

[Heterocycles, 20, 2039 (1983)]

Synthesis of New Type π -Donors and Formation of Charge Transfer Complexes

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, HITOSHI SATO,
HIROSHI MIKAWA*, TAKASHI NOGAMI*

新型 π -ドナーの合成と電荷移動錯体の形成

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 佐藤 仁, 三川 礼*, 野上 隆*

2-Diethoxyphosphinyl-1,3-benzodithiole を THF 中 *n*-butyllithium と処理して生成する phosphonate carbanion と置換 4,5-benzotropone 類や 2-thiaazulen-6-one 類の反応から, 2-(7*H*-benzocyclohepten-7-ylidene)-1,3-benzodithiole 類 (1) や 2-(2-thiaazulen-6-ylidene)-1,3-benzodithiole 類 (2) を高収率で合成した。これら 1, 2 の UV スペクトルから, 7員環部に置換したメチル基はジチオール環の硫黄原子との間に立体障害があり, heteroheptafulvalene がねじれていることが判明した。

DDQ および TCNQ との電荷移動 (CT) 錯体の形成については, DDQ の方が CT 錯体を生成しやすいことが判明した。CT 錯体の生成は, IR スペクトルのシアノ基やカルボニル基の長波長シフトにより確認した。

電導度の測定結果から, benzocycloheptene 骨格をもつ 1 より 2-thiaazulene 骨格をもつ 2 の方が, より電子供与体であることが判明した。1, 2 の CT 錯体の中では, 2-(1,3-dimethyl-2-thiaazulen-6-ylidene)-1,3-benzodithiole と DDQ の CT 錯体が, 最もよい電導性を示した。

* 大阪大学工学部

[Heterocycles, 20, 2359 (1983)]

Synthesis of Novel Potent Non-narcotic Less Side-Effect Analgesics : 2'-Acylthio- and 2'-Alkylthio-6, 7-benzomorphans

MIKIO HORI, MASATOSHI BAN, EIJI IMAI, NORIYUKI IWATA,
YUTAKA BABA, HAJIME FUJIMURA*, MASAKATSU NOZAKI*,
AND MASAYUKI NIWA*

副作用の少ない新規非麻薬性強力鎮痛薬の合成 : 2'-Acylthio-ならびに 2'-Alkylthio-6, 7-benzomorphan 類

堀 幹夫, 伴 正敏, 今井英治, 岩田憲之, 馬場 豊, 藤村 一*,
野崎正勝*, 丹羽雅之*

2'-ヒドロキシ-6, 7-ベンゾモルファンに *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chloride を反応させ, この誘導体の Newman-Kwart 転位反応を詳細に検討したところ, 300~315° 4~5分で好収率に熱転位がおこり, 2'-*N,N*-dimethyl-carbamoylthiobenzomorphan 誘導体を与えた。しかし, この転位反応は窒素上の置換基が prenyl 基の場合には低収率であり, cyclopropylmethyl 基の場合には転位体は得られず分解した。続いて lithium aluminum-hydride で還元, さらにアシル化あるいはアルキル化して表題化合物群を好収率で得た。これらはいずれも強い鎮痛作用を示した。なかでも 2'-benzoylthio-2, 5, 9-trimethyl-6, 7-benzomorphan は副作用もなく, モルモット跳躍試験においても依存性を認めなかった。

* 岐阜大学医学部