

〔Chem. Lett., 1984, 2105〕

Unusual Substitution Reaction of 5-Alkyl-6, 8-dioxabicyclo [3. 2. 1]-octanes Bearing 3-Sulfur-Containing Substituents with Mercaptans

YUKIO MASAKI, YUZURU SERIZAWA, KINOSUKE NAGATA,
KENJI KAJI

3位に含硫黄置換基を持つ5-アルキル-6, 8-ジオキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン類のメルカプタン類との異常置換反応

正木幸雄, 芹沢 穰, 永田金之助, 鍛冶健司

一般にアセタール類はメルカプタンとルイス酸の作用により, 相当するチオアセタール類に変換される事は良く知られている。分子内アセタールである 6, 8-dioxabicyclo [3. 2. 1] octane 類 (1, 4) ではメルカプタンとルイス酸の作用により, 5位のアルキル基 (R^5) の有無により全く異なる挙動を示す事が判った。 $R^5=H$ の時は CH_2Cl_2 中 0° で容易に完全開環型 thioacetal (2) が得られるのに対し, $R^5=Me, i-Pr$ では同条件下では全く原料回収であるが, 溶媒を $ClCH_2CH_2Cl$ に代え, 70° 一夜加温すると原料に存在する3位の Arylsulfonyl 基が使用したメルカプタンにより置換された 3-sulphenyl 体 (5) が主生成物として得られ, 完全開環型 thioacetal は得られなかった。本反応を詳細に検討した結果, 本置換反応では3位の立体化学はラセミ化を伴う事, 3位の置換基として Arylsulfonyl 基のみならず -sulphenyl, 及び -sulfinyl 基も同様に使用したメルカプタンにより置換される事が判った。この反応について, メルカプタンとルイス酸の作用による (4) の部分開環, $RS(O)_nH$ の脱離, RSH の付加, 再開環を含む反応機構を提出した。

〔Tetrahedron, 40, 3481 (1984)〕

Facile Functionalization of the Isopropylidene Terminus of Acyclic Monoterpenes by Way of Benzenesulfonyl Chloride Addition

YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, KENJI KAJI

ベンゼンスルフェニルクロライド付加を経由する鎖状モノテルペンのイソプロピリデン末端の簡便な官能基化

正木幸雄, 橋本謹治, 鍛冶健司

鎖状モノテルペン類 (1) の末端位イソプロピリデン部位に $PhSCl$ は位置 (site) 選択的に付加し, 付加体 (2) が regio 異性体の混合物として定量的に得られる。この付加体は分離精製する事なく, 以下に述べる諸操作によりそれぞれの成績体を優先的に与える事が判った。 1) 直接シリカゲルカラムを通し, Et_2O -hexane 系で流出させると β -tert-alkoxysulfide 類 (3) が得られる。 2) DMF 又は toluene 中 Et_3N の存在下もしくはそのまま一夜加熱すると β -methallyl sulfide 類 (4) が得られる。 3) DMSO 中室温で $tert-BuOK$ の作用により β, β -dimethyl-vinyl sulfide 類 (5) が得られる。

得られた sulfide 類のうち (4) より相当する sulfoxide の Mislow-Evans 転位反応を経由し, 末端位 trans-allyl alcohol 類 (10) に導いた。本ルートは鎖状テルペンの末端位イソプロピリデン部位の位置及び立体選択的官能基化法として有用な方法を提供するものである。