

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 2666 (1984)〕

Synthesis, Stereochemistry and Reactions of Selenoxanthen-10-io (alkoxalyl alkoxy carbonyl)methanides and Related Compounds

TADASHI KATAOKA, KIMINORI TOMIMATSU, HIROSHI SHIMIZU,
MIKIO HORI

Selenoxanthen-10-io (alkoxalyl alkoxy carbonyl) methanide

類および関連化合物の合成, 立体化学ならびに反応

片岡 貞, 富松公典, 清水 洋, 堀 幹夫

2-Phenylselenobenzaldehyde を80v/v%硫酸で処理すると, selenoxanthenone (1) および selenoxanthone (2) をそれぞれ収率46.2%, 49.1%で生成した。1, 2より9-置換 selenoxanthenone 類を合成し, 続いて酸化して9-置換 selenoxanthenone 10-oxide 類 (3) に誘導した。3に acetylenedicarboxylic acid ester, methyl propiolate (MP) を反応させて selenoxanthen-10-io [alkoxalyl (or formyl)] alkoxy carbonyl methanide 類 (4) を合成した。9-isopropyl 誘導体では, *trans*-イリド (4a) のみを生成し, 9-phenyl 体では *cis* および *trans* 異性体 (4b) を生成した。9-Phenyl selenoxide (3) と MP の反応からは, 4の他に異常反応生成物 9-phenylselenoxanthen-9-ylpropiolate (5) が収率22.0%で生成した。

4の立体化学は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの解析によって行った。*trans*-4a, 4b は, 9位置換基が pseudoaxial (a') を占め, 10位置換基が pseudoequatorial (e') を占める異性体であり, *cis*-4b は9位置換基, 10位置換基とも e' を占める異性体であることが判明した。

4を NaBH_4 で還元すると, Se-C 結合の切断を伴わないで10位置換基のカルボニル基のみが還元された。反応を $\text{EtOH-CH}_2\text{Cl}_2$ (1:10) 中で行うと, 3-(selenoxanthen-10-io)-1-hydroxyacetyl-1-alkoxy carbonyl methanide を高収率で生成するのに対し, $\text{EtOH-CH}_2\text{Cl}_2$ (10:1) 中に行うと, 3-(selenoxanthen-10-io)-2, 4-dioxoxolan-3-ide を高収率で生成した。

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 3471 (1984)〕

Stereochemistry of 9-Arylthioxanthen 10-Oxides and 10, 10-Dioxides

SACHIO OHNO, HIROSHI SHIMIZU, TADASHI KATAOKA,
MIKIO HORI

9-Arylthioxanthen 10-Oxide 類および 10, 10-Dioxide 類の立体化学

大野左千雄, 清水 洋, 片岡 貞, 堀 幹夫

9-Arylthioxanthen 10-oxide 類には9, 10位の conformation の相違の組み合わせによって4種の立体異性体の可能性があり, 9-arylthioxanthen 10, 10-dioxide 類には9位のみ conformation の相違による2種の立体異性体の存在が可能である。これらの異性体の立体構造を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの詳細な解析によって決定した。構造解析は以下に示す $^1\text{H-NMR}$ の事実に基づいて行った。9-aryl 基が pseudo-equatorial (e') 位を占める場合, thioxanthen 環の H_1 と H_8 は9-aryl 基の反磁性効果により, 高磁場シフトする。pseudo-axial (a') 位を占める9-aryl 基の水素や置換基は thioxanthen 環の反磁性効果により, 高磁場シフトする。10位スルフィニル基が a' 位を占める場合, その常磁性効果により, a' 位を占める9位の H あるいは置換基は, e' を占める場合に比して極めて顕著な低磁場シフトが認められる。Thioxanthen 環の H_4 および H_5 の ASIS 効果 ($\Delta \text{H}_{4,5} = \delta\text{CDCl}_3 - \delta\text{C}_6\text{D}_6$) はスルフィニル基が e' 配位の場合には負の値を示し, a' 配位の場合には正の値を示す。

以上の様にして決定された構造から次の様な一般的傾向がみられた。9位に phenyl 基を有する9, 9-ジ置換体では, より嵩高い置換基が a' 配位を占める。Thioxanthen 環の4位に methyl 基を有する sulfoxide 類ではスルフィニル基は a' 配位を占める。9位の aryl 基が極めて嵩高い mesityl 基や duryl 基などは thioxanthen 環との立体反発を避け, e' 配位を占める。Sulfone 類では, 1位置換体を除き aryl 基は全て e' 配位を占めた。