

久 20-20

早稲田大学大学院理工学研究科

## 博士論文概要

### 論文題目

チオピリリウム塩類の極性付加環化反応  
(Polar Cycloaddition of Thiopyrylium Salts)

申請者  
宮崎 正二郎

Shojiro Miyazaki

2000年10月

ヘテロ Diels-Alder 反応は、一工程で複素環を構築することができる極めて有用な反応である。しかしながら、この反応を有効に活用するためには適当なヘテロジエンもしくはヘテロジエノフィルを開発する必要がある。従来、C-S ジエノフィルとしてはチオカルボニル化合物やスルフィン誘導体が一般的であり、その類似反応である  $\alpha$ -チオカルボカチオンをジエノフィルとして用いる [2<sup>+</sup>+4] 型極性付加環化反応は数例報告されているにすぎない。この反応は Corey らによって開発され、シクロペンテノン誘導体の合成へと応用された。その後、石橋ら、富士らによっても *in situ* に発生させた  $\alpha$ -チオカルボカチオンの同様な付加環化反応が報告された。しかしながら、これらの場合いずれも付加環化体の安定単離には至っていない。ところで、擬芳香族性を有するチオピリリウム塩はその極限構造式において  $\alpha$ -チオカルボカチオン構造を有することから、前述の極性付加環化反応が期待できる。そこで、著者はチオピリリウム塩誘導体として 1-ベンゾチオピリリウム塩類、2-ベンゾチオピリリウム塩および 9-チアフェナントレニウム塩を用いたジエン類との付加環化反応を計画、実施した。その結果、いずれの場合も容易に反応が進行し、橋頭位に硫黄原子を有する環状スルホニウム塩として付加環化体を良好な収率で得ることができた。この反応で得られた付加環化体は環状スルホニウム塩構造を有することから種々の反応が期待され、この付加環化反応を有機合成に応用するためには付加環化体の反応性も詳細に検討する必要があると考えた。そこで、付加環化体と種々の求核剤、塩基および還元剤との反応を検討し、多くの興味ある知見を得ることができた。本論文では、得られた知見について章を追って記述している。

第 1 章では、電子吸引性基を有するベンゾチオピリリウム塩の合成について述べている。チオピリリウム塩誘導体は、その構造的および合成的興味から比較的良好く研究されている。一方、環上に電子吸引性基を有するチオピリリウム塩誘導体の合成と反応性に関する報告は極めて少ない。これは、電子欠乏 6  $\pi$  系の環にさらに電子密度を低下させる官能基を有するという特異な電子構造を有するため不安定と考えられるからである。しかしながら、著者は、3-ベンゾイル-1H-2-ベンゾチオピランおよび 4-シアノ-2H-1-ベンゾチオピランにトリフェニルカルベニウム テトラフルオロボレートを作成させ、ほとんど合成例のない電子吸引性基を有するベンゾチオピリリウム塩を比較的安定に合成単離することに成功した。これらは NMR スペクトルにおいて各々対応する無置換のベンゾチオピリリウム塩と比較され、環内の電子密度が低下していることが示唆された。第 3 節では、3-ベンゾイル-2-ベンゾチオピリリウム塩の求電子試薬としての反応性について述べている。3-ベンゾイル-2-ベンゾチオピリリウム塩は塩基を加えることなくアセトンのような比較的活性の低いカルボニル化合物と反応したことから、その求電子性が非常に強いことが示された。

第 2 章では、ベンゾチオピリリウム塩類およびチアフェナントレニウム塩の [2<sup>+</sup>+4] 型極性付加環化反応について記述している。第 1 節では、2-ベンゾチオピリリウム塩とジエン類との反応について述べている。反応は、いずれの場合も容易に進行し、単一の立体構造を有する付加環化体が良好な収率で得られた。イソブレンまたは 2-フェニル-1,3-ブタジエンとの反応からは位置特異的な付加体が得られ、この配向性は Diels-Alder 反応のそれと同じであった。3 位に電子吸引性基を導入することで、反応性と収率の向上が認められた。さらに、ここで得られた付加環化体の単結晶 X 線結晶構造解析を行い、その構造を確実なものとともに、橋頭位の立体構造がシスであることを明らかにした。なお、反応点に置換基が存在すると付加環化体が得られず、ジエンおよびチオピリリウム塩の構造に関する反応の限界にも言及された。第 2 節では逆反応について述べている。加熱により逆反応が進行することが見出され、この付加環化反応が可逆的な反応であることがわかった。第 3 節では、1-ベンゾチオピリリウム塩類の反応について述べている。この場合も 4 位に電子吸引性基を導入することで、反応性と収率の向上が認められた。第 4 節では 9-チアフェナントレニウム塩の反応について述べ、ベンゼン環の置換位置が異なっても同様に付加環化反応が進行することが示された。チオピリリウム塩誘導体は芳香属性の獲得により  $\alpha$ -チオカルボカチオンが安定化されている化合物であるが、その芳香属性を崩してまでも付加環化反応が進行することはチオピリリウム塩の物性的にも非常に興味深い結果である。

第 3 章では、付加環化体と各種求核剤との反応について記述している。前述の付加環化反応を有効に活用するためには、生成物の反応性も検討する必要がある。ここで得られた付加環化体は多くの反応点が存在し複雑な反応が進行すると予想されたが、各種試薬との反応を行うことによりその傾向を知ることができた。第 1 節および第 2 節では、各付加環化体と各種求核剤との反応生成物とその反応機構について述べている。これらの反応では、2-ベンゾチオピリリウム塩の付加環化体の場合にはビシクロ化合物の生成が優先したが、それ以外の付加環化体の場合には 2 種類の開環体が得られた。ビシクロ化合物の機構的な考察を加えることにより、チオピリリウム塩の [4<sup>+</sup>+2] 型極性付加環化反応が進行し得る可能性が示された。また、いずれの場合も付加環化反応で生成したアリル位の C-S 結合の開裂した生成物が得られたことから、この結合が極めて切れやすいことが判明した。第 3 節では、前節で得られた開環体の酸による再閉環反応について述べている。これにより、チオピリリウム塩の極性付加環化反応が段階的な反応である可能性を示した。

第 4 章では、付加環化体と各種塩基との反応について記述している。これらの反応では、付加環化体上の置換基によりその反応性に大きな差が認められた。置換基として電子吸引性基を有する場合、橋頭位のプロトンの酸性度が大きくなり、

チアナフタレン中間体を経由する反応が優先した。特に 4-シアノ-1-ベンゾチオピリリウム塩の付加環化体の場合はビニルシクロプロパン誘導体からビラジカル中間体を経由する転位反応が容易に進行し、室温以下でシクロペンテン誘導体と空気中の酸素を捕捉したスピロ化合物が得られた。一方、置換基として電子吸引性基のない場合、反応に用いる塩基の求核性の有無により生成物が全く異なった。求核性の無い塩基を用いた場合、2-ベンゾチオピリリウム塩の付加環化体の反応ではエキソイリド中間体からのビニル基の[1, 4]転位による生成物が優先して得られた。一方、求核性のある塩基を用いた場合には、求核剤との反応の場合と同様に付加環化反応で生成したアリル位 C-S 結合の開裂した生成物が得られた。

第 5 章では、付加環化体と還元剤との反応に関して記述している。橋頭位に硫黄原子を有する双環状スルホニウム塩は還元反応により含硫黄中員環状化合物へと変換できることが報告されており、付加環化体は類似の環状スルホニウム塩構造を有することから、還元反応により中員環状化合物が得られるものと期待された。第 1 節では付加環化体とヒドリド還元剤との反応について述べている。この反応では、3-ベンゾイル-2-ベンゾチオピリリウム塩の付加環化体からはビシクロ化合物が得られ、それ以外の付加環化体の場合には付加環化反応で生成したアリル位 C-S 結合が開裂した開環体が得られた。第 2 節では、付加環化体と一電子還元剤との反応について述べている。良好な一電子還元剤であることが知られているヨウ化サマリウム(II)との反応において、2-ベンゾチオピリリウム塩および 9-チアフェナントレニウム塩の付加環化体からはヒドリド還元反応と同じ生成物が得られた。一方、3-ベンゾイル-2-ベンゾチオピリリウム塩の付加環化体の場合には二重結合の開裂とともに橋頭位の C-S 結合の開裂した中員環状化合物が低収率ながら得られた。

