

[Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3476 (1984)]

**Synthetic Studies on the Ochtodane Type Terpenes II. Synthesis of Pleraplysillin-1**

YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, YUZURU SERIZAWA,  
KENJI KAJI

オクトダン型テルペンの合成研究 II. プレラプリシリン-1の合成

正木幸雄, 橋本謹治, 芹沢 穰, 鍛冶健司

Ochtodane 炭素骨格を分子中に持つ feryl sesquiterpene Pleraplysillin-1 (1) を ochtodane 型 monoterpene (5) から位置及び立体選択的に合成した。主な合成的課題として, (1) に含まれる六員環内外に存在する共役 1, 3-diene 部位の位置及び立体選択的の形成に焦点を置いて以下に述べる二つの経路で合成を進めた。1) 1-p-tosyl-2(E)-ochtodene (7) と 3-furfuryl bromide (4) とのカップリングを経て得られる 7(E)-exocyclic 二重結合を有する sesquiterpene (9) に PhSCl を付加させると, いきなり endocyclic 二重結合を持つ allyl sulfide (10) が regio 選択的に得られた。このものより酸化, 脱 PhSOH を行なうと, endocyclic 二重結合に関して天然物 (1) の異性体が主生成物として得られた。2) 2(E)-ochtodene-1-ol (5) から出発し, Sharpless 法により相当する epoxide (14) の Ti (O-i-Pr)<sub>4</sub> を用いる epoxide-ring 開環反応により regio 選択的に endocyclic 二重結合 (15) を形成した。引き続き (4) とのカップリングの後, 得られた硫黄官能基を持つ sesquiterpenoid (20) の脱硫反応を行ない六員環外の二重結合を立体選択的に trans に形成し, 天然 Pleraplysillin-1 (1) を合成した。

[Heterocycles, 22, 479 (1984)]

**Synthesis of Pyrazolo [3, 4-d] pyridazine Derivatives : Two Comparable Approaches, Ring Contraction through Extrusion of Sulfur and Photochemical Cyclization**

KENJI KAJI, HIROMU NAGASHIMA, YUSHO OHTA, SHIGETO NAGAO,  
YOSHIHIKO HIROSE, HIROHISA ODA

Pyrazolo [3, 4-d] pyridazine 誘導体の合成 : 脱硫による環縮小反応および光閉環反応

鍛冶健司, 長島 弘, 大田友章, 長尾成人, 広瀬芳彦, 小田博久

Pyrazolo [3, 4-d] pyridazine 誘導体の合成を, pyridazino [4, 5-e] [1, 3, 4] thiadiazine の脱硫反応と, alkylidenehydrazinopyridazine の光閉環反応との二通りのアプローチにより実施した。

5-[( $\alpha$ -Bromobenzylidene) hydrazino]-3 (2H)-pyridazinone 誘導体 (1) をアセトニトリル中チオ酢酸カリウムと反応させると, pyridazino [4, 5-e] [1, 3, 4] thiadiazine の N<sup>4</sup>-アセチル体 (2) を与え, これを希塩酸で脱アセチル化してその N-H 体 (3) を得た。3 は塩基性条件 (KOH-MeOH) および熱条件 (DMF 還流) 下に脱硫を受け, 対応する pyrazolo [3, 4-d] pyridazine 類 (5) を好収率で与えた。また 3 の N<sup>4</sup>-Me 体 (4) の熱条件下での脱硫反応は 3 の場合より短時間で完結することが判明した。両条件下での脱硫反応において episulfide を経る機構を提示した。次に 5-alkylidenehydrazinopyridazine 誘導体 (7) をベンゼン中 100W 高圧水銀灯により光照射すると 80% 前後の収率で pyrazole 体 (6) を得た。このものは, 脱硫により得られた 5 をメチル化したものと一致した。