

[Heterocycles, 16, 721 (1981)]

Reactions of New Cyclic Sulfur Ylides, 8-Thiaazulenes with Electrophiles

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU,

MITSUHIITO OKITSU

新環状硫黄イリド類, 8-Thiaazulenes と求電子試薬の反応

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 興津光人

新環状硫黄イリド, 8-置換 1,3-diphenyldibenzo [*e, h*]-8-thiaazulenes と acetylenedicarboxylic acid dimethyl ester (DMAD) および diethyl ester (DEAD) の反応を行い安定なイリドを合成するとともに, それらの熱反応についても検討した。

8-Methylthiaazulene (1) と DMAD から2-置換体の maleate および fumarate が得られたが, 8-ethyl 体では fumarate のみを得られた。反応は DMAD がイリドの2位に求電子付加し, 生成した C₂'-carbanion が C₂-H を脱プロトン化して進行したことが, 2-deuterio-8-methylthiaazulene を用いた実験より明らかとなった。新しく得られたイリドは酸によって C_{12b} がプロトン化されることが判明した。Thiaazulenes と DMAD, DEAD との反応より合成した数種のイリドの熱反応を行ったところ, S-アルキル基が C_{12b} に転位した生成物がほぼ定量的に得られた。

1 と 1, 2-diphenylcyclopropenethione との反応では, 12b-methyl-1,3-diphenyl-2-(2,3-diphenyl-2-thietylen-4-yl)-8,12b-dihydrodibenzo-*[e, h]*-8-thiaazulene が8%の収率ながら生成した。

[Tetrahedron Lett., 22, 1259 (1981)]

Novel Ring Transformation Reactions of Xanthine Derivatives

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, EIJI IMAI,

YUKIHARU MATSMOTO, IWAO MIURA*

Xanthine 誘導体の新規な環変換反応

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 今井英治, 松本幸治, 三浦 巖*

7-置換 1,3,9-trimethyl-8,9-dihydroxanthines (1) は, 7-置換 1,3,9-trimethylxanthines をアルキル化後, NaBH₄ で還元して合成した。1 と dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) の反応から, プロペラン型化合物, 7-置換 4,5,8,9-tetrahydro-4,5-(dimethoxycarbonylethene)-1,3,9-trimethylxanthine (2) を生成した。2 の構造は ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS などのスペクトルデータにより決定した。また 1 と methyl propiolate (MP) との反応では, プロペラン型化合物 3 の他に pyrimido [4,5-*b*] diazepine 誘導体 4 が生成した。1 と MP の反応を水存在下で行うと, 4 および付加開環体 5 が生成した。

2 および 3 の生成機構は, 収率が反応溶媒の極性に左右されること, 光の効果やラジカル捕捉剤の影響を受けないことなどから, アセチレン化合物が 1 の enamine moiety へイオンの環化付加して生成すると決定した。一方 4 は, MP が N₇ に攻撃し, N₇-C₈ 結合が切断して生成するイミニウム塩中間体を経て生成し, 5 はイミニウム塩中間体が水で加水分解して生成したと推定した。

* 大塚製薬天然物化学研究所