

〔J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1984, 1289〕

**Facile Regio- and Stereo-specific Allylic Oxidation of gem-Dimethyl Olefins via Addition of Benzenesulphenyl Chloride.
Synthesis of Allylic Oxygenated Terpenes**

YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, KAZUHIKO SAKUMA,
KENJI KAJI

ベンゼンスルフェニルクロライドの付加を経由する gem-ジメチルオレフィン類の簡便な位置及び立体特異的アリル位酸化。アリル位酸化型テルペンの合成

正木幸雄, 橋本謹治, 佐久間和彦, 鍛冶健司

末端位イソプロピリデン部位を持つ数種の鎖状モノテルペン, セスキテルペン (1) に PhSCl を付加させ, regio 異性体の混合物として得られる付加体 (4) を精製する事なく次に述べる二つの一連の操作により, 位置及び立体特異的に末端位 trans-allyl alcohol (2) もしくは内部 allyl alcohol (3) へ任意に誘導する方法を見出した。1) 付加体 (4) を DMF 中 Et₃N 存在下 60° で加温し, allyl sulfide (5) とし, その酸化, Mislow-Evans 転位により (2) に誘導した。2) 付加体 (4) の酢酸中 NaOAc によるアセトリシスを行ない β-tert-acetoxysulfide (7) とし, その酸化, 脱 PhSOH により allyl acetate (9) とし, 最後に p-TsOH 存在下 AcOH-Et₂O 中 0° でアリル転位を経て (3) に誘導した。これらの方法を利用し, myrcene (1c) から 2) 法によりキクイムシの pheromone (±)-Ipsdienol (3c) を, sesquiterpene (±)-α-curcumene (1a) から 1) 及び 2) 法を利用し (±)-Nuciferal (11) 及び (±)-ar-turmerone (12) を, dendrolasine の合成中間体である炭素鎖内部に allylic sulfone を持つ diene (1d) より PhSCl の位置選択的付加を経由し, 末端位及び内部アリル位酸化型 furyl sesquiterpene (2e) 及び (3e) を合成した。

〔Chem. Pharm. Bull. 32, 3952 (1984)〕

Synthetic Studies on Isoprenoidquinones. I. A Facile Regio- and Stereocontrolled Synthesis of Protected Hydroquinones with an Omega-Hydroxyprenyl or Omega-Hydroxygeranyl Side Chain

YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, KAZUHIKO SAKUMA,
KENJI KAJI

イソプレノイドキノン類の合成研究 I. Omega-ヒドロキシプレニル又は Omega-ヒドロキシゲラニル基を持った保護されたヒドロキノン類の簡便な位置及び立体選択的合成

正木幸雄, 橋本謹治, 佐久間和彦, 鍛冶健司

末端位が官能基化された prenyl 基もしくは geranyl 基を持つ 1,4-benzoquinone, 1,4-naphthoquinone もしくはその同族体は生理活性な isoprenoidquinone 類 (1) の合成にとって重要な中間体である。今回著者等は保護された 1,4-hydroquinone 及び 1,4-naphthohydroquinone 核に結合する prenyl 及び geranyl 側鎖 (2) の末端位を位置及び立体選択的に官能基化し, 相当する末端 trans-allyl alcohol 類 (5) に誘導する方法を見出した。基質 (2) に PhSCl を付加させ, 次いで Et₃N 存在下 DMF 中 60° で加温するか, (2) にピリジン存在下 SO₂Cl₂ を 0° で作用させ末端 methallyl chloride (6) とし, これに PhSNa を DMF 中室温で作き用せ, 末端位 β-methallyl sulfide (4) に誘導した。(4) より酸化, Mislow-Evans 転位の手順により末端 trans-allyl alcohol 類 (5) を合成した。