン体(36)のスペクトルに特徴的な 7.29 のトリプルレットと 4.03

表 2-3 34 と 36 の ¹H NMR スペクトルデータ (δ 値)

34 ($CCl_4 - CD_3COCD_3$)	36 ($CF_3COOH / CD_2Cl_2, 0^\circ C$)		
6.90 s H ₅ , H ₆	7.71 s H ₃		
6.58 s H ₃	7.29 t ($J = 2.0 \text{ Hz}$) H ₆		
4.05 s OMe	4.43 s OMe		
1.56 s C ₄ -Bu ⁺	4.03 d ($J = 2.0 \text{ Hz}, 2\text{H}$) H ₅		
1.43 s C ₇ -Bu ⁺	1.59 s C ₄ -Bu ⁺		
	1.47 s C ₇ -Bu ⁺		



34

36

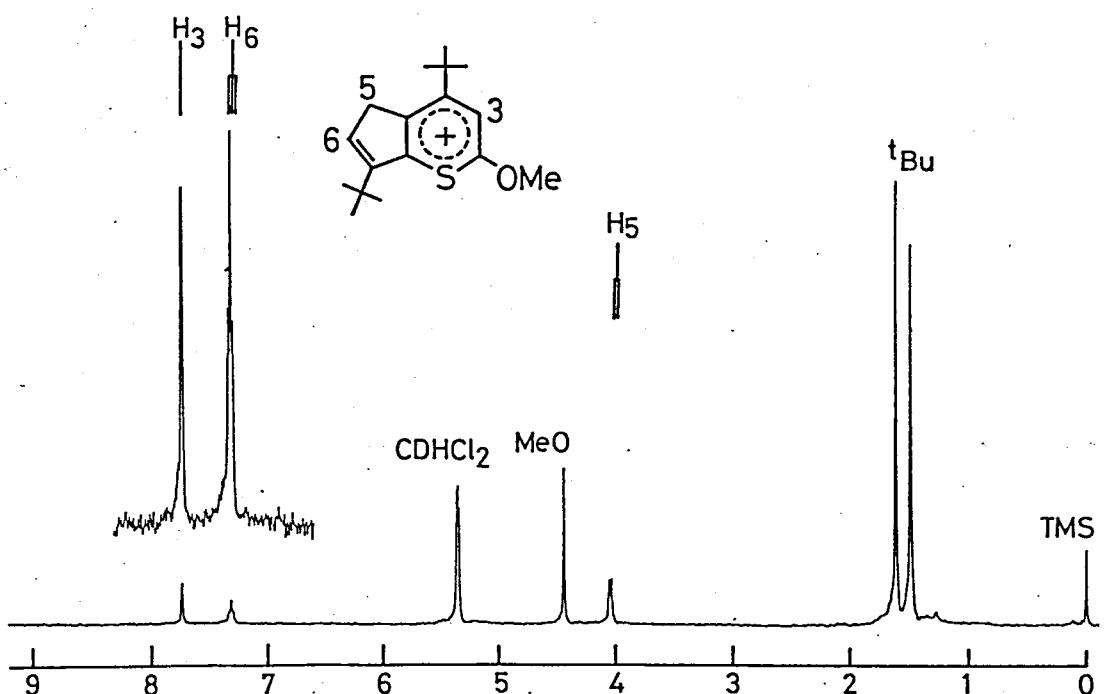
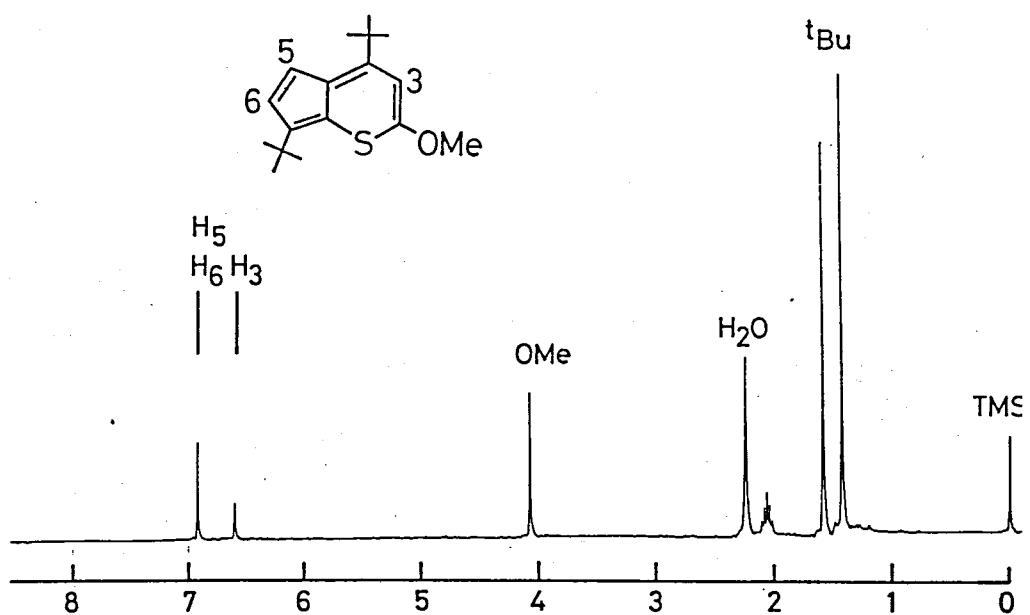
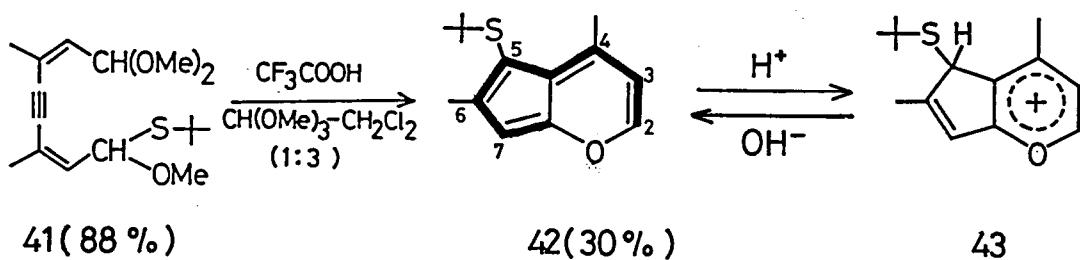
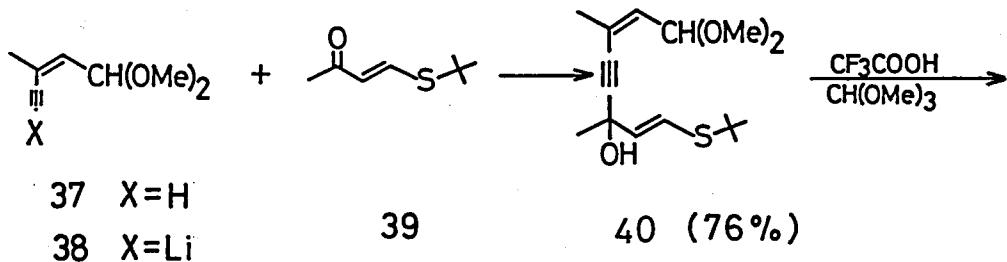


図 2-5 34(上図, $CCl_4-CD_3COCD_3$, rt) と 36(下図, $CD_2Cl_2-CF_3COOH$, 0°C) の 1H NMR スペクトル

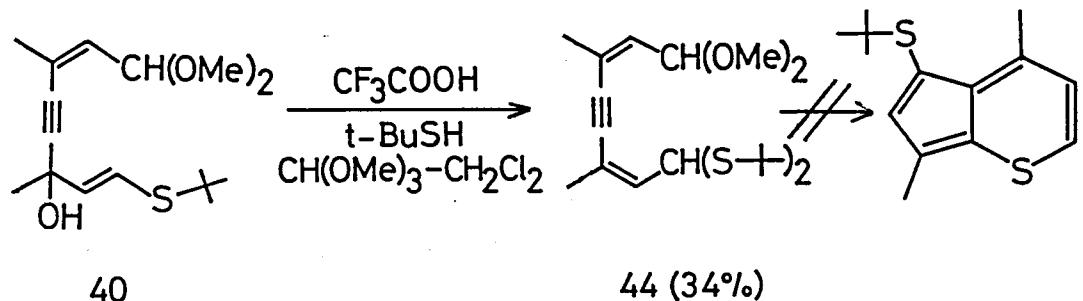
のダブルレット ($\delta = 2.0 \text{ Hz}$) から明らかであり、4,7-ジ-エーブチル-2-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(34)と決定された。

以上のように 3,6-ジ-エーブチルオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアールのアセタール-ヘミチオアセタールおよびアセタール-チオアセタール誘導体は酸によって環化してシクロペンタ[b]チオピラン誘導体を与えることが見出された。この環化反応についてさらに知見を得るために次にジメチル誘導体について検討を行なった。アセタール-ヘミチオアセタール体(41)の合成は、ジ-エーブチル体の場合と同様にして行なった(Scheme 2-1)。



Scheme 2-1

3-メチル-2-ペンテン-4-インアール²¹⁾を通常の方法でアセタール化して得られた④〇をヌ-ブチルリチウムで処理してリチオ体(④〇)とし、これにメチルチオビニルケトン²²⁾(④〇)を作用させてヒドロキシアセタール(4〇, 76%)とした。これをオルトギ酸メチル中トリフルオロ酢酸と処理してアセタール-ヘミチオアセタール(4〇, 88%)を得た。4〇にオルトギ酸メチル-塩化メチレン(1:3)溶液中でトリフルオロ酢酸を作用させると、青色のシクロペンタ[b]チオピラン誘導体は全く生成せずに、ヌ-ブチルチオ基の置換したシクロペンタ[b]ピラン誘導体(4〇)が暗赤色の結晶(mp 50.6 ~ 51.6 °C)として30%の収率で得られた。この際オルトギ酸メチルの量を減らすと、シクロペンタ[b]ピランの収量は著しく低下した。アセタール-チオアセタール体(4〇)は4〇から34%の収率で得られ、先ほどの環化すると5-ヌ-ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン誘導体を生成すると予想されたがこの場合は、環化生成物を得ることはできなかった。



シクロペンタ[b]チオピラン誘導体(4〇)も酸性溶液中では黄色のカチオン体(4〇)となる。これらの¹H NMRスペクトルを表2-4, 図2-6に示した。

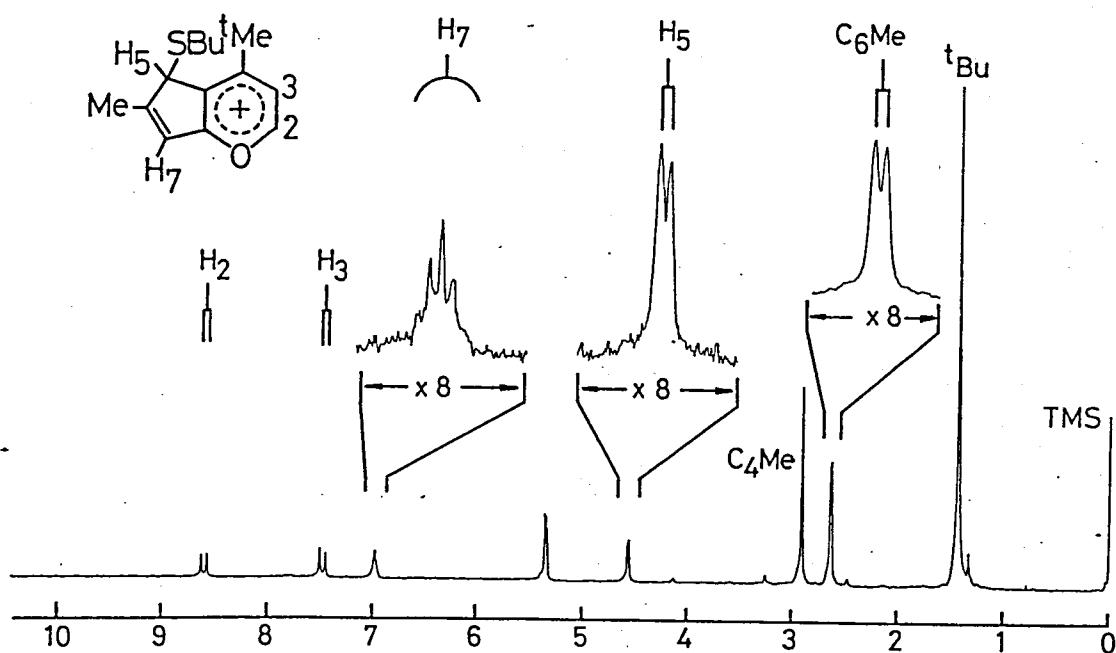
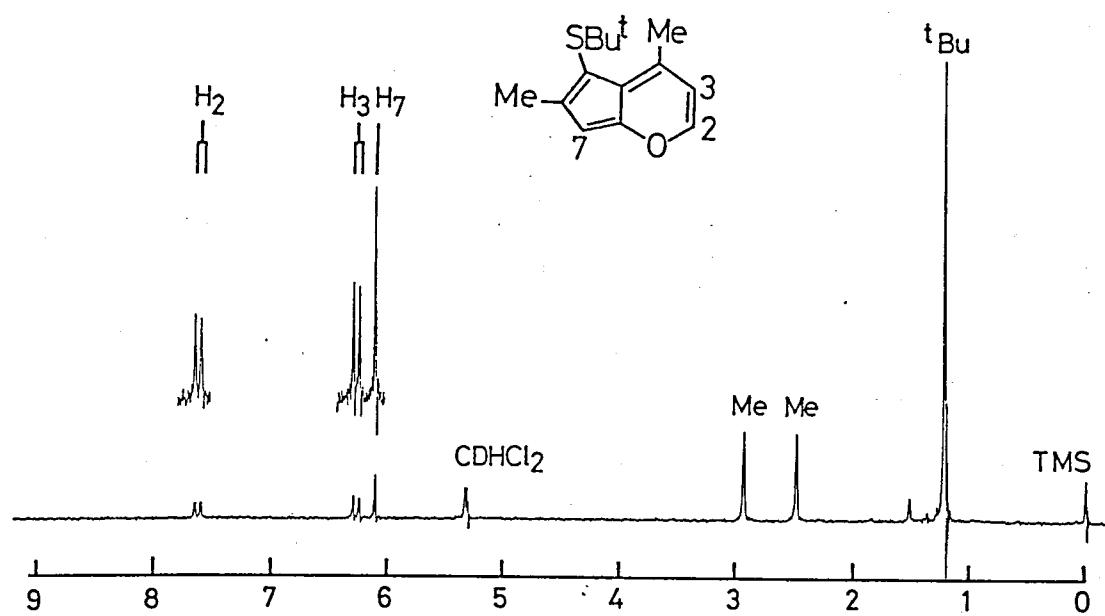
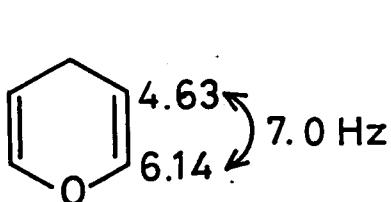


図 2-6 42 (CD₂Cl₂) と 43 (CF₃COOH-CD₂Cl₂, -30 °C)
の ¹H NMR スペクトル

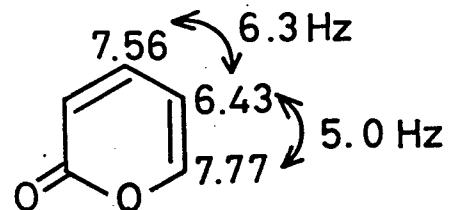
表 2-4 42 と 43 の ^1H NMR スペクトルデータ (δ 値)

$\text{42} (\text{CD}_2\text{Cl}_2)$	$\text{43} (\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CD}_2\text{Cl}_2, -30^\circ\text{C})$
7.60 d ($J=5.0 \text{ Hz}$) H ₂	8.65 d ($J=5.0 \text{ Hz}$) H ₂
6.24 d ($J=5.0 \text{ Hz}$) H ₃	7.51 d ($J=5.0 \text{ Hz}$) H ₃
6.10 s H ₇	7.01 m ($J=1.1, 1.2 \text{ Hz}$) H ₇
2.91 s C ₄ -Me	4.58 d ($J=1.1 \text{ Hz}$) H ₅
2.46 s C ₆ -Me	2.91 s C ₄ -Me
1.19 s SBu ^t	2.65 d ($J=1.2 \text{ Hz}$) C ₆ -Me 1.44 s SBu ^t

42 における δ 7.60 と 6.24 のダブルレットはカップリングコンスタント 5.0 Hz で 4H-ピラン(45)の $J_{23} (7.0 \text{ Hz})$, α -ピロン(46)¹⁸⁾ の $J_{56} (5.0 \text{ Hz})$ ²³⁾ に対応している。カチオン体(43)においてこれ



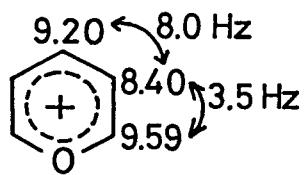
45



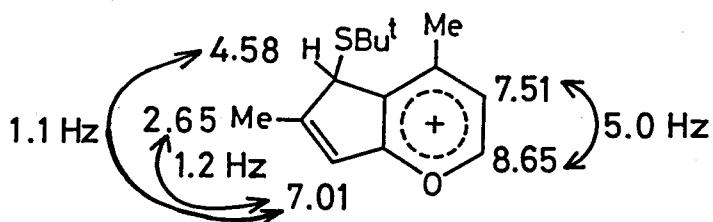
46

らは低磁場にシフトし ($8.65, 7.51$) ピリリウムイオン(47)の対応するプロトン¹⁸⁾に類似しており、6員環部の H₂, H₃ プロトンであることがわかる。また、カチオン体(43)の 7.01 シグナルは、decoupling 測定によってプロトニ化したプロトン(4.58)と 5員環メチル基(2.65)との間にそれぞれ 1.1 Hz , 1.2 Hz のカップリング

を有することがわかった。プロトン化したプロトンとの 1.1 Hz の



47



43

カップリングは、シクロペンタ[*b*]チオピラン類のビシナルカップリングよりもかなり小さく、アリルカップリングであると考えられる。シクロペンタ[*b*]ピランもプロトン化する位置は、5位または7位と考えられる⁸⁾ので、5員環メチル基は6位に置換していることになる。従って、42は5-*α*-ブチルチオ-4,6-ジメチルシクロペンタ[*b*]ピランと決定された。 ^{13}C NMRスペクトルもこの構造として矛盾なく帰属できに。図2-7に43の電子スペクトルをBoydの合成した3置換体(138)と共に示した。138はフェニル基が置換しているために二つの吸収曲線はかなり様相を異にしているが、最長波長吸収帶はほぼ一致している。ちなみに138の色はdeep purpleと報告されている。

シクロペンタ[*b*]ピラン(42)においては、出発物の炭素骨格が太線で示したようになっており(Scheme 2-1)，シクロペンタ[*b*]チオピラン類(8, 33, 34)の場合とは環化様式が異なっていることがわかる。

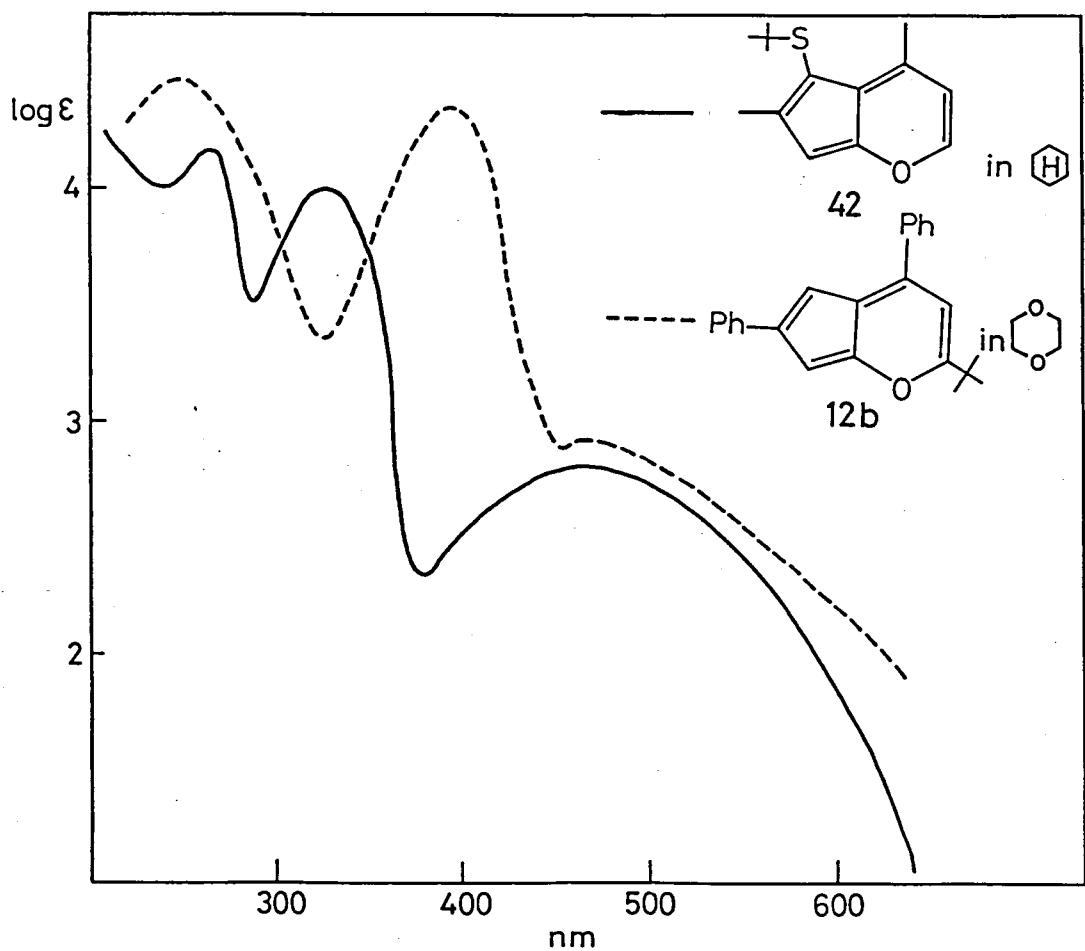
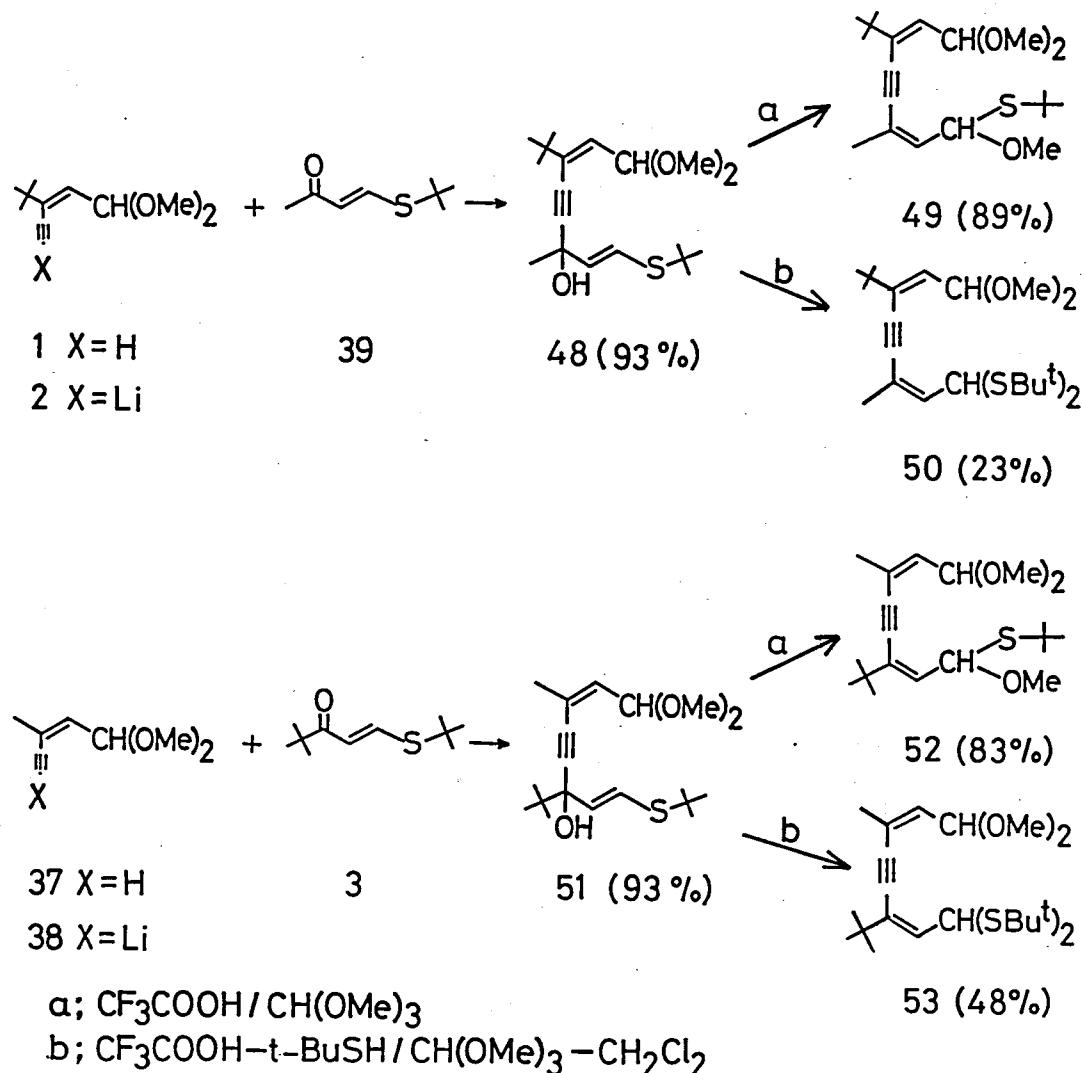


図 2-7 42 と 12b の電子スペクトル

このようにアルキル置換基の種類によって全く異なった環化生成物が得られたので、次に異なるアルキル基を有するオクタジエンインジアール誘導体についてその環化反応を検討した。

b) エーブチル-メチル体²⁴⁾

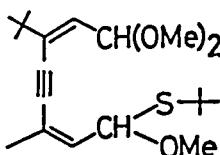
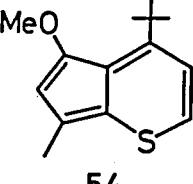
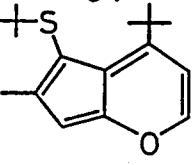
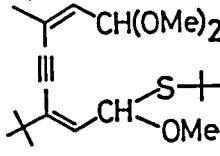
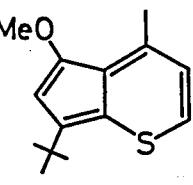
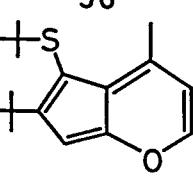
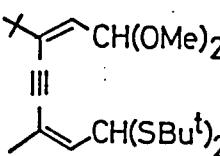
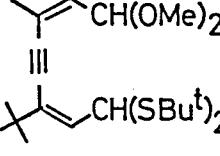
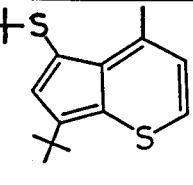
アルキル置換基が環化反応に与える効果と反応機構について検討するためにエーブチル-メチル体の合成を行なった。ジーエーブチル体およびジメチル体の場合と同様にしてオクタジエンインジアールのアセタール-ヘミチオアセタールおよびアセタール-チオアセタール誘導体を合成した (Scheme 2-2)。



Scheme 2-2

±-ブチルエンインアールジメチラセタール(1)を±-ブチルリチウムで処理して得られたリチオ体(3)とメチルチオビニルケトン(39)を反応させてヒドロキシアセタール(48, 93%)とし、これをオルトギ酸メチル中トリフルオロ酢酸で処理して3-±-ブチル-6-メチルオクタ-2, 6-ジエン-4-イン-1, 8-ジアールのアセタール-ヘミチオアセタール体(49, 89%)を得た。また、48と±-ブチルメルカプタン(2.5当量)をオルトギ酸メチル-塩化メチレン(1:10)溶液中でトリフルオロ酢酸を用いて反応させ、アセタール-チオアセタール体(50, 23%)を得た。一方、メチルエンインアールのジメチルアセタール(37)のリチオ体(38)と±-ブチルチオビニルケトン(3)から得られるヒドロキシアセタール(51, 93%)を同様に反応させて49 50とはアルキル基の置換位置が反対の異性体である6-±-ブチル-3-メチルオクタ-2, 6-ジエン-4-イン-1, 8-ジアールのアセタール-ヘミチオアセタール体(52, 83%)とアセタール-チオアセタール体(53, 48%)を合成した。こうして得られたオクタジエンインジアール誘導体に塩化メチレン中オルトギ酸メチル共存下にトリフルオロ酢酸を作用させるというこれまでの方法に従って環化反応を検討したところ、アセタール-ヘミチオアセタール体(49と52)の場合にはオルトギ酸メチルの含量を調節することによって、メトキシシクロペニタ[b]チオピランあるいは±-ブチルチオシクロペニタ[b]ピラン誘導体を選択的に得ることができた。結果を表2-5に示した。

表 2-5 オクタジエンインジアーレ誘導体のトリフルオロ酢酸による環化

Reactant	CH(OMe) ₃ : CH ₂ Cl ₂	Product	Yield (%)
	1 : 20		27
49	1 : 1		0.5
	1 : 20		49
52	1 : 1		17
		—	—
50			
	1 : 10		66
53		58	

49 と 52 から得られたシクロペンタ [b] チオピランおよびシクロペンタ [b] ピランはそれぞれアルキル基の置換位置が逆の異性体であり、相互に混じることは全くなく、この環化は位置選択的におこっていることがわかった。アセタールレーチオアセタール誘導体については、50 からは環化生成物を得ることができなかつたが、異性体 53 からは 66% といよいよ収率で 5- イードチルチオシクロペンタ [b] チオピラン (58) を得ることができた。

これらの生成物の置換基の位置については、その ¹H NMR スペクトルとカチオン体の ¹H NMR スペクトルによつて決定した。まず、2種のメトキシシクロペンタ [b] チオピランについては、以下のようにして構造決定を行なつた。54 と 56 およびそのカチオン体 (59, 60) の ¹H NMR スペクトルデータを図 2-8 に示した。比較のためにジーイードチル体の値も掲げた。まず、54 と 8 を比較すると環プロトンのケミカルシフトとカップリング様式はよく一致しており、同様な置換様式であることがわかる。54 のイードチル基は δ 1.50 にシグナルを示し、ジーイードチル体 (8) の 6員環イードチル基に由来する低磁場側の 1.52 により近い値となつており、4- イードチル体と予想される。カチオン体 (59)においても環プロトンのケミカルシフトは、28 といよい一致を示しているが、59 においてはプロトン化した位置のプロトンとメチル基の間に 7.5 Hz のカップリングが観測された。従つて、メチル基は 5 員環部に置換していることが明らかとなり、4- イードチル -7-

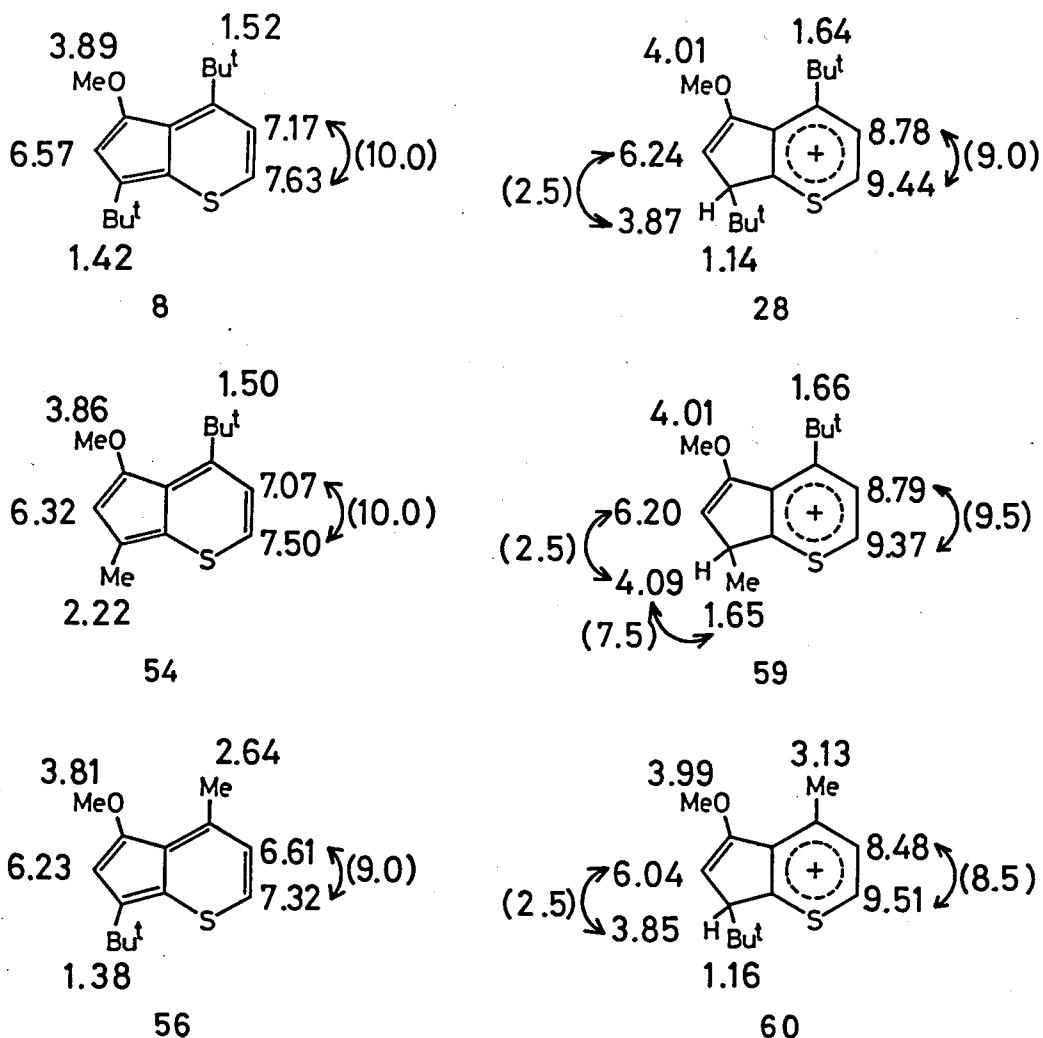


図 2-8 メトキシシクロペンタ [b] チオピラン類の
¹H NMR δ 値 (Hz)

メチル - 5 - メトキシシクロペンタ [b] チオピラン (54) と決定できた。次にもう一方の左 - ブチル - メチル体 (56) について δ を比較すると、同様に環プロトンのパターンは類似しており、左 - ブチル基は δ 1.38 にシグナルを示し δ の 5 員環左 - ブチル基の 1.42 に近い。

メチル基は 2.64 と異性体 (54) の 2.22 より低磁場にシグナルを示し、6員環メチル基と考えられる。事実カチオン体 (62)においてはプロトン化した位置のプロトンとメチル基の間に 59 のようなカップリングは観測されなかった。従って、51 は 54 とはアルキル基の置換位置が逆の 7- 左 - ブチル - 4- メチル - 5- メトキシクロペンタ [b] チオピランである。

次に、2種の左 - ブチルチオシクロペンタ [b] ピランについてその ¹H NMR スペクトルデータを図 2-9 にジメチル体 (42) と共に示した。まず 49 から得られたシクロペンタ [b] ピラン (55) の環プロトンのパターンは、ジメチル体 (42) とよく一致し、さらにメチル基は 2.54 にシグナルを示し、ジメチル体 (42) の 5 員環メチル基に近い値となっている。カチオン体においてもメチル基は、2.72 と 43 の 5 員環メチル基に近くまた、このメチル基にも 43 の場合と同様な 5 員環部環プロトンとの間に AMX₃ のカップリングパターンが観測された。従って 55 は 4- 左 - ブチル - 5- 左 - ブチルチオ - 6- メチルシクロペンタ [b] ピランであると決定した。他方の 53 から得られた左 - ブチルチオシクロペンタ [b] ピラン (57) についても同様に考察すると、57, 62 のメチル基は、それぞれ 42, 43 の 6 員環メチルのケミカルシフトに近く、カチオン体 (62) のメチル基には 5 員環部環プロトンとのカップリングは観測されなかった。よって 57 は 6- 左 - ブチル - 5- 左 - ブチルチオ - 4- メチルシクロペンタ [b] ピランである。

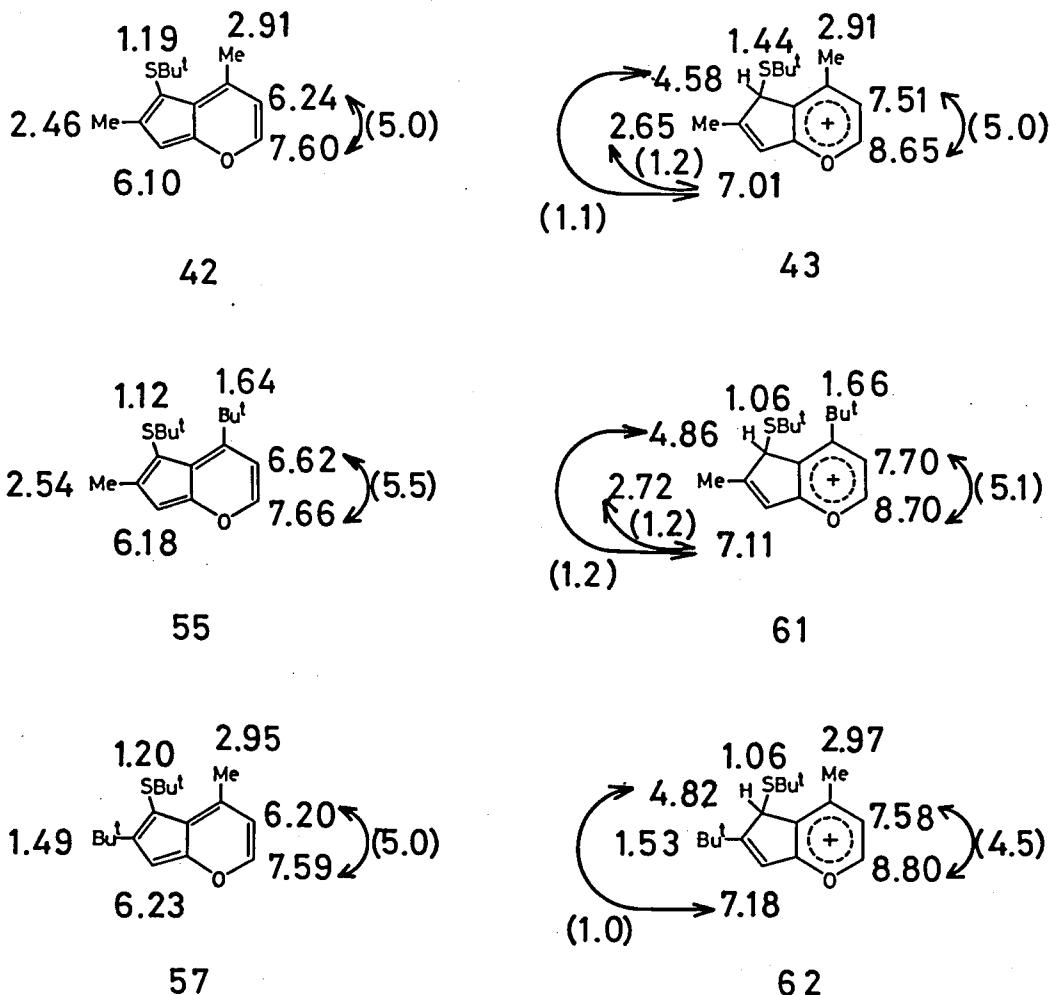


図 2-9 タ-ブチルチオシクロペンタ [b] ピラン類の
 ^1H NMR δ 値 (Hz)

最後にアセタール-チオアセタール(53)から得られたタ-ブチルチオシクロペンタ [b] チオピランの値を比較物質(33)と共に図2-10に示した。環プロトンを比較すると、58, 63 共にジ-タ-ブチル体の場合とケミカルシフトおよびカップリングパターンはよく一致

している。 58 の左 - ブチル基は 1.47 に観測され、ジ - 左 - ブチル体(33)の 5 員環左 - ブチル基に由来する高磁場側の左 - ブチル基のケミカルシフトによく一致している。 カチオン体においても同様であり、左 - ブチル基は 5 員環部に置換していると考えられる。 従って 58 の構造は、ウ - 左 - ブチル - 5 - 左 - ブチルチオ - 4 - メチルシクロヘンタ [b] チオピランと推定できる。

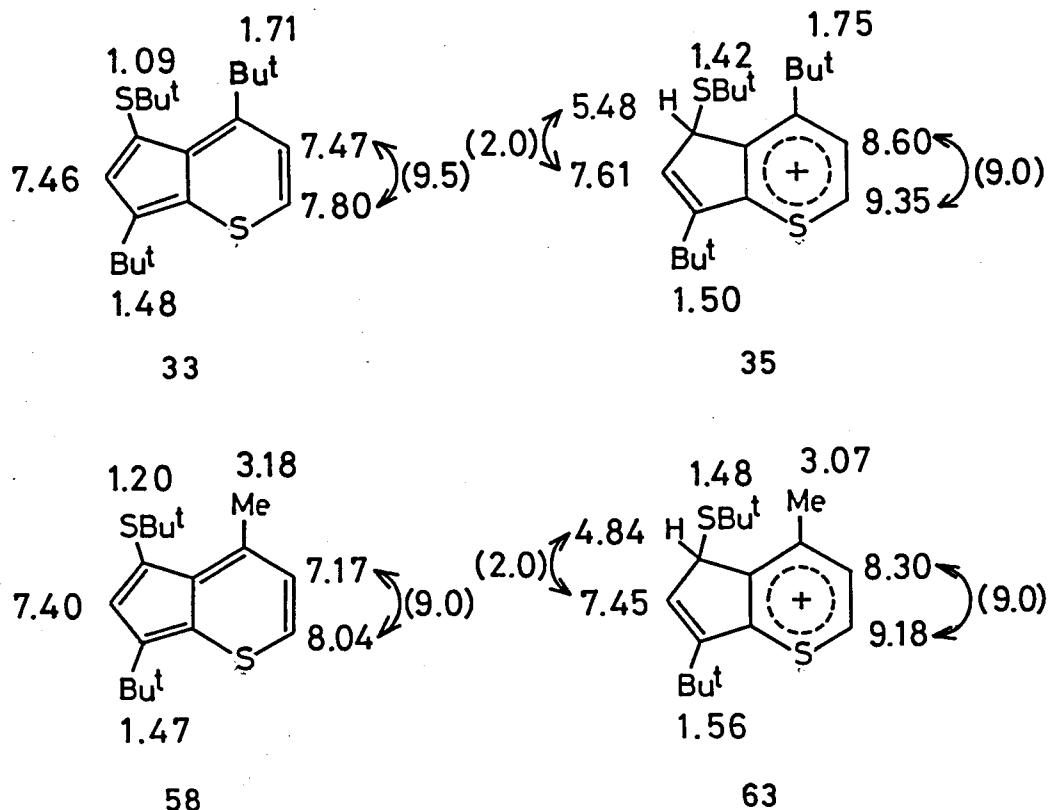
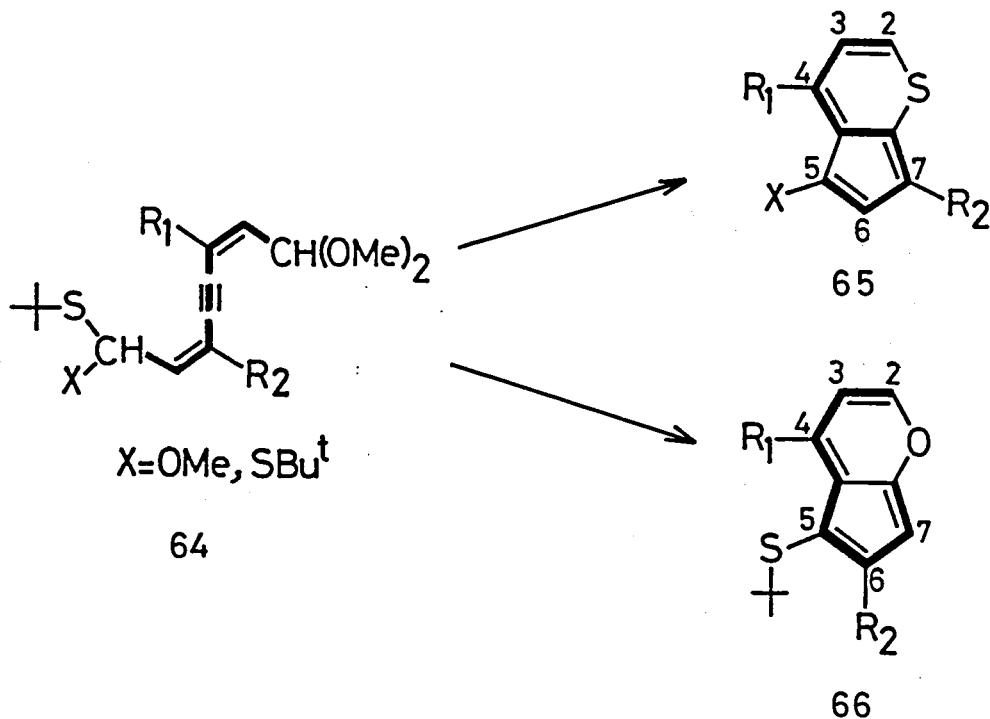


図 2-10 左 - ブチルチオシクロヘンタ [b] チオピランの
IH NMR δ 値 (J / Hz)

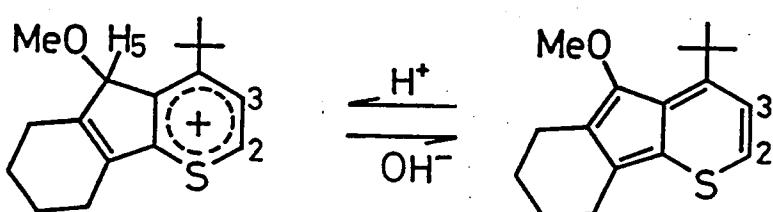
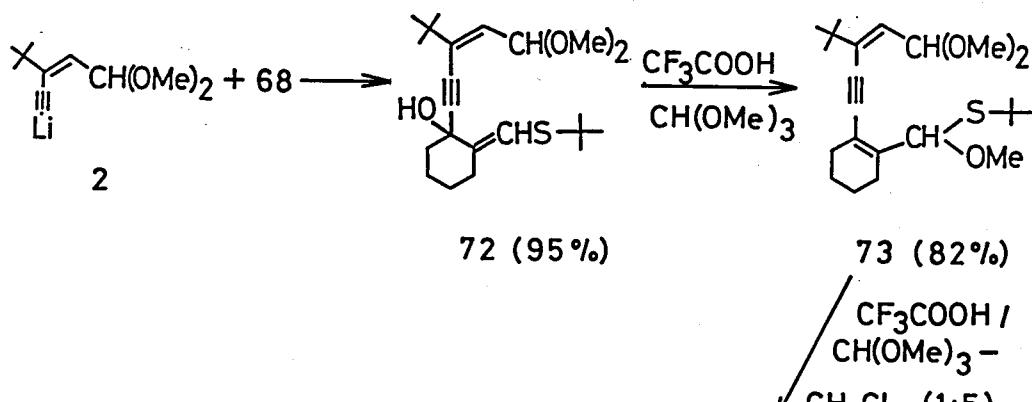
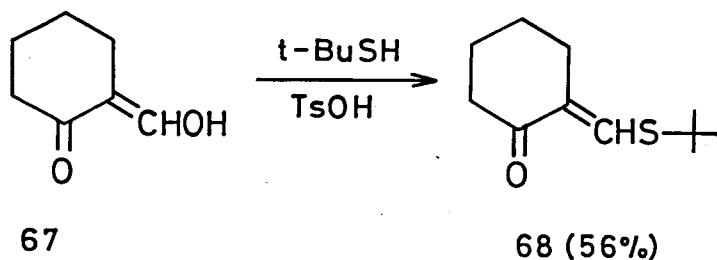
以上のようにしてオクタジエシインジアール誘導体の環化によって得られたシクロペンタ[*b*]チオピランおよびピラン類の構造がすべて決定された。出発物の構造と生成物の置換様式の関係についてみると、アセタール側の3位の置換基R₁は、シクロペンタ[*b*]チオピラン、ピラン芯に6員環部の4位に、ヘミチオアセタールあるいはチオアセタール側の6位の置換基R₂はシクロペンタ[*b*]チオピランでは5員環部7位に、シクロペンタ[*b*]ピランでは6位に置換したものであることが明らかとなつた。この事からScheme 2-3に示したように、出発物の炭素骨格は、生成物では65, 66の太線のようになることがわかつた。



Scheme 2-3

c) シクロヘキセン環を有する誘導体²⁴⁾

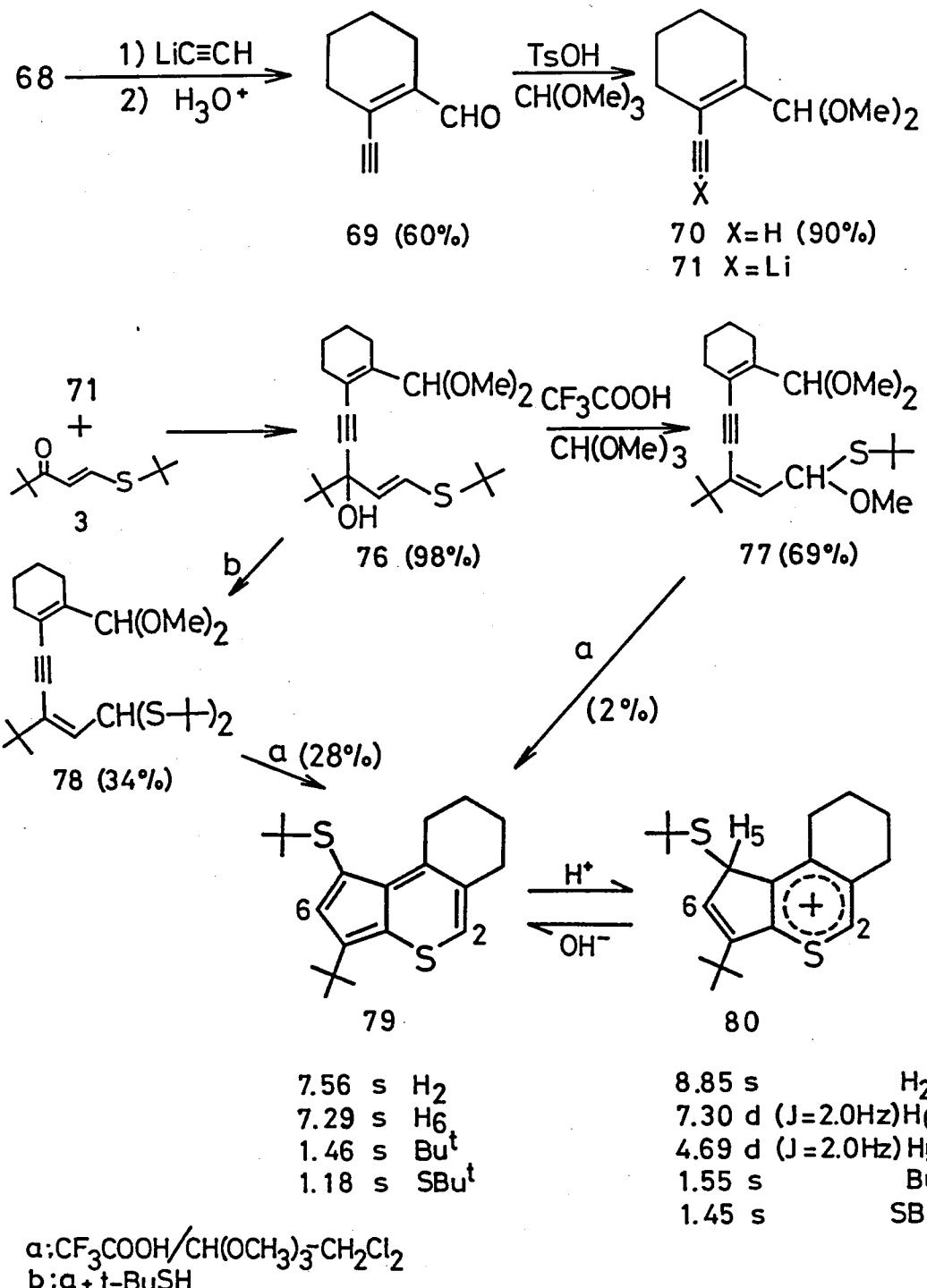
b)で得られた環化の様式について確かめるために、さらにアルキル置換基を変えて検討した。生成するシクロペンタ[b]チオピランおよびピランの環プロトンのNMRパターンをさらに簡単にして置換基の位置を明確に知るために、シクロヘキセン環を有する誘導体の合成を試みた。まず、ヘミチオアセタール側にシクロヘキセンを有するオクタジエンインジアールについて検討した(Scheme 2-4)。左一ブチルエンインアールジメチルアセタールのリチウム塩(3)とヒドロキシメチレンシクロヘキサン(67)²⁵⁾と左一ブチルメルカプタンの脱水縮合で得られる2-左一ブチルチオメチレンシクロヘキサン(68)を反応させてヒドロキシアセタール体(73, 95%)としてこれをオルトギ酸メチル中トリフルオロ酢酸で処理することによってヘミチオアセタール側にシクロヘキセンを有するオクタジエンインジアール誘導体(73, 82%)とした。このアセタール-ヘミチオアセタール体をトリフルオロ酢酸で環化させると、Scheme 2-3の環化様式から期待されたとおり5員環部にシクロヘキセンを有するメトキシシクロペンタ[b]チオピラン(74, 35%)が得られた。この構造は¹H NMRスペクトルにおいて環プロトンがカップリングコンスタント 9.5 Hz のABカルテットとして現われること、さらにカチオン体(75)においてはプロトニ化した位置のプロトンが δ 5.62 にシングレットとしてシグナルを示すことから明らかである。アセタール側にシクロヘキセンを有するオクタジエンインジアール



9.09 d ($J = 9.5$ Hz)	H_2	7.62 d ($J = 9.5$ Hz)	H_2
8.48 d ($J = 9.5$ Hz)	H_3	7.21 d ($J = 9.5$ Hz)	H_3
5.62 s	H_5	3.88 s	OMe
2.94 s	OMe	1.54 s	Bu^t
1.62 s	Bu^t		

Scheme 2-4

誘導体も同様にして合成した (Scheme 2-5)。



Scheme 2-5

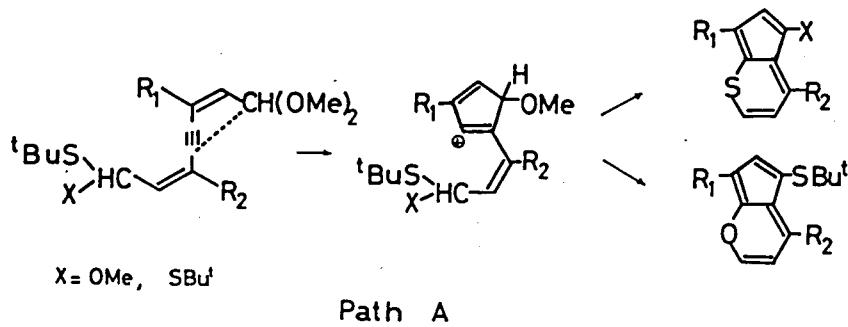
2-エチニル-1-シクロヘキセンカルボアルデヒド(69)²⁶⁾を通常の方法でアセタール化してジメチルアセタール体(70)とした。これをヌーブチルリチウム処理して得られるリチオ体(71)とヌーブチルチオビニルケトン(3)を反応させて、ヒドロキシアセタール(76, 98%)とし、これをオルトギ酸メチル中トリフルオロ酢酸でアセタール-ヘミチオアセタール体(77, 69%)に導いた。又はオルギ酸メチル-塩化メチレン中でトリフルオロ酢酸と処理してもメトキシシクロペンタ[b]チオピランは生成せず、反応温度を上昇させるとわずか2%ではあるがヌーブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン(79)が得られた。このものは、反応系内でヘミチオアセタール体(77)が一部チオアセタール体(78)となり、このものから生成していると考えられた。又はヒドロキシアセタール(76)からヌーブチルメルカバタン共存下のトリフルオロ酢酸処理によって34%で得られた。このアセタール-チオアセタール体(78)と環化の条件にさらすと、期待したとおりヌーブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン(79)が収率28%で得られた。¹H NMRスペクトルからシクロヘキセンは6員環部に置換した構造であることは明らかであり、これまでの環化様式と一致している。

以上のようにオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアルのアセタール-ヘミチオアセタール誘導体の酸触媒分子内環化による5-メトキシシクロペンタ[b]チオピランおよび5-ヌーブチルチオシクロペンタ[b]ピランの生成においては、3,6位のアルキル置換基

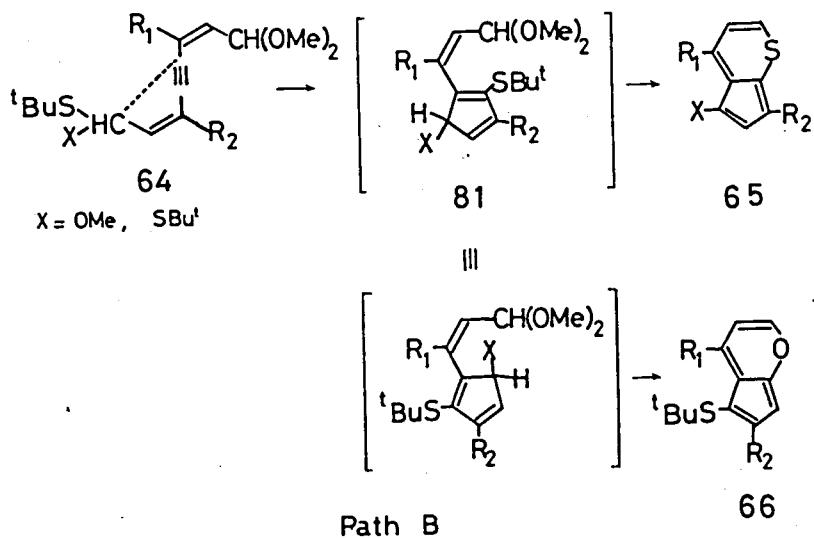
の種類による影響が大きい。二つのメチル基が置換している場合はシクロペント[*b*]ピランのみが、二つの左-ブチル基あるいは左-ブチル基とシクロヘキセン環が置換している場合はシクロペント[*b*]チオピランのみが得られた。左-ブチル基とメチル基が置換した誘導体からは、反応条件によってシクロペント[*b*]チオピランとシクロペント[*b*]ピランの両方を得ることができた。アセタール-チオアセタール誘導体からは、5-左-ブチルチオシクロペント[*b*]ピランが得られた。また、その環化様式はいずれの誘導体の場合も Scheme 2-3 の 65, 66 に示したようになっていたことが明らかとなった。現在のところその他のアルキル置換基を有するアセタール-ヘミチオアセタール体の場合にどちらが生成しやすいかを予想することは難かしいが、合成の容易な 3,6-2置換オクタジエンインジアール誘導体は、酸によって環化して比較的安定な 3置換シクロペント[*b*]チオピランおよびシクロペント[*b*]ピランを生成することがわかった。

2 - 3 生成機構

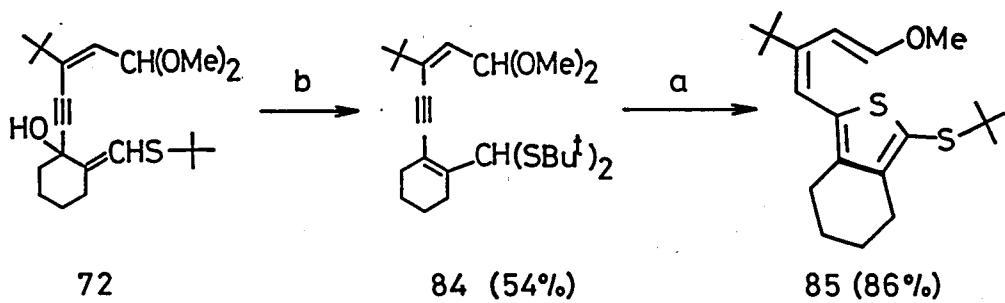
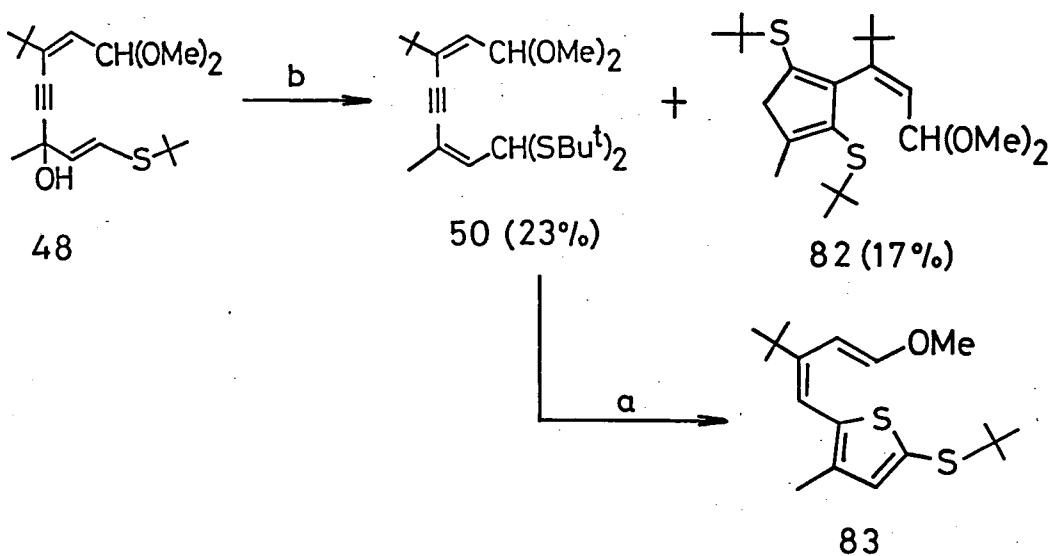
オクタジエンインジアール誘導体の酸触媒分子内環化によって生成したシクロペンタ[b]チオピランおよびピラン類の置換様式は Scheme 2-3 のごとく、アセタール側の 3 位の置換基 R₁ は 6 員環部にヘミチオアセタールあるいはチオアセタール側の 6 位の置換基 R₂ は 5 員環部に置換したものとなっている。生成機構として考えられる一つの可能性は、アセタール基の関与によって 5 員環が形成され、さらにシクロペンタ[b]チオピランあるいはピランに環化するものである (Path A)。しかしながらこの経路では生成物の



アルキル置換基の位置が実際に得られたものと逆である。もう一つの可能性は C_2 が破線の位置で $\text{-t-BuCH}_2\text{S}$ の移動を伴って環化してシクロペンタジエン誘導体 (81)となり、さらに 6 員環が形成されてシクロペンタ[b]チオピラン (65) とシクロペンタ[b]ピラン (66) になるものである (Path B)。この場合には生成物の置換基の位置をうまく説明することができる。



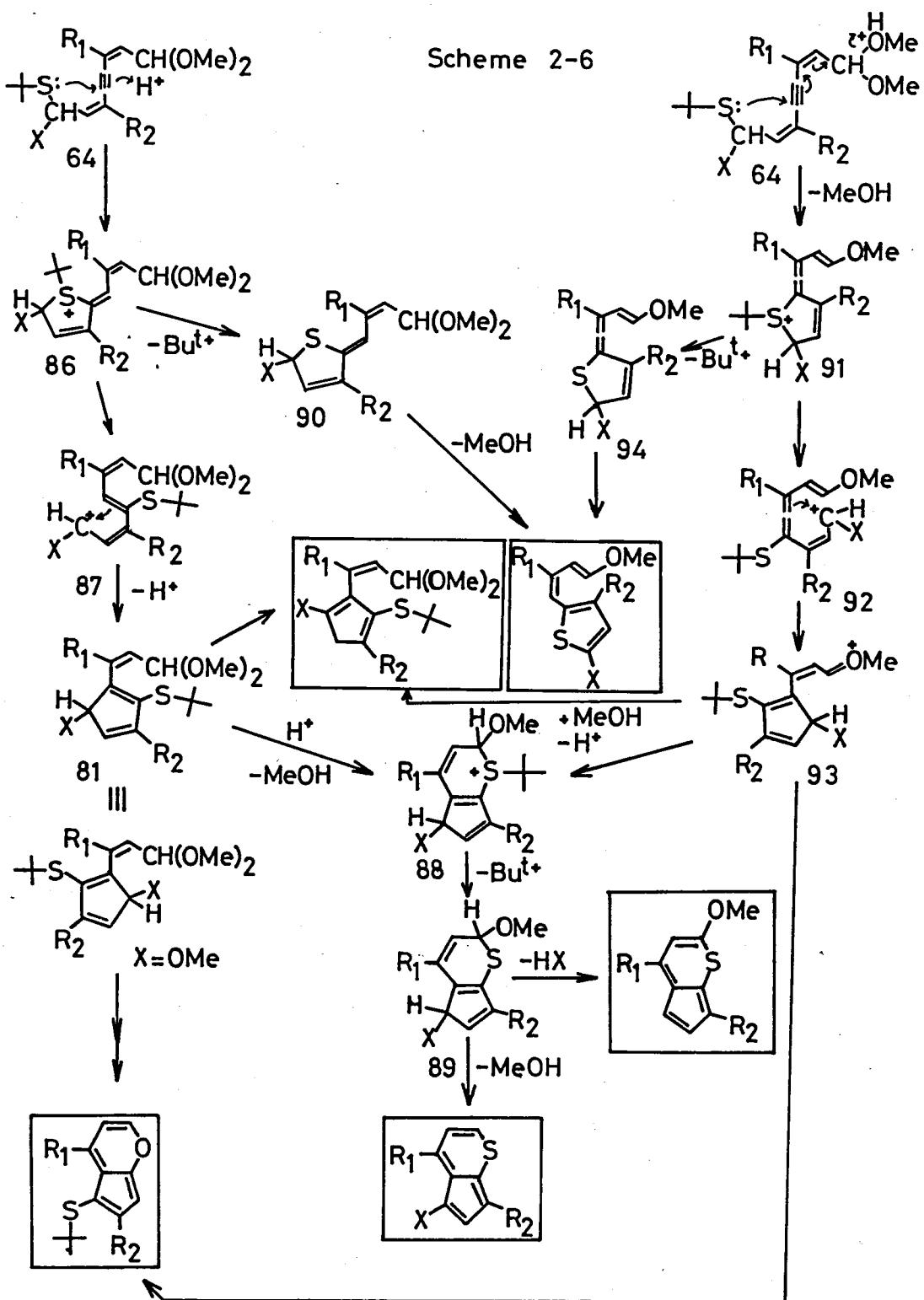
この機構 (Path B) についてさらに多くの知見を得るために、オクタジエンインジアール誘導体をトルフルオロ酢酸処理した際の副生成物について検討した。まず、3-エーブチル-6-メチル置換のアセタール-チオアセタール体 (50) の合成は 23 % と收率が低く、この他にシクロペンタジエン誘導体 (82, 17%) が単離された。82 の構造は NaOMe によってシクロペンタジエニルアニオンを生ずることから確かめられた。²⁷⁾ また、50 を環化させてシクロペンタ [b] チオピランを得ようと試みた際に、青色物質の生成は微量で、構造を確認するまでには至らなかったが 83 のようなチオフェン誘導体と考えられる物質を単離した。このものは 48 から 50 の合成の際にも条件によっては 42 % の收率で得られている。²⁷⁾ またチオアセタール側にシクロヘキセンを有するオクタジエンインジアール誘導体 (84) は 82 から 54 % で得られたが、84 の環化におい



ても青色物質の生成は微量であり、代りにチオフェン誘導体(85)が86%と高収率で得られた。

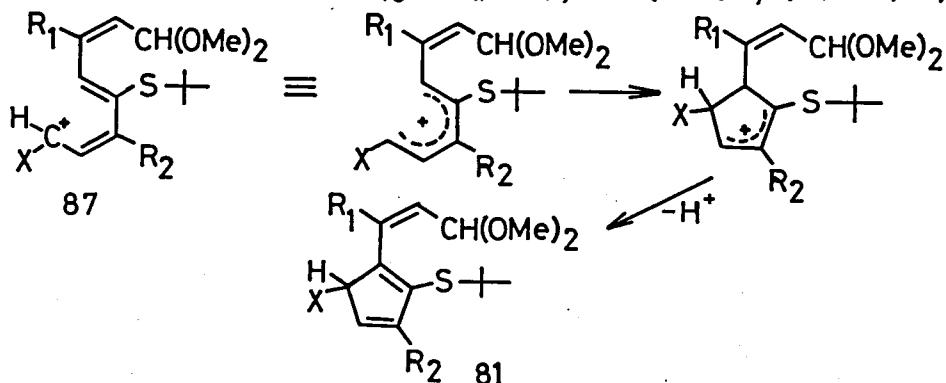
以上、得られた副生成物のシクロペントジエン誘導体(82)とチオフェン誘導体(83と85)の構造並びに中間体(81)を総合して考えると、生成機構は Scheme 2-6 に示した二つの経路が考えられる。

Scheme 2-6

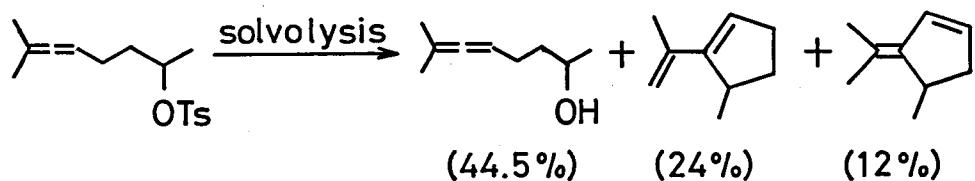


□内は実際に得られた化合物を示してある。一つは硫黄のアセチレン結合への求核攻撃に始まり、スルホニウムイオン(86)を経て、左-ブチルチオ基が移動した 87 となり、ペントジエニルカチオンの環化で 5員環が形成されて、先のシクロペンタジエン中間体(81)となるものである。81 から再びスルホニウムイオン(88)を経て環化するとシクロペンタ[b]チオピランとなる。また、81 からプロトンシフトによって 82 の型シクロペンタジエン誘導体が得られる。スルホニウムイオン(86)からは左-ブチルカチオンの脱離で 90 となり、チオフェン誘導体に至る。もう一方の経路は、酸性条件下に生成したアセタール部のオキソニウムイオンに対し、矢印で示した電子の流れで脱メタノールしてアレンを有するスルホニウム(91)となり、左-ブチルチオ基の移動した 92 となるものである。92 が環化すると 81 と等価なシクロペンタジエン誘導体 93 となる。以下同様にシクロペンタ[b]チオピラン、シクロペンタ[b]ピラン、シクロペンタジエン誘導体へと導くことができる。また、91 からは 94 を経てチオフェン誘導体となる。

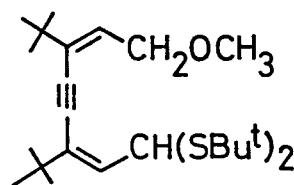
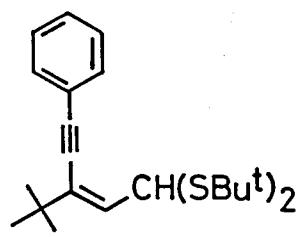
第1の経路における 87 の環化反応は、ペントジエニルカチオン



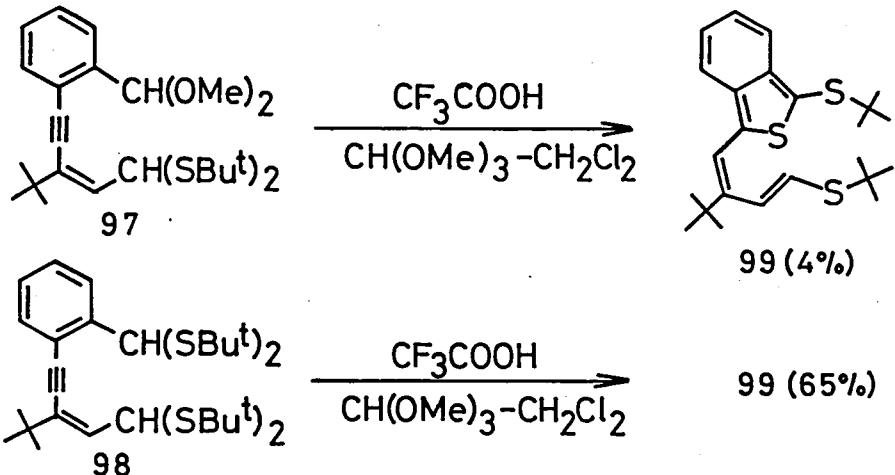
の Woodward-Hoffman 則に従った同旋的熱環化反応を考えることもできるが、ここではそれらを区別せずに用いた。ペンタジエニルカチオンの環化反応は Nazarov 閉環反応として良く知られている。²⁸⁾ 第2の経路における 92 の環化反応は、カルボニウムイオンに対するアレン結合の関与で環化するものであり、次に示すような環化が知られている。²⁹⁾



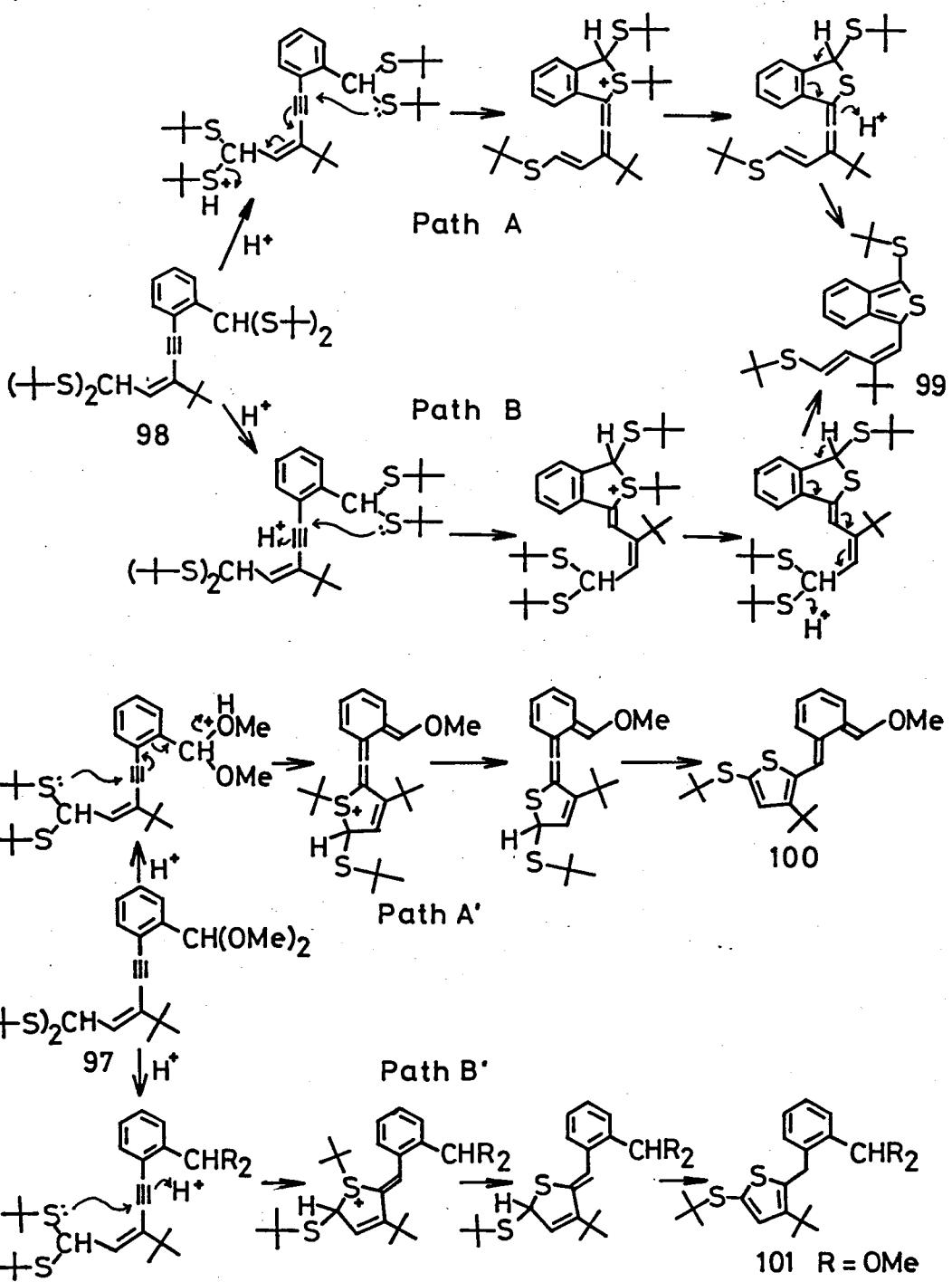
田中らはフェニルエンインアールのチオアセタール体(95)および、メトキシオクタジエンインアールのチオアセタール体(96)を合成し、トリフルオロ酢酸で処理したが、環化生成物は得られず原料が回収された。従ってオクタジエンインジアール誘導体の環化においてはその第1段階においてアセタール部の隣接基関与があることは確実である。また、オクタジエンインジアール鎖にベンゼン環を有する化合物(97, 98)を合成し、同様の条件下に環化反応を試み、



97 から収率は悪いがイソベンゾチオフェン誘導体(99)を、また98 からは収率 65 %で 99 を得た。²⁷⁾ 炭素骨格およびト-ブチルチオ



基の置換位置より考えて、97 から 99 の生成は中間に 98 を経ていることが予想される。そのために 97 の環化反応は比較的ゆっくり進行し、99 の収率も低下している。以上より 98 の環化によるイソベンゾチオフェン誘導体(99)の生成機構には、Scheme 2-6 と同様に次の 2 つの経路が考えられる(Path A, Path B)。98 から Path A, Path B どちらで進行しても 99 の生成は可能であるが、97 において同様の環化を考えると、Path A' ではベンゼン環のオルトキノイド構造を考えねばならず、環化が進行しないことがうなづける。これに対し、Path B' ではベンゼン環のオルトキノイド構造は考えなくてもよいので、反応は進行し 101 のような化合物が得られることが期待される。よって Path A, Path A' のようなアレン結合の生成が反応の初期におこっているのではないかと考えられる。



以上のように、生成物の構造からオクタジエンインジアル誘導体の酸触媒環化の機構を推定することができた。

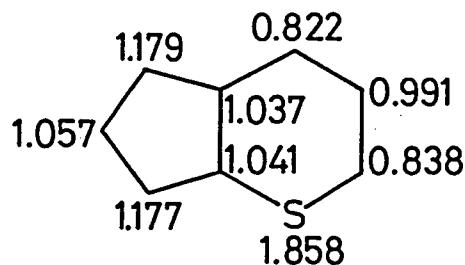
第3章 構造的性質³¹⁾

3-1 序

シクロペンタ[b]チオピランおよびシクロペンタ[b]ピランはヘテロ原子を含むアズレン等電子化合物と考えられているが、その構造的な性質については明らかにされていない。²⁻² で得られたこれららの誘導体はいずれもアズレン類似の電子スペクトルを有し、可視部に吸収をもち、シクロペンタ[b]チオピランは深青色、シクロペンタ[b]ピランは深赤色の物質である。また、¹H NMRスペクトルにおいて環プロトンはいずれも芳香族プロトンの領域にシグナルを有し、反磁性環電流の誘起を示唆している。

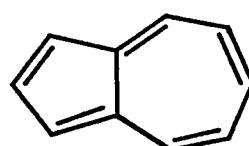
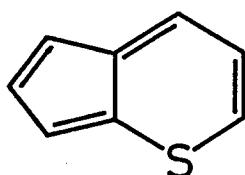
Zahradník はシクロペンタ[b]チオピランについてπ電子密度を計算し、親電子置換反応は5,7位で求核およびラジカル置換反応は4位で起こりやすいであろうと予想している。⁵⁾ また両環を比較してみると6員環部は電子密度が低く、5員環部は高い傾向がみら

π Electron Density



R.Zahradník

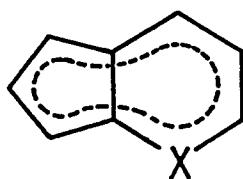
れる。 Hess, Schaad³³⁾はシクロペント[b]チオピランの共鳴エネルギーを 0.178β と計算している。この値はアズレンの 0.23β よりかなり小さいが、それでもなおアズレンの半分以上の共鳴エネルギーを持っていることになる。



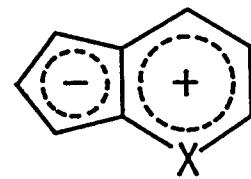
RE (β)	0.178	0.23
REPE(β)	0.018	0.023

B.A.Hess, Jr., L.J.Schaad

そこで私は、第2章で合成した比較的安定なシクロペント[b]チオピランおよびピラン類の性質について検討した。特にX線構造解析、双極子モーメント、¹³C NMRスペクトルなどによってそれらが周辺10九電子系構造(I)として安定化しているのか、あるいは双極構造(II)により安定化しているのかについて考察を行った。



I



II

3-2 電子スペクトル

5-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン類の電子スペクトルを図3-1に、5-エーブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン類を図3-2に、5-エーブチルチオシクロペンタ[b]ピラン類を図3-3に示した。いずれも芳香族系に特徴的な三つの吸収帯からなる。

図3-1の3種のメトキシシクロペンタ[b]チオピランは置換様式が同一であるために、非常によく似た吸収を有している。ただ、最長波長吸収極大は4位がエーブチル基の⁵⁶、⁵⁴に比べて、メチル体(⁵⁶)は約35nm短波長シフトしている。図には示していないが、置換様式の異なる2-メトキシ体(³⁴)では最長波長吸収極大は100nm近くも短波長にシフトし(525nm)、その増大(1100)が認められた。

図3-2の5-エーブチルチオ誘導体は、メトキシ体よりも最長波長吸収帶は短波長に現われている。この場合も4-エーブチル体(³³)と4-メチル体(⁵⁸)では⁵⁸の方が35nm短波長に吸収極大がある。

図3-3の二つのシクロペンタ[b]ピランは、4位のアルキル基が共にメチル基であるためと思われるが、ほとんど同じ吸収曲線を示した。

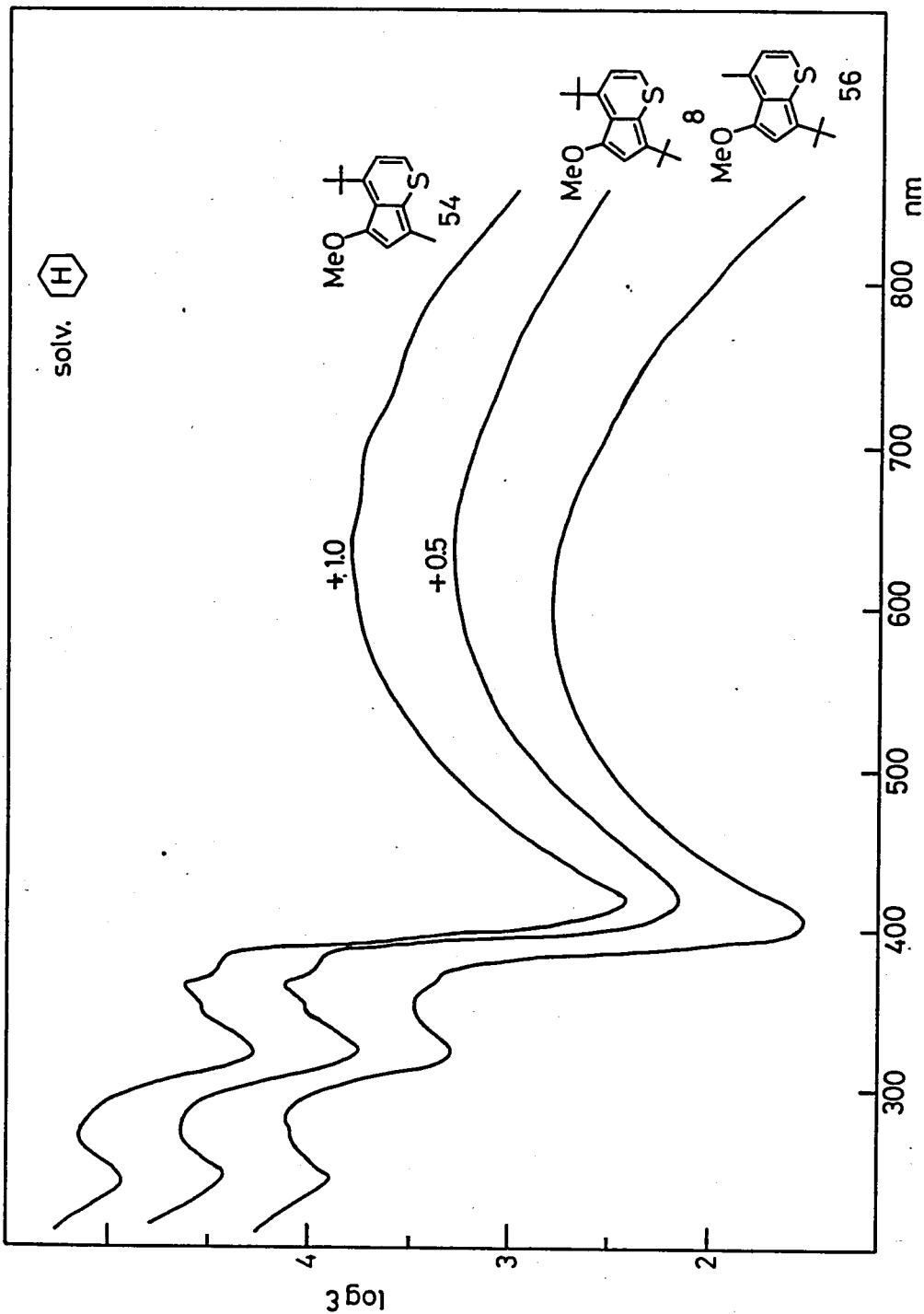


図 3-1 5-メトキシシクロヘンタ[6]チオビラン類の電子スペクトル

solv. [H]

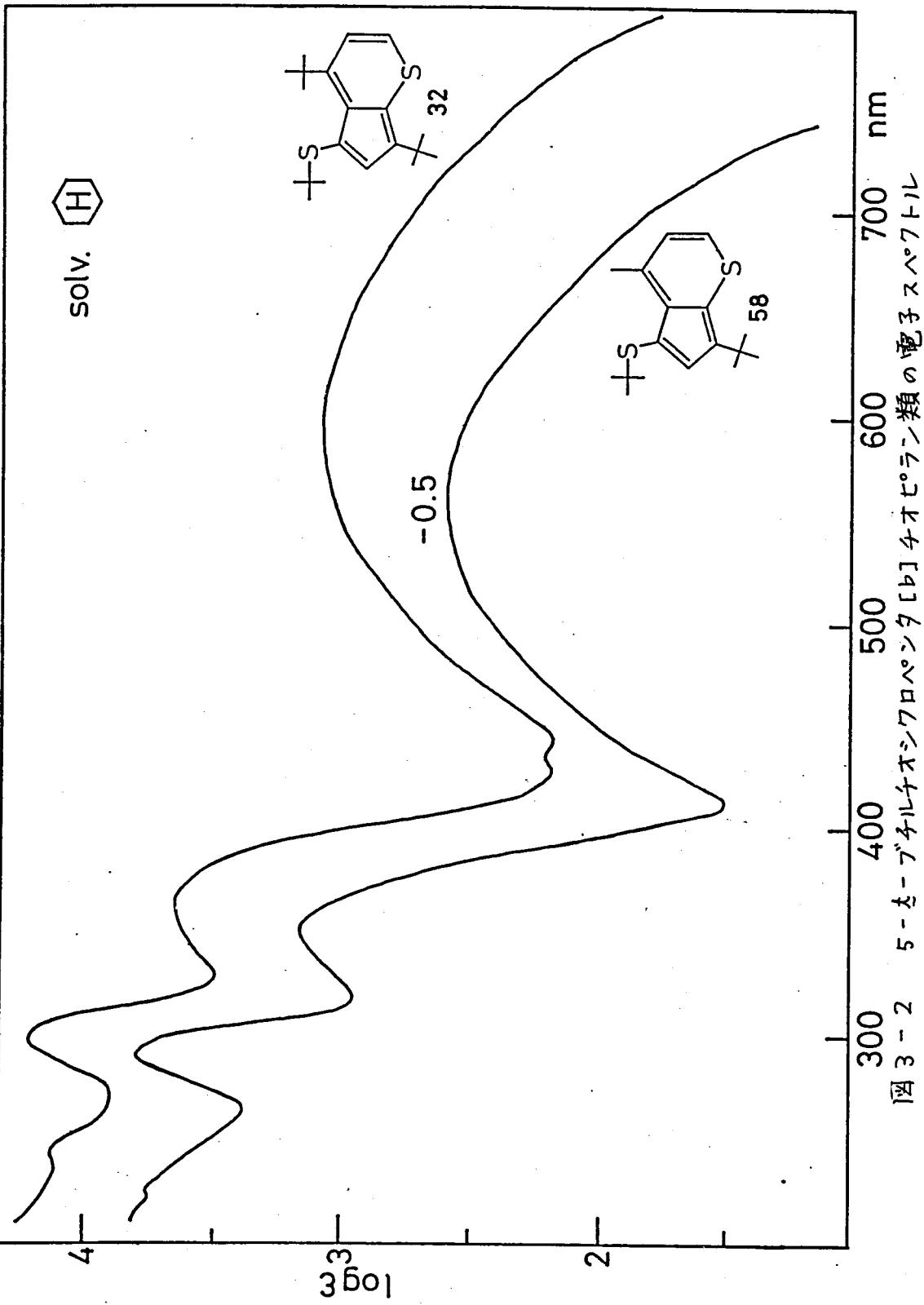
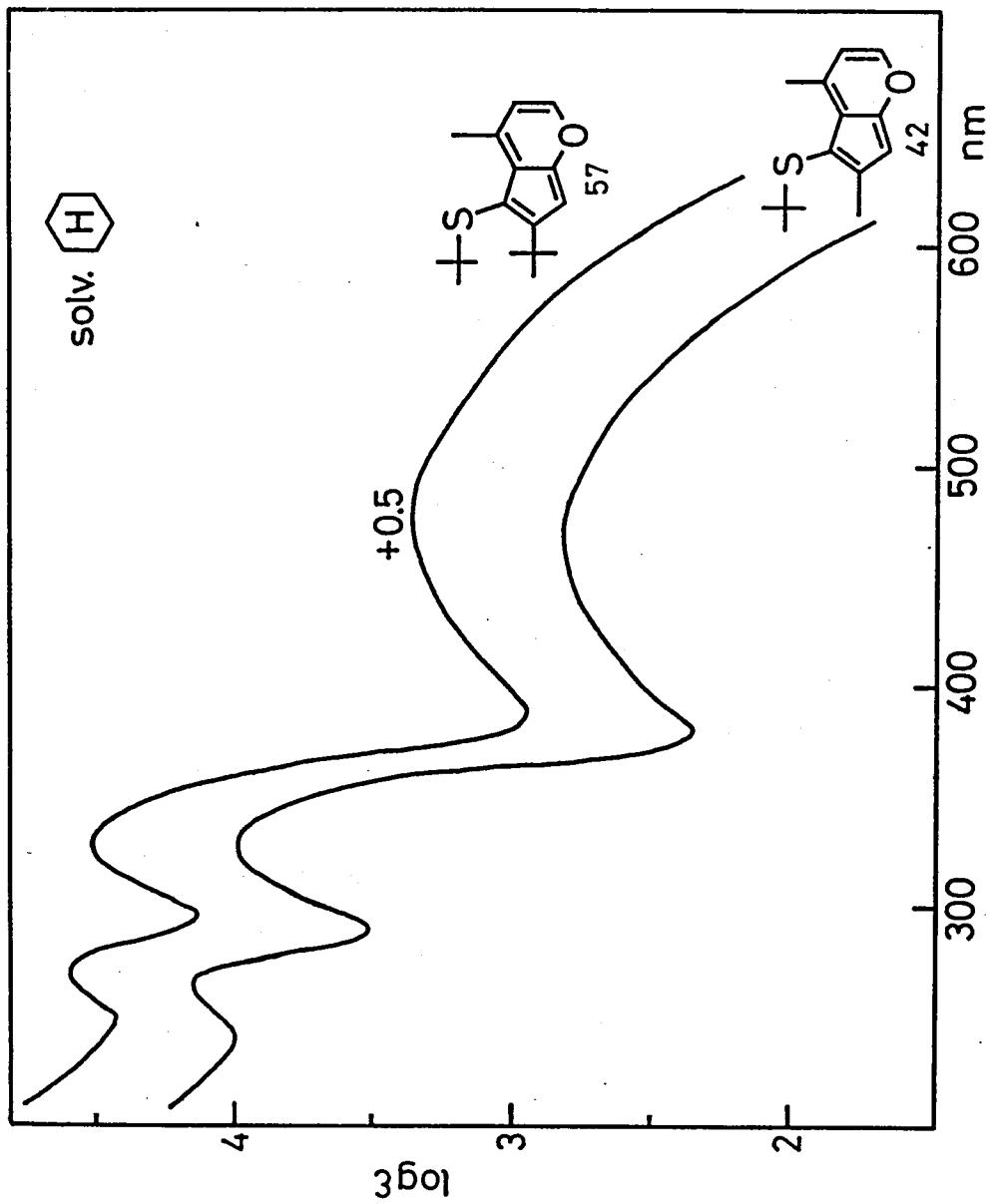


図 3-2 5-メチルチオビラン類の電子スペクトル
[b] チオビラン類の電子スペクトル

図 3-3 5-*t*-ブチルチオシクロヘンタ[6]ビラン類の電子スペクトル



3-3 プロトン化

シクロペンタ[b]チオピランおよびシクロペンタ[b]ピラン類は、酸性溶液中では容易にプロトン化され、いずれも黄色のカチオン体となることはすでに述べた。それらの構造と¹H NMRスペクトルにおける環プロトンのケミカルシフトを図3-4に列挙した。まず、5-メトキシ体についてジ-エーブチル(28)並びにエーブチルメチル誘導体(59, 60)は7位でプロトン化したカチオン体となっている。一方、5-エーブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン類(35, 63, 80)ヒシクロペンタ[b]ピラン類(43, 61, 62)はすべて5位でプロトン化した構造とされている。5位に置換基をもたない2-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(36)がやはり5位でプロトン化することを考えると、母体は5位でプロトン化した構造の方が安定形であると推定できる。

Mayer らの合成したシクロペンタ[b]チオピランについて、カチオン体の構造に関する報告はないが、Boyd は一連のシクロペンタ[b]ピランについてカチオン体の構造を検討しており、カチオン体の電子スペクトルと¹H NMRスペクトルから 129, 131, 145, 105 のいずれの場合も5位でプロトン化したカチオン体(102, 103, 104, 106)と推定している。Anderson らは、シクロペンタ[c]チオピラン(15見)のカチオン体の¹H NMRスペクトルからプロトン化する位置はアズレン同様5位あるいは7位であることを示し

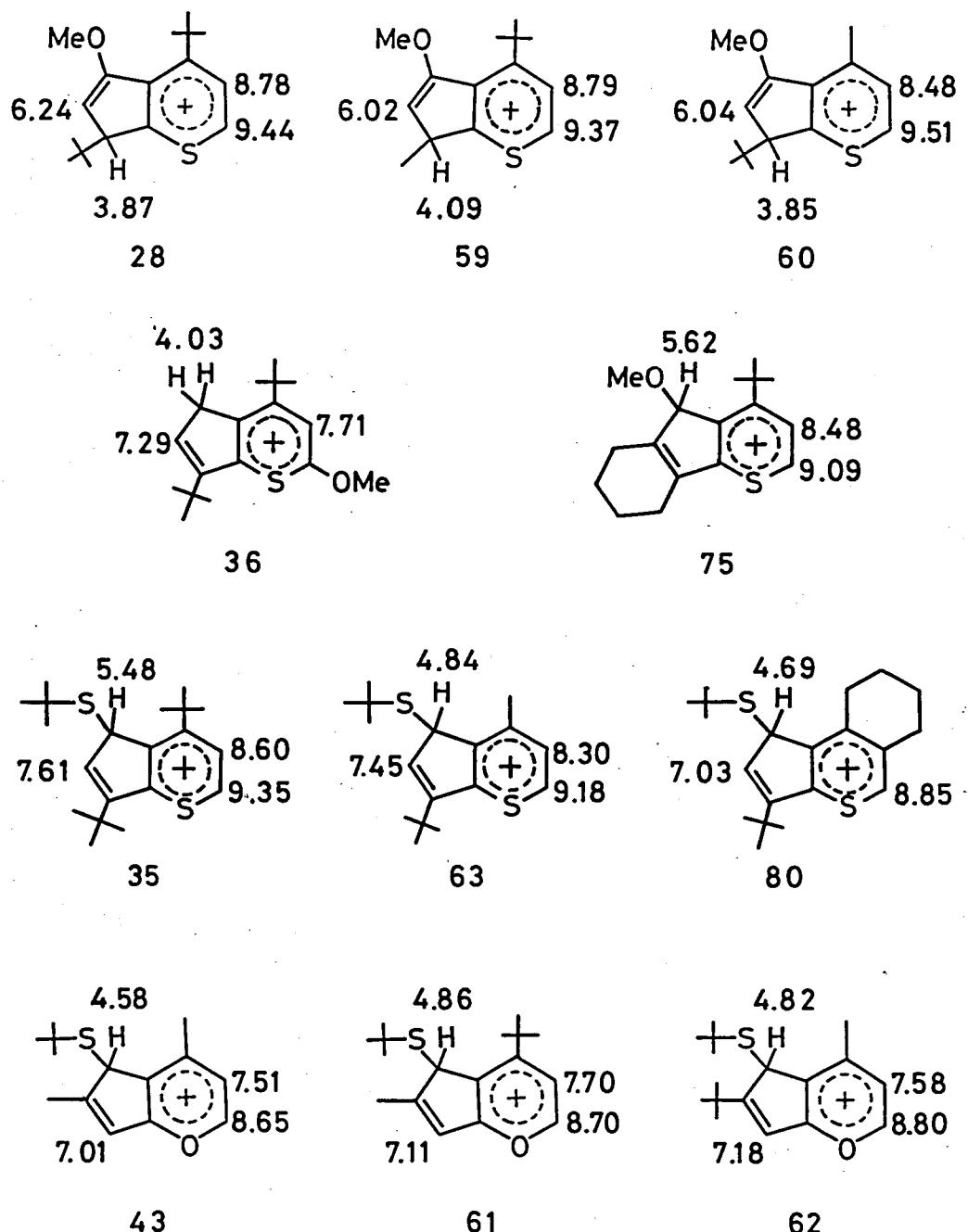
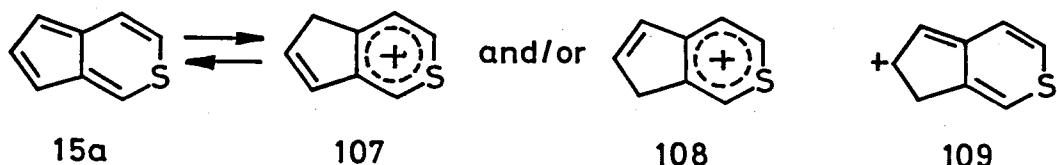
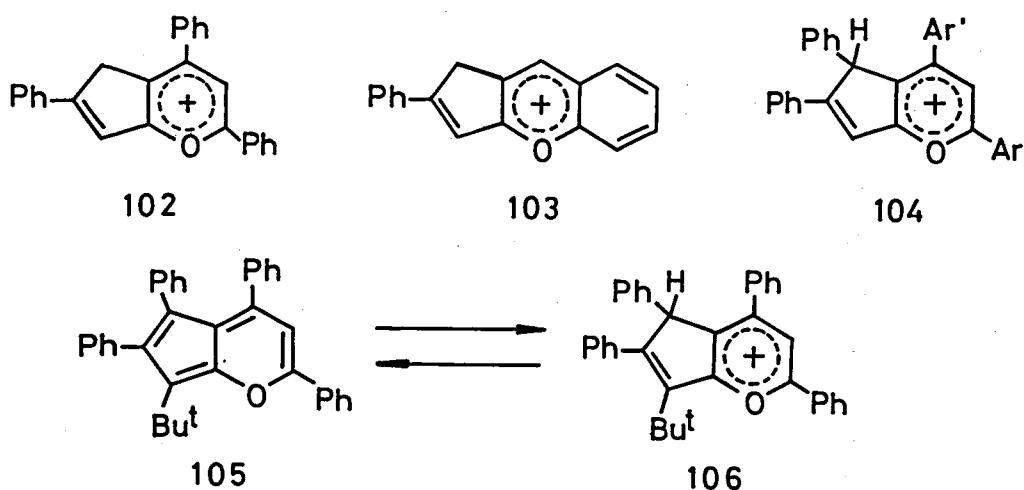
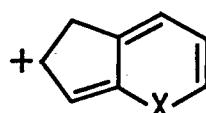


図 3-4 カチオン体の構造と ^1H NMR スペクトルの
ケミカルシフト (δ 値)



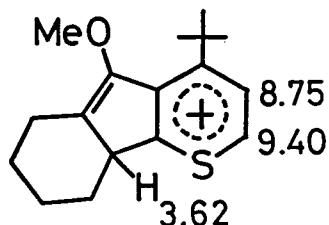
たが、どちらの構造かを決定することはできなかった。しかし、
109 のような極限構造式で示されるように、5員環部のオレフィン
が共役し得る 108 の方が安定であろうと述べている。

これらのことからも、シクロペンタ[*b*]チオピラン、シクロペ
ンタ[*b*]ピラン共に5位のプロトン化が優先すると考えることがで
きる。ちなみに5位プロトン化体の5員環部オレフィンは 110 の
ように共役に参与し得る構造である。 5-メトキシシクロペンタ



110

[b] チオピラン類(28, 59, 60)の場合は、電子吸引基であるメトキシ基の置換によって5位の電子密度が低下してプロトン化を受けにくくなっているために7位でプロトン化されたと考えることができる。シクロヘキセンの縮環した75の場合には、7位プロトン化体は、二重結合が6員環に対してexoに位置する構造(11)となるために不安定化していると思われる。事実、74の溶液に低温



111

でトリフルオロ酢酸を加え、 -30°C で $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定すると、7位プロトン化体(11)に由来すると思われるシグナルも観測され($75:11 = 5:1$)、これを 0°C に昇温すると、ほとんど75のみのシグナルとなつた。従って、速度論的には5位プロトン化と7位プロトン化が混じるが、熱力学的には5位プロトン化体(75)が安定と考えられる。

3 - 4 X線構造解析¹⁹⁾

X線構造解析は、4,7-ジ-エーブチル-5-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)と4,7-ジ-エーブチル-5-エーブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン(33)について行なわれ、いずれもその構造が確かめられた。メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)は disorder 構造があり、精度の高い結合距離が得られなかつたので、ここでは主にエーブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン(33)について述べる。図3-5は33のX線構造解析で得られたORTEP図と結合距離を示したものである。シクロペンタ[b]チオピラン骨格の結合距離についてみると、明確な結合交替がみられるもののC(1)-C(2)とC(4)-C(8)を除いて他の炭素間結合距離は、一般的なC(sp²)-C(sp²)単結合距離(1.48 Å)³³⁾とC=C結合距離(1.34 Å)³⁴⁾の間にある。またC-S結合距離は通常の単結合距離(1.81 Å)³⁴⁾に比べて短かく、チオフェンの1.71 Å³⁴⁾に近い値となつてゐる。図3-6は32の平面性について示したもので、6員環の方向から分子を横に見たもので、番号は図3-5の炭素番号に、S1は環の硫黄原子、S2はエーブチルチオ基の硫黄原子に対応している。No.1の一点破線は、シクロペンタ[b]チオピラン環を形成している9原子の最小二乗平面、No.2、No.3はそれぞれ6員環、5員環の最小二乗平面を示したものである。この図からわかるように、かなりより平面性を有しており、No.2

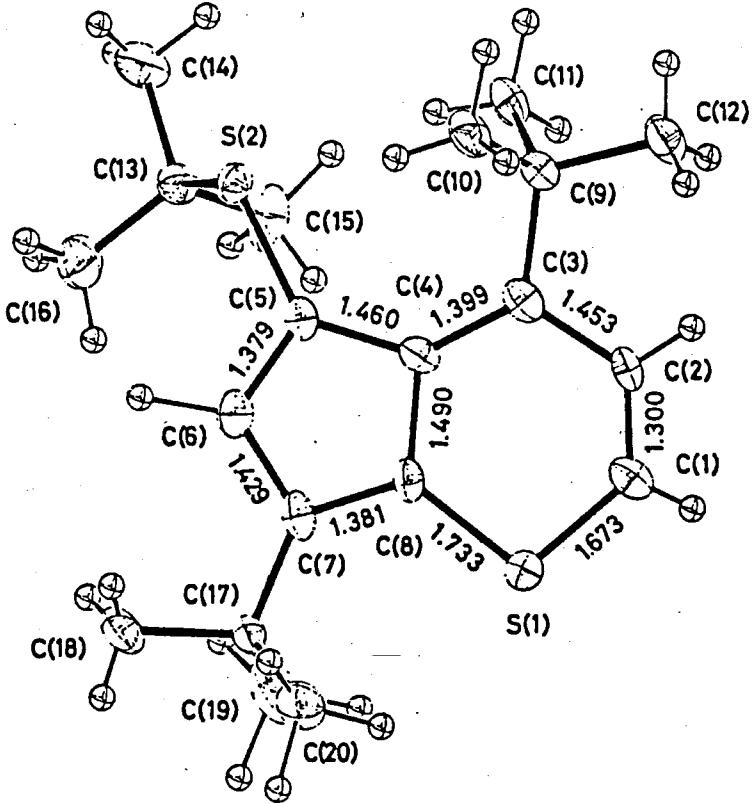


図3-5 33のX線構造解析の結果

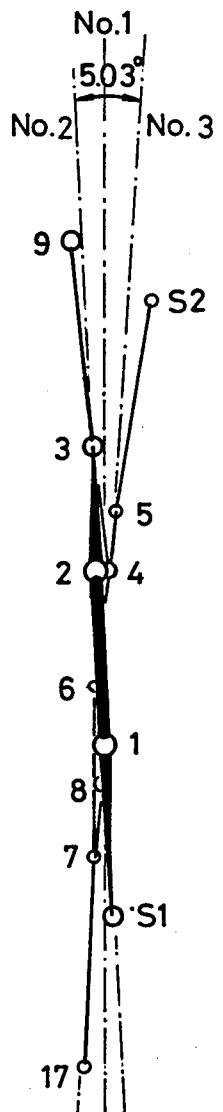


図3-6 33の平面性

とNo.3はわずかに 5.03° 傾いているのみである。以上の結合距離と平面性に関する特徴は、硫黄のローンペア電子が環内炭素原子のπ結合の非局在化に組み込まれていることを示している。

中央の C(4) - C(8) 結合距離は、他の炭素間結合距離に比べて長く、アズレンの相当する結合距離 (1.483 \AA^{35}) に近い値となっている。このことは、アズレン型 10 元電子系構造 (I) の寄与が大きいことを示唆するものである。

次に置換基についてみると、図 3-5 から左-ブチルチオ基は分子面に対してほぼ垂直に立っていることがわかる。これは 4 位 [図 3-5 では C(3)] の左-ブチル基との立体反発のために、左-ブチル基も S 原子との反発を最も緩和する配向をとっている。

Pauling の Van der Waals 半径 ($\text{S} : 1.85 \text{ \AA}$, $\text{CH}_3 : 2.0 \text{ \AA}$) によれば、S 原子とメチル基との Van der Waals 半径の和は 3.85 \AA となるが、解析結果から得られた非結合原子間距離は、 $\text{S}(2)-\text{C}(9) : 3.649 \text{ \AA}$, $\text{S}(2)-\text{C}(10) : 3.361 \text{ \AA}$, $\text{S}(2)-\text{C}(11) : 3.459 \text{ \AA}$ となっており、かなりの立体障害が存在する。また、図 3-6 でも $\text{S}(2)$ と $\text{C}(9)$ はできるだけ遠ざかる方向に平面からずれていることがわかる。最小二乗平面 No. 1 からのずれは、 $\text{S}(2)$ が -0.328 \AA $\text{C}(9)$ は 0.222 \AA と大きい。一方、メトキシシクロペンタ [b] チオピラン (8) では O 原子の Van der Waals 半径 (1.4 \AA) が S 原子よりも小さいため立体反発は緩和されていると考えられる。正確な値ではないが、参考のために X 線構造解析から得られた非結合原子間距離をあげると、 $\text{O}-\text{C}(9) : 3.30 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{C}(10) : 3.24 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{C}(11) : 3.28 \text{ \AA}$ となっており、Van der Waals 半径の和 3.4 \AA より若干短い値になっている。骨格の 9 原子のなす最小二乗平面

からのはずれは、Oが 0.008 \AA 、C(9)が 0.014 \AA 、C(13)が 0.033 \AA
とほぼ平面に乗っていると考えてよし、メトキシ基は図3-7の

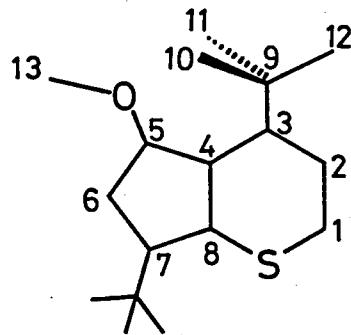


図3-7 もの炭素番号

配向をとっている。これらの置換基の配向は、次の双極子モーメントの考察において重要な因子となる。

3-5 双極子モーメント

分子の基底状態での電荷の分布を最も直接的に知る方法は、双極子モーメントの測定である。そこでシクロペンタ[b]チオピラノおよびシクロペンタ[b]ピラン誘導体の双極子モーメントの実測値から母体の双極子モーメントを予想してみた。

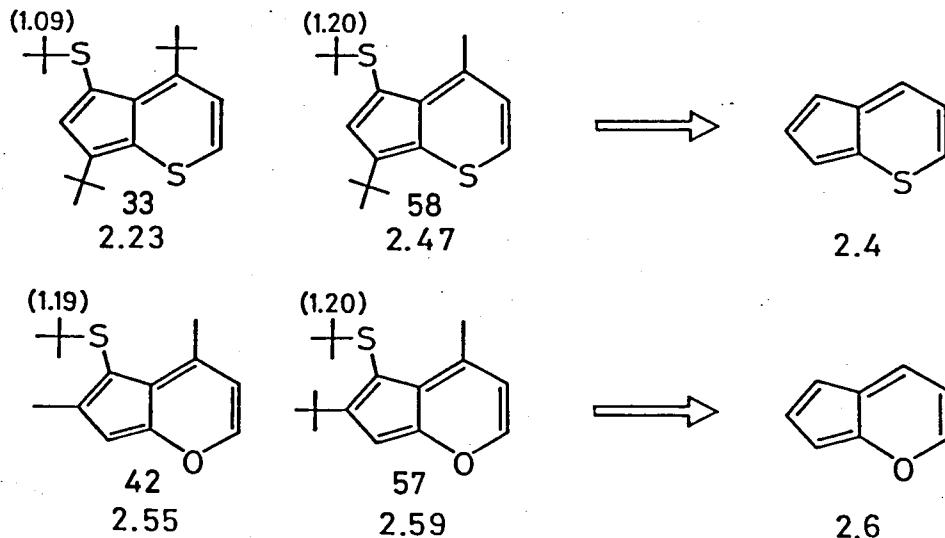


図 3-8 双極子モーメント μ/D (ベンゼン中, 25°C)

まず、図 3-8 に 5 位に \pm -ブチルチオ基を有するシクロペンタ[b]チオピラノおよびシクロペンタ[b]ピラン類の双極子モーメントの値を示した。X 線構造解析の結果から 33 の \pm -ブチルチオ基は 4 位の \pm -ブチル基との立体反癲のために、分子面に対してほぼ垂直に立っていることがわかった。図 3-5 の S(2)-C(9) 間の非結合原子間距離は、 3.649 \AA であり、S 原子とメチル基との Van

der Waals 半径の和 3.85 \AA よりまだかなり短い。従って 5 位においても、エーブチル基はシクロペント [b] チオピラン骨格と同一平面をとりにくいと考えられる。この状況はシクロペント [b] ピランに関してもほぼ同じであると予想される。このことは図 3-8 の () 内に示したエーブチルチオ基の $^1\text{H NMR}$ スペクトルのケミカルシフトに反映している。いずれもオレフィンに置換したエーブチルチオ基としては高磁場に現われており、エーブチルチオ基がシクロペント [b] チオピランおよびピラン環のなす平面に対して立てたために、反磁性環電流による高磁場シフトを受けたと考えることができる。従ってこれらの化合物においては、エーブチルチオ基による mesomeric moment はほとんどないと考えられる。また、アルキル基によるモーメントも大部分打ち消されると推測されるので、これらの化合物の双極子モーメントの値は、ほとんど母体の双極子モーメントに近いと考えられる。従ってシクロペント [b] チオピランは約 2.4 D 、シクロペント [b] ピランは約 2.6 D と推定することができる。図 3-9 には、5 位にメトキシ基を有するシクロペント [b] チオピラン類の双極子モーメントの実測値を示した。この場合は、O 原子と 4 位のアルキル基の Van der Waals 半径の和から考えても、またメトキシ基のケミカルシフトがアニソールの値に近いことからも、メトキシ基はエーブチルチオ基よりも、共役のために環と同一平面をとりやすいと考えられる。そこで、アニソールから決定されているメトキシ基のモーメントを、シクロ

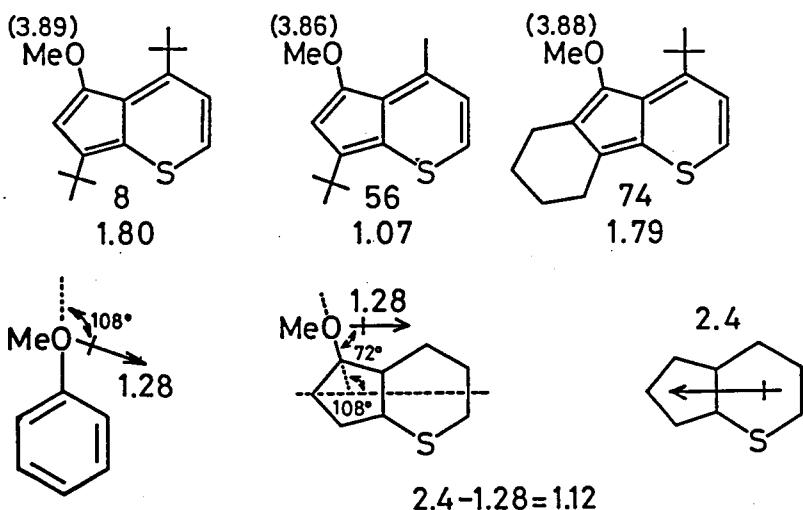


図 3-9 双極子モーメント μ/D (ベンゼン中, 25°C)

ペント[b]チオピランの5位に適用すると、ちょうど5員環の中心から6員環の中心に向かう方向に 1.28 D となる。図3-9で4位メチル体(56)のみが 1.07 D と小さい値を示し、4位がエチル基であるためにメトキシ基が環と同一平面をとりにくいためである。他のものでは、これより大きなモーメントを示すことを考え合わせると、母体のモーメントはメトキシ基によるモーメントの方向と反対向きになつていると推測できる。従つて、図3-8から推定した母体のモーメントを6員環の中心から5員環の中心に向かう方向にとると、全体として 1.12 D となり、4位メチル体(56)の 1.07 D とよく一致する。他の二つはメトキシ基が平面からずれるために、メトキシ基による mesomeric moment が減少して全体のモーメントが増えたとして説明することができる。

以上より、シクロペニタ[b]チオピランの双極子モーメントは6員環の中心から5員環の中心に向かう方向に2.4Dと推定できた。

シクロペニタ[b]チオピランおよびピランの両環を独立に考えると、フルベン骨格とチオフェン、フランに類似したチオピランおよびピラン骨格から成っているとみることもできる。これらのモーメントの和として全体の双極子モーメントを推定してみると、図3-10のようになる。シクロペニタ[b]チオピランの場合(X=S)は両環の中心を結んだ軸から49°の方向に1.32Dとなり、実測からの推定値とは角度、大きさ共に大きく異なっている。またシクロペニタ[b]ピランの場合も1.48Dと実測からの推定値2.6Dよりかなり小さい値となる。このことはS原子およびO原子より5員環への電荷の流れがかなりあることを暗示している。シクロペニタ

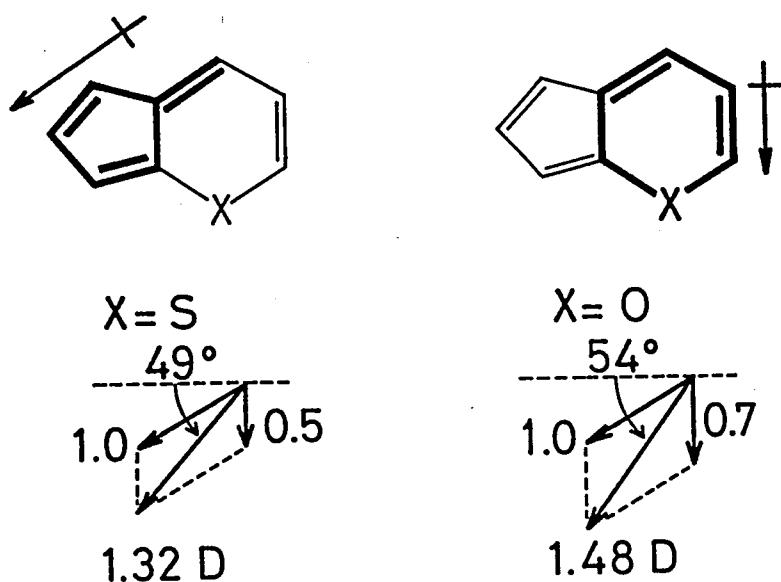
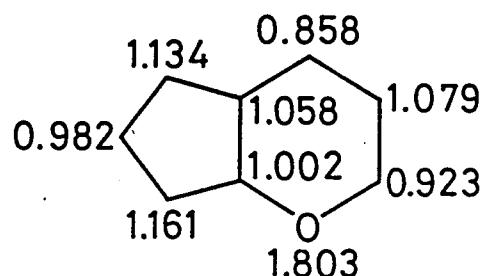
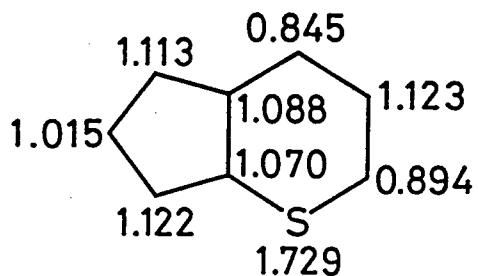


図3-10 両環を独立に考えた場合の双極子モーメントの予想値

[b] チオピランの場合、S原子から5員環の中心に向かう方向に、
1.8 Dのモーメントを加えると、実測からの推定値を再現できる。

そこで電荷の分布状態をより詳細に知るために CNDO/2 によ
て電荷密度と双極子モーメントを計算してみた。まず、電荷密
度について図 3-11 に示した。π電荷密度は S, O 原子共に 2 よ
り小さく環に流れこんでいることがわかる。その割合はシクロペ
ンタ[b]ピランより、シクロペンタ[b]チオピランの方が大きい。
またどちらも 5, 7 位は電荷密度が高くなっている。プロトン化

π-charge densities



total charge densities

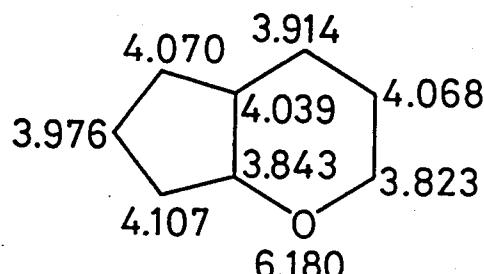
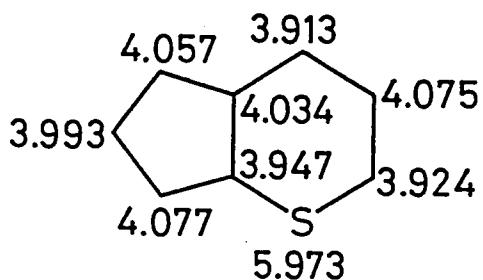


図 3-11 電荷密度の計算値 (CNDO/2)

並びに次章に述べる臭素化が5, 7位でおこるという反応性とも一致している。しかしながら Zahradník の計算結果(3-1)と比較してみると、5員環と6員環の電荷の分離は Zahradník の計算結果ほど明確ではなく、より平均化されている。全電化密度についてみるとS原子の全電荷密度は、π電子密度を反映して6より小さくなっているがO原子の場合には6より大きくなっている。O原子のπ骨格に対する inductive な効果が大きいことを示している。これが両隣りの炭素に大きな影響をおよぼして電荷密度が小さくなっていることがわかる。

次に双極子モーメントの計算結果を図3-12に示した。シクロペニタ[b]チオピランは、ほぼ6員環の中心から5員環の中心に向かう方向に約2.4Dとなつており、方向、大きさ共に実測からの

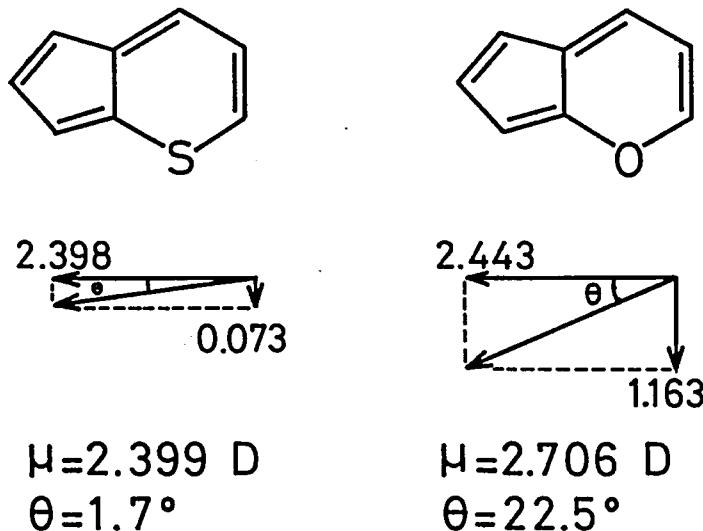


図3-12 双極子モーメントの計算値(CNDO/2)

推定値と非常によく一致した。またシクロペンタ [b] ピランは約 2.7 D となり、この場合も実測値とよい一致を示した。しかし、その方向はシクロペンタ [b] チオピランとはかなり異なっている。横軸方向の成分は、シクロペンタ [b] チオピランと大差ないが、全電荷密度に現われていた O 原子の骨格に対する inductive 効果がモーメントの縦軸方向の成分に大きく影響しており、そのぶん全体のモーメントが大きくなっている。この母体の 2.4 D, 2.7 D はアズレンについて得られている値 $1.00^{36)}$ より大きく、ヘテロ原子から 5員環への電荷の流れがある程度あることを示している。

3-6 ^{13}C NMR スペクトル

炭素上の電荷密度と ^{13}C NMR スペクトルのケミカルシフトにはよい相関があることが知られている。シクロペンタ[b]チオピラン、シクロペンタ[b]ピラン誘導体の ^{13}C NMR スペクトルの測定結果を表3-1に示した。3置換体であるために残念ながら母体のケミカルシフトをることはできないが、置換基の α 炭素についてのみ、ベンゼンの置換基シフトの値³⁷⁾を用いて補正した値を括弧内に示してある。シクロペンタ[b]チオピラン、ピラン共に5、7位が高磁場に、4位が低磁場に現われており、電荷密度の計算結果から予想される傾向を示した。シクロペンタ[b]ピランにおいてはO原子のinductive効果が大きく、C₂とC_{7a}が著しく低磁場にシフトし、さらにその影響をうけた隣りのC₃、C_{4a}、C₇は高磁場にシフトしている。全体としてヘテロ原子による効果を割り引くとアズレンのケミカルシフト(図3-13)³⁸⁾の傾向によく一致し、有意の差は認められず、分極構造の寄与はさほど大きいものではないと考えられる。

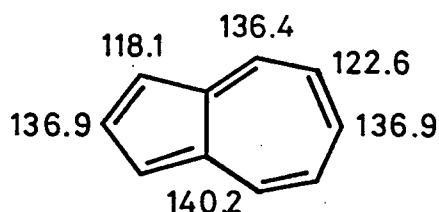
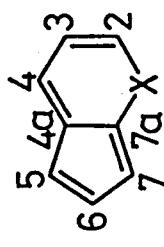


図3-13 アズレンの ^{13}C NMRスペクトルデータ

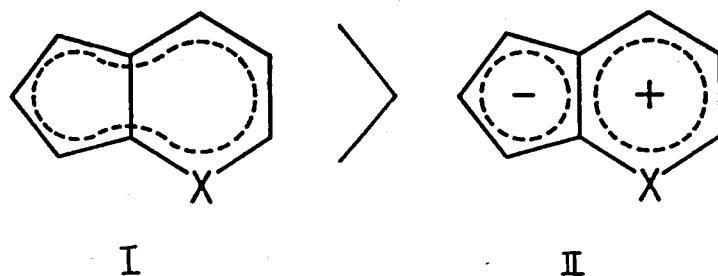
表 3-1 Carbon-13 Chemical Shifts



Compound	C ₂	C ₃	C ₄	C _{4a}	C ₅	C ₆	C ₇	C _{7a}
But ^t S R ₁ R ₂	R ₁ =But ^t R ₂ =But ^t	126.6	118.4 (134.3)	156.7 (134.3)	106.5 (112.0)	122.0 (112.0)	142.8 (109.3)	131.7 (109.3)
	R ₁ =Me R ₂ =But ^t	127.5	122.5 (135.7)	145.0 (135.7)	108.4 (109.0)	119.0 (109.0)	143.5 (108.9)	131.3 (108.9)
MeO R ₁ R ₂	R ₁ =But ^t R ₂ =But ^t	128.2	115.7 (133.0)	155.4 (133.0)	105.8 (112.9)	144.3 (112.9)	108.0 (105.8)	128.2 (105.8)
	R ₁ =Me R ₂ =But ^t	128.6	120.0 (139.0)	148.3 (139.0)	102.7 (110.6)	142.0 (110.6)	105.9 (107.5)	129.9 (107.5)
But ^t S R ₁ R ₂	R ₁ =Me R ₂ =Me	144.2	109.9 (132.6)	141.9 (132.6)	98.5 (118.4)	128.4 (118.4)	152.7 (143.4)	96.5 (143.4)
	R ₁ =Me R ₂ =But ^t	144.2	110.2 (133.2)	142.5 (133.2)	97.8 (120.4)	130.4 (120.4)	163.5 (141.1)	96.2 (141.1)

3-7 結び

以上の結果をまとめてみると、X線構造解析およびヘテロ原子の電荷密度から、シクロペンタ[b]チオピラン、シクロペンタ[b]ピラン共ヘテロ原子のローンペアがπ電子の非局在化に組み込まれていることがわかった。この非局在化には周辺10π電子構造(I)と双極構造(II)の寄与が考えられる。双極子モーメントの実測値並びに計算値から、シクロペンタ[b]チオピランは約2.4D、シクロペンタ[b]ピランは約2.7Dの値をもつていることがわかった。これはアズレンの1.0Dより大きな値となっているが、IIのような分極構造をとった場合には、約9Dの双極子モーメントを持つと予想され、それからみると分極構造の割合はそれ程大きなものではない。このことは、電荷密度の計算結果や¹³C NMRスペクトルのケミカルシフトおよびX線構造解析における中央の結合の長さ等に現われており、これらには分極構造の大きな寄与を示すような傾向はみられず、アズレンについて得られている値との間に有意の差は認められなかった。



従って、シクロペンタ[6]チオピランおよびピラン類は、主として周辺 10 π電子系構造として安定化していると結論することができる。

第4章 臭素化によるシクロペンタ[b]チオピランの骨格転位³⁹⁾

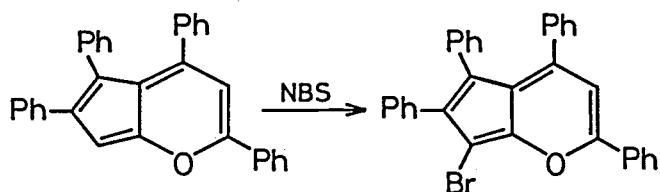
4-1 序

オクタジエンインジアール誘導体の酸触媒環化によって得られたシクロペンタ[b]チオピランおよびシクロペンタ[b]ピランについて構造確認と反応性を検討する目的で臭素化を試みたところ、シクロペンタ[b]チオピラン誘導体について興味深い骨格の転位反応が見出された。

シクロペンタ[b]チオピランおよびピラン類のハロゲン化は、Mayer,⁵⁾ Boyd^{8b)} らによって行なわれており、いずれの場合もアズレンと同様に親電子試薬の攻撃を受けやすい5, 7位で置換した生成物が得られている。



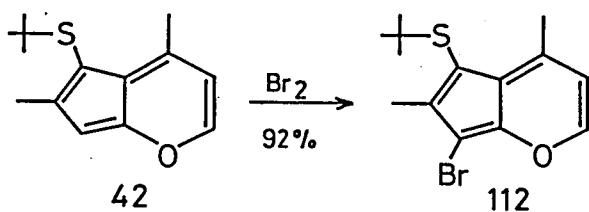
R.Mayer (1961)



G.V.Boyd (1966)

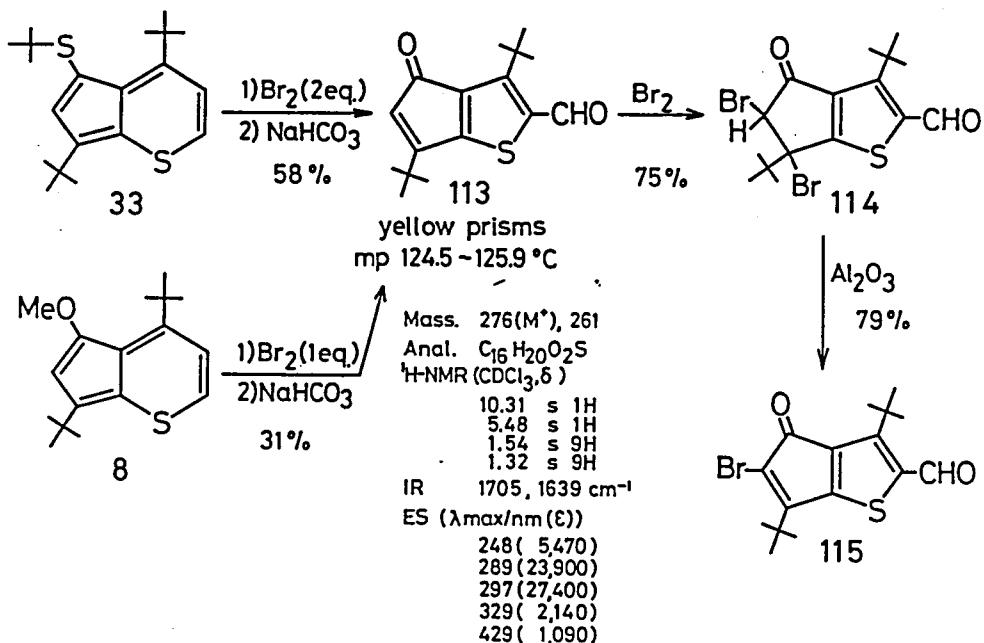
4 - 2 臭素化による骨格転位

まず Mayer, Boyd らの結果を参考にして、シクロペンタ [b] ピラン誘導体(42)に1当量の臭素を働かせたところ、速やかに反応が進行し、92% の收率で7位プロモ体(112)²⁰⁾が得られた。

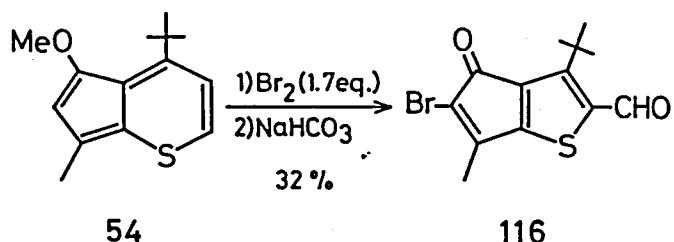


この事からも 42 は7位が無置換の構造であることが確かめられた。

一方、5、7位に置換基を有するシクロペンタ [b] チオピラン

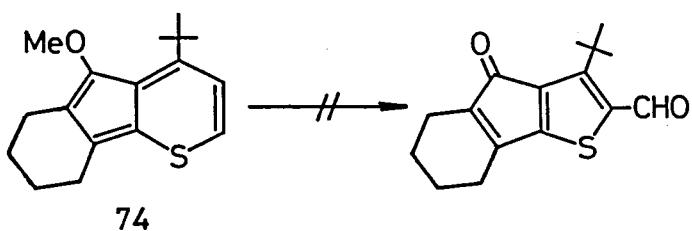
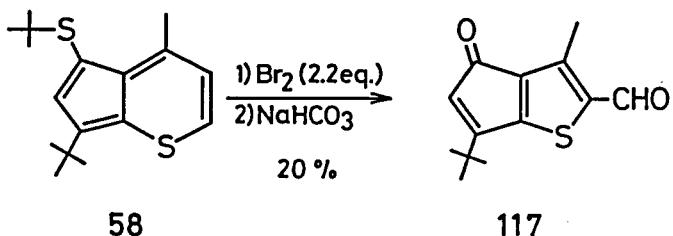
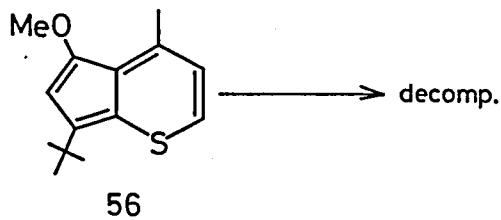


誘導体(53)に塩化メチレン中で2当量の臭素を作用させ、重曹水で後処理を行なったところ、58%の収率で黄色の結晶性物質が得られた。このものは各種スペクトルデータ、並びに元素分析によって2-ホルミルシクロペンタ[b]チオフェン-4-オン誘導体⁴⁰⁾(113)であることが明らかとなった。113はメトキシシクロペンタ[b]チオピラン(52)に1当量の臭素を働くことによつても31%の収率で得られた。この際2当量の臭素を用いると113とさらに臭素化が進行したと考えられる5-ブロモ体(115)の混合物が得られた。115は113を臭素化して75%の収率で得られるジブロモ体114をアルミナ処理することによつても79%の収率で得られた。この臭素化による骨格の転位反応を、異なるアルキル置換基を有するシクロペンタ[b]チオピラン誘導体について検討してみた。まず、4-エーブチル-7-メチル-5-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン54は同様に臭素を作用させることによつて32%の収率で5位がブロモ化された116を生成した。一方、アルキル基の置換

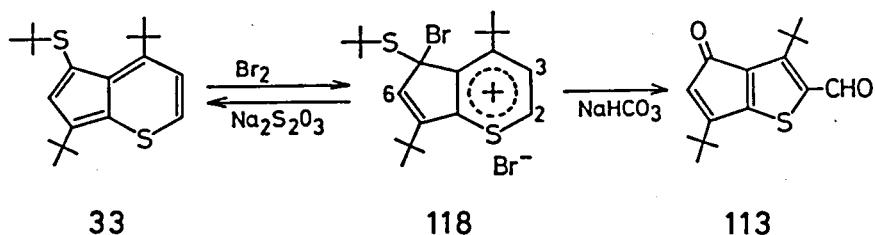


様式が逆のメトキシシクロペンタ[b]チオピラン(56)は分解が起るのみであった。しかし、エーブチルチオ誘導体(58)から14.2%

の収率でシクロペンタ [b] チオフェン-4-オン誘導体 (117) が得られた。また 74 も同様に反応させてみたがシクロペンタ [b] チオフェン-4-オン誘導体は得られず構造不明の生成物が得られたのみであった。



次にこの反応機構について検討を行なった。左-ブチルチオシクロペンタ [b] チオピラン (33) の深青色の溶液に臭素を加えていくと退色して黄色の溶液となり、これを重曹水で処理すると 117 が得られるが、チオ硫酸ナトリウム水溶液で処理すると、定量的にシクロペンタ [b] チオピラン (33) が回収された (99%)。このこと



から臭素を加えた段階では、チオピリリウムイオン(118)として存在していると考えた。事実、図4-1に示した重塩化メチレン中での¹H NMRスペクトルによつてほぼ完全に118として存在していることが明らかとなつた。メトキシ誘導体(8)も同様に臭素を加えると黄色の溶液となるが、¹H NMRスペクトルからはチオピリウムイオン119及、119との混合物と考えられ、チオ硫酸ナトリ

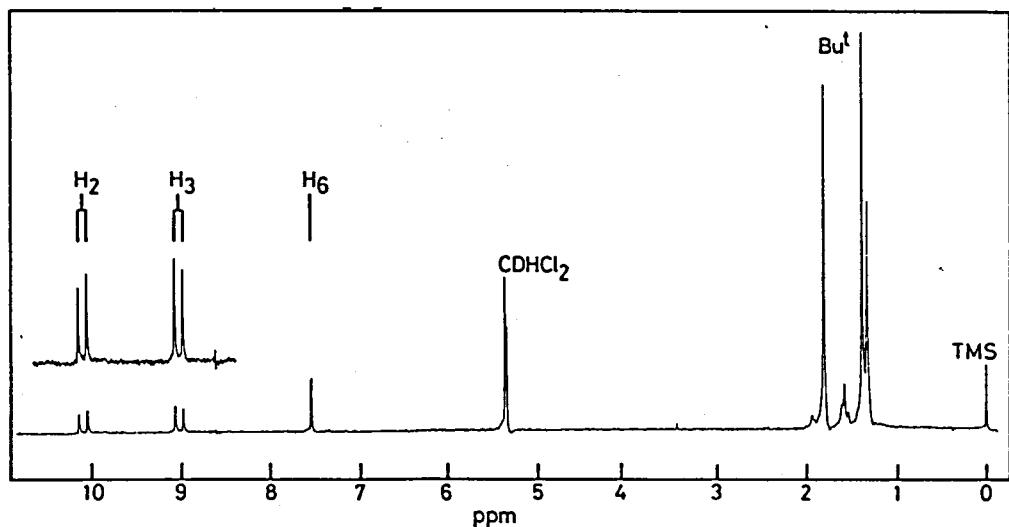
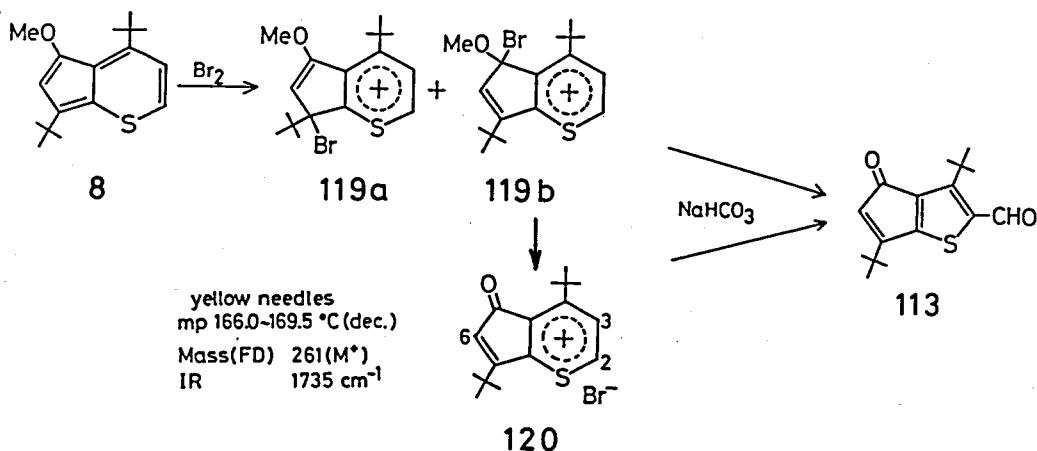


図4-1 118の¹H NMRスペクトル(CD₂Cl₂, 0°C)



ラム水溶液で処理しても收率よく回収することはできなかった。
 この反応を濃い溶液で行なうと、徐々に黄色の針状結晶が析出した。
 この結晶はマススペクトル、赤外吸収スペクトル、図4-2に示した¹H NMRスペクトルから、シクロペンテノンの縮環したチオピリリウムイオン誘導体(120)であることがわかった。従って、この場合もチオピリリウムイオン(119, 120)を経て重曹処理によって

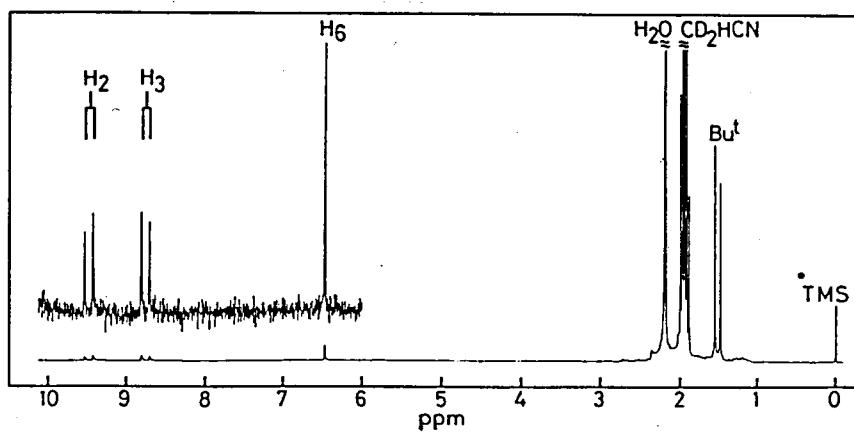
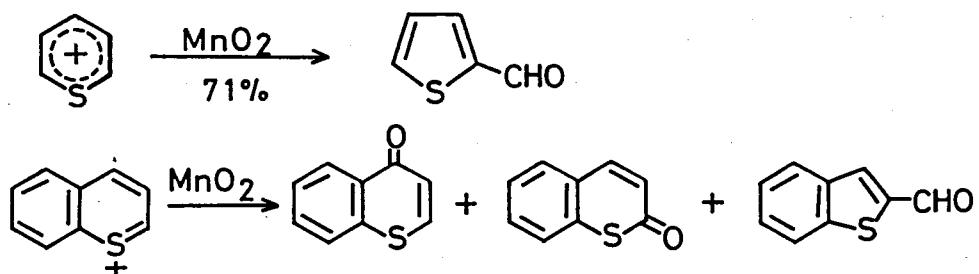
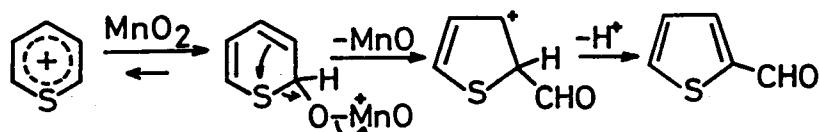


図4-2 120 の ¹H NMRスペクトル (CD₃CN)

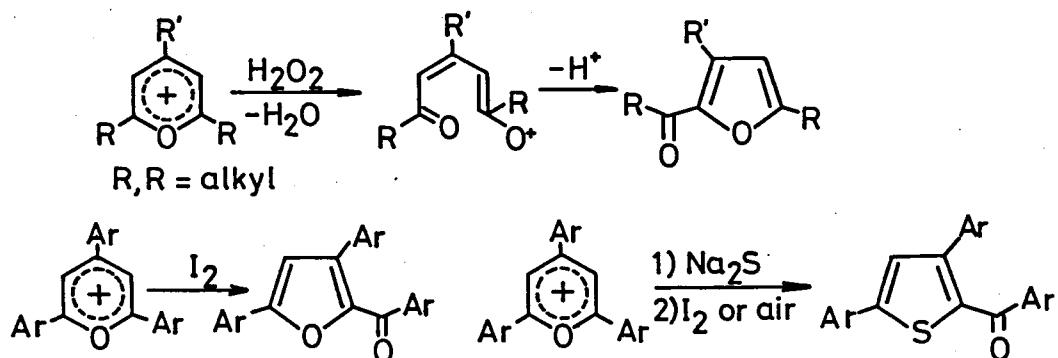
シクロペンタ[b]チオフェン-4-オンに変化したと考えられる。このようなチオピリリウムイオンの転位反応は、これまでにあまり知られておらず、二酸化マンガンによる酸化反応が知られているのみである。⁴⁴⁾



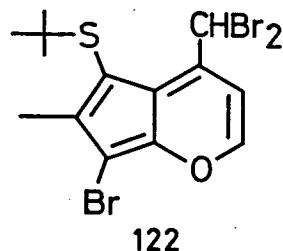
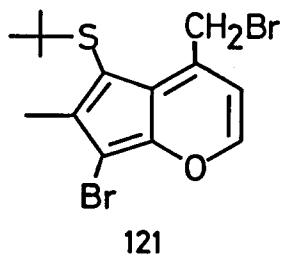
この反応機構は次のように報告されているが、あまり妥当な機構とは言ひ難く、またシクロペンタ[b]チオピランの臭素化の場合と同じ機構であるとも考えられないのである。



ピリリウムイオンの同様の転位反応はいくつか知られており、2-アシルフラン誘導体や2-アシルチオフェン誘導体の生成が報告されている。^{42, 43)}

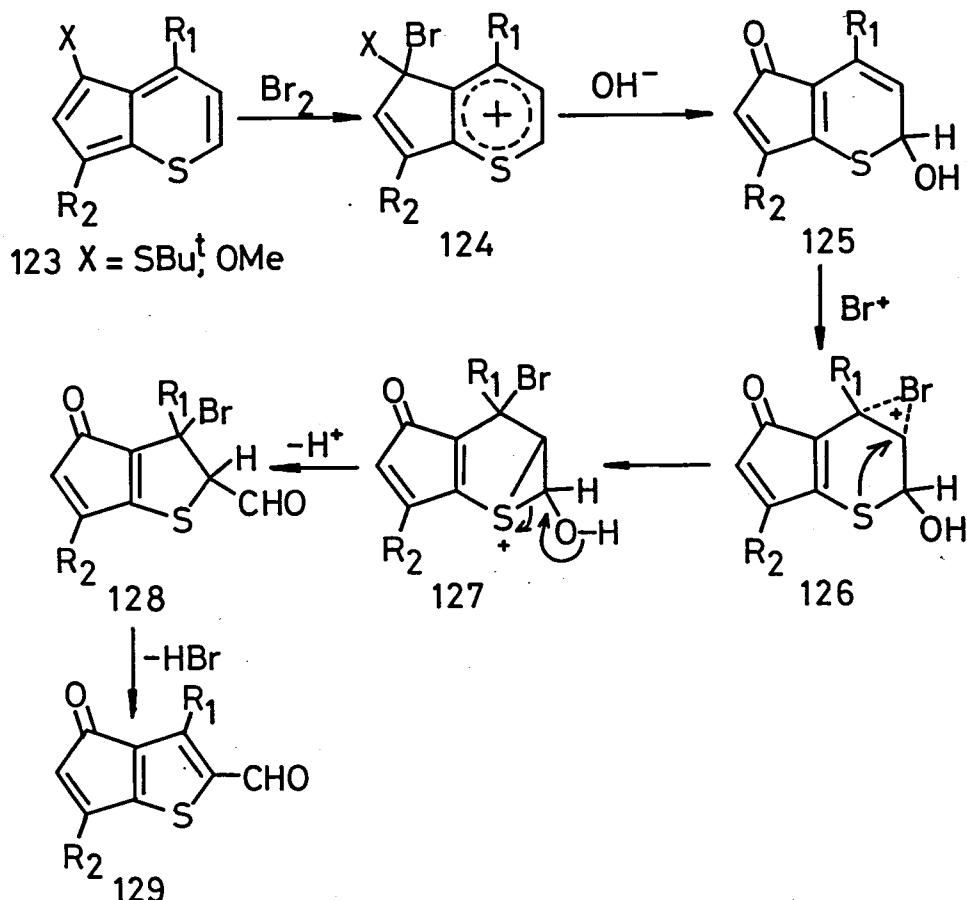


しかしながら、シクロペントタ[*b*]ピラン(42)においてはこのような転位反応生成物は全く認められず、過剰に臭素を作用させると 121 の他に 7-ブロモ-4-ブロモメチル体(121), 7-ブロモ-4-ジブロモメチル体(122)が得られた。シクロペントタ[*b*]チオピラン類の転位反応は、*α*-ブチル基が存在するために比較的収率よく進行したのかもしれないが、興味ある転位反応と考えられる。



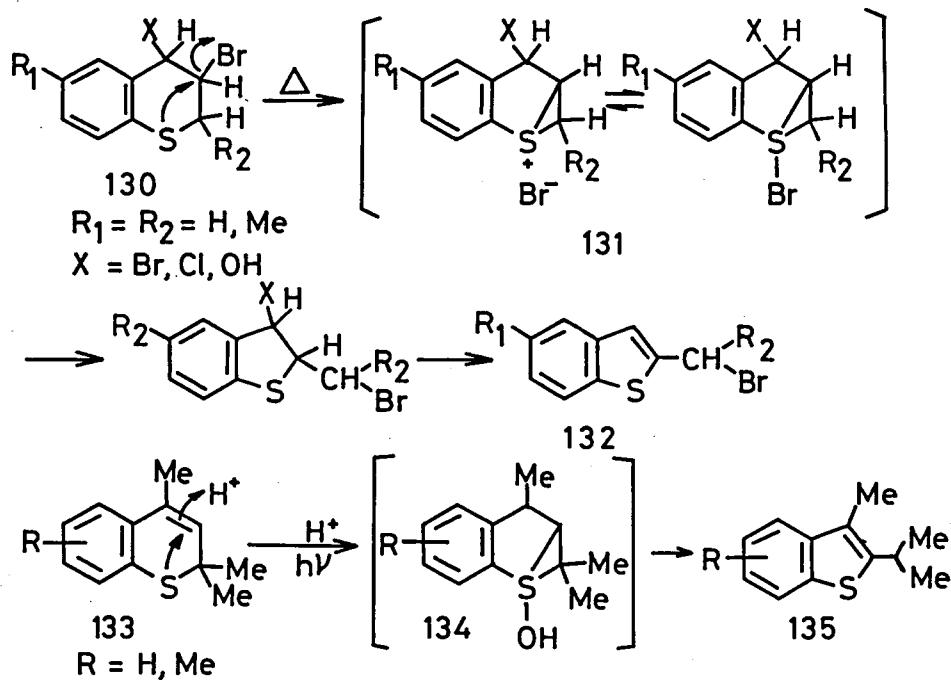
4 - 3 考察

シクロペンタ [b] チオピラン誘導体の臭素化において 128, 129 のチオピリリウムイオンが得られたことから、反応機構は Scheme 4-1 のように考えられる。シクロペンタ [b] チオピラン (123) に臭素を加えることによってまずチオピリリウムイオン (124) が生成し、次いで重曹処理による OH^- のチオピリリウムイオンの 2 位への攻撃が起り、過剰に存在する臭素の付加によって 126 となり。

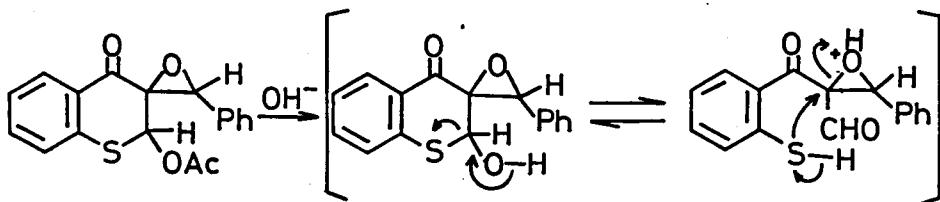


Scheme 4-1

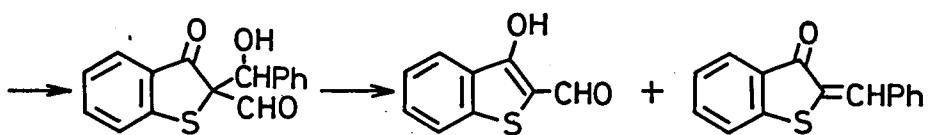
スルホニウムイオン(127)を経てC-S結合の転位、そして脱臭化水素により生成物となるものである。127のようなスルホニウムイオンを経る転位反応は、ベンゾ[*b*]チオフェン誘導体合成において数多く見出される。3-ブロモ-1-チオクロマン誘導体(130)は無水ジオキサン中で加熱することによって、2-ブロモメチルベンゾ[*b*]チオフェン誘導体(132)を与えるが、この転位は127と同様な中間体131を経ると考えられている。⁴⁴⁾ また、1-チオクロマン(133)



も134を経て、2-イソブロピルベンゾ[*b*]チオフェン(135)を与えることが報告されている。⁴⁵⁾ 1-チオクロマン-4-オン誘導体(136)や、3-ブロモ-1-チオクマリン(139)のアルカリ加水分解は、同じような反応機構を経て、ベンゾチオフェン誘導体(137, 140)を与える。⁴⁶⁾

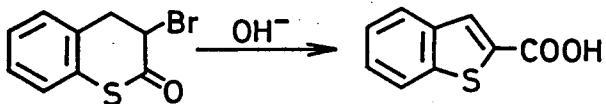


136



137

138



139

140

Scheme 4-1 に示したように、5位にエーブチルチオ基あるいはメトキシ基を有するシクロペンタ[b]チオピラン類は、臭素次いで重曹で処理することによって、2-ホルミルシクロペンタ[b]チオフェン-4-オンを生成する。5位がエーブチルチオ基の場合1段目の臭素化は5位に起こり、比較的收率よく 129 を与えるが、5位がメトキシ基の場合には、プロトン化の結果から考えても7位臭素化が優先するため、收率が低いと考えられる。また、エーブチルチオ基の場合は、カチオン 124 が安定に存在しているが、メト

キシ基の場合は不安定で徐々に 120 のようなカルボニル誘導体に変化するため、過剰の臭素によってオレフィンの臭素化が起こりやすくなり、5位が臭素化された生成物が得られると考えられる。

アルキル置換基による反応性の差は、おそらくチオピリリウムイオン 124 の反応性の違いによるものであろう。この場合、4位が、 \pm -ブチル基の時はチオピリリウムイオンは安定で、続く OH^- の攻撃はほとんど2位に起こると考えられるが、メチル基の時は、カチオンはさほど安定でなく、また OH^- の攻撃も4位との競りになると考えることによって説明することができる。

実験の部

融点は Mettler FP-2型 融点測定装置を用いて測定し、値はすべて未補正である。質量分析 (MS) の測定は、日本電子 JMS-01SG-2型 分光器を用いた。¹H NMR スペクトルの測定は、Varian XL-100型 分光器 (100 MHz), 同 A-60型 分光器 (60 MHz), 日本電子 JNM-FX-100型 分光器 (100 MHz), JNM-FX-90Q 型 分光器 (90 MHz) および日立核磁気共鳴装置 R-24型 (60 MHz) を使用し、化学シフトは TMS を内部基準に用いて δ 値で表記した。¹³C NMR スペクトルは、Varian XL-100型 分光器、日本電子 JNM-FX-100型 分光器 および JNM-FX-90Q 型 分光器 を用いて測定し、化学シフトは TMS を内部基準に用いて δ 値で表記した。多重度は、off resonance 測定による 一次の 結合パターンを示し、結合定数は、non decoupling 測定により得られたもののうち 主要なものについてのみ表記した。赤外吸収スペクトル (IR) は、日立赤外分光光度計 EPI-G3型 または 同 EPI-S型 を使用し、臭化カリウム錠剤 (KBr disk) または 液膜 (neat) で測定した。紫外可視スペクトルは 日立自記分光光度計 EPS-3T型 を用いて測定した。

THF は 金属ナトリウムを乾燥して蒸留したものと 金属ナトリウム上で乾燥 保存し、使用前に LiAlH₄ で乾燥、蒸留した。塩化メチレンは 五酸化リンの懸濁溶液から蒸留したものと用い、必要に応じてさらに活性アルミニウムのカラムを通して乾燥したものと用いた。薄層クロマトグラフィーには Merck Kieselgel GF 254 (Typ 60) および Merck Aluminium-oxid GF 254 (Typ E) を使用し、スポットの検出は UV ランプ (254 nm), ヨウ素発色 および 2N 硫酸を噴霧後 加熱発色により行った。カラムクロマトグラフィーは Merck Kieselgel 60 および Merck Aluminiumoxid 90 (act II-III, Brockman) を用い、必要に応じて含水調製したものと用いた。抽出には 有機層の乾燥には 無水硫酸マグネシウムを使用した。減圧濃縮は ロータリー エバポレーターを用いて約 10 mm Hg で行なった。

エーブチルチオビニルケトン(3)

200 ml のナス型フラスコにディーン・シュターキ型 ウォーターセパレーターを付け。ヒドロキシピナコロン 10.1 g (0.08 mol) と エーブチルメルカaptopタン 9.6 ml (0.09 mol) の無水ベンゼン 150 ml の溶液に $\text{P-TsOH-H}_2\text{O}$ 0.29 を加え、一昼夜 加熱環流した。無水炭酸カリウムを加えて約30分間 搅拌して中和し、固体を濾過し、濾液を減圧濃縮して得られた粗結晶をヘキサンから再結晶して エーブチルチオビニルケトン(3) が 13.3 g (収率 84%) 得られた。

mp 89.4 ~ 89.9 °C

Anal Found: C, 65.81; H, 10.09; S, 15.79

Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OS}$: C, 65.95; H, 10.06; S, 16.00

$^1\text{H NMR} (\text{CDCl}_3)$

トランス体: 1.11 (9H, s, t-Bu), 1.47 (9H, s, S- t-Bu),
6.53 (1H, d, $J=15\text{ Hz}$, CO-CH=), 7.85 (1H, d, $J=15\text{ Hz}$,
=CH-S)

シス体: 1.09 (9H, s, t-Bu), 1.38 (9H, s, S- t-Bu),
6.44 (1H, d, $J=10.0\text{ Hz}$, CO-CH=), 7.80 (1H, d,
 $J=10\text{ Hz}$, =CH-S)

(トランス):(シス) = 83 : 17

IR (KBr disk) 1663 s (C=O), 1550 cm^{-1} s (C=C)

ジーエーブチル ヒドロキシアセタール(4)

エーブチルエンインアルデヒド ジメチルアセタール(L) 6.34 g (24.9 mol) を無水 THF 100 ml に溶かし、窒素気流下 -40°C に冷却した。1.5N $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液 25.0 ml (38 mol) を10分間で滴下すると、赤褐色の溶液となった。 -50°C で10分間 搅拌後 エーブチルチオビニルケトン(3) 5.00 g (25.0 mol) の無水 THF 80 ml 溶液を -50°C にて滴下した。40分かけて 5°C まで昇温し、さらに30分搅拌した後 飽和 NH_4Cl 水を滴下した。有機層を分離し、水層をエーテルで抽出し、有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄して、無水 MgSO_4 で乾燥した。減圧濃縮して得られた油状物をアルミナ 200 g で2回

クロマト分離した。50%ベンゼン-ヘキサンから100%ベンゼンで溶出する分画から生のシス体が2.20gの黄色油状物として、100%ベンゼンから10%エーテル-ベンゼンの分画からシス体とトランス体の混合物が0.21gの黄色油状物として、さらに10%から50%エーテル-ベンゼンの分画からトランス体が6.21gの黄色油状物として得られた。

シス体

MS (M/z) 382 (M^+), 351, 325, 293

^1H NMR (CD_4) 1.07 (9H, s, $\pm\text{-Bu}$), 1.17 (9H, s, $\pm\text{-Bu}$), 1.38 (9H, s, S- $\pm\text{-Bu}$), 3.28 (6H, s, 2OMe), 3.50 (1H, br s, OH)*, 5.11 (1H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, H₁), 5.64 (1H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, H₂), 5.90 (1H, d, $J=10.5\text{ Hz}$, H₇), 6.29 (1H, d, $J=10.5\text{ Hz}$, H₈).

IR (neat) 3440 m (OH), 1626 cm^{-1} , m ($=\text{C}$)

トランス体

MS (M/z) 382 (M^+), 367, 351, 325, 293

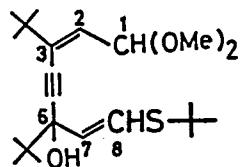
^1H NMR (CD_4) 1.06 (9H, s, $\pm\text{-Bu}$), 1.19 (9H, s, $\pm\text{-Bu}$), 1.37 (9H, s, S- $\pm\text{-Bu}$), 2.41 (1H, br s, OH)*, 3.27 (6H, s, 2OMe), 5.13 (1H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, H₁), 5.71 (1H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, H₂), 5.95 (1H, d, $J=15.0\text{ Hz}$, H₇), 6.69 (1H, d, $J=15.0\text{ Hz}$, H₈).

IR (neat) 3430 m (OH), 1622 w, 1598 w ($=\text{C}$), 677 cm^{-1} ($=\text{C}$)

* D_2O 交換によるシグナルの消失で確認した。

3,6-ジ- α -ブチルオクタ-2,6-ジエン-4-イソ-1,8-ジアルのアセタール-ヘミチオアセターリ体(3)

窒素気流下ヒドロキシアセタール(先)2.18g (5.70mmol)をオレトギ酸メチル60mlに溶かし、-53°Cに冷却した。トリフルオロ酢酸0.6mlを



滴下すると溶液は淡いピンク色となった。1時間かけて -15°C まで徐々に温度を上げ、 -15°C で2.5時間攪拌すると、暗赤色となった。さらにトリフルオロ酢酸0.6mlを追加して1時間反応させた後、無水ベンゼン50mlで希釈した。氷冷した飽和重曹水50mlを滴下して室温にもどし、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し、有機層を含めせて飽和重曹水、飽和食塩水で洗って、無水 MgSO_4 で乾燥した。減圧濃縮の後、1.5%含水アルミナでクロマトし、1.92gの微黄色油状物として E を得た(收率85%)。

MS (M/e) 396 (M^+), 381, 365, 339, 307

$^1\text{H NMR}$ 1.27 (18H, s, 2-t-Bu), 1.38 (9H, s, $S\text{-t-Bu}$), 3.29, 3.32 (9H, 各s, 3OMe), 5.23 (1H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, H_1), 5.63 (1H, d, $J=9.5\text{ Hz}$, H_8), 5.75, 5.77 (2H, 各d, $J=7.0, 9.5\text{ Hz}$, H_2, H_7).

IR (neat) 2185 w ($\text{C}=\text{C}$), 1630 w, 1615 cm^{-1} , w ($\text{C}=\text{C}$)

4. 7-ジ-オ-ブチル-5-メトキシクロヘンタ [b]チオピラン (E)

アセタール-ヘミチオアセタール体(3) 0.21g (0.53mmol)をオルトキ"酸メチル2.5mlと無水塩化メチレン25mlに溶かし、アルゴン雰囲気下氷冷した。トリフルオロ酢酸0.5mlを滴下すると直ちに暗赤紫色に変化した。 0°C で1.5時間攪拌の後、無水ベンゼン30mlと飽和重曹水を加えて有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して、有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮して、1.5%含水アルミナでクロマト分離して、25mgの E を深青色の結晶として得た(收率17%)。エーテル-メタノールから再結晶して六角形板状晶を得た。

mp 117.0 ~ 117.9 $^{\circ}\text{C}$

MS (M/z) 276 (M^+), 261

Anal Found: C, 73.81; H, 8.73; S, 11.47

Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{OS}$: C, 73.86; H, 8.75; S 11.60

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CCl}_4-\text{CD}_3\text{COCD}_3$) 表2-1 図2-3

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 29.5 (q, $\text{C}_7\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.3 (q,

$C_4C(CH_3)_3$, 32.8 (s, $C_7C(CH_3)_3$), 37.5 (s, $C_4C(CH_3)_3$),
 56.9 (q, OCH_3), 105.8 (s, C_4'), 108.0 (d, C_6), 115.7
 (d, C_3), 119.8 (s, C_7'), 128.2 (2c, s, d, C_7 , C_2),
 144.3 (s, C_5), 155.4 (s, C_4); $^1J_2 = 177.3$ Hz,
 $^1J_3 = 162.5$ Hz, $^1J_6 = 108.0$ Hz

IR (KBr disk) 2960, 1550, 1365, 1290, 1190, 1170,
 1100, 1060 cm^{-1} に強い吸収

ラマン (KBr disk) 1410 s, 1570 m, 1390 m, 1285 m,
 1190 m, 1145 m, 965 m, 980 cm^{-1} m

ES (cyclohexane) 273.0 ($\epsilon = 14000$), 349 sh (3390),
 364 (4210), 378 sh (29.40), 634 nm (610). 図2-2
 (CH_3CN) 279.8 ($\epsilon = 13900$), 352 sh (3540),
 365 (4390), 388 sh (3050), 634 nm (631).

4,7-ジ- α -ブチル-5-メキシシクロペンタ[b]チオピラン(8) のカチオン体(28)

8をNMRサンプルチューブ中、重塩化メチレンに溶かし、 -78°C に冷却後、トリフルオロ酢酸1滴を加え。しばらく振とうすると黄色の溶液となった。これを -30°C で ^1H NMRスペクトルの測定を行なった。測定後これを氷冷した飽和重曹水にあけ抽出、洗浄、乾燥後アルミナでクロマト濾過して ^1H NMRスペクトルによつて8の回収を確認した。

^1H NMR ($CF_3COOH - CDCl_2$, -30°C) 1.14 (s, $C_7-\pm-Bu$),
 1.64 (s, $C_4-\pm-Bu$), 3.87 (d, $J = 2.5$ Hz, H_7), 4.01
 (s, OMe), 6.24 (d, $J = 2.5$ Hz, H_6), 8.78 (d,
 $J = 9.0$ Hz, H_3), 9.44 (d, $J = 9.0$ Hz, H_2).

4,7-ジ- α -ブチル-5-メキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)の 重水素化

8 112 mg (0.404 mmol) の無水THF 20 ml 溶液を窒素気流下 -85°C に冷却し、1.5 N n -BuLi のヘキサン溶液 0.55 ml (0.83 mmol) を滴下すると発熱して -70°C まで温度が上昇したが色の

変化はほとんど認められなかった。-80°Cまで冷却しながら15分間攪拌LT後、重水(D濃度99.75%)2.0mlを滴下して室温にもどした。これを飽和NH₄Cl水にあけ、有機層を分離して飽和NH₄Cl水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮して1.5%含水アルミナでクロマトで精製し、105mgの深青色の結晶を回収した(回収率93%)。

MS*(M/z) 277(M⁺), 262, 246

¹H NMR*(CD₄-CD₃COCD₃) 1.42(9H,s,C₇-t-Bu),
1.52(9H,s,C₄-t-Bu), 3.89(3H,s,OMe), 6.46
(1H,s,H₆), 7.12(1H,br s,H₃)

IR(KBr disk) とほとんど変わらなかった。

* MS, ¹H NMR いずれも見は認められずD化率は99%以上。

3,6-ジ-オ-ブチルオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアールのアセタール-チオアセタール体(32)

ヒドロキシアセタール(4) 2.82g(7.37mmol), オ-ブチルメルカプタン 1.45ml(13mmol)ヒオルトギ酸メチル20mlを無水塩化メチレン80mlに溶かし、窒素気流下-15°Cに冷却した。これにトリフルオロ酢酸1.0mlを滴下すると朱赤色となった。-15から-3°Cで4時間攪拌すると反応溶液は朱赤色から赤褐色、黒褐色へと徐々に変化した。さらに氷冷下1.5時間反応させて無水ベンゼン50ml、次いで飽和重曹水50mlを滴下して有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した後、減圧濃縮して1.5%アルミナでクロマト分離した。先端部から390mgのと深青色の結晶として(収率19%),さらに2.22gのと赤褐色油状物として得た(収率66%)。32は、冷蔵庫中で結晶化、これをメタノールから再結晶して次の反応に用いた。元素分析にはさらにヘキサンから再結晶して得られた無色柱状晶を用いた。

mp 55.9~57.3°C

MS (M/z) 454(M⁺), 368

Anal Found : C, 68.49; H, 10.13; S, 13.81
 Calcd for $C_{26}H_{46}O_2S_2$: C, 68.66; H, 10.19; S, 14.10
 1H NMR ($CDCl_3$) 1.27, 1.18 (18H, 各 s, $2 \pm$ -Bu), 1.37 (9H, s, $S-\pm$ -Bu), 3.25 (6H, s, 2 OMe), 5.02 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H₆), 5.19 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H₁), 5.72, 5.73 (2H, 各 d, $J = 7.0, 11.0$ Hz, H₂, H₇).
 IR (KBr disk) 2175 w (C≡C) 1630 m, 1603 cm^{-1} , w (C=C)

4,7-ジ-オ-ブチル-5-オ-ブチルチオシクロヘンタ[6]チオビラン(33)

アセタール-チオアセタール(32) 0.51g (1.1 mmol) を オルトチ酸メチル-無水塩化メチレン (1:5 v/v) 60 ml に 溶かし アルゴン雰囲気下氷冷して、トリフルオロ酢酸 2.5 ml を 30分かけて 滴下すると、溶液はピンク色となった。0°Cで2時間攪拌すると、しだいに朱赤色となり、さらに室温まで1時間反応させると、暗赤色となった。再び氷冷して、無水ベンゼン 30 ml で 希釈後、氷冷飽和重曹水を滴下して有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して 有機層とあわせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し 乾燥後減圧濃縮した。残渣を 1.5% 含水アリビナでクロマトすると 163 mg の深青色油状物として 33 が得られた (収率 44%)
 33 は冷蔵庫中で結晶化し、これを エーテル-メタノールから再結晶して深青色の柱状晶を得た。

mp 75.7 ~ 77.5 °C

MS (M/z) 334 (M⁺), 278

Anal Found : C, 71.45; H, 9.03; S, 19.19

Calcd for $C_{20}H_{30}S_2$: C, 71.79; H, 9.04; S, 19.17

1H NMR 表2-2, 図2-4

^{13}C NMR ($CDCl_3$) 29.4 (q, $C_7C(\underline{CH}_3)_3$), 30.9 (q, $SC(\underline{CH}_3)_3$), 32.6 (q, $C_4C(\underline{CH}_3)_3$), 32.3 (s, $C_7C(\underline{CH}_3)_3$), 38.7 (s, $C_4C(\underline{CH}_3)_3$), 48.1 (s, $SC(\underline{CH}_3)_3$), 106.5 (s, C_4'), 118.4 (d, C_3)*, 122.0 (s, C_5), 126.2 (d, C_2)*, 131.7

*帰属は selective decoupling により確かめた。

(ZC^* , s, H₇, H_{7'}), 142.8 (d, C₆)**, 156.7 (s, C₄);
 $^1\text{J}_2 = 182.6 \text{ Hz}$ $^1\text{J}_3 = 163.1 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_6 = 163.1 \text{ Hz}$

IR (KBr disk) 2960, 1551, 1364, 1313, 1215, 1150, 1099,
952, 771 cm^{-1} .

ES (cyclohexane) 243.4 ($\varepsilon = 13400$), 296.4 (16400),
362 (4110), 592 nm (1090); 図 3-2

(CH₃CN) 241.7 ($\varepsilon = 13500$), 295.1 (16000), 362
(4320); 585 nm (1190)

* 131.7 のシグナルは重アセトン中では 131.9 と 132.2 の 2 本に分かれ。

**帰属は selective decoupling により確かめた

4,7-ジ-オ-ブチル-2-メトキシシクロヘンタ[b]チオヒラン(34)

アセタール-チオアセタール(32) 1.40g (3.08 mmol) をオルトギ酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 110ml に溶かし、窒素気流下 -15°C に冷却して、トリフルオロ酢酸 2.5 ml を滴下した。-15°C で 100 分、0°C で 3.5 時間攪拌した後、無水ベンゼン 50ml で希釈し、氷冷飽和重曹水 100ml を 10°C 以下で滴下して有機層を分離した。水層とエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄して乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナでクロマトした。ヘキサンで溶出した青色の分画を、再度アルミナでクロマトして、33 が 221mg (収率 21%)、赤紫色結晶として 34 が 12.6mg (収率 1.5%) 得られた。20% ~ 30% ベンゼン-ヘキサンで溶出す分画から 0.49g の 32 が回収された。(回収率を考慮して収率は、33 が 33%、34 が 2.3%) 34 をエーテル-メタノールから再結晶して赤紫色針状晶を得た。

mp 132.6 ~ 133.5 °C

MS (M/e) 276 (M⁺), 261, 245

¹H NMR 表 2-3, 図 2-5

IR (KBr disk) 2960, 1585, 1498, 1340, 1228, 1077, 800,

753 cm^{-1}

ES (cyclohexane) 234.3 ($\epsilon = 15500$), 277.2 (9380),
374 (7470), 525 nm (1100)

4,7-ジ-オ-ブチル-5-オ-ブチルチオシクロヘンタ[b]チオビラン(33) と 4,7-ジ-オ-ブチル-2-メキシシクロヘンタ[b]チオビラン(34) のカチオン体(35と36)

27の場合と同様にトリフルオロ酢酸でプロトン化して34か35の重塩化メチレン溶液(黄色)を調製し、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定した。重曹で中和して後処理後、TLCと $^1\text{H NMR}$ スペクトルによって34、35の回収を確認した。

$^1\text{H NMR}$ 34 表2-2, 図2-4

35 表2-3, 図2-5

4,7-ジ-オ-ブチル-5-オ-ブチルチオシクロヘンタ[b]チオビラン(33) の重水素化

32 124 mg (0.372 mmol) の無水 THF 20 ml 溶液に窒素気流下
-90°Cで 1.5 N n-BuLi のヘキサン溶液 0.50 ml (0.75 mmol) を
滴下した。-85°Cから-75°Cで 15分間攪拌すると、わずかに赤紫色を
帯びた深青色となった。D₂O 2.0 ml を滴下して室温にもどし、飽和
NH₄Cl 水にかけ有機層を分離して、飽和 NH₄Cl 水、飽和食塩水
で洗浄し乾燥した。減圧濃縮の後、1.5% 合水アルミナでクロマト
して、119 mg の深青色の結晶を回収した(回収率 95%)。

$^1\text{H NMR}$ (CD₄-CD₃COCD₃) 1.10 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.49 (9H,
s, C₇- \pm -Bu), 1.72 (9H, s, C₄- \pm -Bu), 7.44 (1H, s and d,
J=9.0 Hz, H₃), 7.56 (1H, s, H₆), 7.73 (0.6H, d, J=9.0 Hz,
H₂)*

* H₂の面積強度から D 化率は 40%

ジメチル ヒドロキシアセタール (40)

3-メチル-2-ヘンテン-4-インアーレのジメチルアセタール(37) 3.00g (21.4 mmol) の無水 THF 80 ml 溶液に窒素気流下 -60°C で 1.5 N $\text{Et}-\text{BuLi}$ のヘキサン溶液 15.0 ml (22 mmol) を滴下した。1時間かけて -20°C に昇温し、再度 -55°C に冷却後 メチルチオビニルケトン(39) 3.40g (21.5 mmol) の無水 THF 80 ml 溶液を滴下した。1.5時間で -20°C まで温度を上げた後、水 50 ml、次いで飽和 NH_4Cl 水を滴下して有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和 NH_4Cl 水、飽和食塩水で洗浄後、乾燥して減圧濃縮した。残った油状物を 1.5% 合水アルミナ (200 g) でクロロホルムで分離 (ヘキサン～ベンゼン～エーテル) した。ベンゼン～50% エーテル-ベンゼンのフラクションより淡黄色油状物として 4.86g の收率が得られた (收率 76%)。

MS (M/Z) 298 (M^+), 283, 267, 251, 241, 223, 209

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 1.36 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.60 (3H, s, C_6Me), 1.92 (3H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, C_3Me), 3.14 (1H, br s, OH)*, 3.34 (6H, s, 2 OMe), 5.13 (1H, d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H_1), 5.72 (1H, dq, $J = 7.0, 1.5 \text{ Hz}$, H_2), 5.91 (1H, d, $J = 15.0 \text{ Hz}$, H_7), 6.70 (1H, d, $J = 15.0 \text{ Hz}$, H_8)

IR (neat) 3420 br m (OH), 1630, 1606 cm^{-1} , w (C=C)

* D_2O 交換によるシグナルの消失で確かめた。

3,6-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアールのアセタール-ヘミチオアセタール体 (41)

ヒドロキシアセタール体(40) 2.38g (7.97 mmol) のオルトヨウ酸メチル 50 ml 溶液を寒剤で冷却し、 -15°C に保ち。トリフルオロ酢酸 1.0 ml を滴下すると橙黄色となつた。 -15°C で 50 分間攪拌すると、茶赤色となり、これを無水ベンゼン 50 ml で希釈後 氷冷飽和重曹水 50 ml を滴下して室温にもどし、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水で十分洗い、さらに飽和食塩水で洗って乾燥した。

減圧濃縮の後 1.5% 含 K アルミナ (100g) で クロマト (ヘキサン～ベンゼン) して 2.19g の 黄赤色油状物として 42 が 得られた (収率 88%)。

MS (M/z) 312 (M⁺), 223

¹H NMR (CDCl₃) 1.42 (9H, s, S-t-Bu), 1.95, 1.97 (6H, 各 d, J=1.5 Hz, 2 CMe), 3.36 (9H, s, 3 OMe), 5.12 (1H, d, J=7.5 Hz, H₁), 5.55 (1H, d, J=9.5 Hz, H₈), 5.74 (dq, J=7.5, 1.5 Hz, H₂), 5.75 (dq, J=9.5, 1.5 Hz, H₇) 以上 2H.

IR (neat) 2830 m (-OMe), 2190 w (C≡C), 1130, 1077, 1060 s (-O), 790 s (C-S), 765 cm⁻¹, m (-C-S)

5-*t*-ブチルチオ-4,6-ジメチルシクロヘキサ[6]ヒドラン (42)

アセタール-ヘミチオアセタール (41) 140 mg (0.45 mmol) の オルトチオ酸メチル-無水塩化メチレン (1:3 v/v) 100ml を 寒剤で 冷却し、窒素気流下 トリフルオロ酢酸 1ml を 加え、約30分間攪拌を 続けた。反応液が山がりに 緑がかかった 暗黒色になったところで 攪拌を止め 飽和重曹水を加え、2層分離した。飽和重曹水で 洗浄し 乾燥してから アルミナで クロマト分離 (ヘキサン～5% 塩化メチル～ヘキサン) し、33mg の 暗赤色結晶として 42 を 得た (収率 30%)。エーテル-メタノールから 再結晶して 暗赤色板状晶を得た。

m.p. 50.6 ~ 51.6 °C

MS (M/z) 234 (M⁺), 145

Anal Found: C, 71.71; H, 7.75; S, 13.55

Calcd for C₁₄H₁₈OS: C, 71.75; H, 7.74; S, 13.68

¹H NMR 表2-4

¹³C NMR (CDCl₃) 15.93 (q, C₆(H₃)), 18.44 (q, C₄(H₃)), 30.36 (q, SC(CH₃)₃), 48.03 (s, SC(CH₃)₃), 96.5 (d, C₇), 98.5 (s, C_{4'}), 109.9 (d, C₃), 128.4 (s, C₅), 141.9 (s, C₄), 144.2 (d, C₂), 150.3 (s, C_{7'}), 152.7 (s, C₆); ¹J₂=198.5, ¹J₃=164.6, ¹J₇=170.7

IR (KBr disk) 2990s, 1825w, 1635s, 1575s, 1460m, 1340s, 1260s, 1215m, 1170s, 1080 cm⁻¹, m.

ES (cyclohexane) 231 sh ($\varepsilon = 10800$), 264 (14300), 279 sh (8300),
329 (9700), 468 nm (610); 図3-3

5-オーブチルチオ-4,6-ジメチルシクロヘンタ[b]ピラン(42)のカチオン体(43)

42の塩化メチレン溶液に低温で少量のトリフルオロ酢酸を加えると、赤色から黄色に色が変化した。中和により42が回収されることはTLCによって確かめられた。

¹H NMR; 表2-4

3,6-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアールのアセターレ-チオアセタール体(44)

ヒドロキシアセタール(40) 2.25 g (7.54 mmol) と \pm -BuSH 1.70 mL (14.9 mmol) をオルトギ酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 110 mL に溶かし、窒素気流下 -70°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0 mL を滴下すると、橙黄色となった。 -70°C で 1 時間攪拌後、5 時間かけて -15°C まで徐々に昇温し、氷冷飽和重曹水 60 mL を滴下し、ベンゼン 50 mL を加えた。有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層とあわせて飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナ (120 g) でクロマト (ヘキサン ~ 50% ベンゼン ~ ヘキサン) した。ヘキサンで溶出す3分画から 37 mg の暗赤色結晶としてシクロヘンタ[b]ピラン(42)が 37 mg (收率 2.1%), ヘキサン ~ 20% ベンゼン-ヘキサンの分画から 0.95 g の黄赤色油状物としてアセターレ-チオアセタール体(44)が得られた (收率 34%)。

MS (M/z) 370 (M⁺), 339, 313, 281

¹H NMR (CDCl₃) 1.40 (18H, s, 2 S- \pm -Bu), 1.91 (3H, d, J=1.5 Hz, CH₃), 1.97 (3H, d, J=1.5 Hz, CH₃), 3.36 (6H, s, 2 OMe), 5.01 (1H, d, J=11.0 Hz, H₈), 5.14 (1H, d, J=7.5 Hz, H₁), 5.73 (dq, J=7.5, 1.5 Hz, H₂), 5.75 (dq, J=11.0, 1.5 Hz, H₇), 以上 2H.

IR (neat) 2190 w (C≡C), 1640 cm⁻¹, w (C=C)

アセタール-チオアセタール(44)の環化の試み

窒素気流下アセタール-チオアセタール(44) 0.86g のオルトキ酸メチル 7.5ml と無水塩化メチレン 75ml の溶液を寒剤で冷却し -15°C に保った。トリフルオロ酢酸 3.0ml を滴下すると黒褐色となつた。TLC 上で直ちに原料の消失が認められたが、先端部の有色物質の生成は認められなかつた。-15°C で 30分攪拌の後氷冷飽和重曹水を滴下し、ベンゼンを加えて有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し、有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和水塩水で洗浄後乾燥した。減圧濃縮してクロマト分離を試みた(1.5% 含水アルミナ 80g, ヘキサン～ベンゼン)が微量なものばかりで、構造の推定では生成物は何ら得られなかつた。

±-ブチル-メチル ヒドロキシアセタール体(48)

±-ブチル エニンアールジメチルアセタール(1) 5.50g (30.2mmol) の無水 THF 100ml 溶液を窒素気流下 -60°C に冷却し、1.5N BuLi のヘキサン溶液 20.2ml (30mmol) を 15 分で滴下した(橙黄色)。1.5 時間かけて -25°C まで温度を上昇させた後(黄褐色)、再度 -50°C まで冷却してメチル 4オービニルケトン(39) 3.42g (21.6mmol) の無水 THF 80ml 溶液を滴下した。1 時間で -10°C まで昇温し、水、ついで飽和 NH₄Cl を滴下して室温にまでして有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和食塩水で洗って乾燥した。濃縮後 1.5% 含水アルミナ(300g)でクロマト分離(ヘキサン～ベンゼン～エーテル-ベンゼン)し、ベンゼン～50% エーテル-ベンゼンの分画からヒドロキシアセタール体(48)を 6.84g の黄色油状物として得た(収率 93%)。

MS (M/z) 340 (M^+)

¹H NMR (CD_3) 1.02 (9H, s, ±-Bu), 1.37 (9H, s, S-±-Bu), 1.57 (3H, s, Me), 3.28 (7H, s, 2OMe, OH)*, 5.14 (1H, d, $J = 6.5\text{ Hz}$, H₁), 5.68 (1H, d, $J = 6.5\text{ Hz}$, H₂), 5.87 (1H, d, $J = 15.0\text{ Hz}$, H₇), 6.69 (1H, d, $J = 15.0\text{ Hz}$, H₈).

* D_2O 交換により確認した

IR (neat) 3400 s (OH), 1627 m, 1604 cm^{-1} , w (C=C)

3-t-ブチル-6-メチルオクタ-2,6-ジエン-4-1,8-ジアーレのアセタール-ヘミテオアセタール体 (49)

ヒドロキシアセタール (48) 2.20g (6.46 mmol) のオルトギ酸メチル 50 ml 溶液を窒素気流下寒剤で冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0 ml を 5 分間で滴下して(朱赤色)、2 時間攪拌した。無水ベンゼン 50 ml を加え、飽和重曹水 100 ml を滴下して有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナ (150 g) でクロマト (ヘキサンへ 80% ベンゼン-ヘキサン)、10% ~ 80% ベンゼン-ヘキサンの分画から 2.04g の淡黄色油状物として (收率 89%) 得た。

MS (M/z) 354 (M⁺), 339, 323, 297, 265

¹H NMR (CDCl₃) 1.04 (9H, s, t-Bu), 1.38 (9H, s, S-t-Bu), 1.99 (3H, d, J = 1.0 Hz, Me), 3.30, 3.32 (9H, 各s, 3 OMe), 5.16 (1H, d, J = 7.0 Hz, H₁), 5.60 (d, J = 10.0 Hz, H₈), 5.70 (dq, J = 10.0, 1.0 Hz, H₇), 5.73 (d, J = 7.0 Hz, H₂) 以上 3H.

IR (neat) 2180 w (C≡C), 1625 cm^{-1} , br w (C=C).

3-t-ブチル-6-メチルオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアーレのテオアセタール体 (50)

窒素気流下 ヒドロキシアセタール 48 2.02 mg (5.93 mmol) と t-ブチレカボタン 1.70 ml (14.9 mmol) のオルトギ酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55 ml 溶液に -40°C にてトリフルオロ酢酸 1.0 ml を 5 分間で滴下した(暗赤紫色)。1.5 時間かけて -15°C に温度を上げ、-15°C で 30 分攪拌した後(暗赤色)、無水ベンゼン 30 ml で希釈して冷飽和重曹水を滴下し室温にほどいて有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し、有機層と合わせて飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナ (200 g) でクロマトして(ヘキサンへ 50% ベンゼン-ヘキサン) 15% ~ 50% ベンゼン-ヘキサンの分画を再度 1.5% 含水アルミナ (150 g) で精製し(ヘキサンへ 50% ベンゼン-ヘキサン)、10% ~ 20% ベンゼン-ヘキサンの分画から 0.42 g の黄色結晶が得られた。各種スペクトルデータから シクロペントジエン誘導体 (8) と推定した。

(收率 17%)。20%~50% ベンゼン-ヘキサンの分画から 0.57g の黄色油状物として アセタール-チオアセタール体(5)を得た(收率 23%)。5 はフリーザー中に結晶化した。これを 10% エーテル-メタノールで再結晶して 黒色柱状晶を得た。
5; mp 50.3~51.6°C

MS (M/z) 412 (M⁺), 381, 355, 323.

Anal Found: C, 67.01; H, 9.63; S, 15.64

Calcd for C₂₃H₄₀O₂S₂: C, 66.94; H, 9.77; S, 15.54

¹H NMR (CDCl₃) 1.18 (9H, s, \pm -Bu), 1.39 (18H, s, 2S- \pm -Bu), 1.95 (3H, d, J=1.5 Hz, Me), 3.35 (6H, s, 2OMe), 5.01 (1H, d, J=11.0 Hz, H₈), 5.21 (1H, d, J=7.5 Hz, H₁), 5.72 (1H, dq, J=11.0, 1.5 Hz, H₇), 5.76 (1H, d, J=7.5 Hz, H₂)

IR (KBr disk) 1627 w, 1616 cm⁻¹, w (C=C)

82; 黒色針状晶 mp 78.4~80.5°C *

MS (M/z) 412 (M⁺), 381, 355

高分解能 412.2454 -1.5 m mass C₂₃H₄₀O₂S₂

¹H NMR (CD₃COCD₃) 1.22 (9H, s, \pm -Bu), 1.27 (9H, s, \pm -Bu), 1.39 (9H, s, \pm -Bu), 2.22 (9H, s, Me), 3.15 (3H, s, OMe), 3.25 (3H, s, OMe), 3.45 (2H, s, CH₂), 4.61 (1H, d, J=8.0 Hz, \underline{CH} (OMe)₂), 5.82 (1H, d, J=8.0 Hz, =CH).

IR (KBr disk) 1680 w (CHO)*, 1640 cm⁻¹, w (C=C)

* 82 は加水分解しやすく、結晶状態でも徐々にアルデヒド体となる。アルデヒド体の ¹H NMR (CDCl₃) は次の通り: 1.20 (18H, s, 2 \pm -Bu), 1.39 (9H, s, \pm -Bu), 3.46 (2H, s, CH₂), 6.28 (1H, d, J=8.0 Hz, =CH), 9.44 (1H, d, J=8.0 Hz, CHO).

メチル-チ-ブチル ヒドロキシアセタール体 (5)

窒素気流下 3-メチル-2-ベンゼン-4-インアールのジメチルアセタール(3)の無水 THF 100 ml 溶液を -60°C に冷却し、1.5 N BuLi のヘキサン溶液 16.0 ml

(24mmol) を 15分かけて滴下した(橙黄色)。2時間かけて -25°C まで温度を上昇させた後、再び -60°C に冷却し、チオゼニレクトン(3) 4.35g (21.7 mmol) の無水 THF 100ml 溶液を 20分で滴下した。2.5時間かけて -15°C まで徐々に温度を上昇させた後、水 50ml 次いで飽和 NH₄Cl 水 50ml を滴下して室温にもどし、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和食塩水で洗浄乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルビナ (200g) でクロマト分離(ヘキサンへベンゼンへイ-テル-ベンゼン) L. 50% ベンゼン-ヘキサン ~ 30% イ-テル-ベンゼンの分画からヒドロキシアセタール体(5L)を 6.87g の黄色油状物として得た(收率 93%)。

MS (M/z) 340 (M^+), 309, 283, 252

¹H NMR (CDCl₃) 1.04 (9H, s, \pm -Bu), 1.37 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.94 (3H, d, J = 1.5 Hz, Me), 2.43 (1H, br s, OH)*, 3.30 6H, s, 2 OMe), 5.10 (1H, d, J = 7.0 Hz, H₁), 5.68 (1H, dg, J = 7.0, 1.5 Hz, H₂), 4.92 (1H, d, J = 15.0 Hz, H₇), 5.64 (1H, d, J = 15.0 Hz, H₈).

IR (neat) 3430 br m (OH), 1638 w, 1602 w, 1591 cm⁻¹, w (C=C)

* D₂O 交換により確認した

6-オ-ブチル-3-メチルペント-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアールのアセタール-ヘミチオアセタール体(5L)

窒素気流下ヒドロキシアセタール(5L) 2.91g (8.55 mmol) のオルトキ酸メチル 50ml 溶液を寒剤で冷却して -15°C に保ち、トリフルオロ酢酸 1.5 ml を滴下した(淡黄赤色)。-15°C で 1.5 時間攪拌の後、無水ベンゼン 50ml を滴下し、氷冷飽和重曹水 100ml を滴下して室温にもどした。有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層に合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルビナ (200g) でクロマト分離(ヘキサンへベンゼン) すると、ヘキサンへ5%ベンゼン-ヘキサンの分画から 6-オ-ブチル-5-オ-ブチルオ-4-メチルシクロヘンタ [b] ピラン(5L) が 36mg の

深赤色固体として(収率 1.5%), 10% ベンゼン-ヘキサン～ベンゼンの分画からアセタール-ヘミチオアセタール体(52)が 2.52g の黄赤色油状物として得られた(収率 83%)。52 のデータは後述する。52 は次の通り。

MS (M/z) 354 (M^+), 323, 297, 265

1H NMR ($CDCl_3$) 1.17 (9H, s, \pm -Bu), 1.41 (9H, s, S- \pm -Bu), 2.00 (3H, d, $J=1.5$ Hz, Me), 3.40 (9H, s, 3 OMe), 5.20 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H₁), 5.59 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H₈), 5.73 (dq, $J=7.5, 1.5$ Hz, H₂), 5.79 (d, $J=9.5$ Hz, H₇) 以上 2H.

IR (neat) 2180 w ($\equiv C$), 1635 w, 1613 cm^{-1} , w ($=C$).

6- α -ブチル-3-メチルペント-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアルの アセタール-チオアセタール体 (53)

ヒドロキシアセタール(51) 1.30g (3.82 mmol) と α -ブチルメチルカブタン 1.30g (11.4 mmol) をオルトキ酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55 ml に溶かし、窒素気流下 $-50^\circ C$ に冷却して トリフルオロ酢酸 1.0 ml を滴下した(淡いピンク色)。1.5 時間で $-15^\circ C$ まで 温度を上げ(暗赤紫色)、無水ベンゼン 30 ml で希釈した後 氷冷飽和重曹水を滴下して有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ 飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄 1.5% 含水アルミナ (150 g) でクロマト(ヘキサン～50% ベンゼン-ヘキサン)し、20%～50% ベンゼン-ヘキサンの分画から 0.76g の黄赤色油状物としてアセタール-チオアセタール体(53)が得られた(収率 48%).

MS (M/z) 412 (M^+), 381, 355, 323

1H NMR ($CDCl_3$) 1.16 (9H, s, \pm -Bu), 1.38 (18H, s, 2 S- \pm -Bu), 1.99 (3H, d, $J=1.5$ Hz, Me), 3.33 (6H, s, 2 OMe), 5.05 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H₈), 5.15 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H₁), 5.70 (dq, $J=7.5, 1.5$ Hz, H₂), 5.76 (d, $J=10.5$ Hz, H₇) 以上 2H.

IR (neat) 2180 w ($\equiv C$), 1649 w, 1633 cm^{-1} , w ($=C$).

4-*t*-ブチル-7-メチル-5-メトキシシクロヘンタ[6]チオビラン(54)

トリフルオロ酢酸 2.5 ml の無水塩化メチレン 50 ml 溶液を寒剤で冷却し、窒素気流下、ヘミチオアセタール (49) 0.57 g (1.6 mmol) のオレトキ酸メチル 10 ml 溶液を 20 分間で滴下すると暗赤紫色溶液となつた。20 分間攪拌後、飽和重曹水 100 ml を滴下しながら室温にもどし、ベンゼン 25 ml を加えた後有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄乾燥して減圧濃縮した。1.5% 含水アリミナ (50 g) 上クロマト (ヘキサン) で 103 mg の青色固体を得た(収率 27%)。エーテル-メタノールから再結晶して深青色板状晶を得た。

mp 66.7 ~ 69.3 °C

MS (M/z) 234 (M⁺), 219

高分解能 234.1085 0.6 mmass C₁₄H₁₈OS

¹H NMR (CD₄-CD₃COCD₃) 1.50 (9H, s, *t*-Bu), 2.22 (3H, s, Me), 3.86 (3H, s, OMe), 6.32 (1H, s, H₆), 7.07 (1H, d, J = 10.0 Hz, H₃), 7.50 (1H, d, J = 10.0 Hz, H₂).

¹³C NMR (CDCl₃) 13.3 (q, C₇(H₃)), 31.2 (q, C(C₅H₃)₃), 37.3 (s, C(CH₃)₃), 57.1 (q, OCH₃), 109.0 (s, C_{4'}), 110.0 (d, C₆), 114.8 (s, C₇), 116.4 (d, C₃), 119.3 (s, C_{7'}), 128.2 (d, C₂), 145.6 (s, C₅), 155.2 (s, C₄); ¹J₂ = 177.0 Hz, ¹J₃ = 161.7 Hz, ¹J₆ = 163.0 Hz.

IR (KBr disk) 2950, 1570, 1520, 1442, 1280, 1231, 1195, 1100, 1063, 818, 782, 690, 583 cm⁻¹.

ES (cyclohexane) 268.3 ($\epsilon = 14200$), 351.7 sh (3600), 363.0 (4200), 375.5 sh (2950), 633 (624), 670 nm, sh (589); 図 3-1

4-*t*-ブチル-5-オ-ブチルチオ-6-メチルシクロヘンタ[6]ビラン(55)

窒素気流下 アセタール-ヘミチオアセタール (49) 0.60 g (1.7 mmol) のオレトキ酸-無水塩化メチレン (1:1 v/v) 50 ml 溶液を -50 °C に冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0 ml を 5 分間で滴下した(淡黄赤色)。1 時間かけて 0 °C まで温度を上げ 0 °C で 1 時間攪拌した(暗赤紫色)。寒剤で冷却して飽和重曹水 100 ml

を滴下した後、ベンゼン 20 ml を加えて室温にもどし、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し、有機層に合わせ、飽和重曹水で2回、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナ (50g) でクロマト(ヘキサン 80% ベンゼン-ヘキサン)し、ヘキサンで溶出する分画から 2.2mg の暗赤色の固体としてシクロペント[b]ピラン (55) を得た(收率 0.5%)。

(30% ~ 40% ベンゼン-ヘキサンのフラクションを濃縮すると 18mg の黄色油状物を得たが、徐々に褐色化し、一部はシクロペント[b]ピラン (55) に変化した。) 55 をエーテル-メタノールで再結晶して深赤色針状晶を得た。

mp 72.6 ~ 75.2 °C

MS (M/z) 276 (M⁺), 219, 187

高分解能 276.1583 3.5 mmass C₁₇H₂₄OS

¹H NMR (CD₂Cl₂) 1.12 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.64 (9H, s, S- \pm -Bu)
2.54 (3H, s, Me), 6.18 (1H, s, H₇), 6.62 (1H, d, J=5.5 Hz, H₃),
7.66 (1H, d, J=5.5 Hz, H₂).

IR (KBr disk) 2955, 1608, 1570, 1330, 788, 740 cm⁻¹

7-オ-ブチル-4-メチル-メトキシシクロペント[b]チオピラン (56)

窒素気流下 トリフルオロ酢酸 2.5 ml と無水塩化メチレン 50 ml の溶液を寒剤で冷却し、-15°C に保ち アセタール-ヘミチオアセタール (52) 0.56g (1.58 mmol) のオルトキ酸メチル 10 ml 溶液を 15 分間で滴化した(暗赤色)。-15°C で 5 分間攪拌の後、氷冷飽和重曹水 100 ml を滴下して 56 の場合と同様の後処理を行なった。1.5% 含水アルミナ (70g) でクロマト(ヘキサン)して、181mg の深青色固体としてシクロペント[b]チオピラン (56) を得た(收率 49%, 57 は 1mg 以下)。エーテル-メタノールで再結晶して深青色板状晶が得られた。

MS (M/z) 234 (M⁺), 219

Anal Found: C, 71.66; H, 7.72; S, 13.55.

Calcd for C₁₄H₁₈OS: C, 71.75; H, 7.74; S, 13.68.

¹H NMR (CD₃COCD₃ - CCl₄) 1.38 (9H, s, \pm -Bu), 2.64 (3H, s, Me), 3.81 (3H, s, OMe), 6.23 (1H, s, H₆), 6.61 (1H, d, J=9.0 Hz, H₃), 7.32 (1H, d, J=9.0 Hz, H₂).

^{13}C NMR (CDCl_3) 21.0 (q , C_4CH_3), 29.9 (q , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1 (s , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.3 (q , OCH_3), 102.7 (s , C_4'), 105.9 (d , C_6), 120.0 (d , C_3), 121.9 (s , C_7'), 128.6 (d , C_2) 129.6 (s , C_7), 142.0 (s , C_5), 148.3 (s , C_4); $\delta_2 = 176.4 \text{ Hz}$, $\delta_3 = 164.2 \text{ Hz}$, $\delta_6 = 163.0 \text{ Hz}$.

IR (KBr disk) 3050, 2970, 2950, 2925, 2900, 2865, 2820, 1846, 1614, 1556, 1173, 800, 745 cm^{-1} .

ES (cyclohexane) 225.6 sh ($\varepsilon = 12000$), 270.1 sh (12600) 282.8 (13300), 346.4 sh (2930), 353.0 (3140), 367.5 sh (2380), 599 nm (620); 図3-1.

6- t -ブチル-5- α -ブチルチオ-4-メチルシクロヘンタ[b]ヒラン(5)

窒素気流下 アセタール-ヘミテオアセタール(5) 0.55g (1.55 mmol) のオレトキ酸メチル-無水塩化メチレン (1:1 v/v) 50 ml 溶液を -60°C に冷却し。トリフルオロ酢酸 1.0 ml を滴下した(淡黄色)。40分で 0°C まで温度を上昇させ(黄赤色), 0°C で30分攪拌した(赤褐色)。氷冷飽和重曹水 50 ml を滴下後ベンゼンを加えて有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。1.5% 含水アルミナ (70 g) でクロマト(ヘキサン)して、シクロヘンタ[b]ヒラン(5)が 74 mg 深青色固体として得られた(収率 17%)。また約 1mg のシクロヘンタ[b]チオヒラン(5)が深青色の固体として得られた(収率 0.3%)。これをエーテル-メタノールで再結晶して深青色板状晶を得た。

mp 70.9 ~ 73.1 $^\circ\text{C}$

MS (M/z) 219 (M^+), 203, 186

Anal Found: C, 73.63; H, 8.76; S, 11.45.

Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OS}$: C, 73.86; H, 8.75; S, 11.60.

^1H NMR (CD_2Cl_2) 1.20 (9H, s, $\text{S}-t\text{-Bu}$), 1.49 (9H, s, $t\text{-Bu}$), 2.95 (3H, s, Me), 6.20 (1H, d, $J = 5.0 \text{ Hz}$, H_3), 6.23 (1H, s, H_7), 7.59 (1H, d, $J = 5.0 \text{ Hz}$, H_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) 19.2 (q , C_4CH_3), 31.3 (q , $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 (q , $\text{C}_6\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.9 (s , $\text{C}_6\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.4 (s ,

$\text{SC}(\text{CH}_3)_3$, 96.2 (d, C_7), 97.8 (s, C_4'), 110.2 (d, C_3), 130.4 (s, C_5), 142.5 (s, C_4), 144.2 (d, C_2), 149.5 (s, C_7'), 163.5 (s, C_6); $J_2 = 197.8 \text{ Hz}$, $J_3 = 164.8 \text{ Hz}$, $J_7 = 169.3 \text{ Hz}$.

IR (KBr disk) 3100, 3000, 2970, 2955, 2925, 2900, 2870, 1825, 1644, 1575, 1317, 776 cm^{-1} .

ES (cyclohexane) 234.0 sh ($E = 10600$), 268.6 (12500), 327.6 (10400), 476.5 nm (701); 図3-3.

アセタール-チオアセタール体(50)の環化の試み

チオアセタール 50 270 mg (0.654 mmol) のオルトキ"酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 27.5 ml 溶液を、窒素気流下 -15°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 2.0 ml を 5 分間で滴下して(茶赤色), -15°C で 30 分。その後 0°C で 50 分攪拌した(赤褐色)。冰冷飽和重曹水 100 ml を滴下し、ベンゼン 10 ml を加えて有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルビナ (50 g) でクロマトすると(ヘキサン～50% ベンゼン-ヘキサン), ヘキサンで溶出する分画から 3.8 mg の深青色油状物が得られたが、結晶化せず、構造の確認はできなかった。20%～30% ベンゼン-ヘキサンで溶出する分画から 36 mg の橙黄色油状物が得られ、10% エーテル-メタノールで結晶化させて、橙黄色柱状晶が得られた。このものは、アススペクトルによつて分子量 338 と推定された。 ^1H NMR スペクトル, IR スペクトル ($1590, 1578 \text{ cm}^{-1}$) の測定によつても構造を推定することはできなかった。また 40%～50% ベンゼン-ヘキサンの分画から 56 mg の黄褐色油状物が得られたが、ほとんど無極性の物質に変化した。この無極性物質は、チオフェン誘導体 (83) と推定された。 ^1H NMR (CD_4) 1.14 (9H, s, $t\text{-Bu}$), 1.24 (9H, s, $S\text{-t-Bu}$), 2.12 (3H, s, Me), 3.60 (3H, s, OMe), 5.20 (1H, d, $J = 18 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{CH}-\text{OMe}$), 6.25 (1H, d, $J = 18 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{OMe}$), 6.35 (1H, s, $t\text{-Bu-C=CH}$), 6.70 (1H, s, thiophene ring).

7-オーブチル-5-オーブチルチオ-4-メチルシクロヘンタ[b]チオピラン(5g)

窒素気流下 アセタール-チオアセタール(5g) 0.70 g (1.7 mmol) のオルトキ酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55 ml 溶液を寒剤で冷却し-15°C に保ち、トリフルオロ酢酸 4.0 ml を 10 分間で滴下した(橙赤色)。-15°C で 1 時間、0°C で 1.5 時間攪拌し、冰冷飽和重曹水 100 ml を滴下した。ベンゼン 50 ml を加えて室温にもどし、有機層を分離して水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄乾燥した。減圧濃縮後、1.5% 含水アルミナ (100 g) でクロマトして (ヘキサンへ 5% ベンゼン-ヘキサン)、328 mg の深青色固体としてシクロヘンタ[b]チオピラン(5g)が得られた(収率 66%)。これをエーテル-メタノールで再結晶して深青色柱状晶を得た。

mp 105.2 ~ 107.6 °C

MS (M/z) 292 (M⁺), 236, 235, 221

Anal Found: C, 69.85; H, 8.26; S, 21.78

Calcd for C₁₇H₂₄S₂: C, 69.80; H, 8.27; S, 21.93

¹H NMR (CD₃COCD₃) 1.20 (9H, s, S-*t*-Bu), 1.47 (9H, s, *t*-Bu), 3.18 (3H, s, Me), 7.17 (1H, d, J = 9.0 Hz, H₃), 7.40 (1H, s, C₆), 8.04 (1H, d, J = 9.0 Hz, H₂).

¹³C NMR (CDCl₃) 22.4 (q, C₄CH₃), 29.8 (q, C₇C(CH₃)₃), 30.7 (q, SC(CH₃)₃), 32.7 (s, C₇C(CH₃)₃), 46.4 (s, SC(CH₃)₃), 108.4 (s, C_{4'}), 119.0 (s, C₅), 122.5 (d, C₃), 127.5 (d, C₂), 131.3 (s, C₇), 133.5 (s, C_{7'}), 143.5 (d, C₆), 145.0 (s, C₄); ¹J₆ = 164.2 Hz, ¹J₂ = 177.6 Hz, ¹J₃ = 163.0 Hz

IR (KBr disk) 3045, 2965, 1583, 1473, 1362, 1348, 1335, 1146, 1131, 973, 866, 810, 747, 656 cm⁻¹.

ES (cyclohexane) 224.4 (ϵ = 17400), 289.6 (18900), 294.7 sh (16800), 349.0 (4240), 556.5 nm (1210); 図 3-2.

t-ブチル-メチルシクロヘンタ[b]チオピランおよびピラン類のカチオン体
(59, 60, 61, 62, 63)

シクロヘンタ[b]チオピラン および ピランの重塩化メチレン溶液に低温でトリフルオロ酢酸を加えて、黄色のカチオン体の溶液とし、¹H NMRスペクトルを測定した。測定後 溶液を飽和重曹水にあけ、エーテルで抽出してシクロヘンタ[b]チオピラン あるいは ピランが回収されることを TLC あるいは ¹H NMRスペクトルによって確認した。

¹H NMR (CF₃COOH - CD₂Cl₂)

59 ; (0°C) 1.16 (9H, s, t-Bu), 1.65 (3H, d, J = 7.5 Hz, Me), 4.01 (3H, s, OMe), 4.09 (1H, d, J = 2.5, 7.5 Hz, H₇), 6.20 (1H, d, J = 2.5 Hz, H₆), 8.79 (1H, d, J = 9.5 Hz, H₃), 9.37 (1H, d, J = 9.5 Hz, H₂).

60 ; (-30°C) 1.06 (9H, s, S-t-Bu), 1.66 (9H, s, t-Bu), 2.72 (3H, d, J = 1.2 Hz, Me), 4.86 (1H, d, J = 1.2 Hz, H₅), 7.11 (1H, quintet like, J = 1.2 Hz, H₇), 7.70 (1H, d, J = 5.1 Hz, H₃), 8.70 (1H, d, J = 5.1 Hz, H₂).

61 ; (-30°C) 1.16 (9H, s, t-Bu), 3.13 (3H, s, Me), 3.85 (1H, d, J = 2.5 Hz, H₇), 3.99 (3H, s, OMe), 6.04 (1H, d, J = 2.5 Hz, H₆), 8.48 (1H, d, J = 8.5 Hz, H₃), 9.51 (1H, d, J = 8.5 Hz, H₂)

62 ; (-30°C) 1.06 (9H, s, S-t-Bu), 1.53 (9H, s, t-Bu), 2.79 (3H, s, Me), 4.82 (1H, d, J = 1.0 Hz, H₅), 7.18 (1H, d, J = 1.0 Hz, H₇), 7.68 (1H, d, J = 4.5 Hz, H₃), 8.80 (1H, d, J = 4.5 Hz, H₂).

63 ; (-30°C) 1.48 (9H, s, S-t-Bu), 1.56 (9H, s, t-Bu), 3.07 (3H, s, Me), 4.84 (1H, d, J = 2.0 Hz, H₅), 7.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H₆), 8.30 (1H, d, J = 9.0 Hz, H₃), 9.18 (1H, d, J = 9.0 Hz, H₂).

2-エーブチルチオメチレンシクロヘキサン (68)

ヒドロキシメチレンシクロヘキサン (67) 40.25 g (0.319 mmol) と エーブチルメルカプタン 44.0 ml (0.384 mol) を ベニゼン 500 ml に 溶かし, P-TsOH·H₂O 0.50 g を 加え, オーターセパレーターを 付けて、終夜 加熱環流させた。室温にもどして、飽和重曹水で十分に洗い 飽和食塩水で洗った後、乾燥した。減圧濃縮すると結晶が折出したので、これを ヘキサンで洗って 27.43 g のチオビニレケトンを得た。母液と洗液を 3% 含水シリカゲルでクロマト (50% ベンゼン-ヘキサン ~ 5% エーテルベンゼン)。得られた固体を ベンゼン-ヘキサンから再結晶してさらに 7.90 g の結晶を得た (収量 35.33 g, 収率 56%)。分析用サンプルは エーテル-ヘキサンから再結晶して得た 黒色柱状晶を用いた。

mp 58.4 ~ 60.3 °C

MS (M/z) 198 (M⁺), 142, 141.

Anal Found : C, 66.62; H, 9.16; S, 16.11

Calcd for C₁₁H₁₈OS: C, 66.61; H, 9.15; S, 16.17

¹H NMR ((CD₃)₂S) 1.48 (9H, s, S-^t-Bu), 1.68 ~ 1.97 (4H, m, 2H_a, 2H_b), 2.18 ~ 2.58 (4H, m, 2H₃, 2H_b), 2.36 (1H, t, J = 2.0 Hz, =CH-S).

IR (KBr disk) 1655 br s (C=O), 1535 br s (c=c).

ヒドロキシアセタール体 (73)

窒素気流下 エーブチルエンインアールジメチルアセタール (1) 3.86 g (21.2 mmol) の無水THF 溶液を -60°C に 冷却し、1.5 N BuLi のヘキサン溶液 14.0 ml (21 mmol) を 15分間で 滴下した。2時間かけて -20°C まで 徐々に 温度を 上昇させ (赤褐色)、再度 -60°C に 冷却して 2-エーブチルチオメチレンシクロヘキサン (68) 3.50 g (17.6 mmol) の無水THF 100 ml 溶液を 40分かけて 滴下した (黄赤色)。2.5時間かけて 0°C まで 温度を 上昇させた後、水を滴下し、次いで 飽和 NH₄Cl 水を加えて有機層を 分離し、水層を エーテルで 抽出して 有機層に 合わせ、水、飽和食塩水で洗い 乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミ (220g) で クロマト精製すると (ヘキサン-ベンゼン-ヘキサン-50% エーテルベンゼン), 50% ベンゼン-ヘキサン-50% エーテルベンゼンの 分画から 6.37 g の 淡黄色油状

物として η_3 を得た(收率 95%)。

MS (M/z) 380 (M^+), 323, 291

1H NMR ($CDCl_3$) 1.16 (9H, s, \pm -Bu), 1.37 (9H, s, $S-\pm$ -Bu),
1.53~2.03 (6H, m, 3 nonallylic CH_2), 2.23~2.65 (2H,
m, allylic CH_2), 2.69 (1H, s, OH), * 3.34 (6H, s, 2OMe),
5.19 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H₁), 5.74 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H₂),
6.58 (1H, s, H₈).

IR (KBr disk) 3395 br m (OH), 1626 m, 1596 cm^{-1} , w (C=C)

* D_2O 交換により確認した

アセタール-ヘミチオアセタール 体 (73)

窒素気流下ヒドロキシ-アセタール (73) 2.02g (5.31mmol) のオルトキ"酸メチル 50ml 溶液を寒剤で -15°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0ml を滴下した。-15°C で 30 分間攪拌して(淡朱赤色)、無水ベンゼン 50ml、次いで飽和重曹水 50ml を滴下して有機層を分離し、水層をエーテルで抽出し有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮し、1.5% 含水 アルコナ (130g) でクロマト (ヘキサン~70% ベンゼン-ヘキサン) で 20%~50% ベンゼン-ヘキサンの分画から 1.71g の淡黄色油状物として η_3 を得た(收率 82%)。

MS (M/z) 394 (M^+), 363, 337, 305.

1H NMR ($CDCl_3$) 1.18 (9H, s, \pm -Bu), 1.41 (9H, s, $S-\pm$ -Bu),
1.58~1.76 (4H, m, 2 nonallylic CH_2), 2.16~2.38 (4H,
m, 2 allylic CH_2), 3.32 (3H, s, OMe), 3.35 (6H, s,
2OMe), 5.24 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H₁), 5.72 (1H, s,
H₈), 5.74 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H₂).

IR (neat) 2175 w (C≡C), 1615 cm^{-1} , w (C=C).

5-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン誘導体(74)

アセタール-ヘミチオアセタール(73) 0.63g (1.6 mmol) のオルトキ"酸メチル無水塩化メチレン (1:5 v/v) 60ml の溶液を 窒素気流下 寒冷リース冷却し トリフルオロ酢酸 2.0 ml を 5 分間で 滴下した (暗赤紫色)。30分攪拌後 (黒褐色), 無水ベニゼン 50 ml を滴下して うすめに後, 飽和重曹水を滴下して 有機層を 分離した。水層を エーテルで 抽出し, 有機層とあわせ, 飽和重曹水, 飽和食塩水で 洗, 乾燥後, 減圧濃縮した。1.5% 含水アルビナで クロマト (ヘキサン) にて 155mg の 深青色固体 薙を得た (収率 35%)。エーテル-メタノールで 再結晶して 紫がかった深青色板状晶とした。

mp 102.3 ~ 103.4°C

MS (M/z) 274 (M⁺), 259.

高分解能 274, 1399 0.7 m mass C₁₇H₂₂OS

Anal Found: C, 74.23 ; H, 8.03 ; S, 11.38

Calcd for C₁₇H₂₂OS: C, 74.40 ; H, 8.08 ; S, 11.69

¹H NMR (CD₃COCD₃ - CCl₄) 1.54 (9H, s, t-Bu), 1.55 ~ 1.89 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.56 ~ 2.97 (4H, m, 2 allylic CH₂), 3.88 (3H, s, OMe), 7.21 (1H, d, J = 9.5 Hz, H₃), 7.62 (1H, d, J = 9.5 Hz, H₂)

IR (KBr disk) 3050, 2930, 1568, 1555, 1360, 1334, 1275, 1223, 1202, 1103, 1042, 978, 710 cm⁻¹.

ES (cyclohexane) 239.5 (ϵ = 13300), 283.0 (14000), 356sh (5330), 361 (6980), 387 (4930), 609 nm (566).

5-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン誘導体(74)のカチオン体(75)

74の重塩化メチレン溶液に -50°C で トリフルオロ酢酸を 加え、しばらく振とうすると 黄色の溶液となつた。そのまま -30°C 次いで 0°C で ¹H NMR スペクトル測定を行なつた。測定後 飽和重曹水を 加えて 後処理し、74が回収されることを確認した。

¹H NMR (CF₃COOH - CD₂Cl₂, -30°C) 75; 1.62 (9H, s, t-Bu), 1.94 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.60 (4H, m, 2 allylic CH₂), 2.94 (3H, s, OMe), 5.62 (1H, s, H₅), 8.48 (1H,

$d, J = 9.5 \text{ Hz}, H_3)$, 9.09 ($1\text{H}, d, J = 9.5 \text{ Hz}, H_2$). H_1 に由来すると思われる吸収; 3.62 ($dd, J = 12.5, 6.5 \text{ Hz}, H_7$), 4.11 (s, OMe), 8.75 ($d, J = 9.0 \text{ Hz}, H_3$), 9.40 ($d, J = 9.0 \text{ Hz}, H_2$), OMe の吸収強度比から $\Delta\delta : \Delta\tau = 5 : 1$. (0°C) $\Delta\delta$; 1.62 ($9\text{H}, s, t-\text{Bu}$), 1.93 ($4\text{H}, m, 2 \text{ nonallylic } (\text{CH}_2)$), 2.61 ($4\text{H}, m, 2 \text{ allylic } (\text{CH}_2)$), 2.96 ($3\text{H}, s, \text{OMe}$), 5.61 ($1\text{H}, s, H_5$), 8.47 ($1\text{H}, d, J = 9.5 \text{ Hz}, H_3$), 9.06 ($1\text{H}, d, J = 9.5 \text{ Hz}, H_2$).

2-エチニル-1-シクロヘキセンカルボ"アルデヒド" (6g)²⁶⁾

2L ミツロフ拉斯コに液体アンモニア 約1.5L をため、リチウム 5.1g (0.73 mol) を加え、 -40°C で40分間攪拌して十分にリチウムを溶かした。アセチレンを通じ、無色透明となし、2からさらに30分間通じた後 68 20.06g (0.101mol) を無水THF 250ml に溶かした溶液を滴下し、終夜攪拌した。アンモニアを留去した後、冰冷下 飽和 NH_4Cl 水 500ml を滴下して、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和 NH_4Cl 水、飽和食塩水で洗い乾燥した。溶媒を減圧濃縮して 26.6g の黄赤色の油状物を得た。これを THF 200ml に溶かし 室素雰囲気下 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 100ml を加えて 室温で3時間激しく攪拌した。有機層を分離し水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ 水、飽和重曹水、飽和食塩水の順で十分に洗い、乾燥の後、減圧濃縮した。3% 含水シリカゲル (200g) でクロマト (20% ベンゼン-ヘキサン ~ 70% ベンゼン-ヘキサン) し、エーテル-ベンタンで再結晶して 6g が 8.15g の淡黄色柱状晶として得られた (収率 60%)。

ジメチルアセタール体 (70)

2-エチニル-1-シクロヘキセンカルボ"アルデヒド" (6g) 6.50g (48.4mmol) をオルトキ"酸メチル" 70ml に溶かし、 $\text{P-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.10g の無水メチル 3ml の溶液を加え、室素雰囲気下に終夜攪拌した。無水ベンゼン 70ml を加えた後、無水 K_2CO_3 10g を加え 1時間攪拌の後、無水 K_2CO_3 でクロマト濾過し、減圧濃縮後、減圧蒸留して 7.82g の無色

油状物としてジメチルアセタール体(70)が得られた(收率90%)。

bp. 74.0 ~ 74.5°C / 3 mm Hg

MS (M/z) 180 (M⁺), 165, 149.

¹H NMR (CDCl₃) 1.48 ~ 1.73 (4H, m, 2 nonallylic CH₂),
2.10 ~ 2.42 (4H, m, 2 allylic CH₂), 2.98 (1H, s,
(≡CH), 3.33 (6H, s, 2 OMe), 5.12 (1H, s, CH(OMe)₂).

IR (neat) 3280 cm⁻¹ (≡C-H), 2090 w (C≡C), 1640 cm⁻¹,
w (C=C).

ヒドロキシアセタール体(76)

窒素気流下 アセタール(70) 2.34g (13.0 mmol) の無水THF 50ml 溶液を -65°C に冷却し、1.5 N BuLi のヘキサン溶液 8.6 ml (13 mmol) を 10 分間で滴下した。1時間かけて -20°C まで温度を上げ(黄赤色)，再度 -70°C に冷却して ±-ブチルチオビニレケトン(3) 2.19g (10.9 mmol) の無水THF 50ml 溶液を 30 分で滴下して 1時間で -15°C にした。-15°C でさらに 30 分反応させ、水 15ml 次いで飽和 NH₄Cl 水を滴下して室温にもどし。有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗って乾燥(TE)。減圧濃縮し、1.5% 含水アリミナ(200g)でクロマト精製(ヘキサン～ベンゼン～ヘキサン～エーテル～ベンゼン)してベンゼンの分画から 0.41g の黄色油状物としてヒドロキシアセタール(76)のシス体を、ベンゼン～20% エーテル～ベンゼンの分画から 3.68g の黄色油状物としてトランス体を得た(收率 98%)。

シス体

MS (M/z) 380 (M⁺), 349, 323, 291.

¹H NMR (CDCl₃) 1.06 (9H, s, ±-Bu), 1.39 (9H, s, S-±-Bu),
1.53 ~ 1.75 (m, 4H, 2 nonallylic CH₂), 1.97 ~ 2.37 (4H,
m, 2 allylic CH₂), 3.34 (7H, s, 2 OMe, OH)*, 5.15
(1H, s, H.), 5.89 (1H, d, J = 10.5 Hz, H_η), 6.23 (1H, d, J = 10.5 Hz,

* D₂O 交換により確認した。

H₈).

トランス体

MS (M/z) 380 (M⁺), 349, 323, 291.

¹H NMR (CDCl₃) 1.05 (9H, s, \pm -Bu), 1.38 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.77~1.48 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.03 (s, OH)* 2.00~2.37 (m, 2 allylic CH₂) 以上 5H, 3.32 (6H, s, 2 OMe), 5.14 (1H, s, H₁), 5.94 (1H, d, J=15.0 Hz, H₇), 6.65 (1H, d, J=15.0 Hz, H₈).

IR (neat) 3445 m (OH), 2210 w (C≡C), 1607 cm⁻¹, w (c=c).

* D₂O 交換により確認 LT=。

アセタ-1L-ヘミチオアセタール体(77)

ヒドロキシーアセタ-1L(76) 3.58 g (9.25 mmol) のオルトギ酸メチル 50 mL 溶液をアルゴン雰囲気下 -20°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0 mL を滴下 LT=(朱赤色)。-20°C で 1 時間攪拌後(赤褐色), 無水ベンゼン 50 mL を滴下し、飽和重曹水 50 mL を滴下して有機層を分離 LT=。水層をエーテルで抽出し合わせた有機層を飽和重曹水, 飽和食塩水で洗い乾燥した。減圧濃縮し、1.5% 含水アルミナ (70g) でクロマト(ヘキサン~ベンゼン)して 10% ベンゼン-ヘキサン~ベンゼンで溶出不分画から黄色油状物として 77 を得 LT=(収率 69%)。

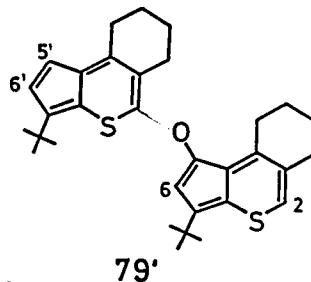
MS (M/z) 394 (M⁺), 363, 337, 305.

¹H NMR (CDCl₃) 1.20 (9H, s, \pm -Bu), 1.40 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.77~1.52 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.47~2.00 (4H, m, 2 allylic CH₂), 3.30, 3.33 (9H, 各 S, 3 OMe), 5.20 (1H, s, H₁), 5.56 (1H, d, J=9.0 Hz, H₈), 5.72 (1H, d, J=9.0 Hz, H₇).

IR (neat) 2190 w (C≡C), 1610 cm⁻¹, w (c=c)

アセターレ-ヘミチオアセタール体(77)の環化の試み

约 1.30g (3.29 mmol) のオルトキ"酸メチル-無水塩化メチレン (1:5 v/v) 120ml の溶液をアルゴン雰囲気下 -20°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 5.0ml を 10 分間で滴下した(暗赤紫色)。-20°C で 1 時間攪拌すると原料はほとんどなくなりたが、青色物質の生成は認められなかつたので 0°C で 30 分さらに室温まで 1 時間で温度を上げて後冰冷して、飽和食塩水を滴下した。有機層を分離し、水層を塩化メチレンで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水、飽和食塩水で洗浄し乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナ (70g) でクロマト (ヘキサン) し、28mg の深青色油状物として粗精製の 79' (收率 約 2%)、また 42mg の深青色油状物として 79' と推定されるものを得た(收率 約 8%)。79' のデータは後述する。79' はエーテル-メタノールから結晶化して深青色板状晶となつた。



MS (M/z) 487 (M⁺) , 445

高分解能 502, 2330 -3.2 mmass C₃₂H₃₈OS₂

¹H NMR (CD₃COCD₃ - CCl₄) 1.28 (9H, s, E-Bu), 1.47 (9H, s, E-Bu), 1.63~1.80 (8H, m, 4 nonallylic CH₂), 2.47~2.52 (4H, m, C₃CH₂, C_{3'}CH₂), 2.80~3.07 (4H, m, C₄CH₂, C_{4'}CH₂), 7.04 (1H, d, J=5.5 Hz, H_{5'}), 7.22 (1H, s, H₆), 7.24 (1H, d, J=5.5 Hz, H_{6'}), 7.54 (1H, s, H₂).

ES (cyclohexane) 243.5, 298, 598 nm.

アセターレ-チオアセタール体(78)

ヒドロキシアセタール(76) 1.98g (5.20 mmol) と E-ブチルメチカルボタン 1.14ml (10 mmol, 2 eq) を オルトキ"酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 88ml に

溶かし、窒素気流下 -60°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0 ml を滴下し (朱赤色)。 $-60\sim-50^{\circ}\text{C}$ で 50 分間攪拌し、飽和重曹水を滴下して室温にもどし、ベンゼンを加えて後、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して、有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮し、1.5% 含水アルミナ (100g) でクロマト (ヘキサン～ベンゼン) して、10%～50% ベンゼン-ヘキサンの分画から 0.80g の黄色油状物としてチオアセタール (78) が得られた (収率 34%)。

MS (M/z) 452 (M^+), 421, 395, 363.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 1.16 (9H, s, $\text{S}-\text{t-Bu}$), 1.38 (18H, s, $2\text{S}-\text{t-Bu}$, 1.51～1.78 (4H, m, 2 nonallylic CH_2), 2.05～2.34 (4H, m, 2 allylic CH_2), 3.34 (6H, s, 2 OMe), 5.06 (1H, d, $J=10.0\text{ Hz}$, H_8), 5.24 (1H, s, H_1), 5.72 (1H, d, $J=10.0\text{ Hz}$, H_7).

IR (neat) 2180 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1636 cm^{-1} , w ($\text{C}=\text{C}$).

5- α -ブチルチオシクロペント [b]チオピラン誘導体 (79)

アセタール-チオアセタール (78) 0.65g (1.4 mmol) のオルト"酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55ml 溶液を寒剤で冷却し、 -15°C に保った。トリフルオロ酢酸 2.0 ml を滴下し (暗赤紫色)、 -15°C で 60 分間攪拌し後 (黄赤褐色)、氷冷飽和重曹水を滴下し、ベンゼンを加えてから有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥後、減圧濃縮した。1.5% 含水アルミナ (50g) でクロマト (ヘキサン) して 134mg の深青色固体としてシクロペント [b]チオピラン (79) を得た (収率 28%)。エーテル-メタノールで再結晶して深青色柱状晶が得られた。

mp. 114.8～115.9 $^{\circ}\text{C}$

MS (M/z) 332 (M^+), 275.

Anal Found: C, 72.11; H, 8.47; S, 19.05

Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{S}_2$: C, 72.23; H, 8.49; S, 19.28.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CD}_3\text{COCD}_3-\text{CD}_4$) 1.18 (9H, s, $\text{S}-\text{t-Bu}$), 1.46 (9H, s, $\text{S}-\text{t-Bu}$), 1.75～1.92 (4H, m, 2 nonallylic CH_2), 2.81～

2.94 (2H, m, C_3CH_2), 3.91~4.05 (2H, m, C_4CH_2), 7.29 (1H, s, H_6), 7.56 (1H, br s, H_2).

^{13}C NMR ($CD_3COCD_3 - Cl_4$) 21.0 (τ , CH_2), 21.7 (τ , CH_2), 26.2 (τ , CH_2), 29.7 (δ , $C_7(C(CH_3)_3)$, 30.7 (δ , $SC(CH_3)_3$), 30.8 (τ , CH_2), 32.4 (s, $C_7C(CH_3)_3$), 45.9 (s, $SC(CH_3)_3$), 106.9 (s, C_4'), 119.4 (s, C_5), 124.0 (d, C_2), 128.9 (s, C_3), 130.7 (s, C_7), 131.5 (s, C_4'), 143.7 (d, C_6), 147.9 (s, C_4); $J_2 = 173.3$ Hz, $J_6 = 163.6$ Hz.
IR (KBr disk) 2955, 1568, 1470, 1363, 1318, 1258, 1153, 1133, 819, 808, 653 cm⁻¹.

ES (cyclohexane) 216.9 ($\epsilon = 19900$), 242.4 sh (13200), 293.4 (17300), 353.0 (4930), 574.5 nm (1240).

5- α -ブチルチオシクロヘンタ[6]チオピラン(79)のカチオン体(80)

既の場合と同様にして得たカチオン体(80)の重塩化メチレン溶液(黄色)の 1H NMRスペクトルを測定した。後処理後 TLC 1:2 で 79 の回収を確認した。

1H NMR ($CF_3COOH - CD_2Cl_2$, -30°C) 1.45 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.55 (9H, s, S- \pm -Bu), 1.83~2.25 (4H, m, 2 nonallylic CH_2), 2.80~3.31 (3H, m, C_3CH_2 , C_4CH), 3.82~4.19 (1H, m, C_4CH'), 4.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H_5), 7.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H_6), 8.85 (1H, s, H_2)

アセタール-チオアセタール体(84)

窒素気流下 ヒドロキシ-アセターリ(72) 2.48g (6.52 mmol) と α -ブチルメルカプタン 1.80 ml (15.8 mmol) を オルトキ酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55ml に溶かし、-70°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0ml を 5 分間で滴下した(淡橙赤色)。30 分で -30°C に温度を上げ、-30°C で 1.5 時間反応させた。無水ベンゼン 40 ml を滴下後、飽和重曹水 100 ml を滴下して有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮

して 1.5% 含水アルミナ (150g) でクロマト (ヘキサン～50% ベンゼン-ヘキサン) し、10%～25% ベンゼン-ヘキサンの分画より 1.60g の無色結晶としてチオアセタール (84) を得た (収率 54%)。エーテル-メタノールから再結晶して無色柱状晶を得られた。

mp 56.3～57.0°C

MS (M⁺) 452 (M⁺), 421, 395, 363

Anal Found : C, 68.83; H, 9.73; S, 13.94

Calcd for C₂₆H₄₄O₂S₂: C, 68.97; H, 9.80; S, 14.13

¹H NMR 1.18 (9H, s, ^t-Bu), 1.39 (18H, s, 2 S-^t-Bu), 1.59～1.72 (4H, m, 2 nonallylic (H₂), 2.23～2.52 (4H, m, 2 allylic (H₂), 3.34 (6H, s, 2 OMe), 5.24 (1H, d, J=7.5 Hz, H₁), 5.42 (1H, s, H₈), 5.73 (1H, d, J=7.5 Hz, H₂).

IR (KBr disk) 2180 w (C≡C), 1640 m, 1620 cm⁻¹, m (C=C)

アセタール-チオアセタール体 (84) の環化の試み

窒素気流下チオアセタール (84) 0.50g (1.1mmol) をオルトキ酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55ml に溶解し、寒天リテラリヤーで冷却PL. トリフルオロ酢酸 2.0ml を滴下した (淡橙黄色)。40分間攪拌して原料の消失を確認して (黄赤色) 氷冷飽和重曹水を滴下した。ベンゼン 20ml を加えた後有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層に合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗、乾燥した (淡黄色)。減圧濃縮して 3% 含水アルミナ (50g) でクロマト (ヘキサン～40% ベンゼン-ヘキサン) して ヘキサンの分画から微量の深青色の油状物が得られたが、結晶化せず、構造は確認できなかった。ヘキサン～5% ベンゼン-ヘキサンの分画から 245mg の淡黄色の結晶が得られた。このものの構造は 85 と推定される (収率 61%)。30%～40% ベンゼン-ヘキサンの分画から 143mg の淡黄色油状物が得られたが、濃縮してしばらくするとほとんど 85 に変化し、再度クロマトすることにより 98mg の淡黄色結晶が得られた (合計の収率 86%) エーテル-メタノールで再結晶して微黄色柱状晶を得た。

mp. 99.6～100.9°C

MS (M/z) 364 (M^+), 308, 293

Anal Found: C, 69.05; H, 8.77; S, 17.26

Calcd for $C_{21}H_{32}OS_2$: C, 69.17; H, 8.85; S, 17.60

1H NMR ($CDCl_3$) 1.13 (9H, s, \pm -Bu), 1.30 (9H, s, \pm -Bu), 1.65~1.80 (4H, m, 2 nonallylic (CH_2)), 2.61~2.74 (4H, m, 2 allylic (CH_2)), 3.69 (3H, s, OMe), 5.30 (1H, dd, $J = 13.0, 1.5$ Hz, $CH = CHOMe$), 6.32 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, $= CH - OMe$), 6.47 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, \pm -Bu- $C = CH$).

IR (KBr disk) 1637s, 1611 cm^{-1} , m ($=C=$).

7-ブロモ-5-エチルチオ-4,6-ジメチルシクロヘンタ[b]ピラン(113)

褐色フラスコ中 5-エチルチオ-4,6-ジメチルシクロヘンタ[b]ピラン(42)

41mg (0.18mmol) の無水塩化メチレン 25ml 溶液を窒素気流下 $-60^\circ C$ に冷却し、0.16M 臭素の四塩化炭素溶液 1.10ml (0.18mmol) を滴下し。 $-60^\circ C$ で 10 分間攪拌して水を加えた。室温にもどしながら 飽和重曹水を滴下して有機層を分離した。水層をエーテルで抽出して有機層と合併せ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗い乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナ (20g) でクロマトして (ヘキサン), 53mg の黒赤色体として 113を得た (収率 92%)。これを 10% エーテル-メタノールから再結晶して黒赤色柱状晶を得た。

mp 65.2~66.8 °C

MS (M/z) -314, 312 (M^+) 257, 255, 225, 223

1H NMR ($CDCl_3$) 1.12 (9H, s, S- \pm -Bu), 2.48 (3H, s, C_6Me), 2.92 (3H, s, C_4Me), 6.29 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H_3), 7.69 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H_2).

臭素が過剰にならざり $\underline{121}, \underline{122}$ が生成した。 $\underline{121}$ は 113 と分離困難で純品は得られなかつた。

$\underline{121}$: 1H NMR 1.24 (s, \pm -Bu), 2.48 (s, C_6Me), 5.43 (s, CH_2Br), 6.58 (d, $J = 5.0$ Hz, H_3), 7.77 (d, $J = 5.0$ Hz, H_2).

$\underline{122}$; エーテル-メタノールから再結晶して黒紫色柱状晶

mp 120.9~123.8 °C (dec.)

MS (M/z) 474, 472, 470, 468 (M^+).

1H NMR (CD_3Cl) 1.23 (9H, s, $S-\ddot{S}-Bu$), 2.43 (3H, s, C_6Me),
6.88 (1H, d, $J=5.5\text{ Hz}$, H_3), 7.86 (1H, d, $J=5.5\text{ Hz}$, H_2),
8.71 (1H, s, $CHBr_2$).

3,6-ジーオーブチル-2-ホルミルシクロヘンタ[b]チオフェン-4-オン (II3)

(a) 5-オーブチルチオシクロヘンタ[b]チオピラン(33)から

窒素気流下シクロヘンタ[b]チオピラン(33) 38.2mg (0.114mmol)を無水塩化メチレン 25ml に溶解し、寒剤で冷却した。0.190M臭素の四塩化炭素溶液 1.20ml (0.228mmol, 2.0eq) を滴下していくと、深青色から徐々に退色してほぼ半量(1当量)滴下時には橙黄色となり。以後色の変化はほとんどなかった。その後30分間攪拌した後飽和重曹水 40ml を15分かけて滴下して、氷冷下に20分間攪拌した。有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ 2%チオ硫酸ナトリウム、飽和食塩水で洗って、乾燥した。減圧濃縮して6%含水シリカゲル(2g)でクロマト(ヘキサン～5%エーテル-ヘキサン)精製して、12.0mg の黄色固体としてシクロヘンタ[b]チオフェン-4-オン II3 が得られた(収率 58%)。1当量の臭素を用いると、II3 が 42%で得られ、15%の33 が回収された。II3 の粗結晶はエーテル-ヘキサンで再結晶(結晶はヘキサンにかなり溶けるので洗浄にはメタノールを用いた)して橙黄色柱状結晶が得られた。

mp 124.5～125.9°C (融点附近で昇華性がある)

MS (M/z) 276 (M^+), 261.

高分解能 276.1204 2.0 mmass $C_{16}H_{20}O_2S$

261.1013 6.5 mmass $C_{15}H_{17}O_2S$

1H NMR ($CDCl_3$) 1.32 (9H, s, $C_6-\ddot{S}-Bu$), 1.56 (9H, s, $C_3-\ddot{S}-Bu$),
5.48 (1H, s, H_5), 10.31 (1H, s, CHO).

($CF_3COOH-CDCl_3, 0^\circ C$) 1.36 (9H, s, $C_6-\ddot{S}-Bu$), 1.56 (9H,
s, $C_3-\ddot{S}-Bu$), 5.72 (1H, s, H_5), 10.26 (1H, s, CHO).

^{13}C NMR (CD_3COCD_3) 29.0, 31.8, 34.1, 38.1, 122.0, (C5),
138.9, 146.0, 155.6, 164.1, 165.0, 185.0 (CHO).

(CDCl₃) 28.9, 31.8, 33.5, 37.7, 121.7 (C₅), 138.2, 144.8, 155.8, 164.2, 184.5 (CHO) (重アセトン中の 164.1, 165.0 の 2種の炭素のシグナルが 164.2 に重なっている。).

IR (KBr disk) 1705 s (C=O), 1639 cm⁻¹, s (C=C).

ES (cyclohexane) 248.0 ($\epsilon = 5470$), 289.5 (23900), 297.0 (27400), 329.5 (2140), 342 sh (1770), 358 sh (909), 429 (1090).

(b) 5-メトキシシクロヘンタ[b]チオピラン(8)から

窒素気流下 シクロヘンタ[b]チオピラン(8) 20.6 mg (0.0745 mmol) を無水塩化メチレン 15 ml に溶かし、寒剤で冷却して 0.178 M 臭素の四塩化炭素溶液 0.42 ml (0.075 mmol, 1.0 eq) を 5 分で滴下した。15 分間攪拌の後、飽和重曹水を加えて 30 分間室温で攪拌した。有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層に合わせ 飽和重曹水 2% チオ硫酸ナトリウム、飽和食塩水の順で洗って乾燥した。減圧濃縮して、3% 含水アルミナ (5 g) でクロマト (ヘキサンへ 2% エーテル-ヘキサン) し、ヘキサンで溶出する分画から 5.5 mg の臭素を回収した (回収率 27%)。1% エーテル-ヘキサンより 6.3 mg の黄色固体として 113 を得た (収率 31%)。臭素を 1 当量以上用いると回収は減るが (1.6 当量用ると回収はなくなるが 収率 27%) 収率が低下した。後に述べる 5 位プロモ体の混合物となったりして再現性にとぼしい。

113 は、アルミナのカラムクロマトでは若干分解するようであるが、この場合は臭素を回収するためにアルミナを用いた。

ジプロモ体 (114)

113 7.9 mg (0.029 mmol) を無水塩化メチレン 4 ml に溶かし、窒素気流下 寒剤で冷却し、0.190 M の臭素の四塩化炭素溶液 0.19 ml (0.036 mmol, 1.2 eq) を滴下した。そのまま 30 分間攪拌後 2% チオ硫酸ナトリウムを加えて、有機層を分離し、飽和食塩水で洗って乾燥した。濾過して、減圧濃縮し、析出した固体をエーテル-ヘキサンで洗い、9.4 mg の無色固体としてジプロモ体 114 を得た (収率 75%)。これを塩化メチレン-ヘキサンで再結晶して無色柱状晶を得られた。

mp 164~167°Cで発煙して赤変し、170°C附近で溶解した。

FDMS (M/z) 438, 436, 434 (M^+)*

1H NMR ($CDCl_3$) 1.32, 1.55 (9H, 各S, C_6-t-Bu), 1.58 (9H, S, C_3-t-Bu), 5.18, 5.30 (1H, 各S, H₅), 10.49 (1H, S, CHO)**

IR (KBr disk) 1725 s ($=O$), 1651 ($=C$).

ES (CH_2Cl_2) 258.5 ($\epsilon = 25000$), 297.0 nm (9890).

* EI法では脱 Br^- したものか大きく出て M^+ は出しない。

** シス,トランスの混合物と思われる。1.55, 5.30の面積強度は小さく、1.32と1.55の比は7:2である。

5-ブロモ-3,6-ジ- t -ブチル-2-ホルミルシクロヘンタ[b]チオフェン-4-オン (115)

ジブロモ体(114) 13.4mg (0.031mmol) を塩化メチレンに溶かし、3%含水アリミナ (3g) のカラムを通して。カラム中で直ちに赤くなり、溶出液は朱赤色となる。濃縮することにより 8.1mg の有機溶媒に難溶性の赤色固体として 115 を得た(収率79%)。塩化メチレン-エーテルで再結晶して、赤色柱状晶が得られた。

mp 209.7~212.0°C (昇華性あり)

MS (M/z) 356, 354 (M^+), 341, 339.

1H NMR ($CDCl_3$) 1.50 (9H, S, C_6-t-Bu), 1.54 (9H, S, C_3-t-Bu), 10.32 (1H, S, CHO).

IR (KBr disk) 1726, 1713 m ($=O$), 1635 cm^{-1} , s ($=C$).

ES (CH_2Cl_2) 253.0 ($\epsilon = 5980$), 299.0 sh (27100), 307.5 (29900), 340.5 (2710), 471 nm (1490).

5-ブロモ-3- t -ブチル-2-ホルミル-6-メチルシクロヘンタ[b]チオフェン-4-オン (116)

窒素気流下 5-メキシシクロヘンタ[b]チオピラン(54) 15.8mg (0.0674mmol) の無水塩化メチレン 10ml 溶液を -70°C に冷却し、0.16M臭素

の四塩化炭素溶液 0.70 ml (0.11 mmol, 1.7 eq)* を滴下すると、色は、黄赤色となった。-30°Cまで50分間で温度を上昇させると、黄色となった。水を加えた後に室温にもどし、** 有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、水、飽和食塩水で洗い乾燥した。濃縮して 6%含水シリカゲルでクロマト*** (5%~10% エーテル-ヘキサン) し、10% エーテル-ヘキサンで溶出する分画から、6.8 mg の暗赤色結晶として 5位ブロモ体 (116) を得た(收率 32%)。

* 臭素の量を減らしても收率が低下するのみで 5位がブロモ化されない生成物は全く得られなかた (1.1 eq でも 116 が 6.5%)。これは 6位がメチル基であるために臭素化を受けやすくなっているためか、不安定なためと思われる。

** 重曹水を加えても低收率ながら生成物が得られるが、抽出液は赤褐色となり濃縮するとヒタルを生じ クロマトペイariにくくなる。水で後処理すると有機層は淡黄色であり カラムにチャージと同時に赤味がでる。従って後処理前はジブロモ体として存在して万々。重曹処理ありでは、シリカゲル上で脱臭化水素していると考えられ、重曹処理では反応が止まらないものと思われる。

*** 粗生成物をアルミナのカラムに通すと、生成物は得られずよい。しかし再結晶した 116 はアルミナのカラムでも分解の様子はないから、アルミナでは脱臭化水素の收率が悪いと考えられる。

エーテル-ヘキサンで再結晶して橙赤色柱状品

mp 151~155.0°C

MS (M/z) 314, 312 (M⁺)

¹H NMR (CDCl₃) 1.54 (9H, s, t-Bu), 2.15 (3H, s, Me), 10.30 (1H, s, CHO).

IR (KBr disk) 1730, 1711 m (C=O), 1629 cm⁻¹, s (C=C).

6-*t*-ブチル-2-ホルミル-3-メチルシクロヘンタ[b]チオフェン-4-オン(117)

5-*t*-ブチルチオシクロヘンタ[b]チオピラン(58) 41.6mg (0.142 mmol) の無水塩化メチレン 25 ml 溶液を窒素気流下、寒剤で冷却し、0.178 M 臭素の四塩化炭素溶液 1.75 ml (0.312 mmol, 2.2 mg) を滴下すると、溶液は黄色となった。そのまま 30 分間攪拌後、飽和重曹水を滴下し、室温で 30 分間攪拌した後 2% チオ硫酸ナトリウムを加えて、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し有機層と合わせて、飽和重曹水、2% チオ硫酸ナトリウム、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮後 3% 含水アルミナ(15g)のクロマト(ヘキサンへ 5% エーテル-ヘキサン)を行ない、ヘキサンで溶出する分画から 6.7mg の 58 を回収し(回収率 16%)、5% エーテル-ヘキサンで溶出する分画から 6.7mg の 橙黄色油状物として 117 を得た(収率 20%)。結晶化には成功しなかった。

MS (M/z) 234 (M⁺) , 219

¹H NMR (CDCl₃) 1.35 (9H, s, *t*-Bu), 2.61 (3H, s, Me), 5.56 (1H, s, H₅) 9.95 (1H, s, CHO).

IR (neat) 1714 s (C=O), 1660 cm⁻¹, s (C=C).

チオピリリウムイオン(118)

窒素気流下 *t*-ブチルチオシクロヘンタ[b]チオピラン(33) 19.7mg (0.0589 mmol) の無水塩化メチレン 15 ml 溶液を寒剤で冷却し、0.178 M 臭素の四塩化炭素溶液 0.66 ml (0.12 mmol, 2.0 mg) を滴下すると、橙黄色となった。そのまま 40 分攪拌後 2% チオ硫酸ナトリウム水溶液 4ml を滴下し、次いで飽和重曹水を加えると深青色となった。室温で 30 分攪拌して有機層を分離し、水層をエーテルで抽出して有機層と合わせ、飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮し 1.5% 含水アルミナ(5g)のクロマト(ヘキサン)で精製して 19.5 mg の 33 を回収した(回収率 99%)。33 3.4 mg を重塩化メチレン 0.2 ml に溶かし NMR サンプルチューブに注入、Ar 置換して -35°C に冷却し、0.178 M 臭素の四塩化炭素溶液 0.10 ml (0.178 mmol, 1.8 mg) を滴下して振とうすると 橙黄色となった。この溶液の ¹H NMR スペクトルを測定すると ほぼ單一に 118 として帰属できるスペクトル

が得られた。この塩化メチレン溶液に約3当量の臭素の四塩化炭素溶液を加えた黄色の溶液について電子スペクトルを測定した。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 0°C) 1.31, 1.36, 1.79 (27H, 各s, $\text{J} = 9.0 \text{ Hz}$), 7.50 (1H, s, H_6), 8.98 (1H, d, $\text{J} = 9.0 \text{ Hz}$, H_3), 10.04 (1H, d, $\text{J} = 9.0 \text{ Hz}$, H_2); 図4-1.

ES (CH_2Cl_2) 272.5 ($\epsilon = 48700$), 370 nm, sh (5030).

チオピリリウムイオン (119)

5-メトキシシクロヘンタ[b]チオピラン(8) 3.7 mg (0.013 mmol) を重塩化メチレン 0.3 ml に溶かし、NMR チューブに入れ Ar 置換して -35°C に冷却した。0.178 M 臭素の四塩化炭素溶液 0.09 ml (0.016 mmol, 1.2 eq) を加えて振とうすると橙黄色となった。その溶液の ^1H NMR スペクトルを測定した。

^1H NMR* (CD_2Cl_2 , 0°C) 1.32 (s, $\text{a}-\text{C}_7-\text{t-Bu}$), 1.62, 1.58 (各s, $\text{b}-\text{t-Bu}$), 1.66 (s, $\text{a}-\text{C}_4-\text{t-Bu}$), 3.55 (s, $\text{b}-\text{OMe}$), 4.05 (s, $\text{a}-\text{OMe}$), 6.22 (s, $\text{a}-\text{H}_5$), 6.39 (s, $\text{b}-\text{H}_5$), 8.88 (d, $\text{J} = 9.0 \text{ Hz}$, $\text{b}-\text{H}_3$), 8.97 (d, $\text{J} = 9.0 \text{ Hz}$, $\text{a}-\text{H}_3$), 9.98 (d, $\text{J} = 9.0 \text{ Hz}$, $\text{b}-\text{H}_2$), 10.19 (d, $\text{J} = 9.0 \text{ Hz}$, $\text{a}-\text{H}_2$).

* 1.32のsは低温にする broad になる。(a:b の比は OMe の面積比より 14:5)

チオピリリウムイオン (120)

5-メトキシシクロヘンタ[b]チオピラン(8) 10.5 mg (0.0380 mmol) の無水塩化メチレン 0.4 ml 溶液をアルゴン雰囲気下 -30°C に冷却し、0.178 M 臭素の四塩化炭素溶液 0.26 ml (0.046 mmol, 1.2 eq) を滴下すると橙黄色となった。 -30°C で 20 分攪拌の後 0°C に温度を上げ 四塩化炭素 1 ml を滴下して 4 時間放置してから徐々に結晶が析出してきた。窒素雰囲気下に滤別し、四塩化炭素で洗って 5.4 mg

の黄赤色針状晶として 120 を得た(收率 42%)。

mp 166.0~169.5°C (dec.)

FDMS (M/z) 261 (M⁺).

¹H NMR (CD₃CN) 1.48, 1.55 (1H, 各 s, ^t-Bu), 6.46 (1H, s, H₆), 8.74 (1H, d, J = 9.3 Hz, H₃), 9.45 (1H, d, J = 9.3 Hz, H₂).

IR (KBr disk) 1732 cm⁻¹, s (c=0).

文 献

- 1) a) M. Nakagawa, Pure. Appl. Chem., 44, 885 (1975);
b) M. Nakagawa, Angew. Chem., 91, 215 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 202 (1979).
- 2) 中川, 伊与田, 舟藤, 山口, 第12回非ベンゼン系芳香族化学討論会
講演要旨集, 121 (1979).
- 3) M. Iyoda and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 4743 (1973).
- 4) a) R. Muneyuki, M. Morimoto, M. Tanaka, T. Katakami, T. Kashitani, M. Iyoda, and M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 2565 (1973); b) M. Iyoda, F. Ogura, T. Azuma, S. Akiyama, and M. Nakagawa, Chem. Lett., 1867 (1982).
- 5) R. Mayer, J. Franke, V. Horák, I. Hanker, and R. Zahradník, Tetrahedron Lett., 289 (1961).
- 6) D. M. McKinnon, E. R. Hassan, and M. Chanhan, Can. J. Chem., 55, 1123 (1977).
- 7) a) G.V.Boyd, J. Chem. Soc., 1979 (1958); b) G. V. Boyd, ibid., 55 (1959).
- 8) a) G. V. Boyd, A. W. Ellis, J. Chem. Soc. (B), 349 (1966); b) G. V. Boyd and F. W. Clark, J. Chem. Soc. (C), 859 (1966).
- 9) A. G. Anderson, W. F. Harrison, R. G. Anderson, and A. G. Osborne, J. Am. Chem. Soc., 81, 1255 (1959).
- 10) a) A. G. Anderson and W. F. Harrison, Tetrahedron Lett., (2) 11 (1960); b) A. G. Anderson, W. F. Harrison, and

- R. G. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3448 (1963);
c) A. G. Anderson and W. F. Harrison, J. Am. Chem. Soc.,
86, 708 (1964).
- 11) J. Harley-Mason and C. R. Harrison, J. Chem. Soc., 4872
(1963).
- 12) P. W. Thies, Tetrahedron, 24, 313 (1968).
- 13) R. -P. Godeau, J. -C. Rossi, and I. Fourasté, Phyto-
chemistry, 16, 604, (1977); R. -P. Godeau, Y. Pélassier,
and I. Fourasté, Trav. Soc. Pharm. Montpellier, 38, 343
(1978).
- 14) F. Abe, H. Okabe, and T. Yamauchi, Chem. Pharm. Bull.,
25, 3422 (1977).
- 15) K. C. Joshi, P. Singh, S. Taneja, P. J. Cox, R. A. Howie,
and R. H. Thomson, Tetrahedron, 38, 2703 (1982).
- 16) B. Iddon and R. M. Scrowston, Advan. Heterocycl. Chem.,
11, 177 (1970); M. P. Cava, N. M. Pollock, O. A. Mamer,
and J. Mitchel, J. Org. Chem., 36, 3932 (1971).
- 17) S. S. Danyluk and W. G. Schneider, J. Am. Chem. Soc.,
82, 997 (1960).
- 18) I. Degani, L. Lunazzi, and F. Taddei, Boll. Sei. Fac.
Chim. Ind. Bologna, 23, 131 (1965).
- 19) Y. Hasegawa, Y. Kai, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, Y.
Aso, M. Iyoda, and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 22,
3065 (1981).
- 20) Y. Aso, M. Iyoda, S. Fujisawa, S. Yamaguchi, and M.

- Nakagawa, Tetrahedron Lett., 22, 3061 (1981).
- 21) E. R. H. Jones and B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 937 (1946); I. Heilbron, E. R. H. Jones, and M. Julia, ibid., 1430 (1949).
- 22) S. Akiyama, M. Iyoda, and M. Nakagawa, J. Am. Chem. Soc., 98, 6410 (1976); S. Akiyama, S. Nakatsuji, T. Hamamura, M. Kataoka, and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 2809 (1979).
- 23) W. H. Pirkle and M. Dines, J. Heterocycl. Chem., 6, 1 (1969).
- 24) M. Iyoda, Y. Aso, and M. Nakagawa, Heterocycles, 18, 137 (1982).
- 25) C. Ainsworth, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 536 (1963).
- 26) P. Schiess, H. L. Chia, and C. Suter, Tetrahedron Lett., 5747 (1968); G. M. Pilling and F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc., 93, 1970 (1971).
- 27) 伊与田, 田中, 宇蘇, 小田, 日本化学会 第45春季年会講演要旨集
Ⅱ 932 (1982)
- 28) Nazarov 閉環反応の最近の例
- a) T. Hiyama, M. Shinoda, and H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 101, 1599 (1979); b) R. M. Jacobson and G. P. Lahn, J. Org. Chem., 44, 462 (1979); c) W. E. Fristad, D. S. Dime, T. R. Bailey, and L. A. Paquette, Tetrahedron Lett., 1999 (1979); d) F. Cooke, R. Merck, J. Schwimdean, and P. Magnus, J. Org. Chem., 45, 1046

(1980).

- 29) B. Ragonnet, M. Santelli, and M. Bertrand, Tetrahedron Lett., 955 (1971).
- 30) 田中, 伊与田, 小田, 未発表
- 31) 妥蘇, 伊与田, 中川, 片桐, 工藤, 第14回非ベンゼン系芳香族化学討論会予稿集, 93 (1981)
- 32) B. A. Hess, Jr., and L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc., 95, 3907 (1973).
- 33) M. J. S. Dewar and H. N. Schmeising, Tetrahedron, 5, 116 (1959).
- 34) International Table for X-ray Crystallography, Vol. III. Birmingham: Kynoch Press (1962).
- 35) J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim, and D. G. Watson, Acta Cryst., 15, 1 (1962).
- 36) G. W. Wheland and D. E. Mann, J. Chem. Phys., 17, 264 (1949).
- 37) D. F. Ewing, Org. Magn. Resonance, 12, 499 (1979).
- 38) P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc., 83, 1838 (1961); A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant, and W. M. Litchman, J. Am. Chem. Soc., 92, 2386 (1970); S. Braun and J. Kenkeldei, Tetrahedron, 33, 1827 (1977).
- 39) Y. Aso, M. Iyoda, and M. Nakagawa, Tetrahedron lett., 23, 2473 (1982).
- 40) シクロペンタ[*b*]チオフェン-4-オンの合成 およびスペクトル
C. P. Ivanov and D. M. Mondeshka, C. R. Acad. Bulg. Sci., 21, 343 (1968); S. L. Spasov, D. M. Mondeshka, and C. P.

Ivanov, C. R. Acad. Bulg. Sci., 21, 351 (1968); C. P.
Ivanov and D. M. Mondeshka, Rev. Roum. Chim., 20, 547
(1975).

- 41) a) I. Degani, R. Fochi, and C. Vincenzi, Gazz. Chim. Ital., 97, 397 (1967); V. G. Kharchenko, N. M. Yartseva, and A. A. Rassudova, Zh. Org. Khim., 1513 (1970); b) I. Degani and R. Fochi, Ann. Chim. (Rome), 58, 251 (1968).
- 42) a) A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Chem. Ber., 93, 599 (1960); A. T. Balaban, Org. Prep. Procedures, 1, 63 (1969); b) K. Dimroth and W. Mach, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7, 460 (1968);
- 43) C. L. Pederson, Acta Chem. Scand., 29B, 791 (1975).
- 44) a) H. Hofmann and G. Salbeck, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8, 456 (1969); b) A. Chatterjee and B. Bandyopadhyay, Indian J. Chem., 11, 446 (1973).
- 45) D. D. MacNicol and J. J. McKendrich, Tetrahedron Lett., 2593 (1973); R. A. Archer and B. S. Kitchell, J. Am. Chem. Soc., 88, 3462 (1966).
- 46) a) H. Hofmann, H. Westernacher, and H. -J. Haberstroh, Chem. Ber., 106, 349 (1973); b) W. Cotterill, C. J. France, R. Livingstone, and J. R. Atkinson, J. Chem. Soc. Perkin 1, 817 (1972).

謝 辞

本研究を行なうにあたり、常に暖かい御指導と励ましを賜わりました 中川正澄 大阪大学名誉教授に心から感謝いたします。

数多くの有益な御助言を頂き、本論文発表にあたり御尽力くださった 村田一郎 教授に心から御礼申し上げます。

実験結果について有益な討論をしていただきました 新宮啓司 助教授に御礼申し上げます。本研究を行なうにあたり、細かな点まで懇切に御指導いただき、本論文作成にあたっても多大な御尽力をいただいた 伊與田正彦 博士に感謝いたします。X線構造解析をしていただきました 大阪大学工学部 笠井暢民 教授、甲斐泰博士に御礼申し上げます。双極子モーメントの測定と CNDO/2 法による計算をしていただきました 弘前大学片桐茂良 教授に御礼申し上げます。ジメチル体の合成において協力いただいた 山下節子 学士、反応機構に関する実験を引用させていた 小田研究室 田中成佳 学士に感謝いたします。本論文の作成にあたり、暖かい励ましと御協力を頂いた 名古屋大学化学測定機器センター 野依良治 教授、早川芳宏 助教授、近藤忠雄 博士に深く感謝いたします。本研究を行なうにあたり、多くの御助言や励ましを頂きました 栗谷 博子、住吉宗宣、今城精一、吉川幸宏 博士を始めとする以前の中川研究室の皆様に御礼申し上げます。

困難な測定など心よく引き受けくださいました NMR 実験室の 李健一 博士、土居幹嗣、安達清治氏、質量分析室の 安達広氏、元素分析室の 奥宮正和、林かずよ、広部友子の各氏に御礼申し上げます。

本研究が多くの方々の御協力によって為し遂げられたことを銘記し、直接、関接に御世話をなった皆様に深く感謝いたします。