

〔J. Org. Chem., 49, 2472 (1984)〕

Novel Rearrangement of 1,4-Ylidic Thiaanthracenes

SACHIO OHNO, HIROSHI SHIMIZU, TADASHI KATAOKA, MIKIO HORI

1,4-イリド性 Thiaanthracenes の新規転位反応

大野左千雄, 清水 洋, 片岡 貞, 堀 幹夫

9位に立体的に嵩高い duryl 基あるいは mesityl 基を導入した 10-alkylthioxanthenium 塩類を室温で THF 中 NaH で処理すると, 10-alkyl-9-duryl (mesityl)-10-thiaanthracene 類のオレンジ色の溶液が得られる。この溶液は徐々に退色し, アルキル基が3位に転位した 3-alkyl-9-arylthioxanthene 類が収率63—67%で得られた。転位体の構造は特に $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける thioxanthene 環プロトンのカップリング状態の解析の他, 一部の化合物については別途合成によって決定した。従来の 10-alkyl-9-phenylthiaanthracene 類が9位転位体を与えるのに対し, きわめて異常な反応結果と言えるが, これは9位の嵩高い置換基のため, 10-アルキル基の9位への転位が妨げられる結果他の転位可能なしかも立体障害の無い3位へ転位したものと考察した。3位をメチル基で置換した 3, 10-dimethyl-9-mesitylthioxanthenium 塩を NaH で処理すると6位転位体が生成した。一方, 10-methyl-9-(2, 3, 4-trimethylphenyl)thioxanthenium 塩を同様に NaH で処理した場合には, 9位転位体を与えた。これは9位の 2, 3, 4-trimethylphenyl 基がメチル基の9位への転位に有利な conformation をとっているためであることを thioxanthenium 塩の NMR 解析によって明らかにした。9-Mesityl-10-(*p*-methoxyphenyl)thioxanthenium 塩と NaH との反応からは溶液状態で極めて安定な thiaanthracene が生成するが, 2時間加熱により 9-mesityl-9-(*p*-methoxyphenyl)thioxanthene に変化した。

〔J. Org. Chem., 49, 3151 (1984)〕

Synthesis and Stereochemistry of 10-Alkyl-9-arylthioxanthenium SaltsSACHIO OHNO, HIROSHI SHIMIZU, TADASHI KATAOKA,
MIKIO HORI, MASARU KIDO***10-Alkyl-9-arylthioxanthenium Salt 類の合成と立体化学**

大野左千雄, 清水 洋, 片岡 貞, 堀 幹夫, 木戸 勝*

10-Alkyl-9-arylthioxanthenium 塩類は対応する 9-arylthioxanthene を銀塩存在下に各種 alkyl iodide と反応させて合成した。異性体は分別結晶により分離した。上記スルホニウム塩には9, 10位の置換基の conformation の相違に基づく4種の立体異性体の存在が可能であり, その構造を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの解析により決定した。その解析法の正当性は基本となる *cis*-10-methyl-9-phenylthioxanthenium tetrafluoroborate の X 線結晶解析によって実証した。従って, 以下に示す $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける一般則が確立された。(1) 9a'-Ph の 2', 6'-H および 3', 4', 5'-H は高磁場シフトする ($\Delta\delta=0.39-0.67\text{ppm}$, $0.02-0.16\text{ppm}$)。 (2) 9e'-Ph 体では 1.8-H は高磁場シフトする ($\Delta\delta=0.40-0.81\text{ppm}$)。 (3) 9e'-H は若干低磁場シフトし ($\Delta\delta\sim 0.22\text{ppm}$), 半値幅はより小さい。 (4) 10a'-alkyl 基は高磁場シフトする。 (5) 9a'-Ph, 10a'-alkyl 体では alkyl 基は異常な高磁場シフトする (10-Me : $\Delta\delta=0.59-0.80\text{ppm}$)。 (6) 10a'-Me 基は 3.39 ppmより高磁場に, 10e'-Me 基は 3.48 ppmより低磁場に吸収を持つ。 (7) 4-Me 体では10-Me 基は a' 配位を占める。 (8) 9-Duryl 基あるいは mesityl は e 配位を占め, 2'-あるいは6'-Me 基は高磁場シフトする ($\Delta\delta=0.91-1.44\text{ppm}$)。 (9) 1-Me 体では9-aryl 基は a' 配位を占める。

* 大塚製薬・徳島研究所