

Title	オクタジエンインジア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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

オクタジエンインジアル誘導体の
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

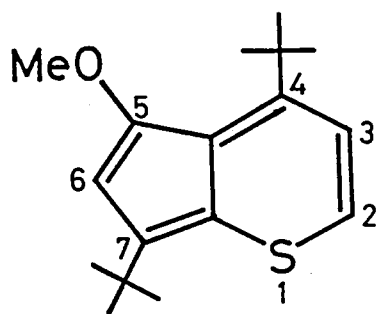
安蘇芳雄

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) ズ- ϵ -ブチル体およびジメチル体	14
	b) ϵ -ブチル-メチル体	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ペンタ[b] 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

が、反応条件下で熱的に環化した生成物と考えられた。⁴⁾ このよび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(6)の他に深青色結晶($mp\ 117.0 \sim 117.9\ ^\circ C$)を得た。6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ペクトルと元素分析により分子式 $C_{17}H_{24}OS$ と決定され、電子スペクトルは $634\ nm$ ($\epsilon = 610$) に最長波長吸収帯を有しており、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、まず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-*tert*-ブチル-5-メトキシシクロペンタ[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

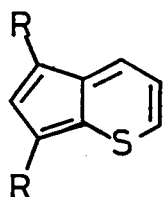


8

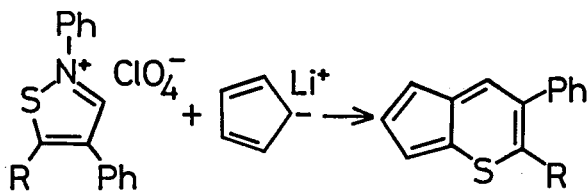
構造的な性質や反応性について、興味をもたれる化合物である。

8の母体であるシクロペンタ[b]チオピラン(9a)は1961年

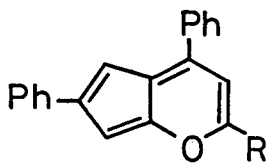
Mayerらによって合成された⁵⁾が、不安定なためかその構造的な性質については明らかにされておらず、電子スペクトルの報告があるのみである(528-532 nm に吸収を有する)。また、親電子置換反応によって5,7位置換体(9b, 9c, 9d)を得ている。最近 McKinnon らは、イソチアゾリウム塩(10)とシクロペンタジエニルアニオンとの反応でシクロペンタ[cb]チオピラン誘導體(11)の生成を報告している。⁶⁾ 11の ¹H NMR スペクトルにおいて環プロトンは、芳香環プロトンの領域に吸収を示している。酸素類似体



9a R = H
 b R = Cl
 c R = H, NO₂
 d R = H, COCO₂Me
 R. Mayer (1961)

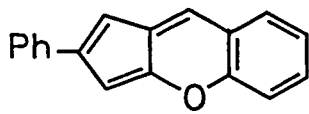


10
 11a R = H (55%)
 b R = SMe (61%)
 D. M. McKinnon (1977)

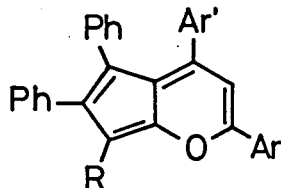


12a R = Ph
 b R = Bu^t

G. V. Boyd (1958)



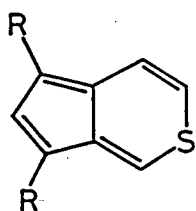
13



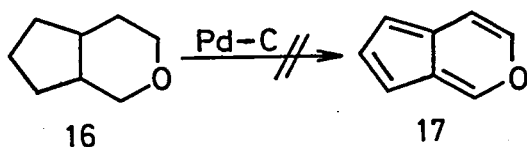
14a Ar = Ar' = Ph, R = H
 b Ar = p-MeOC₆H₄,
 Ar' = Ph, R = H
 c Ar = Ph, R = H
 Ar' = p-MeOC₆H₄

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~cも合成され14aについて置換反応が検討され(R=Bu^t, NO₂, N₂Ph, Cl, Br, CHO), さらに13~14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⁾

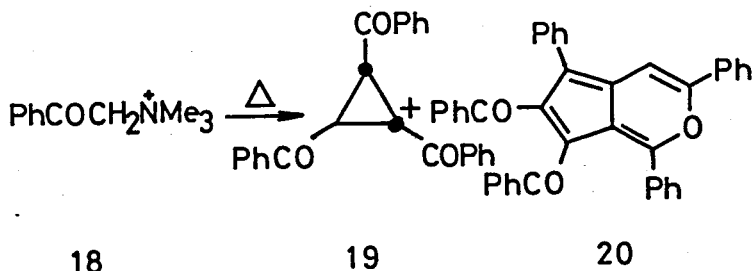
一方、シクロペンタ[c]チオピラン(15)は、1959年 Anderson らによって母体が合成され、⁹⁾ その後多くの置換体も合成されて、スペクトルの性質や反応性の面から詳細な研究がなされている。¹⁰⁾ シクロペンタ[c]ピラン(17)の合成例は少なく、Anderson らによる飽和体(16)の脱水素による方法では合成できなかった。¹⁰⁾ 後に Harley-Mason らはフェナシルアンモニウム塩(18)の熱分解反応



- 15a R=H
 b R=Cl
 c R=SCN
 d R=Br
 e R=COCH₃



A. G. Anderson

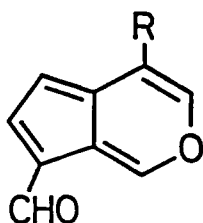


A.G.Anderson(1960)

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。⁽¹⁾

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)⁽²⁾、
viburtinal(21b)⁽³⁾、cerbinal(21c)⁽⁴⁾、norviburtinal(21d)⁽⁵⁾
などが知られている。



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

私は、先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おり、
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
を旨と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, $J=10.0, 0.5$ Hz), 7.17 d (1H, $J=10.0$ Hz)	
	6.57 d (1H, $J=0.5$ 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 α -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、 α -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。

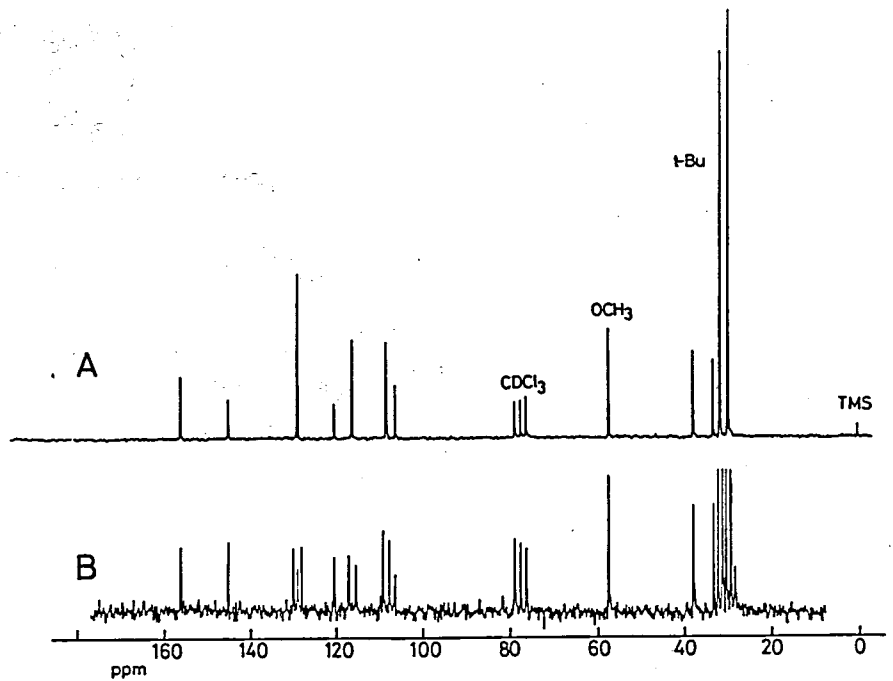
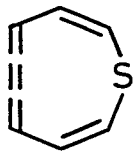
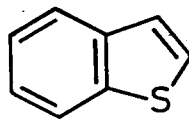


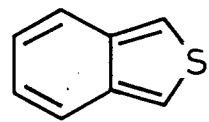
図 2-1 深青色物質の ^{13}C NMR スペクトル (CDCl_3)
 proton noise decoupling 測定 (A) と off-resonance 測定 (B)



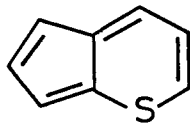
22



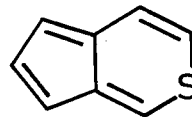
23



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 となった。この ことから この 骨格 として 単環性 の デヒドロチア [q] アズレン (23), 双環性 の ベンゾチオフェン類 (23 と 24) および シクロペンタチオピラン類 (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 異なっており (23, 24 は ¹⁶⁾ほとんど 無色), 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

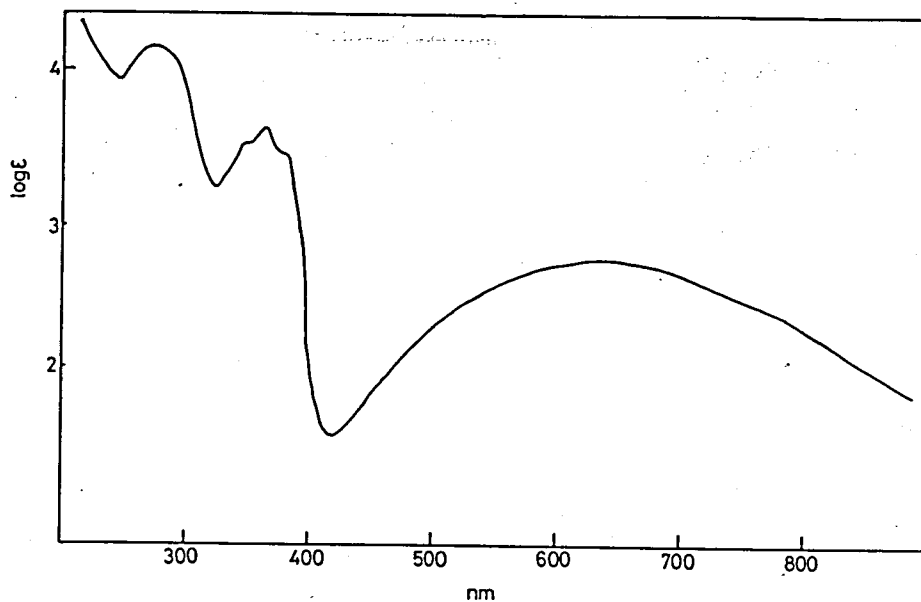
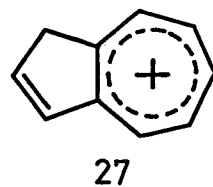
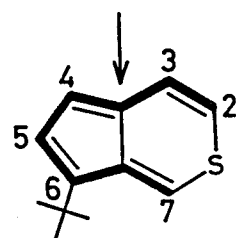
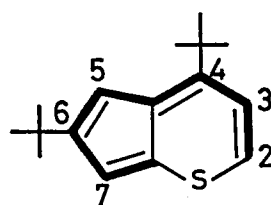
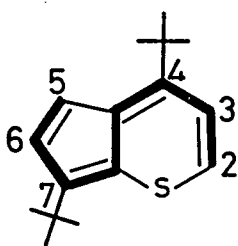


図 2-2 深青色物質の電子スペクトル (シクロヘキサン)

では説明できない。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

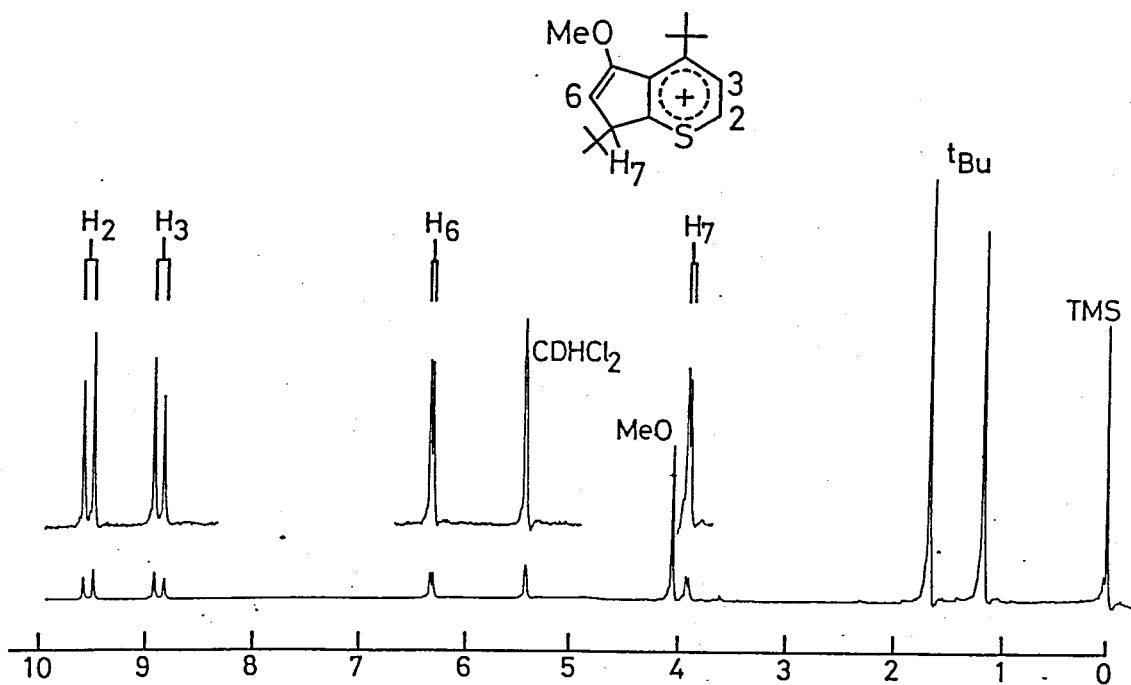
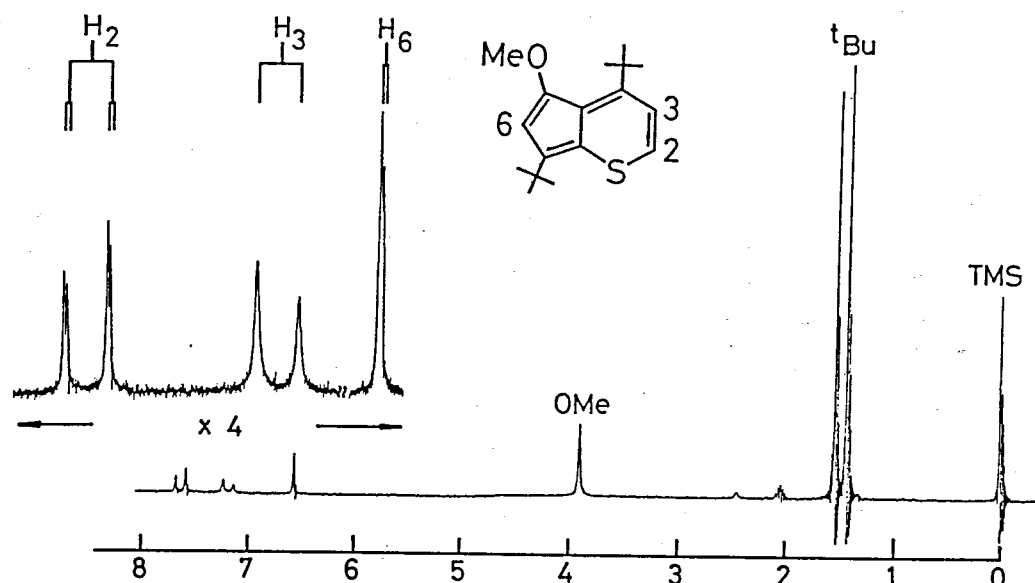


あることがわかった。先のヒドロキシアセタール(4)から深青色物質が生成する反応条件下では炭素-炭素結合の開裂は起こらないと考えられるので、出発物の炭素骨格は25, 26では下図の太線のように、2つのα-ブチル基は25aでは4, 7位 25bでは4, 6位に置換したものとなるが、26では縮環位の3αに位置することになりシクロペンタ[c]チオピラン(26)は除外できる。従って、この深青色物質はシクロペンタ[b]チオピラン骨格(25)を有すると決定できた。



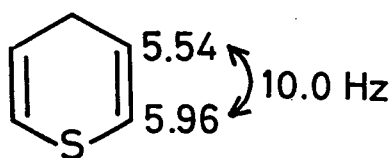
次に置換基の位置は¹H NMR スペクトルから決定された。

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。

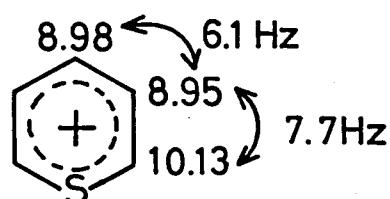


2-3 27 (上図, $\text{CCl}_4\text{-CD}_3\text{COCD}_3$, $t\text{C}$) と 28 (下図, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$, -30°C) の ^1H NMR スペクトル

δ のスペクトルにおいて δ 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, 25a, b の構造からみて6員環部の H_2, H_3 と考えらる。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¹⁹⁾ 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



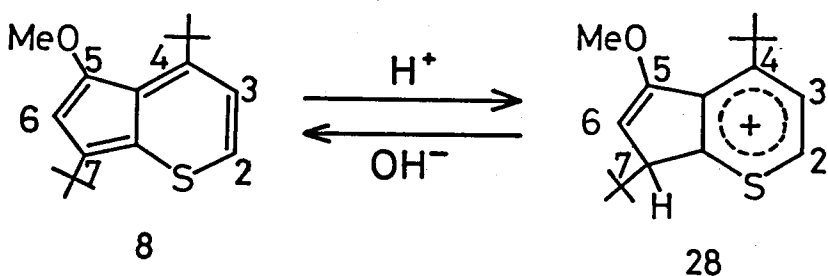
29



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, α -ブチル基が7位に置換した25aであることにより, 同時にメトキシ基は5位に置換していることになる。以上の結果, この深青色物質は4,7-ジ- α -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, 大阪大学工学部笹井研究室でやっていただいた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(15a)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

ずれ 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, 7位でプロトン化したカチオン体 28 であると考えられる。
 H₂ の帰属は 8 を -78°C で n-ブチルリチウムでリチオ化し, 次
 いで D₂O で処理することによって得られた 2 位重水素化体において
 7.63 のシグナルが消失することから確かめられた。

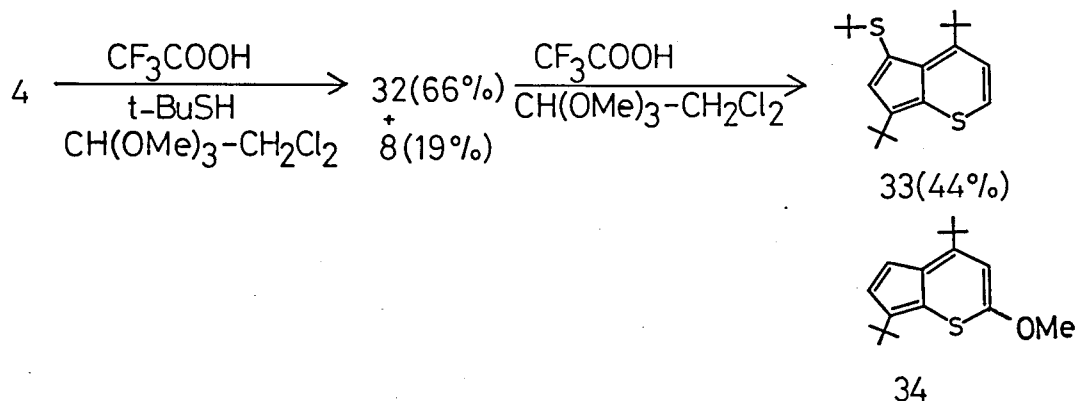
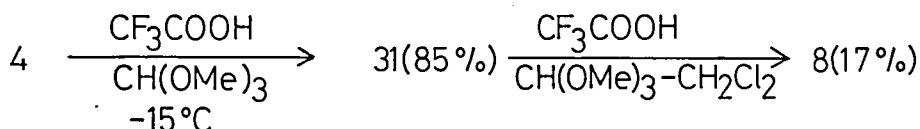
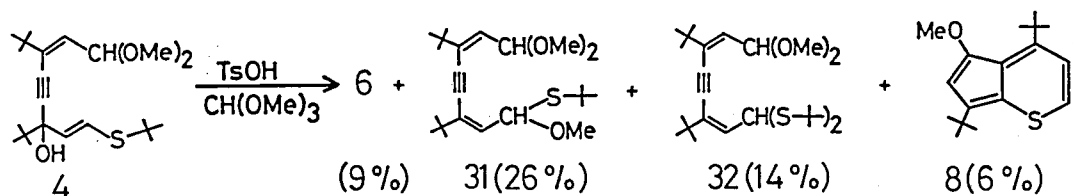


2-2 合成と構造

a) ジーエーブチル体およびジメチル体²⁰⁾

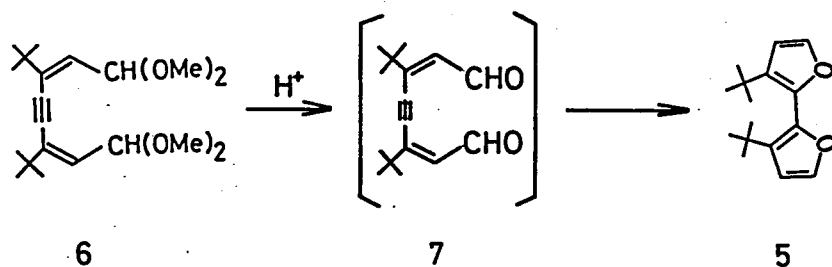
メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)の収率よい合成と生成機構の検討のためにまずヒドロキシアセタール(4)から8への環化反応について検討した。

ヒドロキシアセタール(4)を、31℃、オルトギ酸メチル中p-TsOHで処理し、アルミナのカル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℃)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℃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(32)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。32 は先をオルギ酸メチル-塩化メチレン(1:4)中、*t*-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 8 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)を 31 の場合と同様に処理すると期待通りの環化が起こり、*t*-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℃)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

ばうと, 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。一オ, ジアセタール体 (6) も 8, 33 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 (7) を経て 3, 3'-ジ-ε-ブチル-2, 2'-ビフラン (5) を生成するのみであった。8, 33 の環化の際にオルトギ酸メチルを共存させるのは 8 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, ε-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 2-4 に示した。33 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 (8, 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

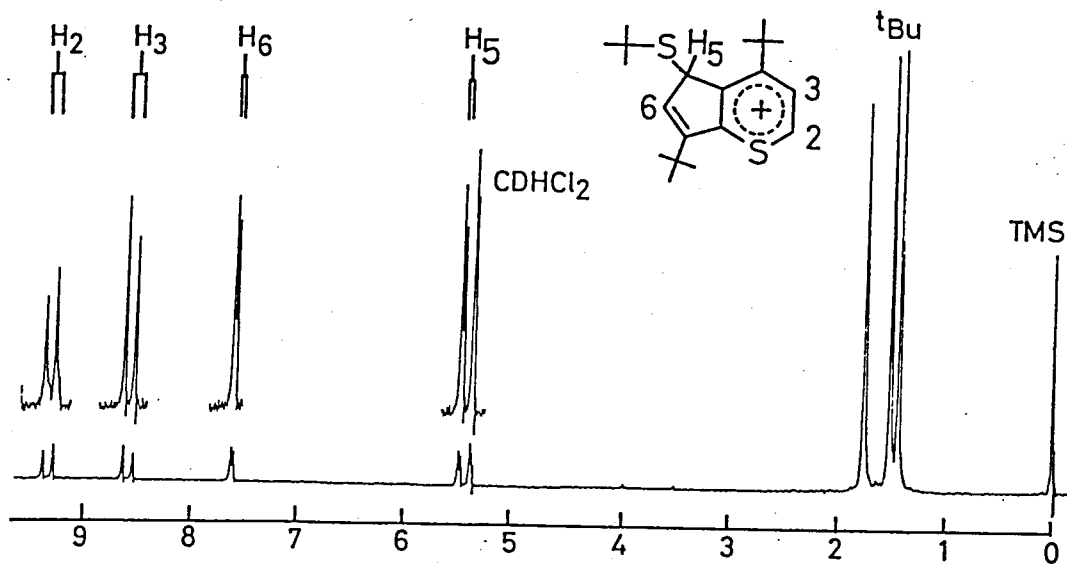
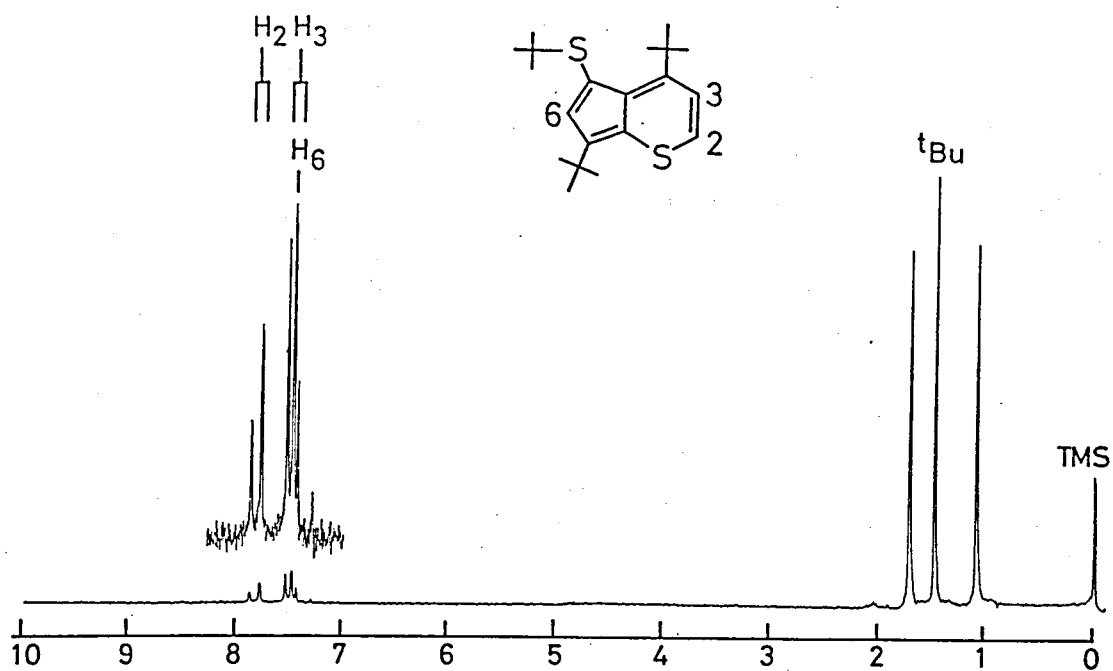
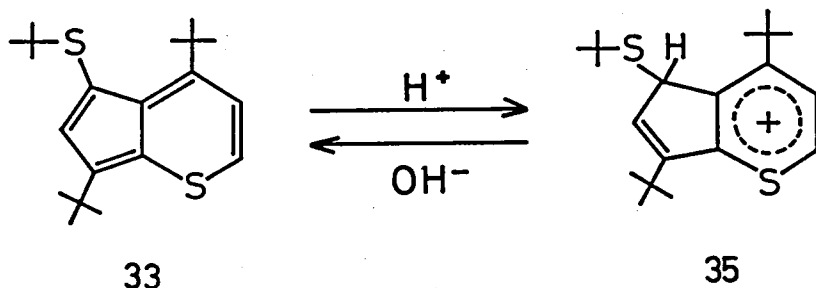


図 2-4 **33** (上図, $\text{CCl}_4\text{-CD}_3\text{COCD}_3$, rt) と **35** (下図, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$, -30°C) の $^1\text{H NMR}$ スペクトル

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

33 ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{CD}_3\text{COCD}_3$)			35 ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CD}_2\text{Cl}_2, -30^\circ\text{C}$)		
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^+	5.48	d ($J=2.0\text{ Hz}$)	H_5
1.48	s	C_7-Bu^+	1.75	s	C_4-Bu^+
1.09	s	SBu^+	1.50	s	C_7-Bu^+
			1.42	s	SBu^+

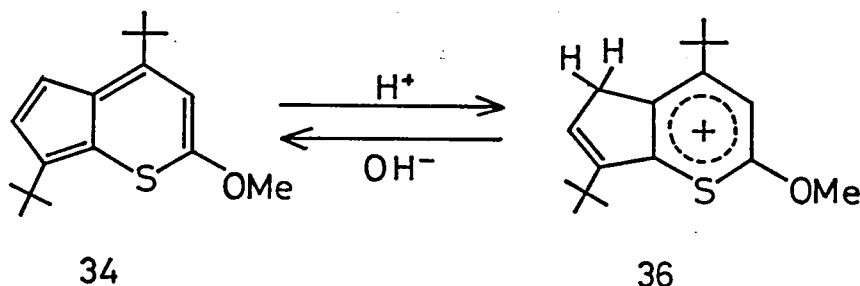


リングを有しており、やはり 35 の骨格から成っていることがわかる。従って、33 は 4,7-ジ-*t*-ブチル-5-*t*-ブチルチオシクロペンタ[*b*]チオピランと決定された。 ^{13}C NMR スペクトルもこの構造を支持している。また、この構造は 35 と同様に X 線構造解析によって確かめられた。¹⁹⁾ カチオン体における δ 5.48 の吸収はメトキシ体 (28) (δ 3.87) に比べてかなり低磁場に現われており、硫黄の磁気異方性を受ける 5 位でプロトン化したカチオン体 (35) と考えられる。33 の 6 員環部環プロトンのケミカルシフトは、メトキシ体 (28) とほぼ同じであるが、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の帰属はこ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 ₃ COCD ₃)			36 (CF ₃ COOH/CD ₂ Cl ₂ , 0°C)		
6.90	s	H ₅ , H ₆	7.71	s	H ₃
6.58	s	H ₃	7.29	t (J=2.0 Hz)	H ₆
4.05	s	OMe	4.43	s	OMe
1.56	s	C ₄ -Bu [†]	4.03	d (J=2.0 Hz, 2H)	H ₅
1.43	s	C ₇ -Bu [†]	1.59	s	C ₄ -Bu [†]
			1.47	s	C ₇ -Bu [†]



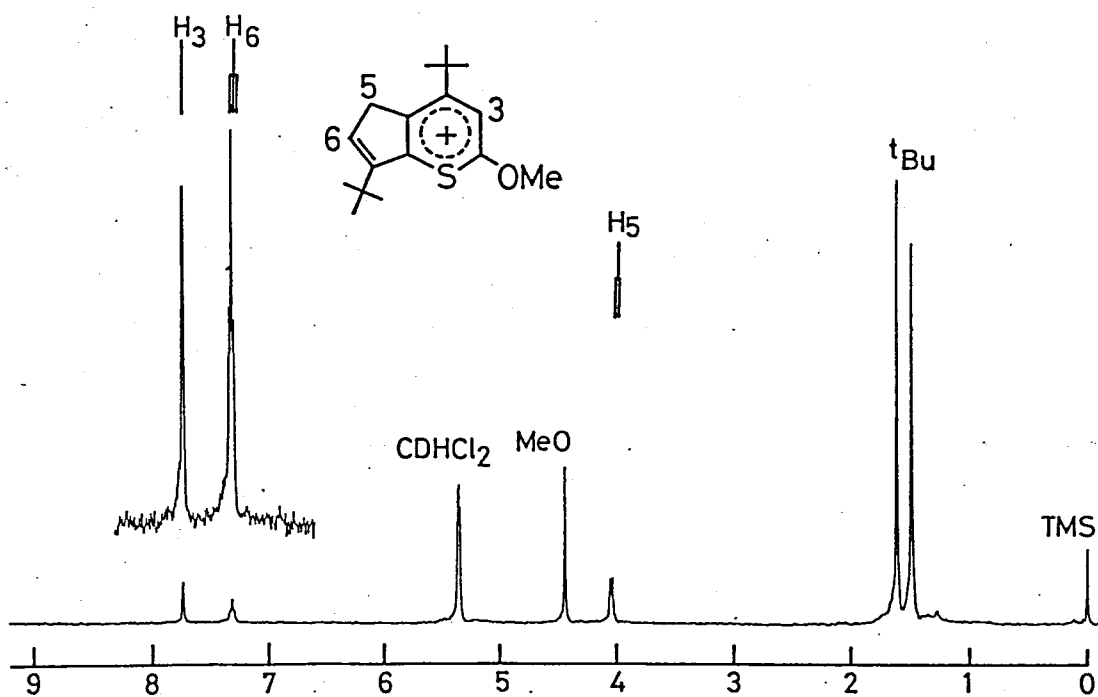
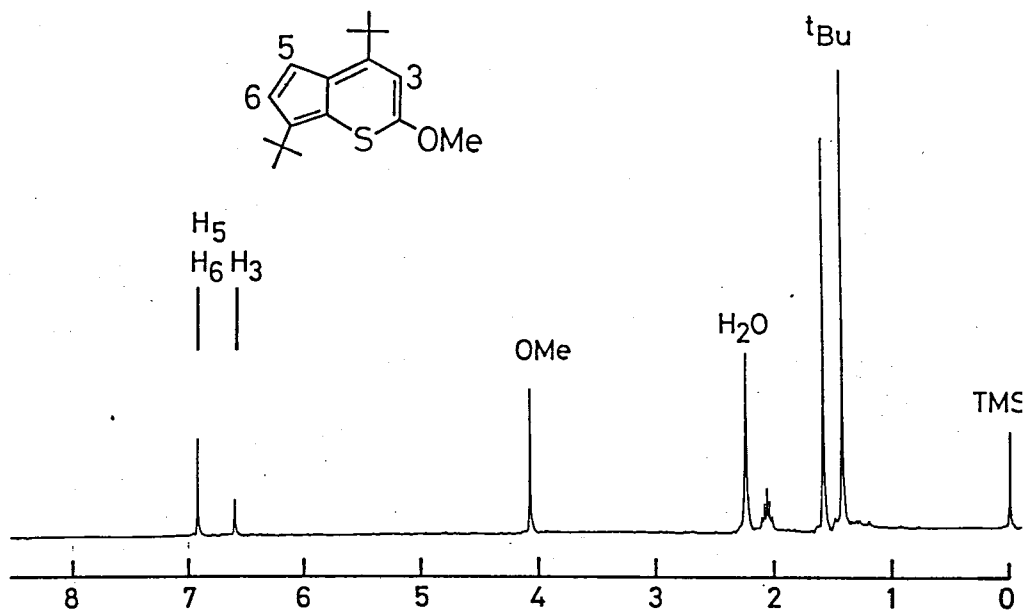
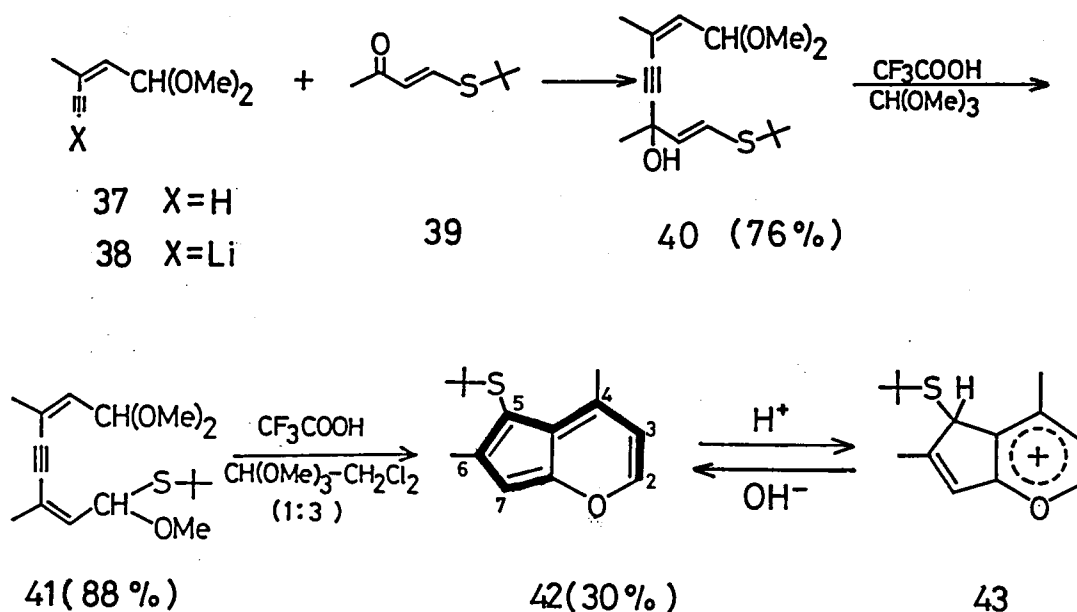


図 2-5 34 (上図, $\text{CCl}_4\text{-CD}_3\text{COCD}_3$, rt) と 36 (下図, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$, 0°C) の ^1H NMR スペクトル

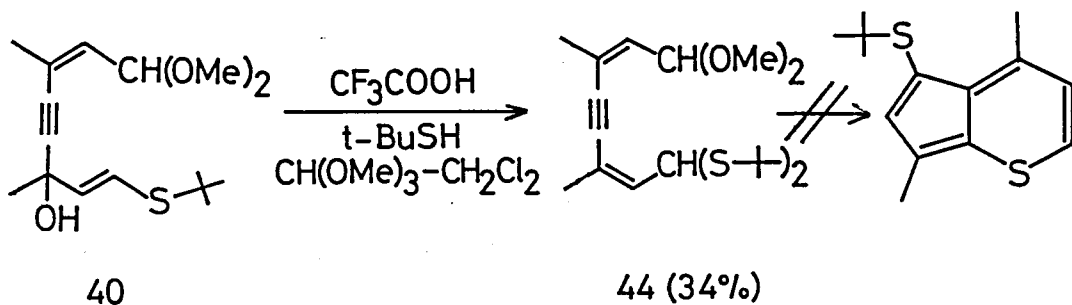
のダブルット ($J = 2.0 \text{ Hz}$) から明らかであり、4,7-ジ- α -ブチル-2-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン (34) と決定された。

以上のように 3,6-ジ- α -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、 α -ブチル体の場合と同様にして行なった (Scheme 2-1)。

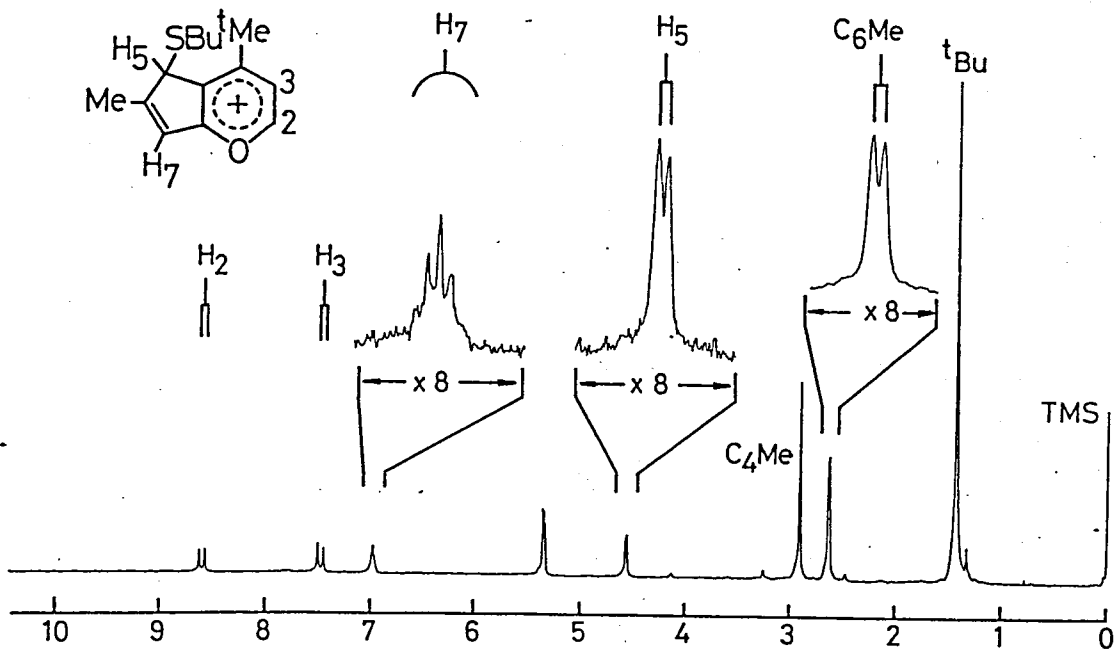
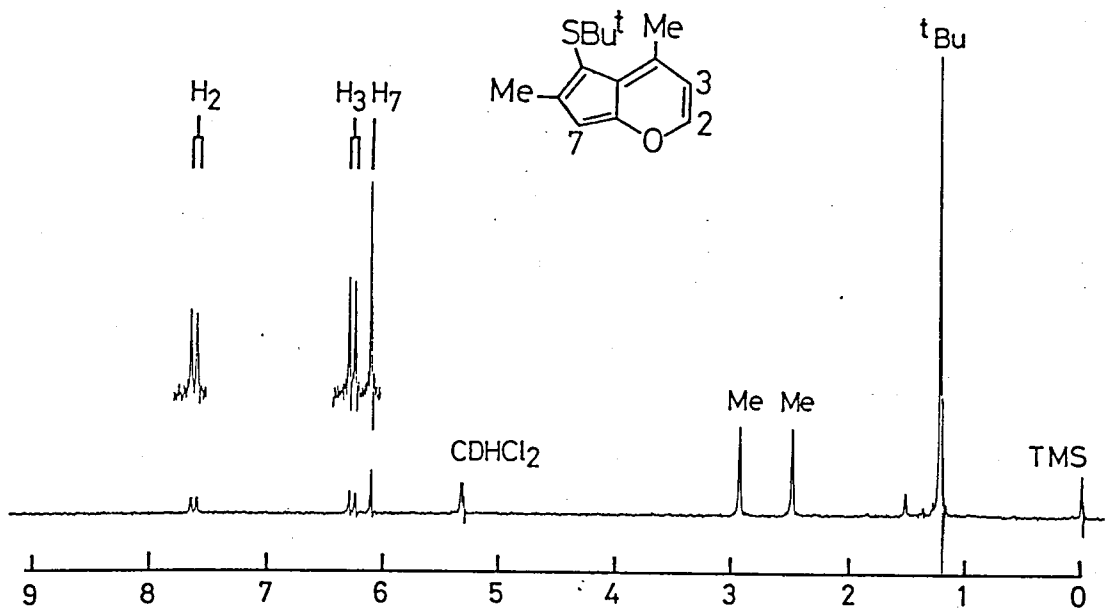


Scheme 2-1

3-メチル-2-ペンテン-4-インアル²¹⁾を通常の方法でアセタール化して得られた37をε-ブチルリチウムで処理してリチオ体(38)とし、これにメチルチオビニルケトン²²⁾(39)を作用させてヒドロキシアセタール(40, 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(41, 88%)を得た。41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、ε-ブチルチオ基の置換したシクロペンタ[b]ピラン誘導体(42)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(44)は40から34%の収率で得られ、これは環化すると5-ε-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]ピラン誘導体(42)も酸性溶液中では黄色のカチオン体(43)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。

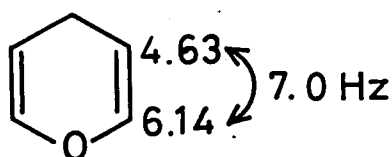


2-6 43 (CD₂Cl₂) と 43 (CF₃COOH-CD₂Cl₂, -30 °C) の ¹H NMR スペクトル

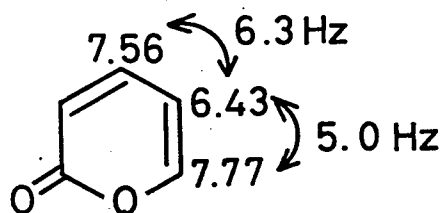
表 2-4 42 と 43 の ^1H NMR スペクトルデータ (δ 値)

42 (CD_2Cl_2)			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	$\text{C}_4\text{-Me}$	4.58	d ($J=1.1\text{ Hz}$)	H_5
2.46	s	$\text{C}_6\text{-Me}$	2.91	s	$\text{C}_4\text{-Me}$
1.19	s	SBu^\dagger	2.65	d ($J=1.2\text{ Hz}$)	$\text{C}_6\text{-Me}$
			1.44	s	SBu^\dagger

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



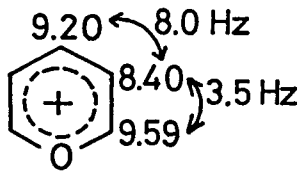
45



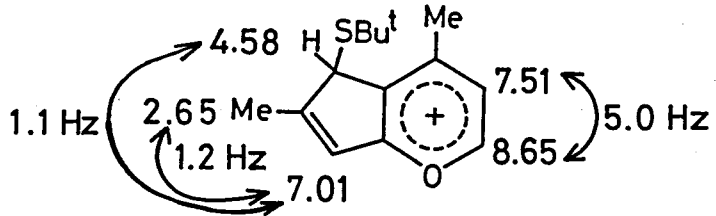
46

らは低磁場にシフトレ (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 H_2, H_3 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ン化したプロトン(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、43は5-*tert*-ブチルチオ-4,6-ジメチルシクロペンタ[b]ピランと決定できた。¹³C NMR スペクトルもこの構造として矛盾なく帰属できた。図2-7に43の電子スペクトルをBoydの合成した3置換体(13b)と共に示した。13b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、最長波長吸収帯はほぼ一致している。ちなみに13bの色は deep purple と報告されている。

シクロペンタ[b]ピラン(43)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。

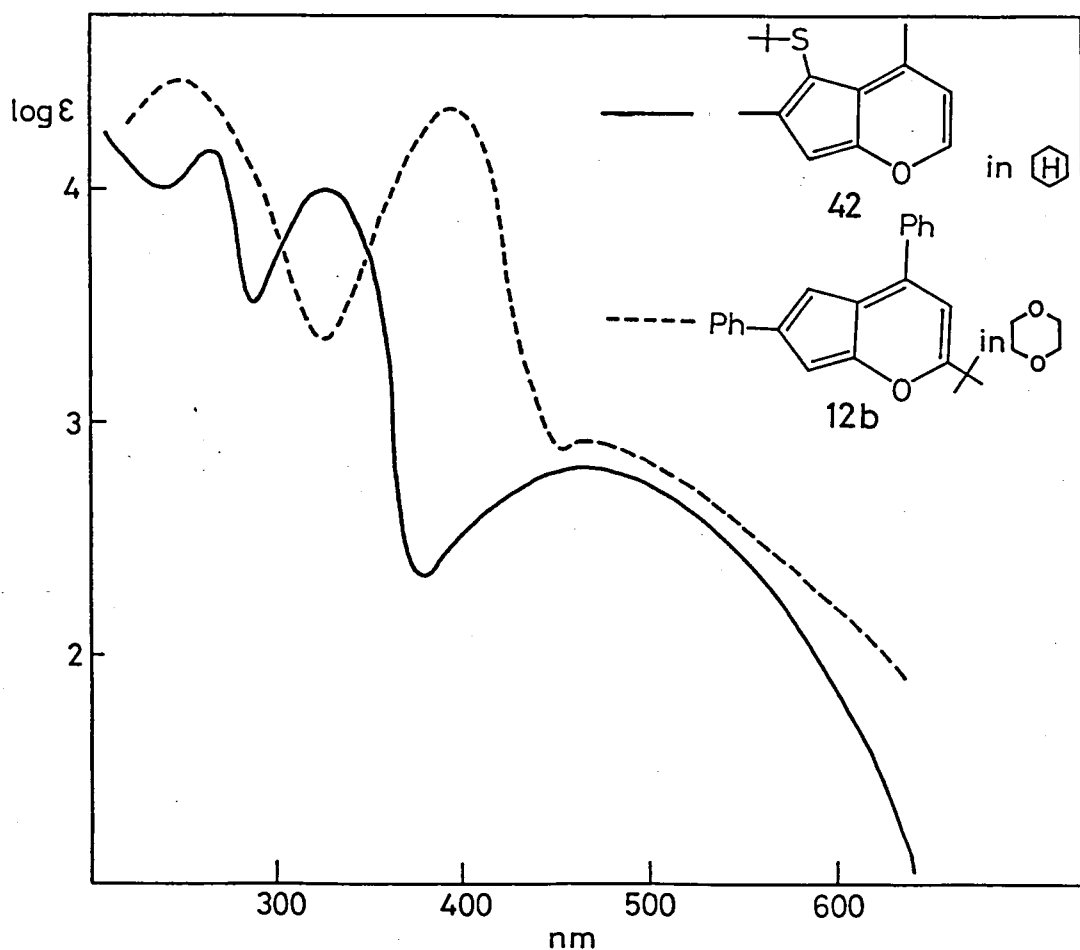
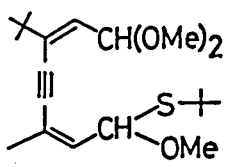
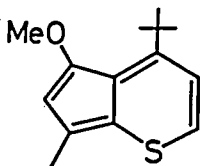
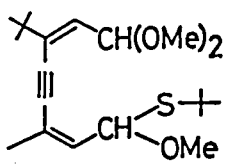
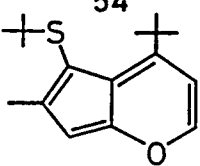
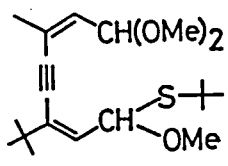
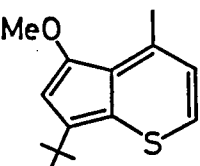
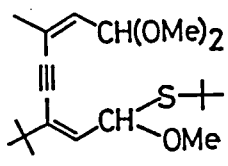
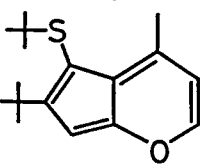
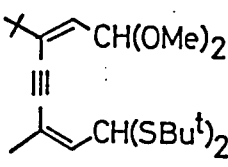
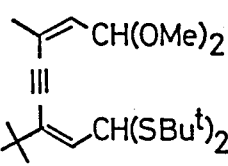
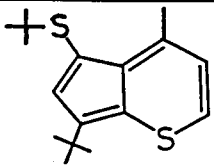


図 2-7 42 と 12b の電子スペクトル

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ル誘導体についてその環化反応を検討した。

ε-ブチルエンインアールジメチルアセタール(1)をε-ブチルリチウムで処理して得られたリチオ体(2)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-ε-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ε-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ε-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と50とはアルキル基の置換位置が反対の異性体である6-ε-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、メトキシシクロペンタ[b]チオピランあるいはε-ブチルチオシクロペンタ[b]ピロ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ル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 (%)
 49	1	20	 54	27
 49	1	1	 55	0.5
 52	1	20	 56	49
 52	1	1	 57	17
 50			—	—
 53	1	10	 58	66

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、相互に混じることとは全くなく、この環化は位置選択的に起こっていることがわかった。アセタール-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はできなかったが、異性体 53 からは 66% というよい収率で 5-*n*-ブ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 スペクトルによって決定した。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った。55 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-*n*-ブチル体の値も掲げた。まず、54 と 55 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 *n*-ブチル基は δ 1.50 にシグナルを示し、ジ-*n*-ブチル体 (5) の6員環 *n*-ブチル基に由来する低磁場側の 1.52 により近い値となっており、4-*n*-ブ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。従って、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-*n*-ブチル-7-

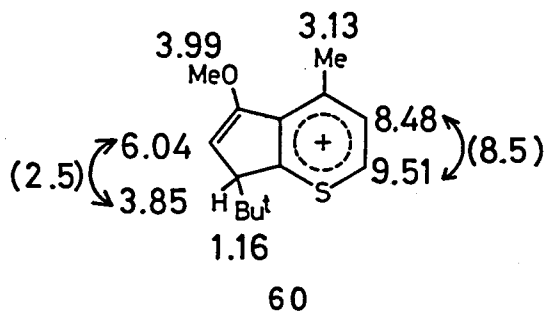
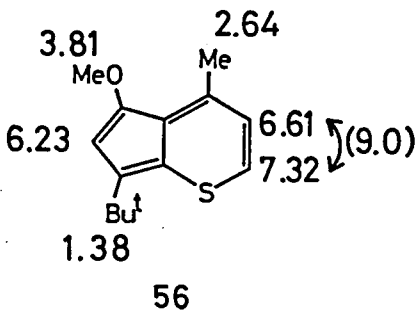
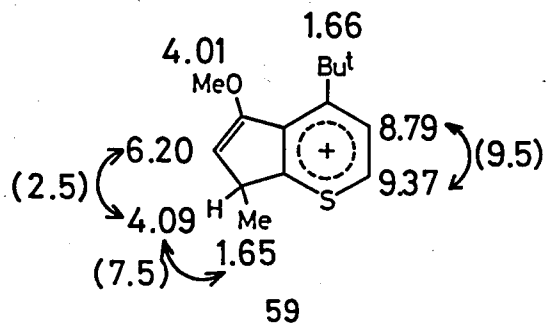
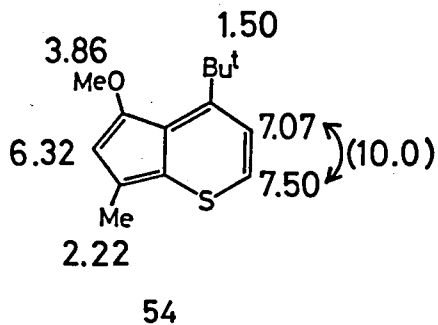
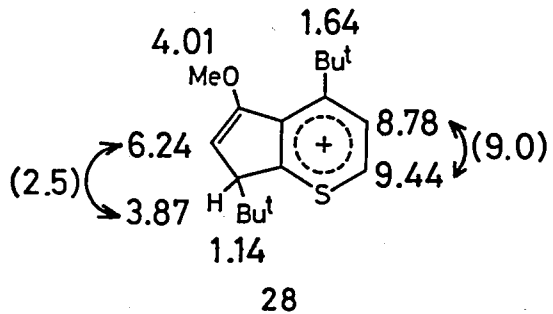
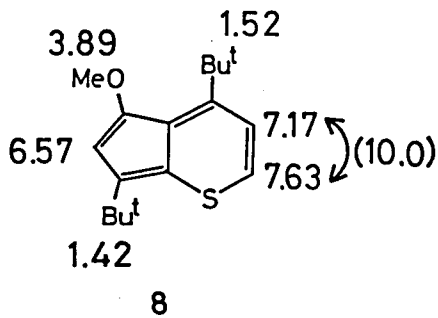
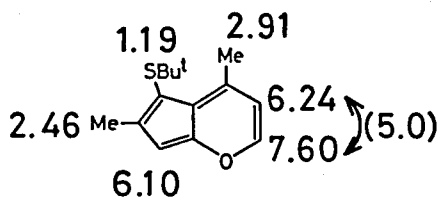


図 2-8 メトキシシクロペンタ[b]チオピラン類の¹H NMR δ値 (J/Hz)

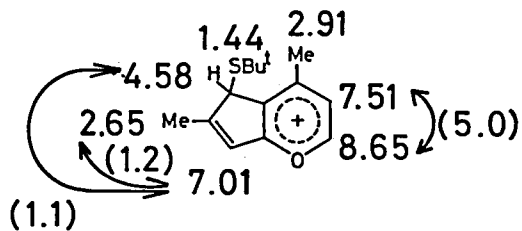
メチル-5-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン(54)と決定できた。次にもう一方のε-ブチル-メチル体(56)についてはεと比較すると、同様に環プロトンのパターンは類似しており、ε-ブチル基はδ 1.38にシグナルを示しεの5員環ε-ブチル基の1.42に近い。

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。専らカチオン体 (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、56 は 54 とはアルキル基の置換位置が逆の 7- ϵ -ブチル-4-メチル-5-メトキシシクロペンタ[b]チオピランである。

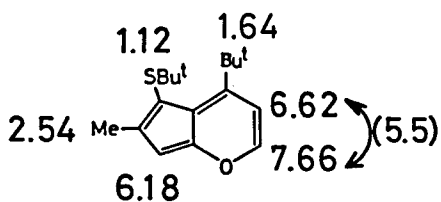
次に、2種の ϵ -ブチルチオシクロペンタ[b]ピランについてその $^1\text{H NMR}$ スペクトルデータを 図 2-9 にジメチル体 (42) と共に示した。まず 49 から得られたシクロペンタ[b]ピラン (55) の環プロトンのパターンは、ジメチル体 (42) とよく一致し、さらにメチル基は δ 2.54 にシグナルを示し、ジメチル体 (42) の5員環メチル基に近い値となっている。カチオン体においてもメチル基は、2.72 と 43 の5員環メチル基に近くまた、このメチル基にも 43 の場合と同様な5員環部環プロトンとの間に AMX_3 のカップリングパターンが観測された。従って 55 は 4- ϵ -ブチル-5- ϵ -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 ϵ -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- ϵ -ブチル-5- ϵ -ブチルチオ-4-メチルシクロペンタ[b]ピランである。



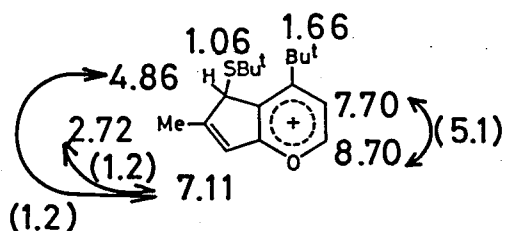
42



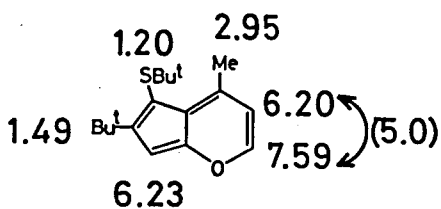
43



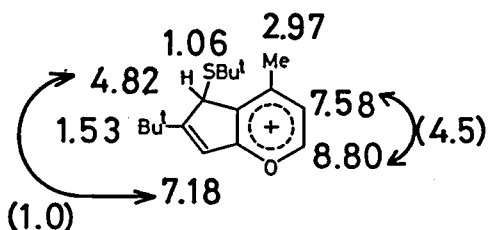
55



61



57



62

図 2-9 ㊄-ブチルチオシクロペンタ[b]ピラン類の
 $^1\text{H NMR}$ δ 値 (J/Hz)

最後にアセタール-チオアセタール(53)から得られた㊄-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。環プロトンと比較すると、58, 63 共にジ-㊄-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 α -ブチル基は1.47に観測され、ジ- α -ブチル体(33)の5員環 α -ブチル基に由来する高磁場側の α -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、 α -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、7- α -ブチル-5- α -ブチルチオ-4-メチルシクロペンタ[b]チオピランと推定できる。

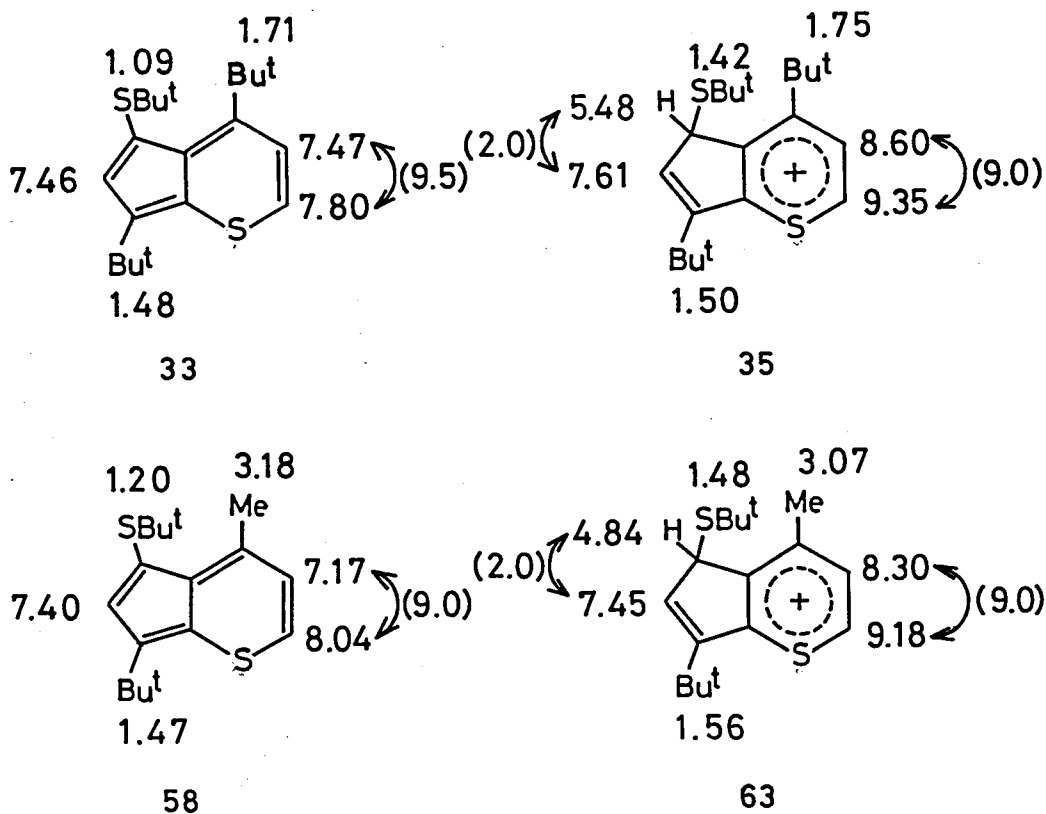
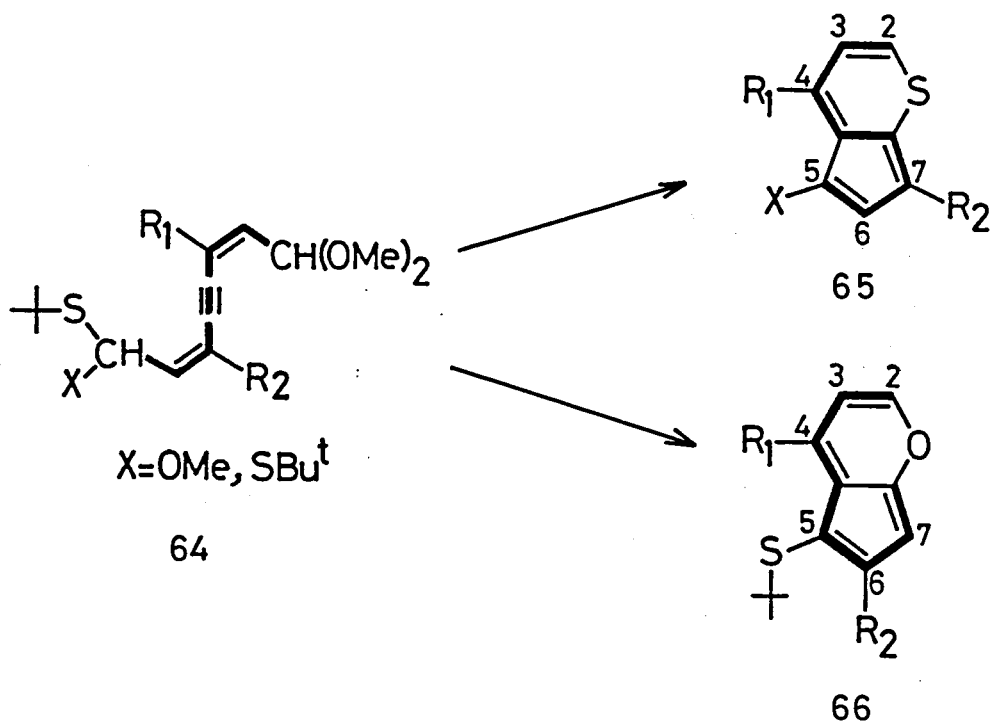


図 2-10 α -ブチルチオシクロペンタ[b]チオピランの $^1\text{H NMR}$ δ 値 (J/Hz)

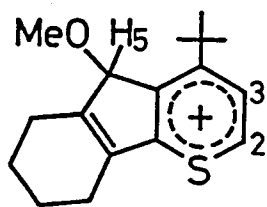
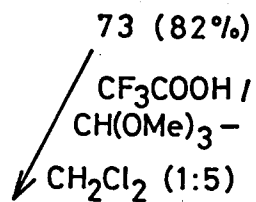
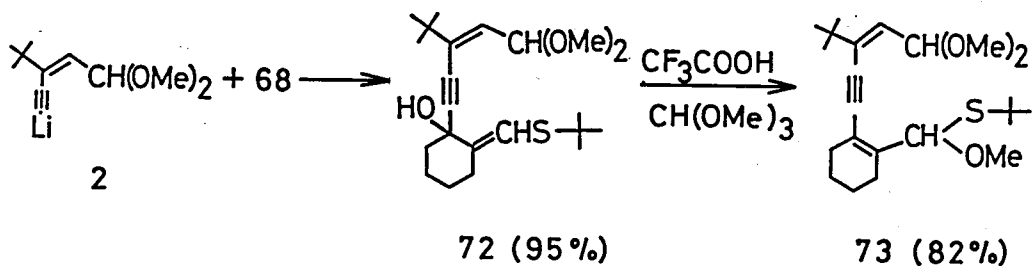
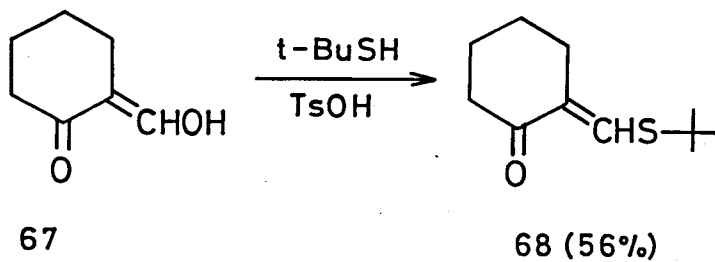
以上のようにしてオクタジエンインジアル誘導体の環化によって得られたシクロペンタ[b]チオピランおよびピラン類の構造がすべて決定された。出発物の構造と生成物の置換様式の関係についてみると、アセタール側の3位の置換基R₁は、シクロペンタ[b]チオピラン、ピラン共に6員環部の4位に、ハミチオアセタールあるいはチオアセタール側の6位の置換基R₂はシクロペンタ[b]チオピランでは5員環部7位に、シクロペンタ[b]ピランでは6位に置換したものであることが明らかとなった。この事からScheme 2-3 に示したように、出発物の炭素骨格は、生成物では65, 66の太線のようになることがわかった。



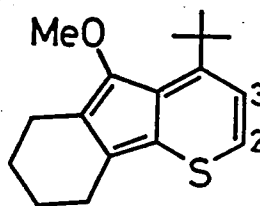
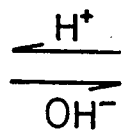
Scheme 2-3

(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)。 α -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 (2) とヒドロキシメチレンシクロヘキサノン (67)²⁵⁾ と α -ブチルメルカプタンの脱水縮合で得られる 2- α -ブチルチオメチレンシクロヘキサノン (68) を反応させてヒドロキシアセタール体 (72, 95%) とした。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うり 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) においてはプロトン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



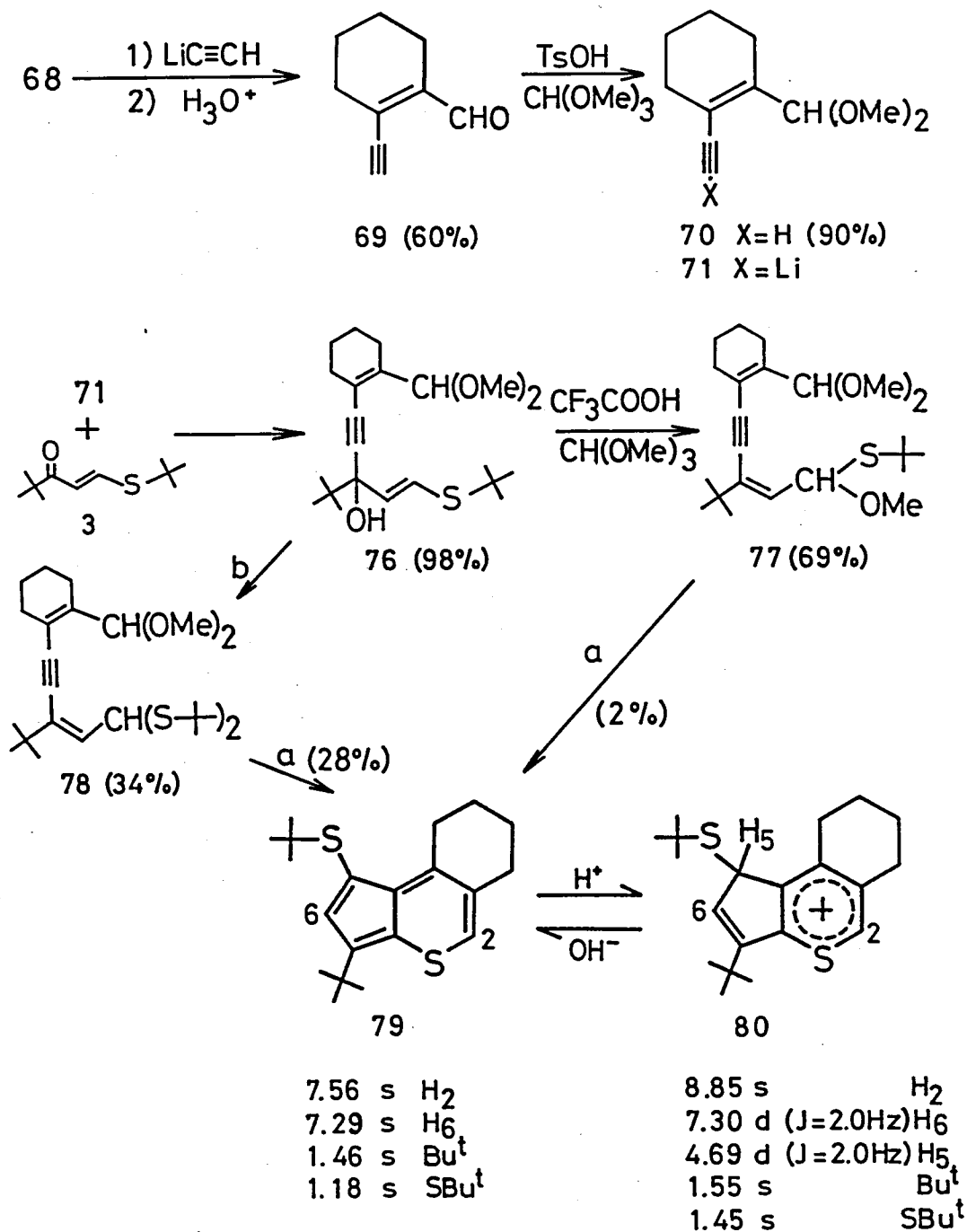
9.09 d (J=9.5 Hz) H₂
 8.48 d (J=9.5 Hz) H₃
 5.62 s H₅
 2.94 s OMe
 1.62 s Bu^t



7.62 d (J=9.5 Hz) H₂
 7.21 d (J=9.5 Hz) H₃
 3.88 s OMe
 1.54 s Bu^t

Scheme 2-4

誘導體も同様にして合成した (Scheme 2-5)。



a: $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}(\text{OCH}_3)_3\text{-CH}_2\text{Cl}_2$
 b: a + t-BuSH

Scheme 2-5

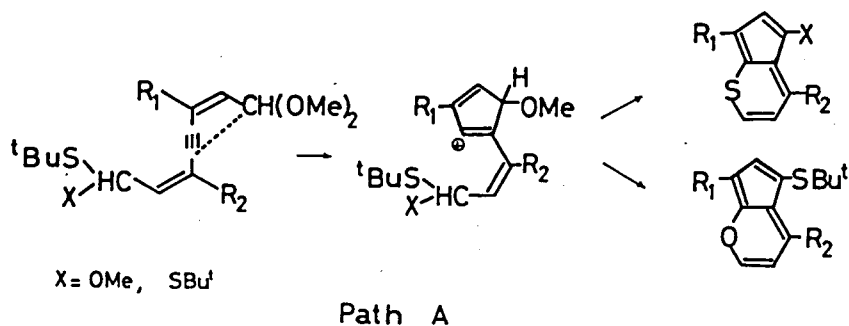
2-エチニル-1-シクロヘキセンカルボアルデヒド(69)²⁶⁾を通常の方法でアセタール化してジメチルアセタール体(70)とした。これをε-ブチルリチウム処理して得られるリチオ体(71)とε-ブチルチオビニルケトン(3)を反応させて、ヒドロキシアセタール(76, 98%)とし、これをオルトギ酸メチル中トリフルオロ酢酸でアセタール-ヘミチオアセタール体(77, 69%)に導いた。勿論オルトギ酸メチル-塩化メチレン中でトリフルオロ酢酸と処理してもメトキシシクロペンタ[b]チオピランは生成せず、反応温度を上昇させるとわずか2%ではあるがε-ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン(79)が得られた。このものは、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。勿論ヒドロキシアセタール(76)からε-ブチルメルカプ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)を環化の条件にさらすと、期待したとうりε-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-ジアールのアセタール-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-ε-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

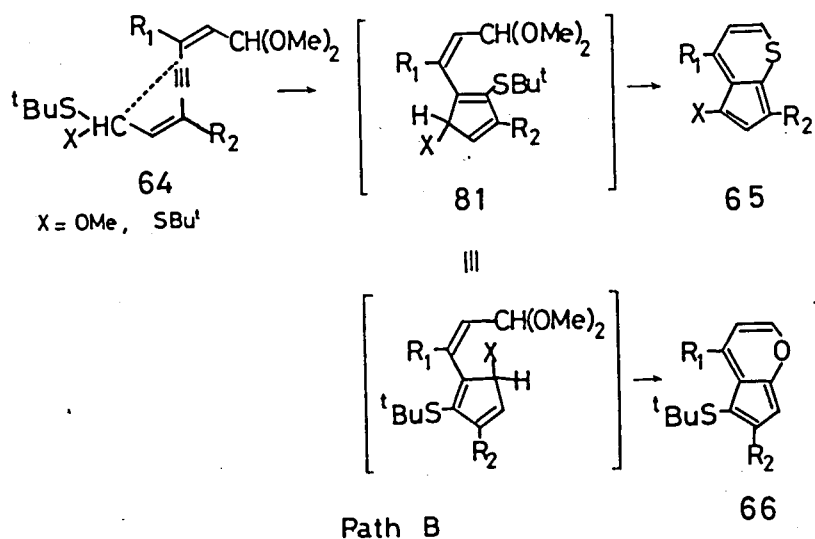
の種類による影響が大きい。二つのメチル基が置換している場合はシクロペンタ[b]ピランのみが、二つのエ-ブチル基あるいはエ-ブチル基とシクロヘキセン環が置換している場合はシクロペンタ[b]チオピランのみが得られた。エ-ブチル基とメチル基が置換した誘導体からは、反応条件によってシクロペンタ[b]チオピランとシクロペンタ[b]ピランの両方を得ることができた。アセタール-チオアセタール誘導体からは、5-エ-ブチルチオシクロペンタ[b]ピランが得られた。また、その環化様式はいずれの誘導体の場合も Scheme 2-3 の 65, 66 に示したようになっていたことが明らかとなった。現在のところその他のア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 置換シクロペンタ[b]チオピランおよびシクロペンタ[b]ピランを生成することがわかった。

2-3 生成機構

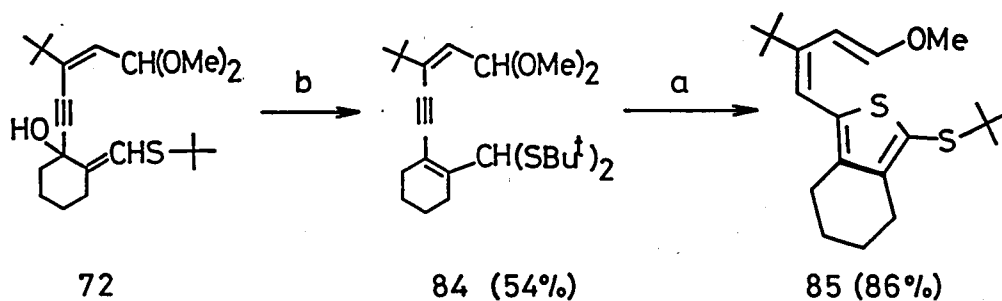
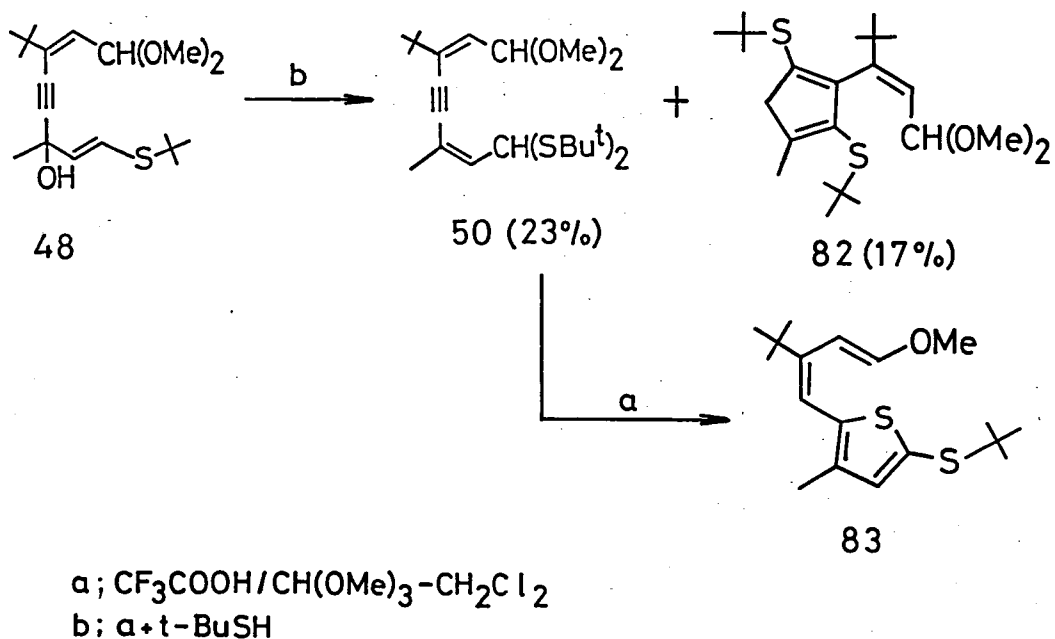
オクタジエンインジアル誘導体の酸触媒分子内環化によって生成したシクロペンタ[b]チオピランおよびピラン類の置換様式は Scheme 2-3 のごとく、アセタール側の3位の置換基 R_1 は6員環部に、ヘミチオアセタールあるいはチオアセタール側の6位の置換基 R_2 は5員環部に置換したものとなっている。生成機構として考えられる一つの可能性は、アセタール基の関与によって5員環が形成され、さらにシクロペンタ[b]チオピランあるいはピランに環化するものである (Path A)。しかしながらこの経路では生成物の



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 δ が破線の位置で α -ブチルチオ基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。



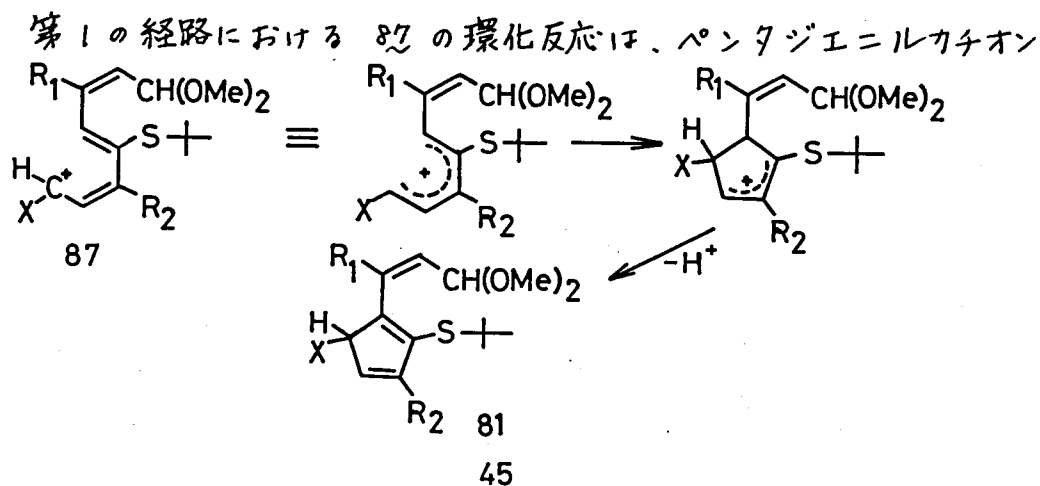
この機構 (Path B) についてさらに多くの知見を得るために、オクタジエンインジアル誘導体をトルフルオロ酢酸処理した際の副生成物について検討した。まず、3-*n*-ブチル-6-メチル置換のアセタール-チオアセタール体 (50) の合成は 23% と収率が低く、この他にシクロペンタジエン誘導体 (82, 17%) が単離された。82 の構造は NaOMe によってシクロペンタジエニルアニオンを生ずることから確かめられた。²⁷⁾ また、50 を環化させてシクロペンタ[*b*]チオピランを得ようと試みた際に、青色物質の生成は微量で、構造を確認するまでには至らなかったが 83 のようなチオフェン誘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% の収率で得られている。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ル誘導体 (84) は 72 から 54% で得られたが、84 の環化におい



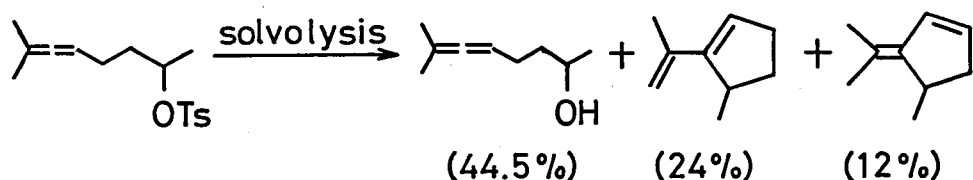
ても青色物質の生成は微量であり、代りにチオフエン誘導体(85)が86%と高収率で得られた。

以上、得られた副生成物のシクロペンタジエン誘導体(82)とチオフエン誘導体(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。

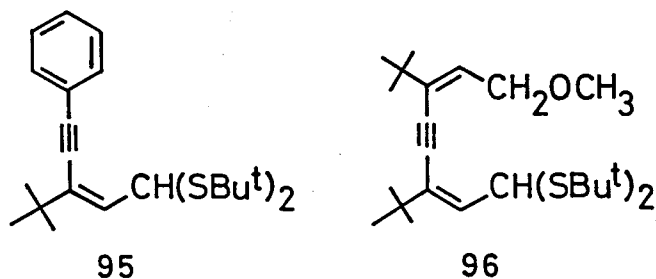
□内は実際に得られた化合物を示してある。一つは硫黄のアセチレン結合への求核攻撃に始まり、スルホニウムイオン(86)を経て、 α -ブチルチオ基が移動した 87 となり、ペンタジエニルカチオンの環化で5員環が形成されて、先のシクロペンタジエン中間体(81)となるものである。81 から再びスルホニウムイオン(88)を経て環化するとシクロペンタ[b]チオピランとなる。また、81 からプロトンシフトによって 82 の型シクロペンタジエン誘導体を得られる。スルホニウムイオン(86)からは α -ブチルカチオンの脱離で 90 となり、チオフエン誘導体に至る。もう一方の経路は、酸性条件下に生成したアセタール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、 α -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 94 を経てチオフエン誘導体となる。



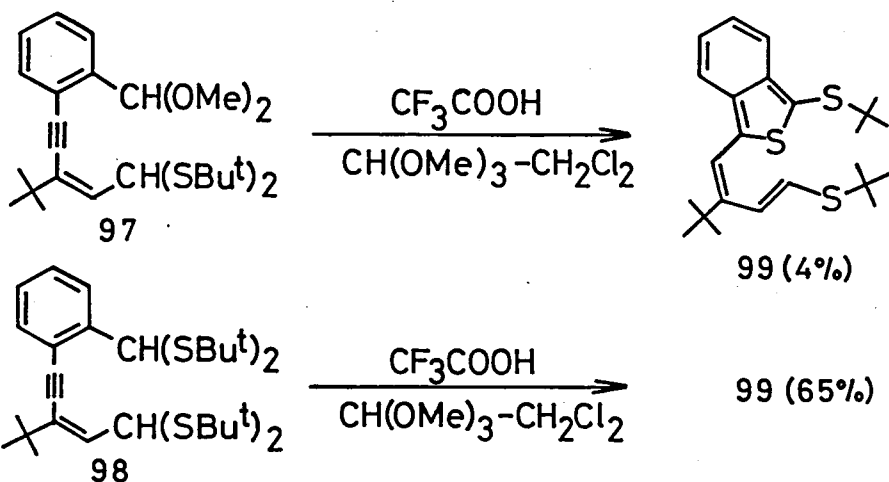
の Woodward-Hoffman 則に従った同旋的熱環化反応と考えることもできるが、ここではそれらを区別せずに用いた。ペンタジエニルカチオンの環化反応は Nazarov 閉環反応として良く知られている。²⁸⁾ 第2の経路における 93 の環化反応は、カルボニウムイオンに対するアレン結合の関与で環化するものであり、次に示すような環化が知られている。²⁹⁾



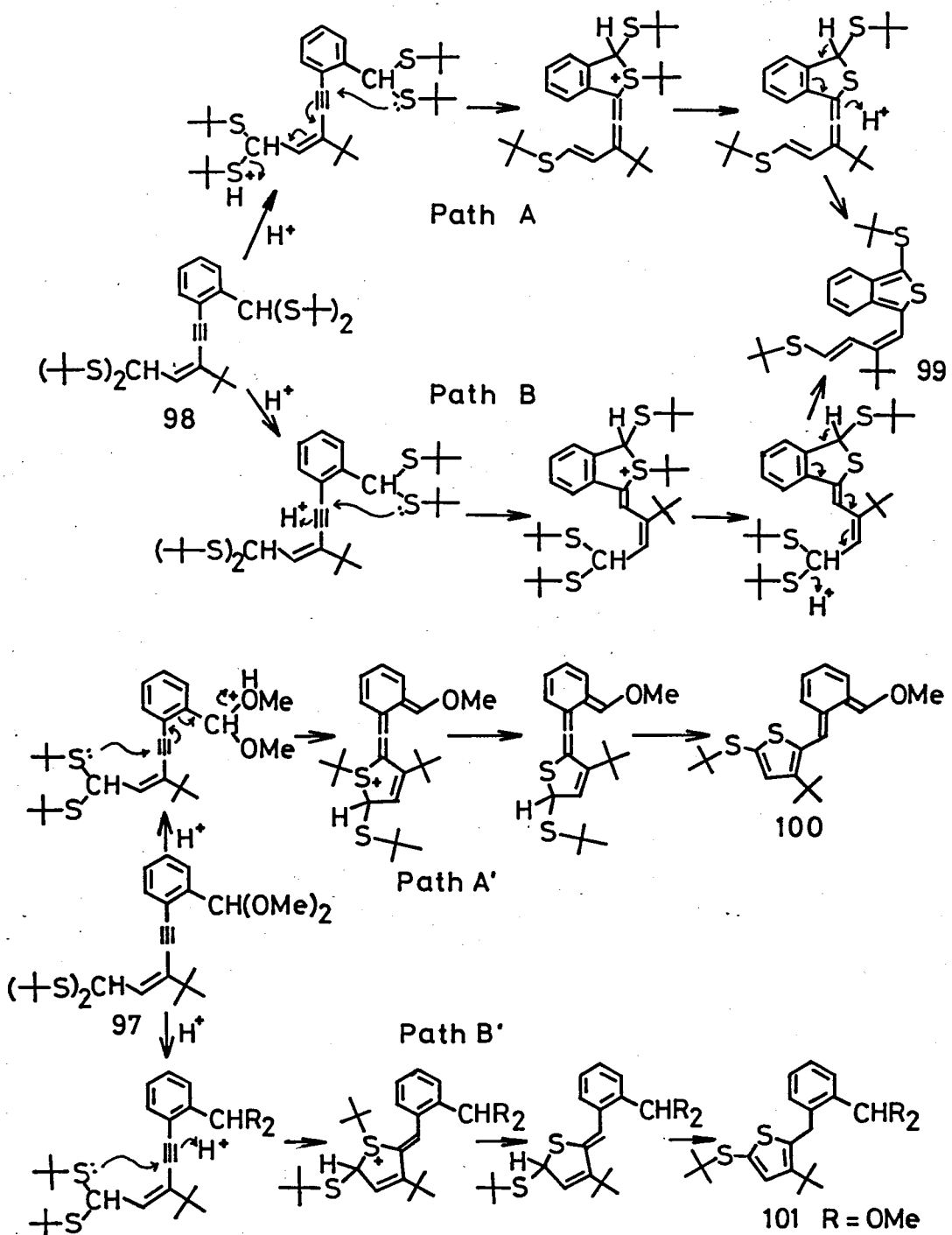
田中らはフェニルエンインアールのチオアセタール体(95)および、メトキシオクタジエンインアールのチオアセタール体(96)を合成し、トリフルオロ酢酸で処理したが、環化生成物は得られず原料が回収された。従ってオクタジエンインジアル誘導体の環化においてはその第1段階においてアセタール部の隣接基関与があることは確実である。また、オクタジエンインジアル鎖にベンゼン環を有する化合物(97, 98)を合成し、同様の条件下に環化反応を試み、



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 から収率 65% で 99 を得た。²⁷⁾ 炭素骨格およびビテ-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 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ずける。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。

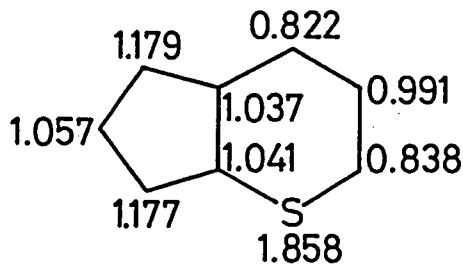
第 3 章 構造的性質³¹⁾

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していない。2-2 で得られたこれ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。

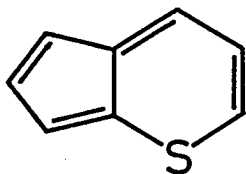
Zahradník はシクロペンタ [b] チオピランについて π 電子密度を計算し、親電子置換反応は 5, 7 位で求核 およびラジカル置換反応は 4 位で起こりやすいであろうと予想している。⁵⁾ また両環を比較してみると 6 員環部は電子密度が低く、5 員環部は高い傾向がみら

π Electron Density

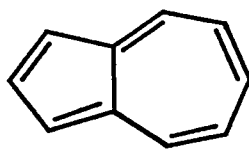


R. Zahradník

れる。 Hess, Schaad³²⁾はシクロペンタ[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。



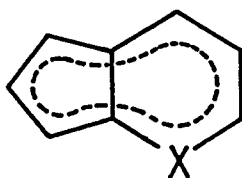
RE (β) 0.178
REPE(β) 0.018



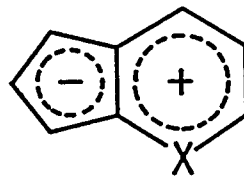
0.23
0.023

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タ[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 π 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なった。



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- α -ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン類を図3-2に、5- ϵ -ブチルチオシクロペンタ[b]ピラン類を図3-3に示した。いずれも茅香族系に特徴的な三つの吸収帯からなっている。

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 α -ブチル基の54に比べて、メチル体(56)は約35 nm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(38)では最長波長吸収極大は100 nm近くも短波長にシフトし(525 nm)、 ϵ の増大(1100)が認められた。

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

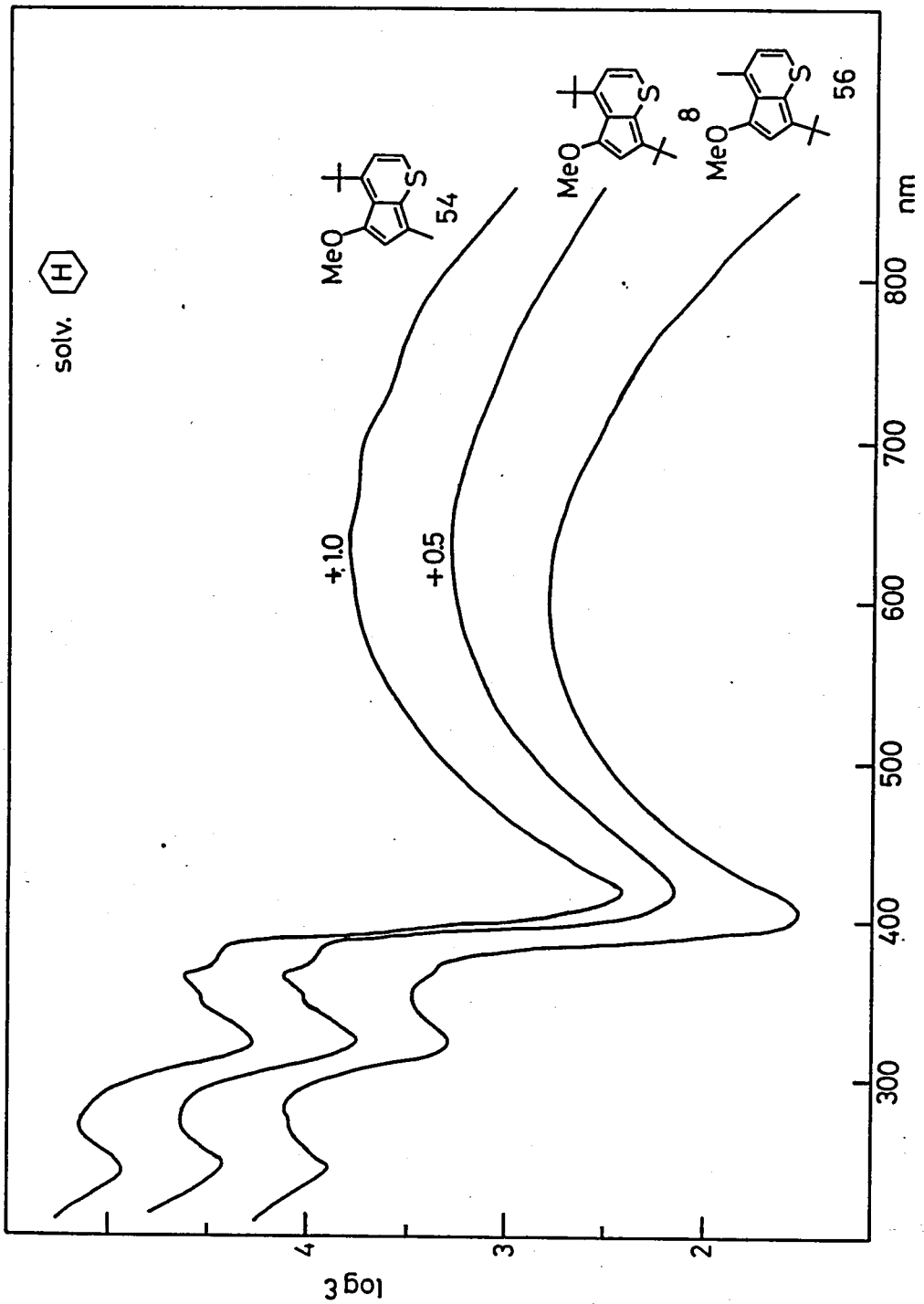


図 3-1 5-メトキシクロペンタ[b]チオピラン類の電子スペクトル

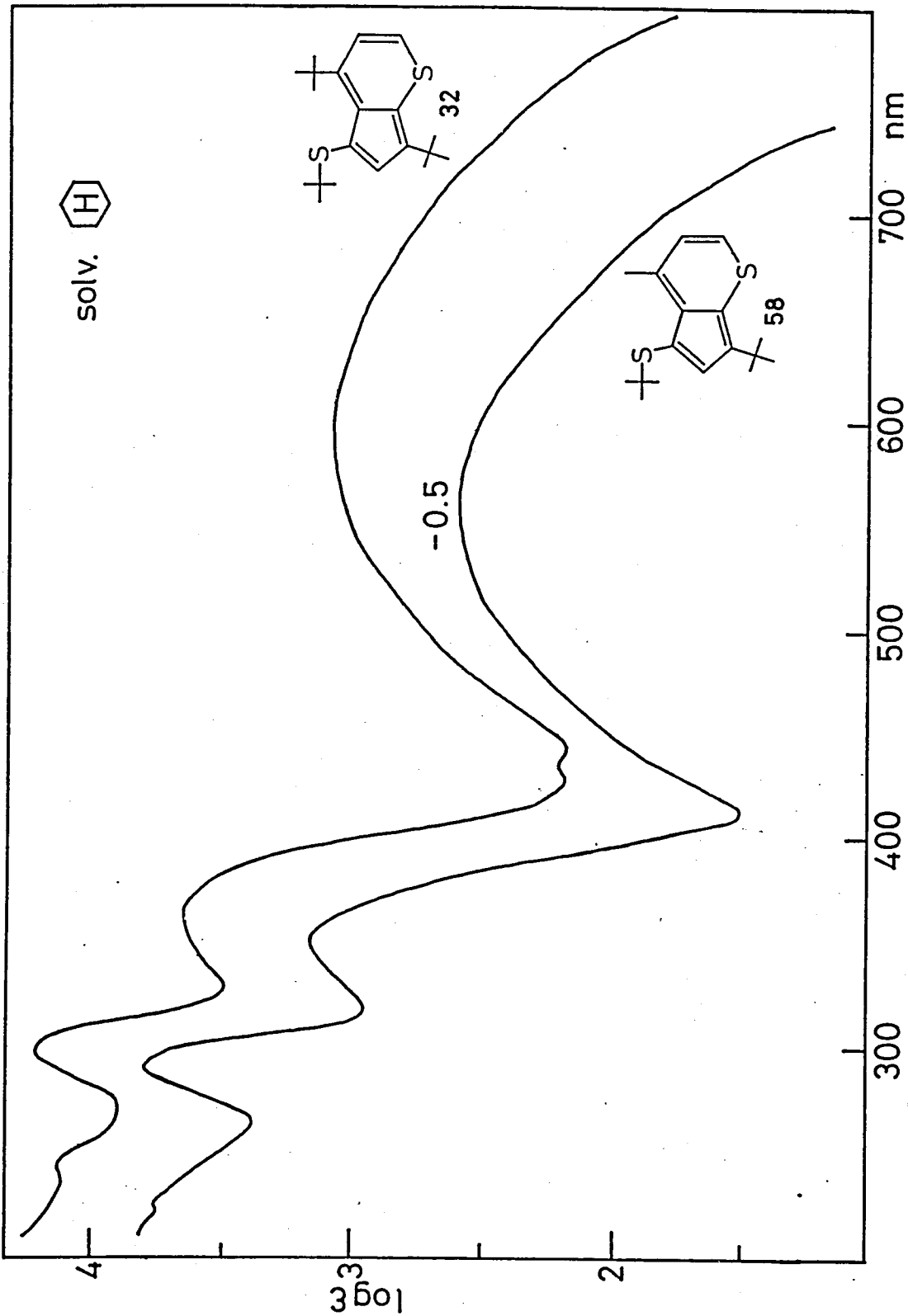


図 3-2 5-エーゾチルチオシロペンタ[bb]チオピラン類の電子スペクトル

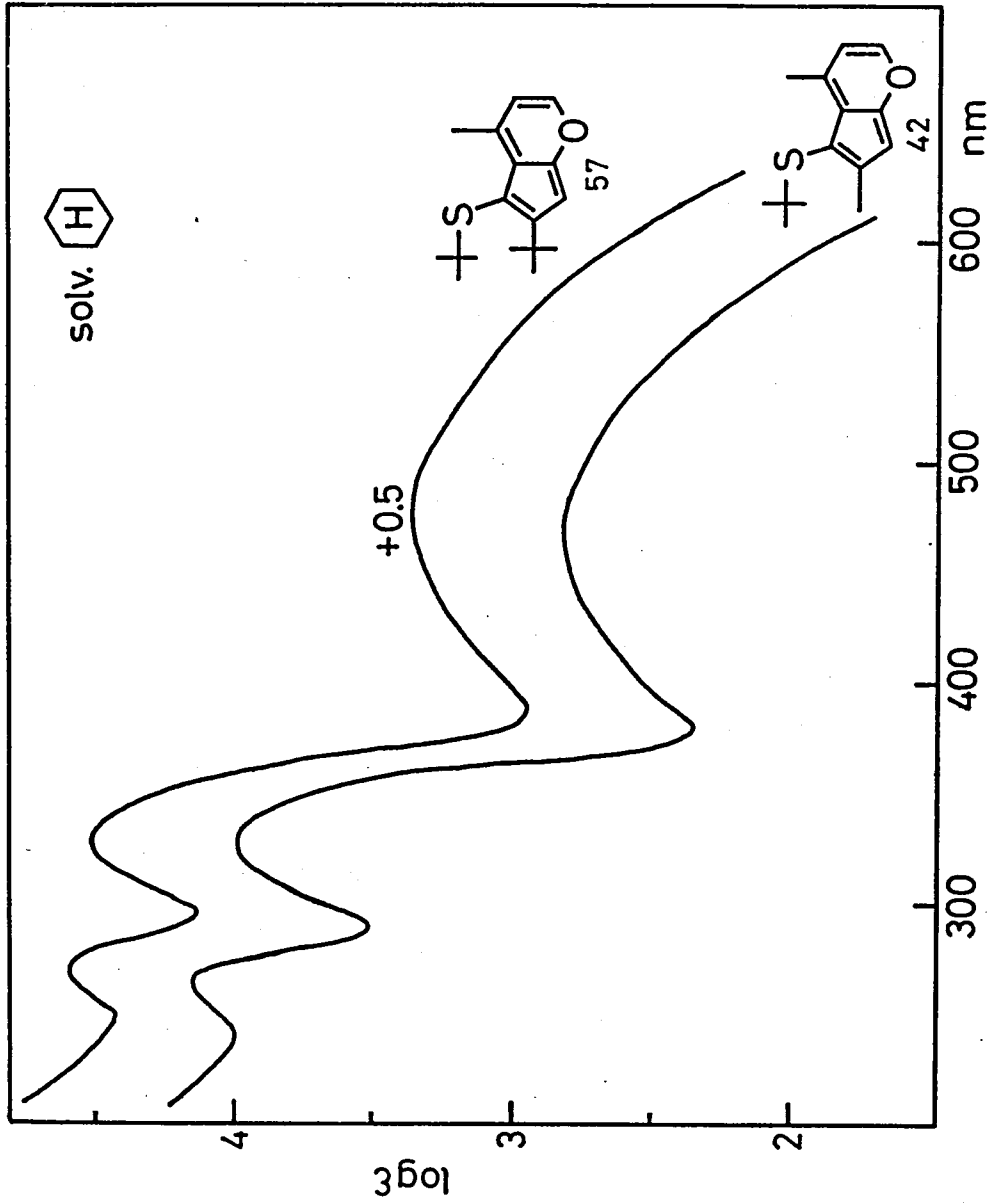


図3-3 5-*t*-ブチルチオシクロペンタ[b]ピリン類の電子スペクトル

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ていずれも黄色のカチオン体となることはすでに述べた。これらの構造と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-*tert*-ブチル(28)並びに*tert*-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-*tert*-ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン類(35, 63, 80)とシクロペンタ[b]ピラン類(43, 61, 62)はすべて5位でプロトン化した構造をとっている。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 12a, 13, 14, 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(15a)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

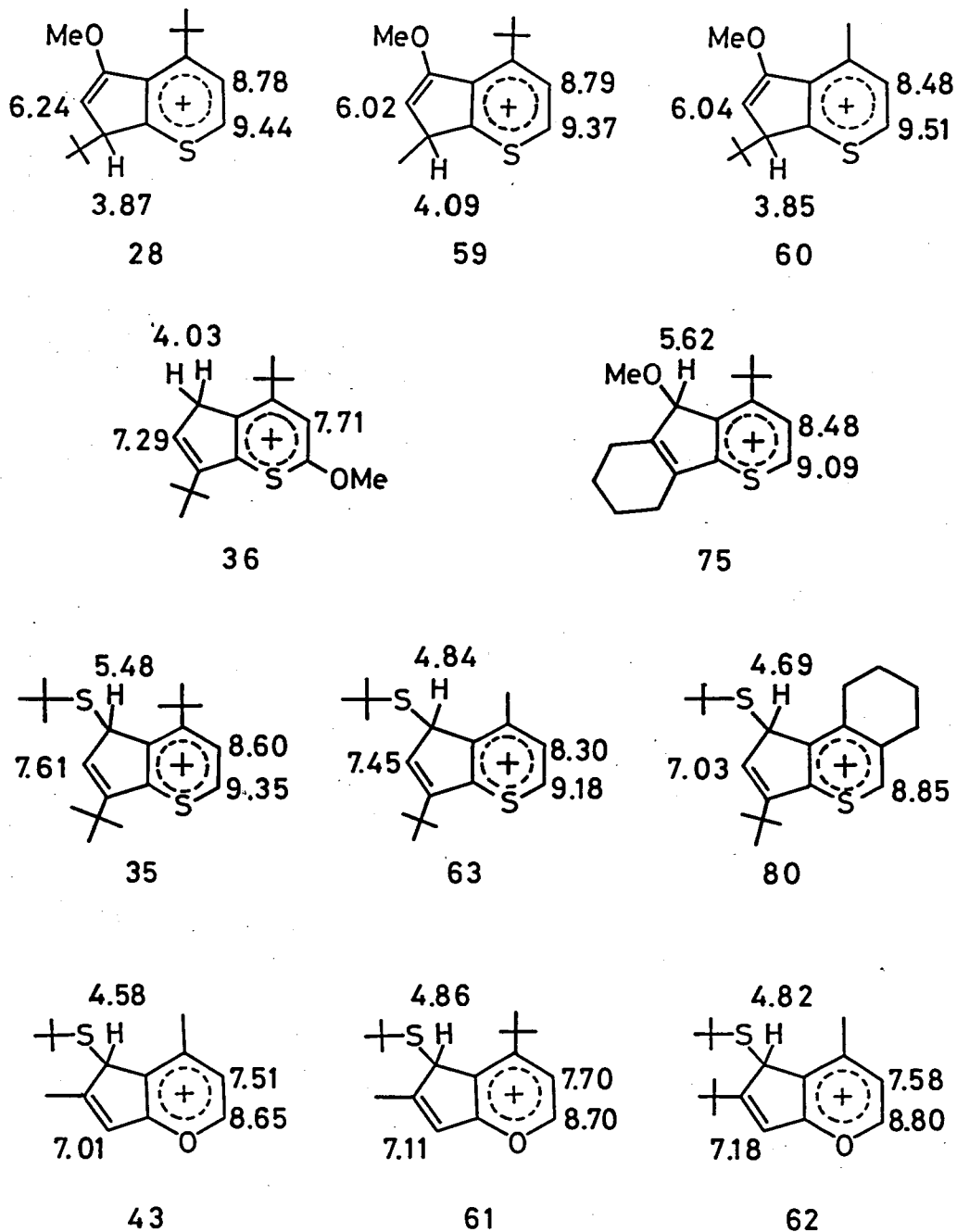
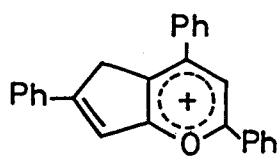
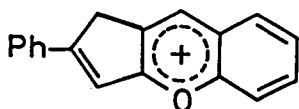


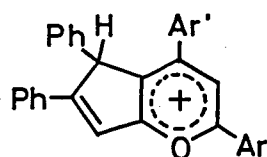
図 3-4 カチオン体の構造と $^1\text{H NMR}$ スペクトルのケミカルシフト (δ 値)



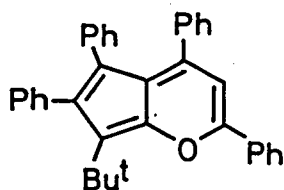
102



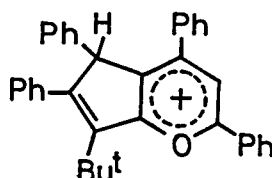
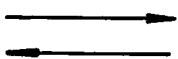
103



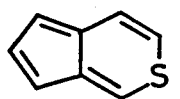
104



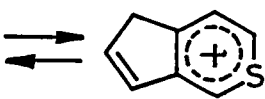
105



106

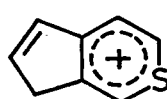


15a

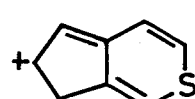


107

and/or



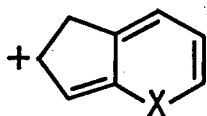
108



109

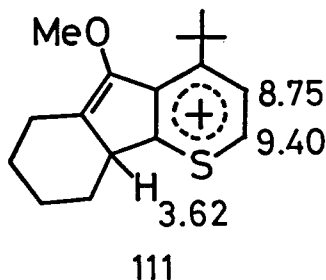
たが、どちらの構造かを決定することはできなかつた。しかし、109 のような極限構造式で示されるように、5員環部のオレフィンが共役し得る 108 の方が安定であろうと述べている。

これらのことから、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員環部オレフィンも 110 のように共役に参加し得る構造である。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(III)となるために不安定化していると思われる。事実、75の溶液に低温



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(III)に由来すると思われるシグナルも観測され(75:III = 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った。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-*ε*-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-*ε*-ブチル-5-*ε*-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*ε*-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 Å³³⁾とC=C結合距離(1.34 Å³⁴⁾の間にある。またC-S結合距離は通常の単結合距離(1.81 Å³⁴⁾に比べて短かく、チオフエンの1.71 Å³⁴⁾に近い値となっている。図3-6は33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*ε*-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、かなりよい平面性を有しており、No.2

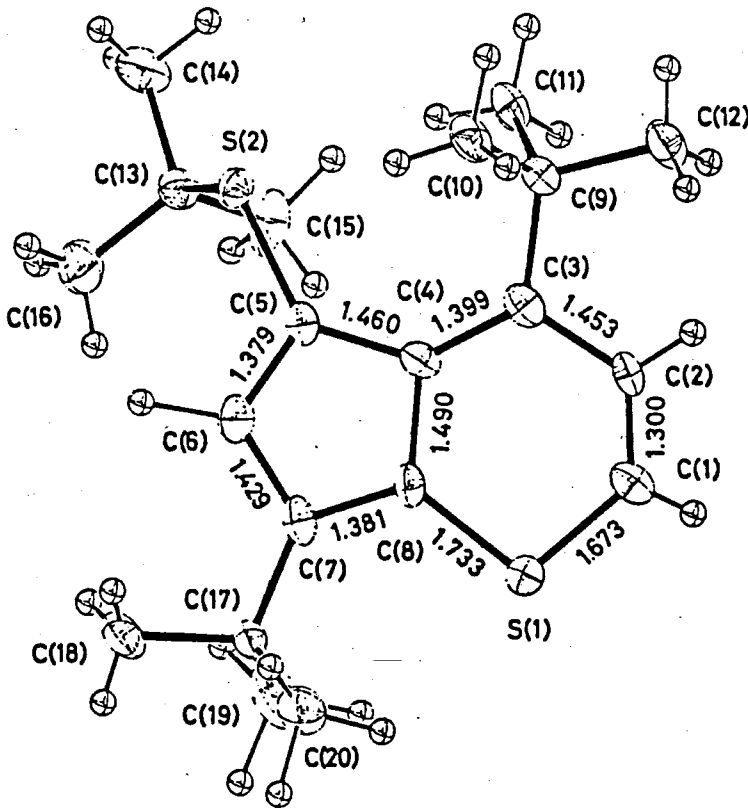


図3-5 33のX線構造解析の結果

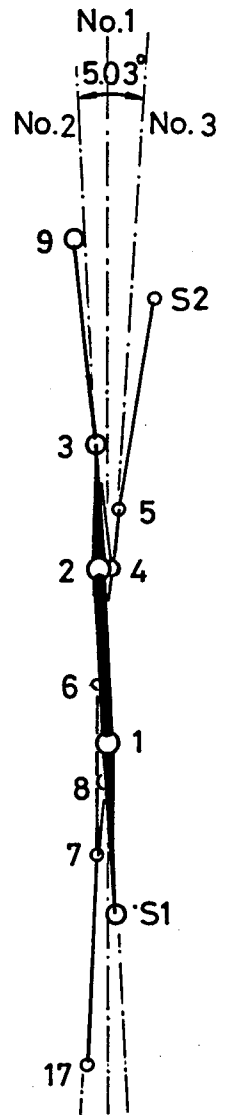


図3-6 33の平面性

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 π 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 α -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 α -ブチル基との立体反発のため、 α -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 (S: 1.85 \AA , CH_3 : 2.0 \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、S(2) - C(9): 3.649 \AA , S(2) - C(10): 3.361 \AA , S(2) - C(11): 3.459 \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 S(2) と 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、S(2) が -0.328 \AA 、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 (2) 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、O - C(9): 3.30 \AA , O - C(10): 3.24 \AA , O - C(11): 3.28 \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るとよく、メトキシ基は図3-7の

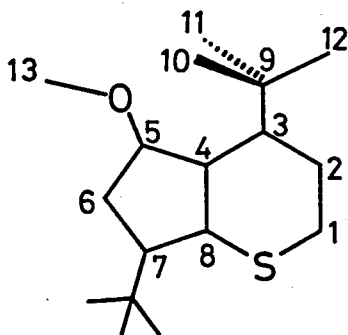


図3-7 8の炭素番号

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]チオピラン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。

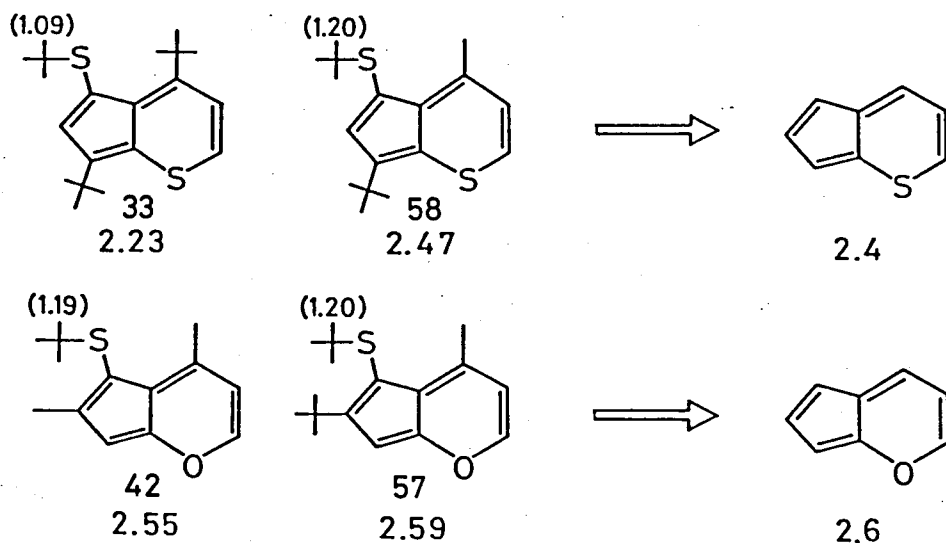


図3-8 双極子モーメント μ/D (ベンゼン中, 25°C)

まず、図3-8に5位に α -ブチルチオ基を有するシクロペンタ[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 α -ブチルチオ基は4位の α -ブチル基との立体反発のために、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 Å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 58 においても、 α -ブチル基はシクロペンタ [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タ [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 α -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 α -ブチルチオ基としては高磁場に現われており、 α -ブチルチオ基がシクロペンタ [b] チオピランおよびピラン環のなす平面に対して立っているために、反磁性環電流による高磁場シフトを受けたと考えられることができる。従ってこれらの化合物においては、 α -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。従ってシクロペンタ [b] チオピランは約 2.4 D 、シクロペンタ [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タ [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、メトキシ基は α -ブチルチオ基よりも、共役のために環と同一平面をとりに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

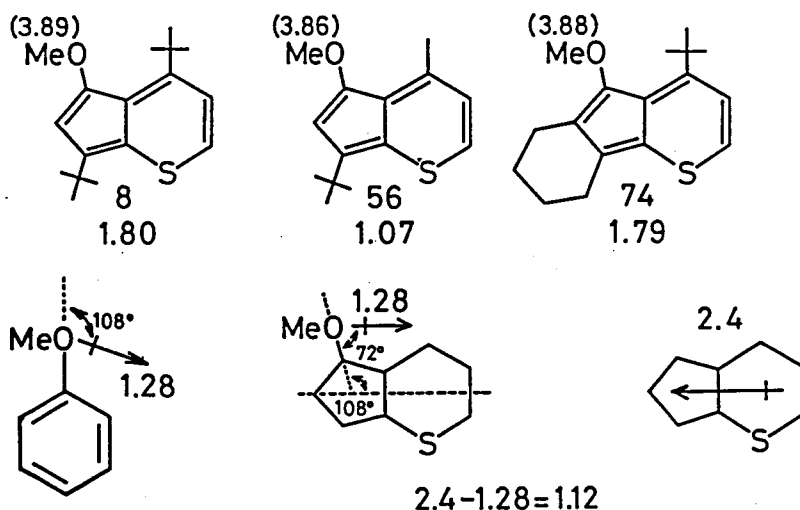


図 3-9 双極子モーメント μ/D (ベンゼン中, 25°C)

ペンタ[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位がエーテ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と考えられる他のものでは、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っていると推測できる。従って、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、シクロペンタ [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 2.4 D と推定できた。

シクロペンタ [b] チオピランおよびピランの両環を独立に考えてみると、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。シクロペンタ [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 1.32 D 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。またシクロペンタ [b] ピランの場合も 1.48 D と実測からの推定値 2.6 D 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。シクロペンタ

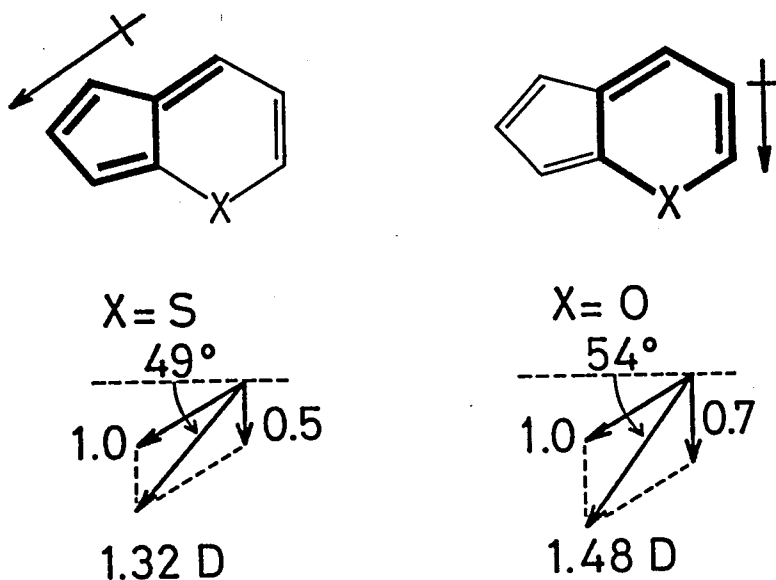
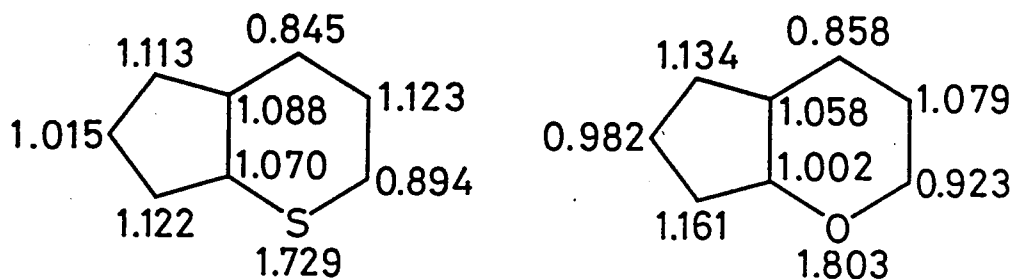


図 3-10 両環を独立に考えた場合の双極子モーメントの予想値

(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、 $1.8D$ のモーメントを加えると、実験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により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おり、プロトン化

π-charge densities



total charge densities

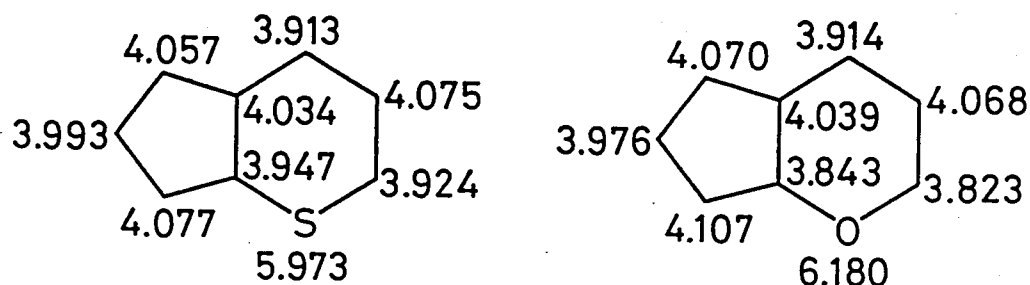


図3-11 電荷密度の計算値 (CNDO/2)

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 Zahradnik 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 Zahradnik 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原子の場合は6より大きくなっており、O原子の σ 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。シクロペンタ[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 となっており、方向、大きさ共に実測からの

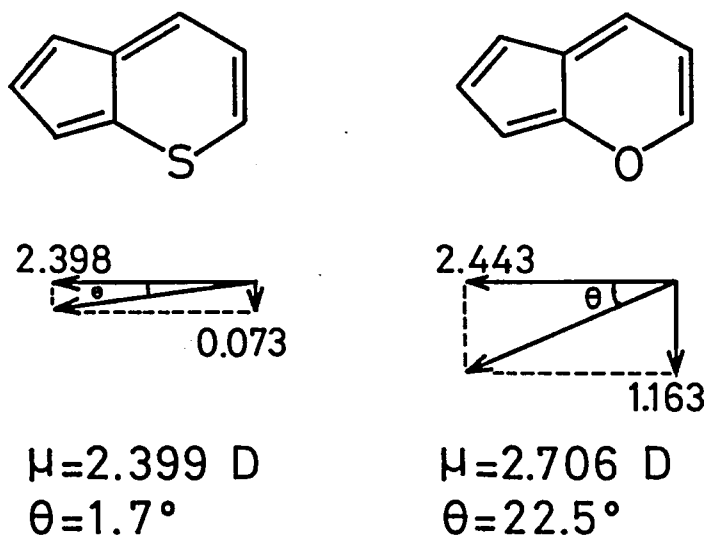


図3-12 双極子モーメントの計算値 (CNDO/2)

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 σ 骨格に対する inductive な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 $1.0 D^{36)}$ 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。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知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 な効果が大きく、C₂とC7aが著しく低磁場にシフトし、さらにその影響を受けた隣りのC₃、C4a、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。

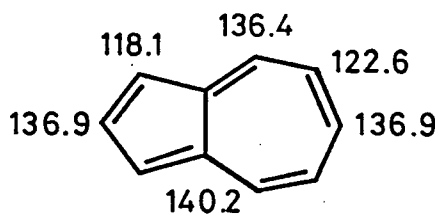
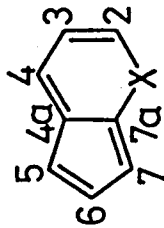


図3-13 アズレンの ^{13}C NMR スペクトルデータ

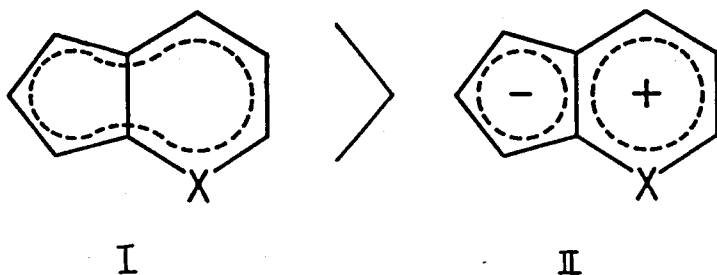
表 3-1 Carbon-13 Chemical Shifts



Compound		C2	C3	C4	C4a	C5	C6	C7	C7a
	R ₁ =Bu ^t R ₂ =Bu ^t	126.6	118.4	156.7 (134.3)	106.5	122.0 (112.0)	142.8	131.7 (109.3)	131.7
	R ₁ =Me R ₂ =Bu ^t	127.5	122.5	145.0 (135.7)	108.4	119.0 (109.0)	143.5	131.3 (108.9)	133.5
	R ₁ =Bu ^t R ₂ =Bu ^t	128.2	115.7	155.4 (133.0)	105.8	144.3 (112.9)	108.0	128.2 (105.8)	119.8
	R ₁ =Me R ₂ =Bu ^t	128.6	120.0	148.3 (139.0)	102.7	142.0 (110.6)	105.9	129.9 (107.5)	121.9
	R ₁ =Me R ₂ =Me	144.2	109.9	141.9 (132.6)	98.5	128.4 (118.4)	152.7 (143.4)	96.5	150.3
	R ₁ =Me R ₂ =Bu ^t	144.2	110.2	142.5 (133.2)	97.8	130.4 (120.4)	163.5 (141.1)	96.2	149.5

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の値をもっ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 ^{13}C 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[b]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⁾

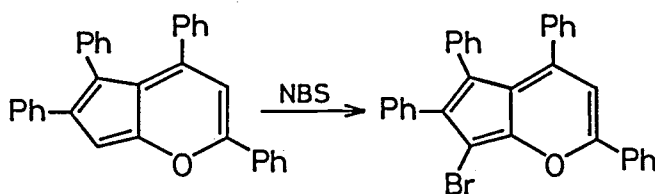
4-1 序

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、Mayer⁵⁾、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。



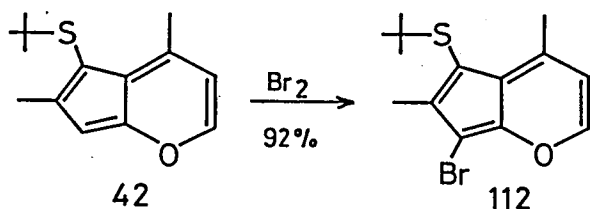
R.Mayer (1961)



G.V.Boyd (1966)

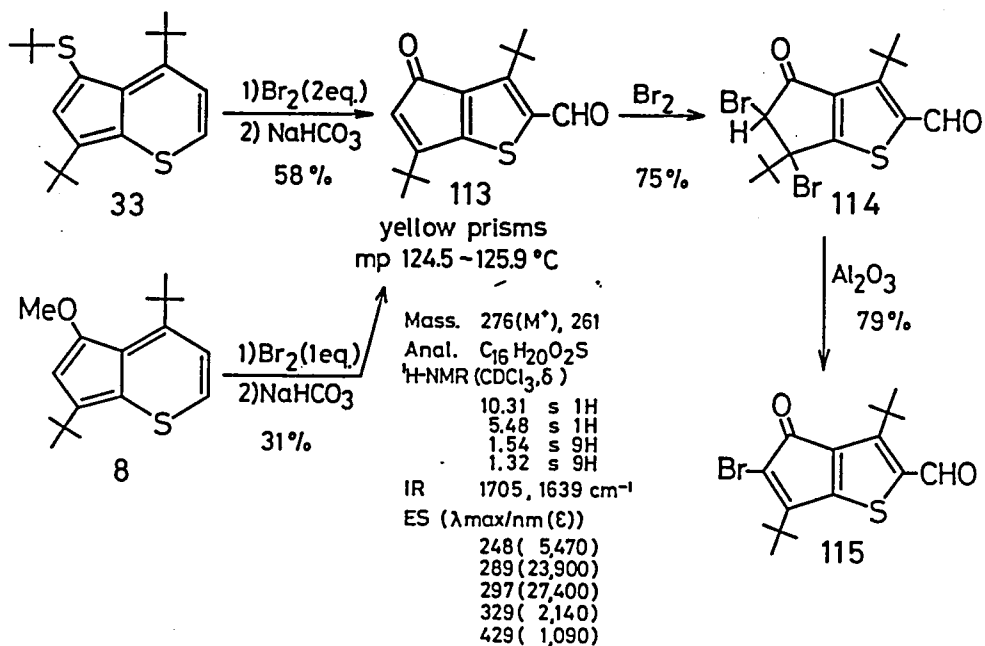
4-2 臭素化による骨格転位

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%の収率で7位ブロモ体(112)が得られた。²⁰⁾

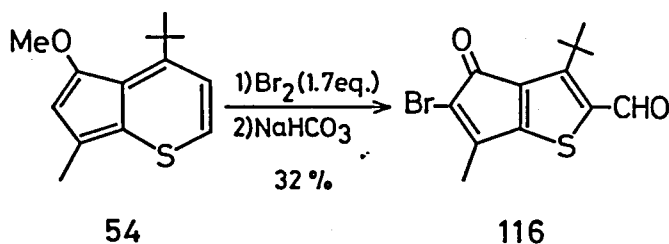


この事からも 42 は7位が無置換の構造であることが確かめられた。

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

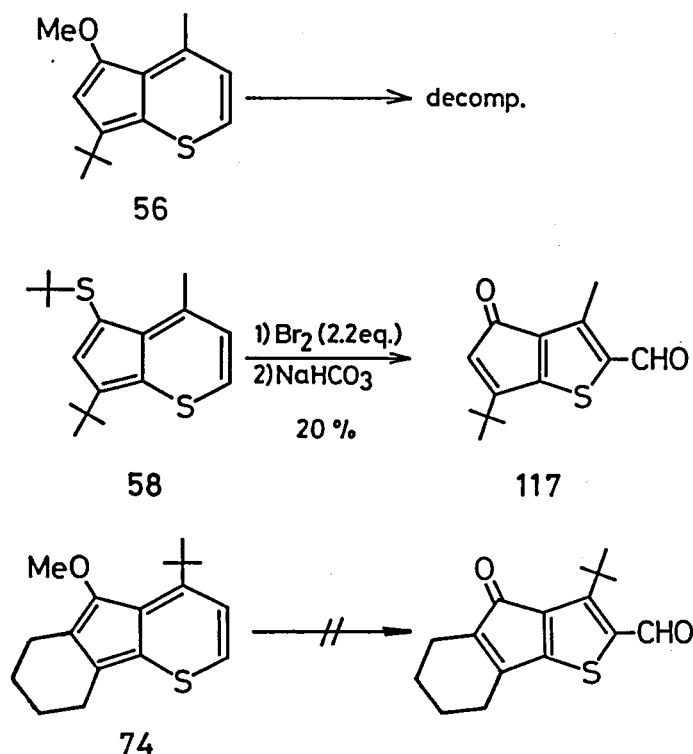


誘導体 (113) に塩化メチレン中で2当量の臭素を作用させ、重曹水で後処理を行なったところ、58%の収率で黄色の結晶性物質が得られた。このものは各種スペクトルデータ、並びに元素分析によって2-ホルミルシクロペンタ[b]チオフェン-4-オン誘導体⁴⁰⁾ (113) であることが明らかとなった。113はメトキシシクロペンタ[b]チオピラン(8)に1当量の臭素を働かすことによっても31%の収率で得られた。この際2当量の臭素を用いると113とさらに臭素化が進行したと考えられる5-ブロモ体(115)の混合物が得られた。115は113を臭素化して75%の収率で得られるジブロモ体114をアルミナ処理することによっても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

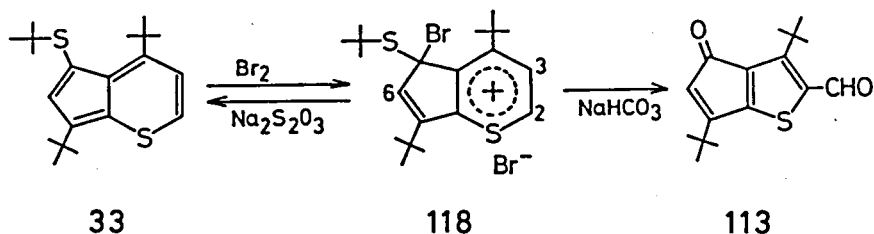


様式が逆のメトキシシクロペンタ[b]チオピラン(56)は分解が起るのみであった。しかし、エチルチオ誘導体(58)からは20%

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。*tert*-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 113 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の¹H NMR スペクトルによってほぼ完全に118として存在していることが明らかとなった。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リウムイオン 119 a, 119 b の混合物と考えられ、チオ硫酸ナトリ

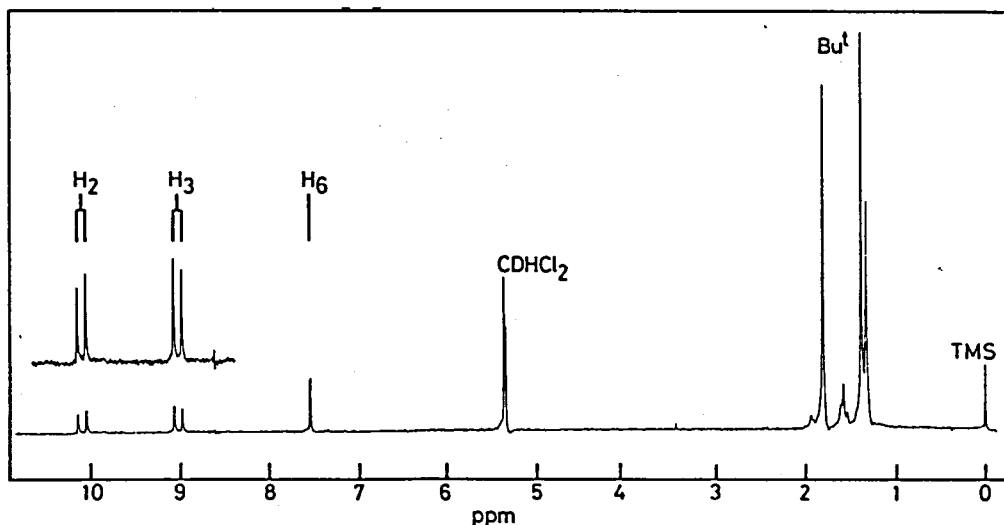
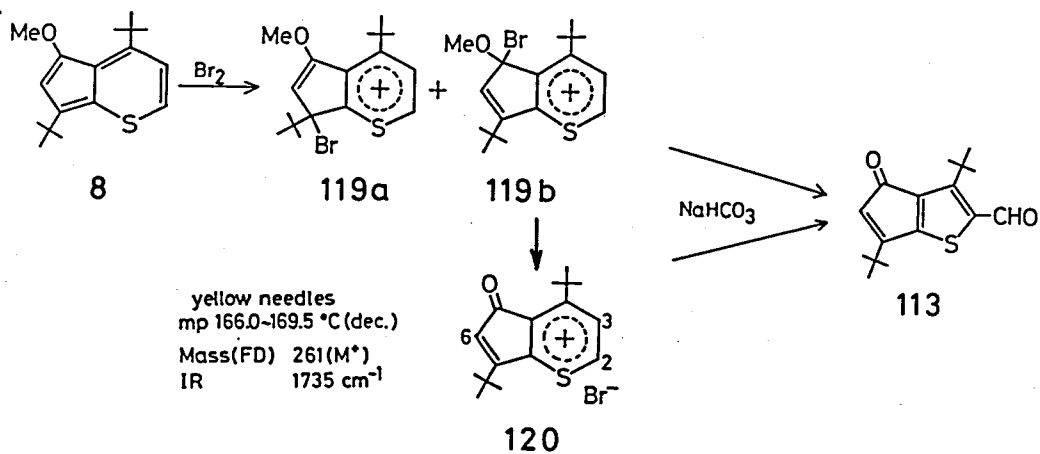


図4-1 118 の ¹H NMR スペクトル (CD₂Cl₂, 0°C)



ウム水溶液で処理しても収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。
 この結晶はマスマスペクトル、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

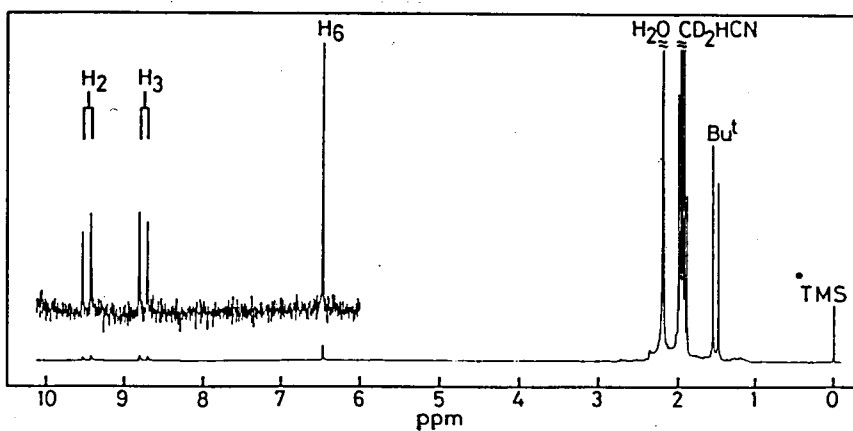
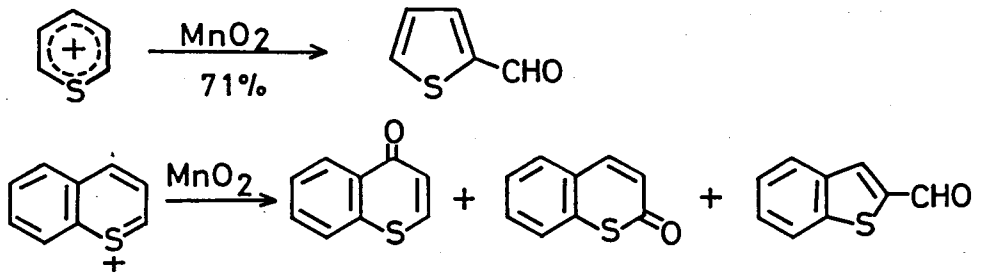
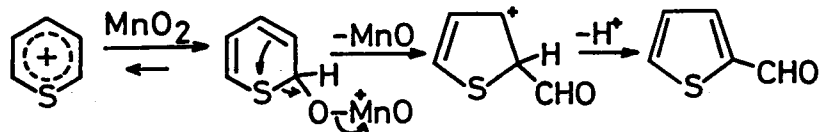


図4-2 120の¹H NMRスペクトル(CD₃CN)

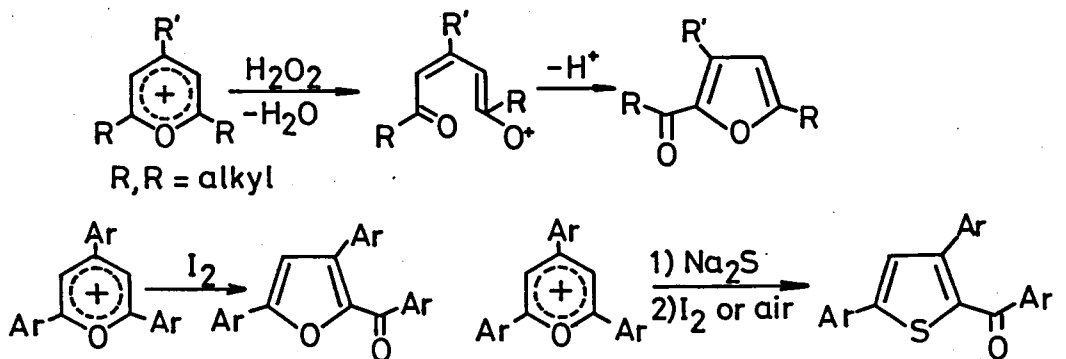
シクロペンタ [b] チオフェン - 4 - オンに変化したと考えられる。
 このようなチオピリリウムイオンの転位反応は、これまでにあまり
 知られておらず、二酸化マンガンによる酸化反応が知られているの
 みである。⁴¹⁾



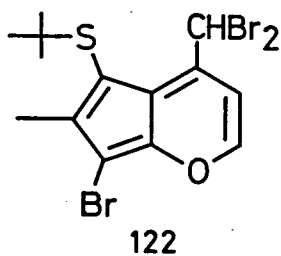
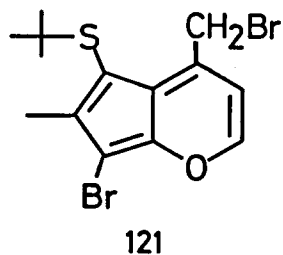
この反応機構は次のように報告されているが、あまり妥当な機構と
 は言い難く、またシクロペンタ [b] チオピランの臭素化の場合と同
 い機構であるとも考えられない。



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)}

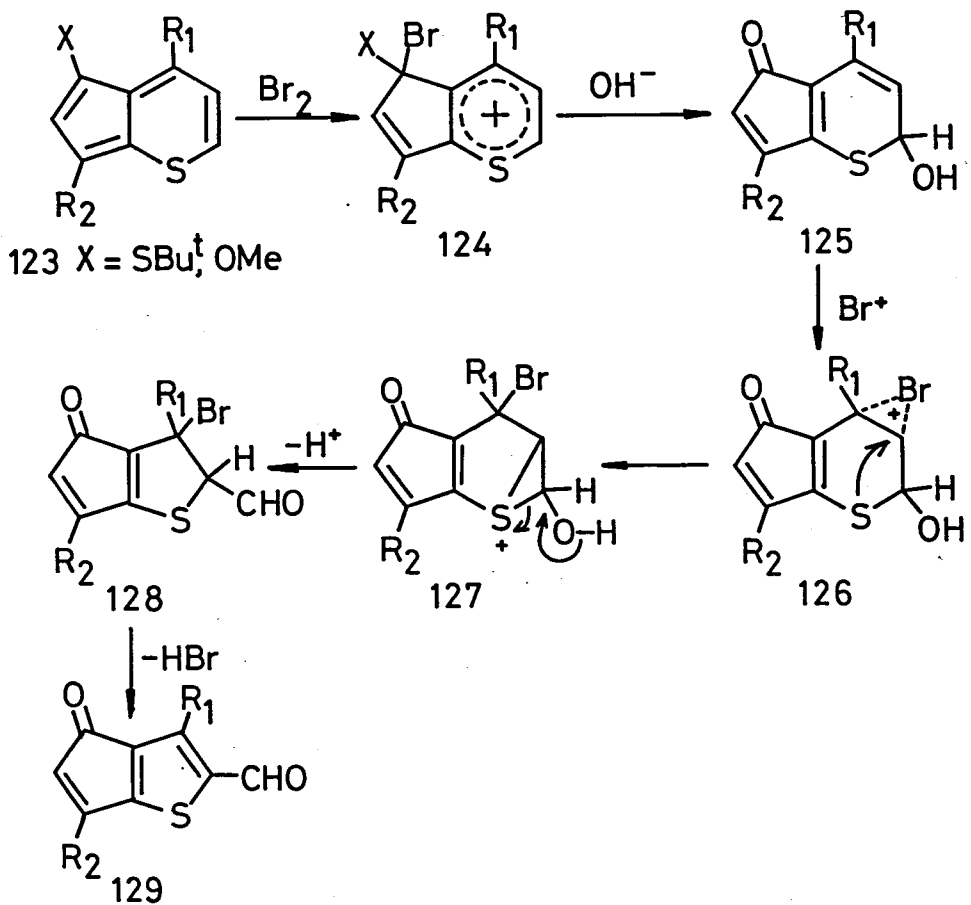


しかしながら、シクロペンタ[b]ピラン(42)においてはこのような転位反応生成物は全く認められず、過剰に臭素を作用させると122の他に7-ブロモ-4-ブロモメチル体(121)、7-ブロモ-4-ジブロモメチル体(123)が得られた。シクロペンタ[b]チオピラン類の転位反応は、メチル基が存在するため比較的収率よく進行したのかもしれないが、興味ある転位反応と考えられる。



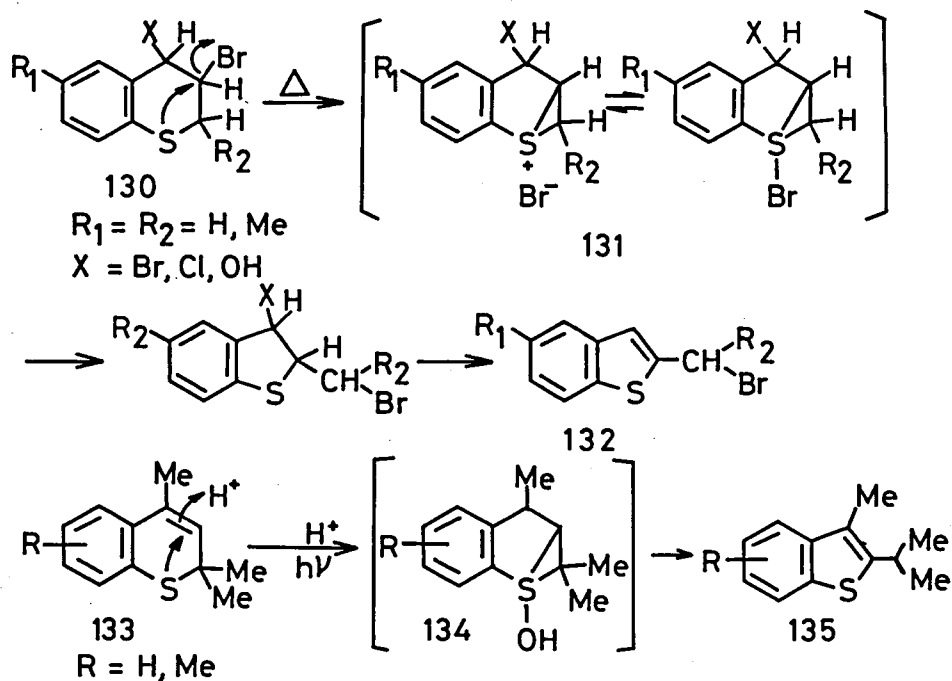
4-3 考察

シクロペンタ[b]チオピラン誘導体の臭素化において 118, 120 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 位への攻撃が起こり、過剰に存在する臭素の付加によって 126 となり、

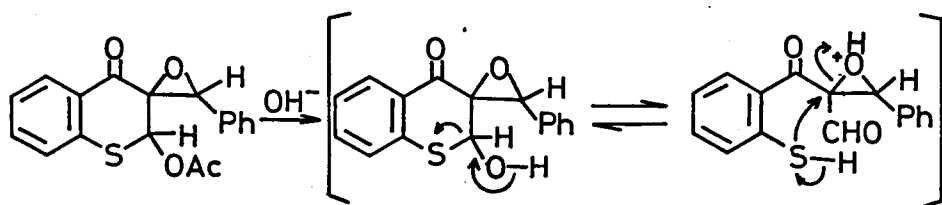


Scheme 4-1

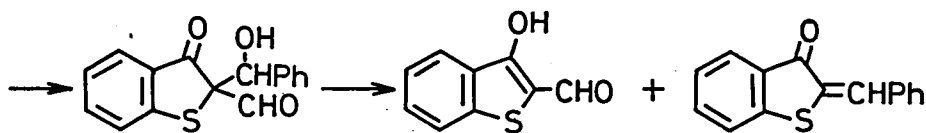
スルホニウムイオン (127) を経て C-S 結合の転位、そして脱臭化水素により生成物となるものである。127 のようなスルホニウムイオンを経る転位反応は、ベンゾ [b] チオフェン誘導体合成において数多く見出される。3-ブロモ-1-チオクロマン誘導体 (130) は無水ジオキサン中で加熱することによって、2-ブロモメチルベンゾ [b] チオフェン誘導体 (132) を与えるが、この転位は 127 と同様な中間体 131 を経ると考えられている。⁴⁴⁾ また、1-チオクロマン (133)



も 134 を経て、2-イソプロピルベンゾ [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⁾

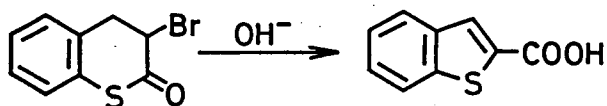


136



137

138



139

140

Scheme 4-1 に示したように、5位に α -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 α -ブチルチオ基の場合1段目の臭素化は5位に起こり、比較的収率よく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、収率が低いと考えられる。また、 α -ブチルチオ基の場合には、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1,20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、 α -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、カチオンはそれほど安定でなく、また OH^- の攻撃も4位とのまじ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を金属ナトリウム上で乾燥保存し、使用前に LiAlH_4 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を、必要に応じてさらに活性アルミナのカラムを通して乾燥したものをを用いた。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なった。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整したものをを用いた。抽出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。

ε-ブチルチオビニルケトン (3)

200 ml のナス型フラスコにティーンシュターク型ウォーターセパレーターを付け、ヒドロキシピナロン 10.1 g (0.08 mol) と ε-ブチルメルカプトン 9.6 ml (0.09 mmol) の無水ベンゼン 150 ml の溶液に p-TsOH-H₂O 0.2 g 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分間攪拌して中和し、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 ε-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 C₁₁H₂₀OS: C, 65.95; H, 10.06; S, 16.00

¹H NMR (CDCl₃)

トランス体: 1.11 (9H, s, ε-Bu), 1.47 (9H, s, S-ε-Bu),
6.53 (1H, d, J=15 Hz, CO-CH=), 7.85 (1H, d, J=15 Hz,
=CH-S)

シス体: 1.09 (9H, s, ε-Bu), 1.38 (9H, s, S-ε-Bu),
6.44 (1H, d, J=10.0 Hz, CO-CH=), 7.80 (1H, d,
J=10 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-ε-ブチルヒドロキシアセタール (4)

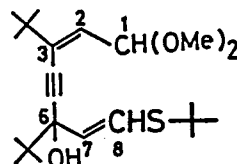
ε-ブチルエンインアルデヒド ジメチルアセタール (2) 6.34 g (24.9 mmol) を無水 THF 100 ml に溶かし、窒素気流下 -40 °C に冷却した。1.5 N n-BuLi のヘキサン溶液 25.0 ml (38 mmol) を10分間で滴下すると、赤褐色の溶液となった。-50 °C で10分間攪拌後 ε-ブチルチオビニルケトン (3) 5.00 g (25.0 mmol) の無水 THF 80 ml 溶液を -50 °C にて滴下した。40分かけて 5 °C まで昇温し、さらに30分攪拌した後飽和 NH₄Cl 水を滴下した。有機層を分離し、水層をエーテルで抽出し、有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄して、無水 MgSO₄ で乾燥した。減圧濃縮して得られた油状物をアルミナ 200g 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先のシス体が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 ($CDCl_3$) 1.07 (9H, s, \pm -Bu), 1.17 (9H, s, \pm -Bu), 1.38 (9H, s, S- \pm -Bu), 3.28 (6H, s, 2 OMe), 3.50 (1H, br s, OH)*, 5.11 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H_1), 5.64 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H_2), 5.90 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H_7), 6.29 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H_8).



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

トランス体

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

1H NMR ($CDCl_3$) 1.06 (9H, s, \pm -Bu), 1.19 (9H, s, \pm -Bu), 1.37 (9H, s, S- \pm -Bu), 2.41 (1H, br s, OH)*, 3.27 (6H, s, 2 OMe), 5.13 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H_1), 5.71 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H_2), 5.95 (1H, d, $J=15.0$ Hz, H_7), 6.69 (1H, d, $J=15.0$ Hz, H_8).

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

* D_2O 交換によるシグナルの消失で確認した。

3,6-ジ- ϵ -ブチルオクタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアルのアセチル-ヘミチオアセチル体 (3)

窒素気流下ヒドロキシアセチル(4) 2.18g (5.70 mmol)をオルトギ酸メチル 60mlに溶かし、 $-53^\circ C$ に冷却した。トリフルオロ酢酸 0.6 ml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 0.6 ml を追加して1時間反応させた後、無水ベンゼン 50 ml で希釈した。氷冷した飽和重曹水 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、有機層を合わせて飽和重曹水、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、1.92 g の微黄色油状物として 3) を得た (収率 85%)。

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

^1H NMR 1.27 (18H, s, 2 t-Bu), 1.38 (9H, s, S-t-Bu), 3.29, 3.32 (9H, 各s, 3 OMe), 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 (C=C), 1630 w, 1615 cm^{-1} , w (C=C)

4.7-ジ-*t*-ブチル-5-メトキシクロペンタ [b]チオピラン (8)

アセチル-ヘミチオアセチル体 (3) 0.21 g (0.53 mmol) をオルトギ酸メチル 2.5 ml と無水塩化メチレン 25 ml に溶かし、アルゴン雰囲気下氷冷した。トリフルオロ酢酸 0.5 ml 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 30 ml 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、25 mg の 8) を深青色の結晶として得た (収率 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 $117.0 \sim 117.9^{\circ}\text{C}$

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

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

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

${}^1\text{C}$ (C(CH₃)₃), 32.8 (s, C₇(CH₃)₃), 37.5 (s, C₄(CH₃)₃),
56.9 (q, OCH₃), 105.8 (s, C_{4'}), 108.0 (d, C₆), 115.7
(d, C₃), 119.8 (s, C_{7'}), 128.2 (2C, s, d, C₇, C₂),
144.3 (s, C₅), 155.4 (s, C₄); ${}^1J_2 = 177.3$ 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 (ε = 14000), 349 sh (3390),
364 (4210), 378 sh (29.40), 634 mm (610), 図 2-2
(CH₃CN) 279.8 (ε = 13900), 352 sh (3540),
365 (4390), 388 sh (3050), 634 mm (631).

4,7-ジ-tert-ブチル-5-メトキシシクロペンタ[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 ${}^1\text{H}$ NMR スペクトルの測定を行った。
測定後これを氷冷した飽和重曹水にわけ抽出、洗浄、乾燥後アルミタ
でクロマト濾過して ${}^1\text{H}$ NMR スペクトルによって 8 の回収を確認した。

${}^1\text{H}$ NMR (CF₃COOH-CDCl₂, -30°C) 1.14 (s, C₇-t-Bu),
1.64 (s, C₄-t-Bu), 3.87 (d, J = 2.5 Hz, H₇), 4.01
(s, OMe), 6.24 (d, J = 2.5 Hz, H₆), 8.78 (d,
J = 9.0 Hz, H₃), 9.44 (d, J = 9.0 Hz, H₂).

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

8 112 mg (0.404 mmol) の無水 THF 20 ml 溶液を窒素气流
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℃まで冷却しながら15分間
撈拌した後、重水(D濃度 99.75%) 2.0 ml を滴下して室温にもどした。
これを飽和 NH₄Cl 水にあげ、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、105 mg 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* (CCl₄-CD₃COCD₃) 1.42 (9H, s, (γ-ε-Bu),
1.52 (9H, s, (α-ε-Bu)), 3.89 (3H, s, OMe), 6.46
(1H, s, H₆), 7.12 (1H, br s, H₃)

IR (KBr disk) ほとんど変わらなかった。

* MS, ¹H NMR いずれでも 8 は認められず D 化率は 99% 以上。

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

ヒドロキシアセチル(4) 2.82 g (7.37 mmol), ε-ブチルメルカプタ
ン 1.45 ml (13 mmol) とオルトギ酸メチル 20 ml を無水塩化メチレン
80 ml に溶かし、窒素気流下 -15℃ に冷却した。これにトリフルオ
酢酸 1.0 ml を滴下すると朱赤色となった。-15 から -3℃ で 4時
間撈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 50 ml,
次いで飽和重曹水 50 ml 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 390 mg の 8 を深青色の結晶として(収率 19%), さらに
2.22 g の 8 を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 t-Bu), 1.37 (9H, s, S-t-Bu), 3.25 (6H, s, 2 OMe), 5.02 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H_6), 5.19 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H_1), 5.72, 5.73 (2H, 各d, $J=7.0, 11.0$ Hz, H_2, H_7).

IR (KBr disk) 2175 w ($C\equiv C$) 1630 m, 1603 cm^{-1} , w ($C=C$)

4,7-ジ-*tert*-ブチル-5-*tert*-ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン(33)

アセチルチオアセチル(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% 含水シリカでクロマトすると 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, $C_7C(CH_3)_3$), 30.9 (q, $SC(CH_3)_3$), 32.6 (q, $C_4C(CH_3)_3$), 32.3 (s, $C_7C(CH_3)_3$), 38.7 (s, $C_4C(CH_3)_3$), 48.1 (s, $SC(CH_3)_3$), 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。

($2C^*$, s, H_7 , H_7), 142.8 (d, (C)^{**}), 156.7 (s, (C₄);
 $^1J_2 = 182.6$ Hz $^1J_3 = 163.1$ Hz, $^1J_6 = 163.1$ Hz
IR (KBr disk) 2960, 1551, 1364, 1313, 1215, 1150, 1099,
952, 771 cm^{-1} .
ES (cyclohexane) 243.4 ($\epsilon = 13400$), 296.4 (16400),
362 (4110), 592 nm (1090); 図 3-2
($CH_3(N)$) 241.7 ($\epsilon = 13500$), 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 本に分かれる。
** 帰属は selective decoupling により確かめた

4,7-ジ-*tert*-ブチル-2-メトキシシクロペンタ[b]チオピラン (34)

アセタール-チオアセタール (32) 1.40 g (3.08 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 $-15^\circ C$ に冷却して、トリフルオロ酢酸 2.5 ml を滴下した。 $-15^\circ C$ で 100 分, $0^\circ C$ で 3.5 時間攪拌した後、無水ベンゼン 50 ml で希釈し、氷冷飽和重曹水 100 ml を $10^\circ C$ 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。ヘキサンの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 221 mg (収率 21%)、赤紫色結晶として 34 が 12.6 mg (収率 1.5%) 得られた。20% ~ 30% ベンゼン-ヘキサンで溶出する分画から 0.49 g の 33 が回収された。(回収を考慮した収率は、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 $132.6 \sim 133.5^\circ C$

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-*t*-ブチル-5-*t*-ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラ
ン(33)と 4,7-ジ-*t*-ブチル-2-メチルチオシクロペンタ[b]チオピ
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および35"の
重塩化メチレン溶液(黄色)を調製し、 ^1H NMR スペクトルを測定した。
重曹で中和して後処理後、TLCと ^1H NMR スペクトルによって34、
35の回収を確認した。

^1H NMR 34 表 2-2, 図 2-4

35 表 2-3, 図 2-5

4,7-ジ-*t*-ブチル-5-*t*-ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン(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水にあげ有機層を分離して、飽和 NH₄Cl水、飽和食塩水
で洗浄して乾燥した。減圧濃縮の後、1.5%含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%)。

^1H NMR (CCl₄-CD₃COCD₃) 1.10 (9H, s, S-*t*-Bu), 1.49 (9H,
s, C₇-*t*-Bu), 1.72 (9H, s, C₄-*t*-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-ペンテン-4-イン-1-ール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 $n\text{-BuLi}$ 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、メチルチオピリケトン (39) 3.40g (21.5 mmol) の無水 THF 80 ml 溶液を滴下した。1.5時間 -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% 含水アルミナ (200g) でクロマト分離 (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 40 が得られた (収率 76%)。

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

¹H NMR (CDCl_3) 1.36 (9H, s, S-t-Bu), 1.60 (3H, s, C₆Me), 1.92 (3H, d, J = 1.5 Hz, C₃Me), 3.14 (1H, br s, OH)*, 3.34 (6H, s, 2 OMe), 5.13 (1H, d, J = 7.0 Hz, H₁), 5.72 (1H, dq, J = 7.0, 1.5 Hz, H₂), 5.91 (1H, d, J = 15.0 Hz, H₇), 6.70 (1H, d, J = 15.0 Hz, H₈)

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) のオルトギ酸メチル 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った。 -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% 含水アルミナ (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 (C-O), 790 s (C-S), 765 cm⁻¹, m (C-S)

5-t-ブチルチオ-4,6-ジメチルテトラペンタ[6]ピラン (42)

アセタール-ヘミチオアセタール (41) 140 mg (0.45 mmol) のオルトチン酸メチル-無水塩化メチレン (1:3 v/v) 100 ml を寒剤で冷却し、窒素気流下トリフルオロ酢酸 1 ml を加え、約 30 分間攪拌を続けた。反応液がゆがかに緑が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、33 mg 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。

mp 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(CH₃)), 18.44 (q, C₄(CH₃)), 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) 2990 s, 1825 w, 1635 s, 1575 s, 1460 m, 1340 s, 1260 s, 1215 m, 1170 s, 1080 cm⁻¹, m.

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

5-*o*-ブチルチオ-4,6-ジメチルシクロペンタ[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
によって確かめた。

$^1\text{H NMR}$; 表 2-4

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

ヒドロキシアセチル (40) 2.25 g (7.54 mmol) と *t*-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 (120g) でクロマト (ヘキサン ~ 50% ベンゼン ~ ヘキサン) した。
ヘキサンで溶出する分画から 37 mg の暗赤色結晶としてシクロペンタ[b]ピラ
ン (42) が 37 mg (42% 収率), 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チル-チオアセチル体 (44) が得られた
(42% 収率)。

MS (M/z) 370 (M^+), 339, 313, 281

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 1.40 (18H, s, 2 S-*t*-Bu), 1.91 (3H, d,
 $J = 1.5 \text{ Hz}$, CH_3), 1.97 (3H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, CH_3), 3.36 (6H,
s, 2 OMe), 5.01 (1H, d, $J = 11.0 \text{ Hz}$, H_8), 5.14 (1H, d, $J =$
 7.5 Hz , H_1), 5.73 (dq, $J = 7.5, 1.5 \text{ Hz}$, H_2), 5.75 (dq, $J =$
 $11.0, 1.5 \text{ Hz}$, H_7), XCH_2 2H.

IR (neat) 2190 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1640 cm^{-1} , w ($\text{C}=\text{C}$)

アセチル-チオアセチル (44) の環化の試み

窒素気流下 アセチル-チオアセチル (44) 0.86g のオレフィン酸メチル 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った。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った。 -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、構造の推定できる生成物は何ら得られなかった。

ε-ブチル-メチル ヒドロキシアセチル体 (48)

ε-ブチル エニン-アール ジメチルアセチル (L) 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 NH_4Cl を滴下して室温にもど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チル体 (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 (CDCl_3) 1.02 (9H, s, t-Bu), 1.37 (9H, s, S-t-Bu),
1.57 (3H, s, Me), 3.28 (7H, s, 2 OMe, OH)*, 5.14 (1H, d,
J = 6.5 Hz, H₁), 5.68 (1H, d, J = 6.5 Hz, H₂), 5.87 (1H, d,
J = 15.0 Hz, H₇), 6.69 (1H, d, J = 15.0 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-ジアールのアセチル-
ヒドロアセチル体 (49)

ヒドロキシアセチル (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、水層をエーテルで滴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 (150g) でクロマト (ヘキサン ~ 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 49 を得た (収率 89%)。

MS (M/z) 354 (M^+), 339, 323, 297, 265

^1H NMR (CDCl_3) 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, s, 3 OMe), 5.16 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H_1), 5.60 (d, $J=10.0$ Hz, H_8), 5.70 (dq, $J=10.0, 1.0$ Hz, H_7), 5.73 (d, $J=7.0$ Hz, H_2) 以て 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-ジアールの4オアセチル体 (50)

窒素気流下 ヒドロキシアセチル 48 2.02mg (5.93 mmol) と *t*-ブチルカブタン 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 分間で滴下して (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もど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 (200g) でクロマトして (ヘキサン ~ 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 (150g) で精製し (ヘキサン ~ 50% ベンゼン - ヘキサン)、10% ~ 20% ベンゼン - ヘキサンの分画から 0.42g の黄色結晶が得られた。各種ソフトルデータから シクロペンタジエン誘導体 (82) と推定した

(収率 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 アセチル - ノオアセチル 体 (50) を得た (収率 23%)。50 は フリーザ
中で 結晶化した。これを 10% エーテル - メタノール で再結晶して 無色柱状晶を得た。

50; 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, ±-Bu), 1.39 (18H, s, 2 S-
±-Bu), 1.95 (3H, d, J=1.5 Hz, Me), 3.35 (6H, s, 2 OMe),
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; 無色針状晶 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, ±-Bu), 1.27 (9H, s, ±-Bu),
1.39 (9H, s, ±-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, 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 ±-Bu), 1.39
(9H, s, ±-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 - 6 - ブチル ヒドロキシ - アセチル 体 (51)

窒素気流下 3-メチル-2-ペンテン-4-インアルのジメチルアセチル(82)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

(24 mmol) 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、チオビコレトン (3) 4.35 g (21.7 mmol) の無水 THF 100 ml 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 50 ml 次いで飽和 NH_4Cl 水 50 ml を滴下し室温にもどし、有機層を分離した。水層をエーテルで抽出し有機層と合わせ、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 (200g) でクロマト分離 (ヘキサン \sim ベンゼン \sim エーテル \sim ベンゼン) し、50% ベンゼン \sim ヘキサン \sim 30% エーテル \sim ベンゼンの分画から ヒドロキシ α -アセチル体 (5) を 6.87 g の黄色油状物として得た (収率 93%)。

MS (M/z) 340 (M⁺), 309, 283, 252

¹H NMR (CDCl₃) 1.04 (9H, s, t-Bu), 1.37 (9H, s, S-t-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- α -ブチル-3-メチルペンタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアルのアセチル-
ハミチオアセチル体 (5)

窒素気流下 ヒドロキシアセチル (5) 2.91 g (8.55 mmol) のオルトギ酸メチル 50 ml 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 50 ml を滴下し、氷冷飽和重曹水 100 ml を滴下し室温にもどした。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、飽和食塩水で洗って乾燥した。減圧濃縮して 1.5% 含水アルミナ (200g) でクロマト分離 (ヘキサン \sim ベンゼン) すると、ヘキサン \sim 5% ベンゼン \sim ヘキサンの分画から 6- α -ブチル-5- α -ブチルチオ-4-メチルシクロペンタ [b]ピラン (5) が 36 mg 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チル-ヘキサオアセチル体 (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 (CDCl₃) 1.17 (9H, s, t-Bu), 1.41 (9H, s, S-t-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 (C≡C), 1635 w, 1613 cm⁻¹, w (C=C).

6-t-ブチル-3-メチルペンタ-2,6-ジエン-4-イン-1,8-ジアルの
アセチル-チオアセチル体 (53)

ヒドロキシアセチル (51) 1.30g (3.82 mmol) と t-ブチルメチルカプトン 1.30g (11.4 mmol) を オルトチン酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55 ml に溶かし、窒素気流下 -50°C に冷却し トリフルオロ酢酸 1.0 ml を滴下した (淡ピンク色)。1.5 時間で -15°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、飽和食塩水で洗って 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、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チル-チオアセチル体 (53) が得られた (収率 48%)。

MS (M/z) 412 (M⁺), 381, 355, 323

¹H NMR (CDCl₃) 1.16 (9H, s, t-Bu), 1.38 (18H, s, 2 S-t-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 (C≡C), 1649 w, 1633 cm⁻¹, w (C=C).

4-*t*-ブチル-7-メチル-5-メトキシシクロヘンタ[*b*]チオピラン(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、*n*-ヘキサノール (49) 0.57 g (1.6 mmol) のホルチン酸メチル 10 ml 溶液を 20 分間で滴下すると暗赤紫色溶液となった。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、飽和食塩水で洗い乾燥して減圧濃縮した。1.5% 含水アリスナ (50 g) でクロマト (ヘキサン) し 103 mg の青色固体 5 を得た (収率 27%)。エーテルメチ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 m mass C₁₄H₁₈OS

¹H NMR (CDCl₃-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(CH₃)₃), 37.3 (s, C(CH₃)₃), 57.1 (q, OCH₃), 109.0 (s, C₄'), 110.0 (d, C₆), 114.8 (s, C₇), 116.4 (d, C₃), 119.3 (s, C₇'), 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 (ε = 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-*t*-ブチルチオ-6-メチルシクロヘンタ[*b*]ピラン(55)

窒素気流下 *n*-ヘキサノール-*n*-ヘキサノール (49) 0.60 g (1.7 mmol) のホルチン酸-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 2.2 mg の暗赤色の固体として シクロペンタ [b] ピラン (55) を得た (収率 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 18 mg の黄色油状物を得たが、徐々に褐色化し、一部はシクロペンタ [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 m mass C₁₇H₂₄O₅

¹H NMR (CD₂Cl₂) 1.12 (9H, s, S-t-Bu), 1.64 (9H, s, S-t-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タ [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 アセチル-ヘミチオアセチル (52) 0.56g (1.58 mmol) の オルトチン酸メチル 10 ml 溶液を 15 分間で滴下した (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 52 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、181 mg の深青色固体として シクロペンタ [b] チオピラン (56) を得た (収率 49%, 57 は 1 mg 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 C₁₄H₁₈O₅: C, 71.75; H, 7.74; S, 13.68.

¹H NMR (CD₃COCD₃-CDCl₄) 1.38 (9H, s, t-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_1'), 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); $^1\text{J}_2 = 176.4$ Hz, $^1\text{J}_3 = 164.2$ Hz, $^1\text{J}_6 = 163.0$ Hz.

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

ES (cyclohexane) 225.6 sh ($\epsilon = 12000$), 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-*t*-ブチルチオ-4-メチルシクロペンタ [b] ピラン (57)

窒素気流下 アセチル-ヘキサアセチル (53) 0.55g (1.55 mmol) のホルギン酸メチル-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 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% 含水アシル (70g) でクロマト (ヘキサン) して、シクロペンタ [b] ピラン (57) が 74 mg 深青色固体として得られた (収率 17%)。また約 1mg のシクロペンタ [b] チオピラン (58) が 深青色の固体として得られた (収率 0.3%)。57 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 $70.9 \sim 73.1^\circ\text{C}$

MS (M/z) 219 (M⁺), 203, 186

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

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

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

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), 96.2 (d, C₇), 97.8 (s, C_{4'}), 110.2 (d, C₃), 130.4 (s, C₅), 142.5 (s, C₄), 144.2 (d, C₂), 149.5 (s, C_{7'}), 163.5 (s, C₆); $J_2 = 197.8 \text{ Hz}$, $J_3 = 164.8 \text{ Hz}$, $J_7 = 169.3 \text{ Hz}$.

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

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

アセチル-チオアセチル体 (52) の環化の試み

チオアセチル 52 270 mg (0.654 mmol) のオルトチン酸メチル-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)。氷冷飽和重曹水 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% 含水アルミナ (50g) 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、マススペクトルによって、分子量 338 と推定されたが、 $^1\text{H NMR}$ スペクトル, IR スペクトル ($1590, 1578 \text{ cm}^{-1}$) の測定によっ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。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 1.14 (9H, s, t-Bu), 1.24 (9H, s, S-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-Bu-C=CH), 6.70 (1H, s, thiophene ring).

7-*t*-ブチル-5-*t*-ブチルチオ-4-メチルシクロペンタ [b] チオピラン (58)

窒素気流下 アセチル-チオアセチル (53) 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、氷冷飽和重曹水 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、飽和食塩水で洗い乾燥した。減圧濃
縮後、1.5% 含水アルミナ (100g) でフロマトして (ヘキサン ~ 5% ベンゼン-
ヘキサン)、328 mg の深青色固体としてシクロペンタ [b] チオピラン (58) 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, C₄(CH₃)), 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, C₄'), 119.0 (s, C₅), 122.5 (d, C₃),
127.5 (d, C₂), 131.3 (s, C₇), 133.5 (s, C₇'), 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.

ε-ブチル-メチルシクロペンタ [b]チオピラン および πピラン類のカチオン体
(59, 60, 61, 62, 63)

シクロペンタ [b]チオピラン および π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げ、エーテルで抽出してシクロペンタ [b]チオピラン および πピランが回収されることを TLC および 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, 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-*t*-ブチルチオキレンシクロヘキサノン (68)

ヒドロキシメチレンシクロヘキサノン (67) 40.25 g (0.319 mmol) と *t*-ブチル
メルクアミン 44.0 ml (0.384 mol) をベンゼン 500 ml に溶かし, p -TsOH·
H₂O 0.50 g を加え, ウォ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析出したので, これをヘキサンで洗って 27.43 g
のチオビニルケトンを得た。母液と洗液を 3% 含水シリカゲルでクロマトシ
(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無色
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 (CDCl₃) 1.48 (9H, s, S-*t*-Bu), 1.68 ~ 1.97 (4H, m, 2H₄,
2H₅), 2.18 ~ 2.58 (4H, m, 2H₃, 2H₆), 2.36 (1H, t, J =
2.0 Hz, =CH-S).

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

ヒドロキシーアセチル体 (73)

窒素気流下 *t*-ブチルエニアンアルジメチルアセチル (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-*t*-ブチルチオキレンシクロヘキサノン
(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% 含水アセチル (220 g)
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 72 を得た (収率 95%)。

MS (M/z) 380 (M⁺), 323, 291

¹H NMR (CDCl₃) 1.16 (9H, s, t-Bu), 1.37 (9H, s, S-t-Bu),
1.53~2.03 (6H, m, 3 nonallylic CH₂), 2.23~2.65 (2H,
m, allylic CH₂), 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)

* D₂O 交換により確認した

アセチル-ヘキサアセチル体 (73)

窒素気流下ヒドロキシ-アセチル (72) 2.02g (5.31 mmol) のオルトチ酸メチル 50 ml 溶液を寒剤で -15°C に冷却し、トリフルオロ酢酸 1.0 ml 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 50 ml、次いで飽和重曹水 50 ml 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% 含水アミノ (130g) でクロマト (ヘキサン~70% ベンゼン-ヘキサン) して 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 73 を得た (収率 82%)。

MS (M/z) 394 (M⁺), 363, 337, 305.

¹H NMR (CDCl₃) 1.18 (9H, s, t-Bu), 1.41 (9H, s, S-t-Bu),
1.58~1.76 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.16~2.38 (4H,
m, 2 allylic CH₂), 3.32 (3H, s, OMe), 3.35 (6H, s,
2 OMe), 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-メキシシクロペンタ[b]チオピラン誘導体 (74)

アセチル-β-D-リボース (73) 0.63g (1.6 mmol) のオルトリン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剤で冷却しトリフルオロ酢酸 2.0ml を5分間で滴下した (暗赤紫色)。30分攪拌後 (黒褐色)、無水ベンゼン 50ml を滴下してうめた後、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、飽和食塩水で洗って乾燥後、減圧濃縮した。1.5%含水シリカでクロマト (ハキサン) して 155mg の深青色固体 74 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), 609mm (566).

5-メキシシクロペンタ[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った。そのまま -30 °C 次いで 0 °C で ¹H NMR スペクトル測定を行なった。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,

δ , $J = 9.5 \text{ Hz}$, H_3), 9.09 (1H, d, $J = 9.5 \text{ Hz}$, H_2). III = 由来
 と考えられる吸収; 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 75:III = 5:1. (0°C) 75; 1.62
 (9H, s, $\pm\text{-Bu}$), 1.93 (4H, m, 2 nonallylic CH_2), 2.61
 (4H, m, 2 allylic CH_2), 2.96 (3H, s, OMe), 5.61 (1H,
 s, H_5), 8.47 (1H, d, $J = 9.5 \text{ Hz}$, H_3), 9.06 (1H, d, $J =$
 9.5 Hz , H_2).

2-エチル-1-シクロヘキセンカルボアルデヒド (69)²⁶⁾

2L ミツコプラスチックに液体アモニア約1.5L をため、147 μm 5.1g (0.73
 mol) を加え、 -40°C で40分間攪拌して十分に147 μm を溶かした。
 アセチレンを通じ、無色透明となり、さらに30分間通じた後 68 20.06g
 (0.101 mol) を無水THF 250 ml に溶かした溶液を滴下し、終夜攪拌
 した。アモニアを留去した後、氷冷下飽和 NH_4Cl 水 500 ml 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、飽和食塩水で洗って乾燥した。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 200 ml に溶かし窒素雰囲気下
 2N H_2SO_4 100 ml 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-ペンタンで再結晶して69 から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-エチル-1-シクロヘキセンカルボアルデヒド (69) 6.50g (48.4 mmol)
 をオルト酢酸メチル 70 ml に溶かし、 $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.10g の無水メタノール
 3 ml の溶液を加え、窒素雰囲気下で終夜攪拌した。無水ベンゼン
 70 ml 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 (収率 90%)。

bp. 74.0 ~ 74.5 °C / 3 mm Hg

MS (M/z) 180 (M⁺), 165, 149.

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

IR (neat) 3280 m (≡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) 2.34 g (13.0 mmol) の無水 THF 50 ml 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 \pm -ブチル チオビニル ケトン (3) 2.19 g (10.9 mmol) の無水 THF 50 ml 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 15 ml 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した。減圧濃縮し、1.5% 含水 フィリタ (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 0.41 g 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 3.68 g の黄色油状物として トランス体を得た (収率 98%)。

シス体

MS (M/z) 380 (M⁺), 349, 323, 291.

¹H NMR (C(2)) 1.06 (9H, s, \pm -Bu), 1.39 (9H, s, S- \pm -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, H₇), 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 (CCl₄) 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 交換により確認した。

アセチル-ハミチオアセチル体 (77)

ヒドロキシ-アセチル (76) 3.58 g (9.25 mmol) のホルギ酸メチル 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
した (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した。水層をエーテルで
抽出し合わせた有機層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗って乾燥した。
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~ベンゼンで溶出する分画から黄色油状物として 77
を得た (収率 69%)。

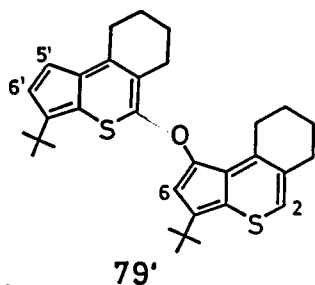
MS (M/z) 394 (M⁺), 363, 337, 305.

¹H NMR (CCl₄) 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)

アセチル-ヘチオアセチル体 (77) の環化の試み

77 1.30g (3.29 mmol) のオルトギ酸メチル-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ったが、青色物質の生成は認められなかった。0 $^{\circ}\text{C}$ で 30分 さらに室温まで 1時間で温度を上げた後氷冷し、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重曹水、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、粗精製の 77 を (収率約 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 (収率約 8%)。77 のデータは後述する。79' はエチル-メタノールから結晶化して深青色板状晶となった。



MS (M/z) 487 (M⁺), 445

高分解能 502.2330 -3.2 mmass C₃₂H₃₈OS₂

¹H NMR (CD₃COCD₃-CCl₄) 1.28 (9H, s, t-Bu), 1.47 (9H, s, t-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 mm.

アセチル-チオアセチル体 (78)

ヒドロキシアセチル (76) 1.98g (5.20 mmol) と t-ブチルリチウム 1.14ml (10 mmol, 2 eq) を オルトギ酸メチル-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、ベンゼンを加えた後、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 (100 g) でクロマト (ヘキサン \sim ベンゼン) して、10% \sim 50% ベンゼン \sim ヘキサンの分画から 0.80 g の黄色油状物としてチオアセチル (78) が得られた (収率 34%)。

MS (M/Z) 452 (M⁺), 421, 395, 363.

¹H NMR (CDCl₃) 1.16 (9H, s, t-Bu), 1.38 (18H, s, 2 S-t-Bu), 1.51 \sim 1.78 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.05 \sim 2.34 (4H, m, 2 allylic CH₂), 3.34 (6H, s, 2 OMe), 5.06 (1H, d, J = 10.0 Hz, H₈), 5.24 (1H, s, H₁), 5.72 (1H, d, J = 10.0 Hz, H₇).

IR (neat) 2180 w (C \equiv C), 1636 cm⁻¹, w (C=C).

5-オ-ブチルチオシクロペンタ [b]チオピラン誘導体 (79)

アセチル-チオアセチル (78) 0.65 g (1.4 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 2.0 ml を滴下し (暗赤紫色)、 -15°C で60分間攪拌した後 (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 (50 g) でクロマト (ヘキサン) して 134 mg の深青色固体としてシクロペンタ [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. $114.8\sim 115.9^{\circ}\text{C}$

MS (M/Z) 332 (M⁺), 275.

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

Calcd for C₂₀H₂₈S₂: C, 72.23; H, 8.49; S, 19.28.

¹H NMR (CD₃COCD₃-CCl₄) 1.18 (9H, s, S-t-Bu), 1.46 (9H, s, t-Bu), 1.75 \sim 1.92 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.81 \sim

2.94 (2H, m, C₃CH₂), 3.91~4.05 (2H, m, C₄CH₂), 7.29 (1H, s, H₆), 7.56 (1H, br s, H₂).

¹³C NMR (CD₃COCD₃-CD₂) 21.0 (t, CH₂), 21.7 (t, CH₂), 26.2 (t, CH₂), 29.7 (q, C₇C(CH₃)₃), 30.7 (q, SC(CH₃)₃), 30.8 (t, CH₂), 32.4 (s, C₇C(CH₃)₃), 45.9 (s, SC(CH₃)₃), 106.9 (s, C_{4'}), 119.4 (s, C₅), 124.0 (d, C₂), 128.9 (s, C₃), 130.7 (s, C₇), 131.5 (s, C_{7'}), 143.7 (d, C₆), 147.9 (s, C₄); ¹J₂ = 173.3 Hz, ¹J₆ = 163.6 Hz.

IR (KBr disk) 2955, 1568, 1470, 1363, 1318, 1258, 1153, 1133, 819, 808, 653 cm⁻¹.

ES (cyclohexane) 216.9 (ε = 19900), 242.4 sh (13200), 293.4 (17300), 353.0 (4930), 574.5 mm (1240).

5-*t*-ブチルチオニクロペンタ [b] チオピラン (79) のカチオン体 (80)

こ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 によって 79 の回収を確認した。

¹H NMR (CF₃COOH-CD₂Cl₂, -30°C) 1.45 (9H, s, S-*t*-Bu), 1.55 (9H, s, *t*-Bu), 1.83~2.25 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.80~3.31 (3H, m, C₃CH₂, C₄CH), 3.82~4.19 (1H, m, C₄CH'), 4.69 (1H, d, J = 2.0 Hz, H₅), 7.30 (1H, d, J = 2.0 Hz, H₆), 8.85 (1H, s, H₂)

アセチル - チオアセチル 体 (84)

窒素気流下 ヒドロキシ - アセチル (73) 2.48 g (6.52 mmol) と *t*-ブチルメチルケトン 1.80 ml (15.8 mmol) を オルチギ酸メチル - 無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55 ml に溶かし、-70°C に冷去 PL。トリフルオロ酢酸 1.0 ml 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が得られた。

mp 56.3 ~ 57.0 °C

MS (M/z) 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 (1.1 mmol) をオルト酢酸メチル-無水塩化メチレン (1:10 v/v) 55 ml に溶かし、寒剤で冷却し、トリフルオロ酢酸 2.0 ml 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 20 ml 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、飽和食塩水で洗い乾燥した (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 245 mg 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 143 mg 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 98 mg 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 C₂₁H₃₂OS₂: C, 69.17; H, 8.85; S, 17.60

¹H NMR (CDCl₃) 1.13 (9H, s, t-Bu), 1.30 (9H, s, t-Bu), 1.65~1.80 (4H, m, 2 nonallylic CH₂), 2.61~2.74 (4H, m, 2 allylic CH₂), 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, t-Bu-C=CH).

IR (KBr disk) 1637 s, 1611 cm⁻¹, m (C=C).

7-ブromo-5-t-ブチルチオ-4,6-ジメチルシロパンタ [b]ピラン (113)

褐色ガラス中 5-t-ブチルチオ-4,6-ジメチルシロパンタ [b]ピラン (42) 41 mg (0.18 mmol) の無水塩化メチレン 25 ml 溶液を窒素気流下 -60°C に冷却し、0.16 M 臭素の四塩化炭素溶液 1.10 ml (0.18 mmol) を滴下し、-60°C で 10 分間攪拌し水を加えた。室温にもどしたか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 (20g) でフロマトして (ヘキサン), 53 mg の黒赤色体と 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 (CDCl₃) 1.12 (9H, s, S-t-Bu), 2.48 (3H, s, C₆Me), 2.92 (3H, s, C₄Me), 6.29 (1H, d, J = 5.0 Hz, H₃), 7.69 (1H, d, J = 5.0 Hz, H₂).

臭素が過剰になると 121, 122 が生成した。121 は 113 と分離困難で純品は得られなかった。

121: ¹H NMR 1.24 (s, t-Bu), 2.48 (s, C₆Me), 5.43 (s, CH₂Br), 6.58 (d, J = 5.0 Hz, H₃), 7.77 (d, J = 5.0 Hz, H₂).

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 (CDCl₃) 1.23 (9H, s, S-t-Bu), 2.43 (3H, s, C₆Me),
6.88 (1H, d, J=5.5 Hz, H₃), 7.86 (1H, d, J=5.5 Hz, H₂),
8.71 (1H, s, CHBr₂).

3,6-ジ-オ-ブチル-2-ホルミルシクロペンタ[b]チオフェン-4-オン (113)

(a) 5-オ-ブチルチオシクロペンタ[b]チオピラン (33) から

窒素気流下シクロペンタ[b]チオピラン(33) 38.2mg (0.114 mmol)を無水塩化メチレン 25ml に溶かし、寒剤で冷却した。0.190 M 臭素の四塩化炭素溶液 1.20 ml (0.228 mmol, 2.0 eq) 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。そのまま30分間攪拌した後飽和重曹水 40 ml を15分かけて滴下して、冰冷下に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)でフロマト(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ペンタ[b]チオフェン-4-オン 113 が得られた(収率58%)。1当量の臭素を用いると、113 が42%で得られ、15%の33 が回収された。113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)して橙黄色柱状晶が得られた。

mp 124.5~125.9°C (融点付近で昇華性がある)

MS (M/z) 276 (M⁺), 261.

高分解能 276.1204 2.0 mmass C₁₆H₂₀O₂S
261.1013 6.5 mmass C₁₅H₁₉O₂S

¹H NMR (CDCl₃) 1.32 (9H, s, C₆-t-Bu), 1.56 (9H, s, C₃-t-Bu),
5.48 (1H, s, H₅), 10.31 (1H, s, CHO).

(CF₃COOH-CDCl₃, 0°C) 1.36 (9H, s, C₆-t-Bu), 1.56 (9H, s, C₃-t-Bu), 5.72 (1H, s, H₅), 10.26 (1H, s, CHO).

¹³C NMR (CD₃COCD₃) 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) (重アセトン中での 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 (E=5470), 289.5 (23900), 297.0 (27400), 329.5 (2140), 342 sh (1770), 358 sh (909), 429 (1090).

(b) 5-メキシシクロペンタ [b] チオピラン (8) から

窒素気流下 シクロペンタ [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を 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 (5g) でクロマト (ヘキサン ~ 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 8 を回収した (回収 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 当量用いると回収はなくなるが 収率 27%) 収率が低下したり、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乏しい。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 8 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-ヘキサンで洗って、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が得られた。

mp 164~167°C で発煙して赤変し、170°C 近付で溶解した。

FDMS (M/z) 438, 436, 434 (M⁺)*

¹H NMR (CDCl₃) 1.32, 1.55 (9H, 各s, C₆-t-Bu), 1.58 (9H, s, C₃-t-Bu), 5.18, 5.30 (1H, 各s, H₅), 10.49 (1H, s, CHO)**

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

ES (CH₂Cl₂) 258.5 (ε=25000), 297.0 nm (9890).

* EI法では脱 Br⁰ したものが大きく出て M⁺ は出にくい。

** ツス, 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-tert-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romo体(114) 13.4mg (0.031mmol) を塩化メチレンに溶かし、3% 含水アルミナ(3g)のカラムを通す。カラム中で直ちに赤くなり、溶出液は朱赤色となった。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 (CDCl₃) 1.50 (9H, s, C₆-t-Bu), 1.54 (9H, s, C₃-t-Bu), 10.32 (1H, s, CHO).

IR (KBr disk) 1726, 1713 cm⁻¹ (C=O), 1635 cm⁻¹, s (C=C).

ES (CH₂Cl₂) 253.0 (ε=5980), 299.0 sh (27100), 307.5 (29900), 340.5 (2710), 471 nm (1490).

5-ブromo-3-tert-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-メチルシクロヘンタ[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 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 (収率 32%)。

* 臭素の量を減らしても収率が低下するのみで 5 位がブロモ化されていない生成物は全く得られなかった (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収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タールを生じクロマトがやりにくくなる。水で後処理お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出る。従って後処理前はジブロモ体として存在しており、重曹処理あるいは、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またはいものと思われる。

*** 粗生成物をアルミナのカラムに通ると、生成物は得られよい。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から、アルミナでは脱臭化水素の収率が悪いと考えられる。

エーテル-ヘキサンで再結晶し橙赤色柱状晶

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 cm⁻¹ (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 eq) を滴下すると、溶液は黄色となった。そのまゝ 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% 含水アルジナ (15g) のクロマト (ヘキサン ~ 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 101 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 eq) を滴下すると、橙黄色となった。そのまゝ 40 分攪拌後 2% チオ硫酸ナトリウム水溶液 4 ml 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% 含水アルジナ (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入れ、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 eq) 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単一に 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เปクトルを測定した。

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°C) 1.31, 1.36, 1.79 (27H, 各s, 3 t-Bu), 7.50 (1H, s, H_6), 8.98 (1H, d, $J=9.0\text{ Hz}$, H_3), 10.04 (1H, d, $J=9.0\text{ Hz}$, 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-メキシンクロペンタ [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 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定した。

$^1\text{H NMR}^*$ (CD_2Cl_2 , 0°C) 1.32 (s, a-C7-t-Bu), 1.62, 1.58 (各s, b-t-Bu), 1.66 (s, a-C4-t-Bu), 3.55 (s, b-OMe), 4.05 (s, a-OMe), 6.22 (s, a-H5), 6.39 (s, b-H5), 8.88 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, b-H3), 8.97 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, a-H3), 9.98 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, b-H2), 10.19 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, a-H2).

* 1.32 のsは低温になると 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-メキシンクロペンタ [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時間放置しておくと徐々に結晶が析出してきた。窒素雰囲気下に濾別し、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 (収率 42%)。

mp 166.0 ~ 169.5 °C (dec.)

FDMS (M/z) 261 (M⁺).

¹H NMR (CD₃CN) 1.48, 1.55 (18H, 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=O).

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, 早蘇, 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, Phytochemistry, 16, 604, (1977); R. -P. Godeau, Y. Pélissier, 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. Schwindeman, 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) 安蘇, 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, 98 (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だ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へ御礼申し上げます。

困難な測定など心よく引き受けてくださった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、間接に御世話になった皆様へ深く感謝いたします。