Dibenzothiepin 誘導体およびその関連化合物 (第 4 報¹⁾) 諸種 Cyclic Ketone 類および 6,11-Dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one 類と SbCl₅ の反応²⁾

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 小野木和弘

岐阜薬科大学³⁾

**Dibenzothiepin Derivatives and Related Compounds. IV.¹⁾ Reactions of Various Cyclic Ketones including 6,11-Dihydrodibenzo-
[*b,e*]thiepin-11-ones with SbCl₅²⁾**

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU and KAZUHIRO ONOGI

Gifu College of Pharmacy³⁾

(Received March 20, 1978)

In order to examine the reaction of 6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-ones (21) and antimony pentachloride, reaction of various ketones with SbCl₅ or HCl-SbCl₅ was carried out. Tricyclic ketones (1a—d) gave the corresponding protonation products (9a—d) but monocyclic ketones, such as diphenylcyclopropanone (13) and γ -pyrone (19) only formed ketone-SbCl₅ adducts (1:1)(12, 18) with SbCl₅ and protonation products (14, 20) with HCl-SbCl₅. Stereochemical considerations were made on the formation mechanism of these products.

Reaction of 6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (21) with SbCl₅ gave the anticipated protonation product (22) but that of 6-chloro-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (5) and SbCl₅ resulted in cleavage of the thiepin ring, contrary to expectations, and a compound (23) of undetermined structure was obtained. This compound (23) transited to bis[2-(2-formylbenzoyl)phenyl]disulfide (24) by hydrolysis.

Keywords—6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-ones; protonation product of ketone; ketone-SbCl₅ (1:1) adduct; hydrogen bonding; 6-chloro-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one; ring-opening reaction; bis[2-(2-formylbenzoyl)phenyl]disulfide

Xanthone (1a) および thioxanthone (1b) は PCl₅ と反応し, ion-pair complex (2a, b) を生成することが報告されている。⁴⁾

また, 通常の各種ケトン類は SbCl₅ と反応して一般式 (3) の化合物を, また, HCl ガスの存在下には 4 を生成することなど, Klages らによる広範な研究⁵⁾ もあるが, いずれも生成物は極めて吸湿性のため, 低温, 防湿の条件下でのみ単離可能である。

今回, 著者らは, 上記の結果を背景として 6-chloro-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one¹⁾ (5) と SbCl₅ の反応から 6 π dication system (6) の合成を期待して, 一連の tricyclic ketone 類と SbCl₅ の反応を実施したところ, 予期に反し, ケトンに対する protonation product を安定かつ好収率に得るとともに, 5 と SbCl₅ の反応からは thiepin ring の新しい開環反応を見出したので併せて報告する。

Tricyclic Ketone 類と SbCl₅ の反応

6,11-Dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one 類と SbCl₅ の反応を実施するに先立ち, 1a, 1b, 5*H*-dibenzo[*a,b*]cyclohepten-5-one (1c), および 10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-one (1d) と SbCl₅ の反応を検討し, tricyclic ketone 類と SbCl₅ の一般的反応性を考察した。

1) 第 3 報: 堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 小野木和弘, 薬誌, 98, 1333 (1978).

2) 本報告の一部は日本薬学会第 94 年会, 仙台, 1974 年 4 月, 要旨集 II, p. 150 にて発表。

3) Location: 5-6-1, Mitahōra-Higashi, Gifu, 502, Japan.

4) R.C. Duty, R.E. Hallstein, *J. Org. Chem.*, 35, 4226 (1970).

5) F. Klages, H. Träger, E. Mührbauer, *Chem. Ber.*, 92, 1819 (1959).

Chart 1

Chart 2

Tricyclic ketone 類 **1a—d** を、いずれも無水 CH_2Cl_2 中、2—3 モルの SbCl_5 と 1—2 hr 室温にて攪拌することにより、安定な橙色または褐色粉末を得た。これらの生成物の構造は、赤外吸収 (IR) スペクトルにおいてケトンの吸収を欠き、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル (CH_3NO_2) は OH 基の存在を示唆し、 $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ による分解で、いずれも極めて高収率にケトンを取り出し、さらに、Table I に示すごとく、元素分析値がケトンの酸素原子に protonation が起きた生成物に極めてよく一致することより、それぞれ 9-hydroxyxanthylum hexachloroantimonate (**9a**)、9-hydroxythioxanthylum hexachloroantimonate (**9b**)、5-hydroxy-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium hexachloroantimonate (**9c**)、および 5-hydroxy-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium

Compd. No.	X	Yield (%)	Appearance	mp ^{a)} (°C)	Formula	Analysis (%)		Hydrolysis yield (%) 9→1
						Calcd. (Found)	C H	
9a	O	85.2	Orange powder	200—202	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_6\text{O}_2\text{Sb}$	29.36 (29.54)	1.71 (1.79)	85.6
9b	S	92.7	Brown powder	160—162	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_6\text{OSSb}$	28.50 (28.43)	1.65 (1.49)	99.3
9c	CH=CH	77.8	Brown powder	155—157	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_6\text{OSb}$	33.25 (33.25)	2.05 (2.10)	100
9d	CH ₂ CH ₂	57.8	Brown powder	144—146	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_6\text{OSb}$	33.13 (32.96)	2.41 (2.10)	91.4

a) Melting point with decomposition.

Compd. No.	X	Yield (%)	Appearance	mp ^{a)} (°C)	Formula	Analysis (%)			Hydrolysis yield (%) 11→1
						Calcd. (Found)			
						C	H	Cl	
11a	O	83.9	Yellow prisms	181—184	C ₂₆ H ₁₇ Cl ₆ O ₄ Sb	42.89 (42.74)	2.35 (2.40)	29.17 (28.88)	92.1
11b	S	55.3	Red needles	166—168	C ₂₆ H ₁₇ Cl ₆ O ₂ S ₂ Sb	41.09 (41.07)	2.25 (2.80)		71.3
11c	CH=CH	64.5	Dark brown prisms	150—152	C ₃₀ H ₂₁ Cl ₆ O ₂ Sb	48.17 (47.88)	2.83 (2.82)	28.45 (28.09)	86.4
11d	CH ₂ CH ₂	72.3	Pale brown prisms	144—146	C ₃₀ H ₂₅ Cl ₆ O ₂ Sb	47.91 (47.92)	3.35 (3.22)	28.29 (27.70)	82.3

a) Melting point with decomposition.

hexachloroantimonate (**9d**) と断定した。なお、**1a** と HClO_4 との反応からは、mp 220—221° の黄色針状晶として **9a** に対応する 9-hydroxyxanthylum perchlorate (**10**) を単離したが、本品は **9a** に比べ極めて吸湿性であった。

9a—d の CH_3NO_2 による再結晶は、いずれもケトン: $\text{HSbCl}_6 = 2:1$ 組成の塩への変化を伴い、それぞれ 9-hydroxyxanthylum hexachloroantimonate xanthonate (**11a**), 9-hydroxythioxanthylum hexachloroantimonate thioxanthonate (**11b**), 5-hydroxy-5*H*-dibenzo[*a, d*]cycloheptenylium hexachloroantimonate 5*H*-dibenzo[*a, d*]cyclohepten-5-onate (**11c**) および 5-hydroxy-10, 11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a, d*]cycloheptenylium hexachloroantimonate 10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a, d*]cyclohepten-5-onate (**11d**) を安定に与えた。この現象は、すでに Klages らにより報告されている^{5,6)} ごとく、2 級 oxonium salt 類が、より安定な水素結合化合物を形成

6) H. Perst, "Oxonium Ions in Organic Chemistry," Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1971, p. 19.

Chart 3

する現象で、それが CH_3NO_2 中で進行したものとして解釈できる。11a—d の構造は、IR, NMR スペクトルがいずれも対応する 9a—d に近似すること、 $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ 分解でケトンを経回収した他、元素分析の結果 (Table II 参照) より確認した。

Tricyclic ketone 類と SbCl_5 の反応で 7 および 8 は全く生成せず、予期に反し、9a—d のみを得た結果について、著者らは tricyclic ketone 類の *peri* 位水素の立体障害により、7 または 8 における嵩高い OSbCl_5 基または OSbCl_5 基は安定に存在し得ないこと、またこのような障害がない protonation products 9a—d は、反応中、 SbCl_5 の一部分解によって生じる HCl の作用で生成したものと仮定した。従ってこれらの仮定を立証する目的で、次項のような立体障害のない monocyclic ketone 類と SbCl_5 および HCl-SbCl_5 の反応を実施した。

Diphenylcyclopropanone (13) および γ -Pyrone (19) と SbCl_5 の反応

Tricyclic ketone 類の *peri* 位水素の立体障害の影響を考察する目的で、このような立体障害のないケトンとして monocyclic ketone 類、13 および 19 を選び、 SbCl_5 , HCl-SbCl_5 ならびに一部、 HClO_4 との反応を実施した。なお、文献上では、13 と Meerwein 試薬の反応⁷⁾ および 19 と HCl の反応⁸⁾ が知られている。

13 は無水 CH_2Cl_2 中、過剰量の SbCl_5 と室温で 2 hr 攪拌することにより、予想通り diphenylcyclopropanone- SbCl_5 adduct (12) を mp 199—200° (dec.) の黄白色粉末として 90.8% の高収率で与えた。本品は難溶性のため NMR スペクトルの測定は困難であったが、IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1855 ($\text{C}=\text{C}$), 350 (Sb-Cl), 元素分析値および、 $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ 分解により定量的に 13 を回収したことよりその構造を決定した。また、13 と HCl ガスを飽和した SbCl_5 の反応からは、ケトンに protonation した 1-hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium hexachloroantimonate (16) を得た。本品は、mp 198—199° (dec.) を示す黄色粉末として定量的に析出し、その構造は、IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600, 3520 (OH), 338 (SbCl_6), NMR (CH_3NO_2) δ : 8.52—8.13 (4H, multiplet, Ar-H), 7.94—7.53 (6H, multiplet, Ar-H), 6.66 (1H, singlet, OH) より確認した。さらに、16 は CHCl_3 から再結晶することにより 51.5% で 12 に移行し、 CH_3CN からの再結晶では、低収率ながら 1-hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium hexachloroantimonate diphenylcyclopropanonate (15) を mp 178—180° (dec.) の黄白色粉末として与え、溶媒により生成物が異なる興味ある結果を示した。なお、16 は 12 の CH_2Cl_2 溶液に乾燥 HCl ガスを通じることによっても 39.1% の収率で得られた。

他方、13 の CHCl_3 溶液に 72% HClO_4 を滴下した場合には 1-hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium per-

7) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R.A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1320 (1965).

8) D.S. Tarbell, P. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2451 (1954).

chlorate (14) を, mp 134° (explosive) として 66.1% で単離したが, 本品は爆発性のため元素分析の測定は不可能であった. しかしながら IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400 (OH), 1080—1160 (ClO₄), および NMR (CH₃NO₂) δ : 9.42 (1H, singlet, OH) よりその構造に異論はない. 同様の反応を CHCl₃ のかわりにエーテルを溶媒として行なった場合には 14 は生成せず, 1-hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium perchlorate diphenylcyclopropenonate (17) が, mp 173—174° (dec.) の安定な白色粉末として爆発性もなく収率 12.8% で析出した. 本品の構造は, 元素分析値の他, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3440 (OH), および NMR (CH₃NO₂) δ : 13.41 (1H, singlet, OH) より確認した. なお, bis (diisopropylamino)cyclopropenone と HClO₄ の反応から得られる 17 に相当する化合物が, NMR (CDCl₃) δ : 13.74 (OH) を示すことが吉田らにより報告⁹⁾ されていること, および 14 を CH₃CN より再結晶することによって 17 が得られたことから支持できる.

つぎに, 1a の *peri* 位水素の立体障害を除去した状態に相当する γ -pyrone (19) と SbCl₅ の反応を計画した. 19 を無水 CH₂Cl₂ 中, 過剰の SbCl₅ と室温にて 1 hr 攪拌したところ, 予想通り γ -pyrone-SbCl₅ adduct (18) を mp 181—183° の白色粉末として収率 77.1% で得, *peri* 位の立体障害がない場合には OSbCl₅ 基が安定に生成することを確認した. また, 乾燥 HCl ガスを飽和した SbCl₅ の無水 CH₂Cl₂ 溶液中へ 19 を滴下した場合には, ケトンに protonation した化合物 4-hydroxypyrylium hexachloroantimonate (20) が mp 49—51° の白色粉末として収率 81.1% で析出した.

以上, *peri* 位水素の立体障害が存在しない monocyclic ketone 類と SbCl₅ の反応の場合には, いずれも安定に ketone-SbCl₅ adduct が, また HCl が共存する場合には protonated ketone の SbCl₆ 塩が安定に生成することも判明した.

従って, 先に仮定したごとく, tricyclic ketone 類と SbCl₅ の反応の場合には, *peri* 位水素の立体障害による影響のため, ketone-SbCl₅ adduct が生成し得ず, protonated ketone の SbCl₆ 塩の生成が選択的に進行したものと解釈できる.

6,11-Dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one 類と SbCl₅ の反応

以上の実験結果を参考に 6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one 類と SbCl₅ および HCl-SbCl₅ の反応を実施した.

6,11-Dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (21) は, 2—3 モルの SbCl₅ の無水 CH₂Cl₂ 溶液中, または乾燥 HCl ガスを飽和した SbCl₅ の無水 CH₂Cl₂ 溶液中に滴下することにより, それぞれ 55.0% ないしは 83.8% の収率で, 予想通り 11-hydroxy-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-ylum hexachloroantimonate·1/2 H₂O (22) を与えた. 本品は極めて吸湿性のため, 再結晶等の精製は困難な mp 91—93° の赤色粉末であるが, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3560 (OH), およびケトンの吸収を欠き, NMR (CH₃NO₂) δ : 11.30 (2H, singlet, OH および 1/2 H₂O) の他, 元素分析値より構造を確認した. なお, 22 は MeOH-H₂O 分解により, 好収率で 21 を再生した.

つぎに, dication system (26) の合成を期待して 5 と SbCl₅ の反応を行なった. 過剰の SbCl₅ を含む無水 CH₂Cl₂ 溶液中に, 5 の無水 CH₂Cl₂ 溶液を滴下し, 2 hr 攪拌後, 析出した暗赤色沈殿を手早くろ取し, 減圧乾燥することにより, mp 106—107° (dec.) の暗赤色粉末 (23) を 89.3% で得た. 本品の元素分析値は, 分子式 C₁₄H₉Cl₅OSSb に合致するが, 極めて吸湿性のため再結晶は不成功であった. また, NMR の測定も使用溶媒類に難溶性のため困難であったが, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 335 (SbCl₆) が, ケトンの吸収の消失に代って, 認められた. 23 は H₂O-CH₂Cl₂ に懸濁下, 加水分解すると, bis[2-(2-formylbenzoyl)phenyl] disulfide (24) に移行した. 同様な加水分解を D₂O-CH₂Cl₂ で実施しても重水素の取込みはなく, 24 を生成した. さらに, 23 は MeOH-Et₃N あるいは CH₃ONa-MeOH に加水分解後, 水を加えて CH₂Cl₂ 抽出することにより, 当初黄色の抽出液は次第に赤色を呈した後, 退色する現象を示して 24 を与え, 中間に sulfenic acid salt を経由することを示唆している.¹⁰⁾ なお, 24 の構造は, IR, NMR, MS スペクトルの測定値より異論はない.

他方, 5 は MeOH-Et₃N や CH₃ONa-MeOH との加熱によって 6-methoxy-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (25a) を収率 81.6% で, また, *n*-butylamine との反応では 6-(*n*-butylamino)-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (25b) を収率 45.8% で与えるのみで, 24 のごとき thiepin ring の開環は全く認められなかった.

9) Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3043 (1973).

10) 広津順弘, 桂 博二, “実験化学講座 続 5 (下),” 丸善, 1996, p. 1210.

Chart 4

最後に、5 と 21 両者間にみられる SbCl_5 に対する反応性の大きな差異については、5, 6 位 C-S 結合の切断の難易が、6 位にある塩素基の存否に大きく左右されるため、と解釈できよう。

以上、著者らは tricyclic ketone 類と SbCl_5 の反応により、安定な protonation product 類を単離するとともに、それらの生成機構を monocyclic ketone 類との反応性の比較によって、立体化学的に考察した。更に、6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiopin-11-one 類と SbCl_5 の反応も実施し、21 からは予想通り protonation product, 22 を得たが、5 からは予期に反し、thiopin ring の開環体 23 を生成する興味ある知見を得た。23 の構造ならびに 5 から 24 に至る詳細な反応機構に関しては、現在究明中にて、追って報告の予定である。

実験の部¹¹⁾

9-Hydroxyxanthylum Hexachloroantimonate (9a) SbCl_5 1.86 g の無水 CH_2Cl_2 溶液に、防湿氷冷下、xanthone (1a) 0.98 g の無水 CH_2Cl_2 25 ml 溶液を滴下。1 hr そのまま攪拌後、析出した橙色沈殿をろ取し、無水 CH_2Cl_2 にて洗浄。減圧乾燥 (P_2O_5)。2.27 g 得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 332 (SbCl_6)。NMR (CH_3NO_2) δ : 8.70—7.57 (8H, multiplet, Ar-H), 7.33 (1H, singlet, OH)。同様の操作により、9b—d も合成。

9-Hydroxythioxanthylum Hexachloroantimonate (9b) IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 335 (SbCl_6)。

5-Hydroxy-5H-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium Hexachloroantimonate (9c) NMR (CH_3NO_2) δ : 8.29 (1H, singlet, OH), 8.43—8.11, 7.86—7.45 (8H, multiplet, Ar-H), 7.33 (2H, singlet, C₅-H, C₆-H)。

5-Hydroxy-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium Hexachloroantimonate (9d) IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH)。NMR (CH_3NO_2) δ : 10.47 (1H, singlet, OH), 8.60—8.83, 8.32—7.79 (8H, multiplet, Ar-H)。9a—d の収率、融点ならびに元素分析値は Table I. に一括した。

9a—d の MeOH-H₂O 分解 9a 1.88 g に、MeOH 30 ml を加え、室温にて 30 min 攪拌。水を加え、 CH_2Cl_2 抽出。抽出液は水洗し、乾燥 (MgSO_4)。溶媒留去し、1a を白色針状晶、mp 178—180° として 0.59 g 得。本品は標品との混融試験ならびに IR スペクトルの比較によって同定。

11) 融点はすべて未補正、NMR スペクトルは日立 R-20B で測定。Chemical shift は tetramethylsilane (TMS) を内部標準とした。IR スペクトルは JASCO IRA-I 型で測定した。

同様の操作にて 9b—d からは、それぞれ 1b—d を得 (Table I 参照).

9-Hydroxyxanthylum Hexachloroantimonate Xanthonate (11a) 9a 5.73 g を CH_3NO_2 にて加熱溶解し、放冷、析出した黄色プリズム晶をろ取し、減圧乾燥 (P_2O_5)、3.30 g 得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 332 (SbCl_6). 同様の操作にて 11b—d も合成.

9-Hydroxythioxanthylum Hexachloroantimonate Thioxanthonate (11b) IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH).

5-Hydroxy-5H-dibenzo[a, d] cycloheptenylium Hexachloroantimonate 5H-Dibenzo[a, d] cyclohepten-5-onate (11c) NMR (CH_3NO_2) δ : 8.31—8.03, 7.92—7.30 (16H, multiplet, Ar-H), 7.39 (1H, singlet, OH), 7.20 (4H, singlet, $\text{C}_5\text{-H}$, $\text{C}_6\text{-H}$).

5-Hydroxy-10, 11-dihydro-5H-dibenzo[a, d] cycloheptenylium Hexachloroantimonate 10, 11-Dihydro-5H-dibenzo[a, d] cyclohepten-5-onate (11d) NMR (CH_3NO_2) δ : 8.22 (1H, singlet, OH), 8.36—7.04 (16H, multiplet, Ar-H). 11a—d の収率, 融点, ならびに元素分析値は Table II に一括した.

11a—d の MeOH- H_2O 分解 11a 3.30 g に MeOH 30 ml を加える. 室温にて 3 hr 攪拌後, 水を加え, CH_2Cl_2 抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO_4). 溶媒留去し, 1a を白色針状晶, mp 177—178° として 1.64 g 得. 本品は標品との混融試験ならびに IR スペクトルの比較によって同定.

同様の操作にて 11b—d からは、それぞれ 1b—d を得 (Table II 参照).

9-Hydroxyxanthylum Perchlorate (10) 1a 0.98 g の CHCl_3 40 ml 溶液に, 72% HClO_4 2 ml を滴下. 30 min 攪拌後, 析出した黄色沈殿をろ取. CH_3NO_2 より再結晶し, 極めて吸湿性の黄色針状晶, mp 220—221° (170° で昇華性を有する) 得. Anal. Calcd. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}_6$: C, 52.63; H, 3.06. Found: C, 52.45; H, 2.91. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1100 (ClO_4).

Diphenylcyclopropenone-SbCl₅ Adduct (12) SbCl_5 5.27 g の無水 CH_2Cl_2 10 ml 溶液に diphenylcyclopropenone (13) 2.90 g の無水 CH_2Cl_2 30 ml 溶液を加える. 室温にて 2 hr 攪拌後, 析出した黄色沈殿をろ取し, 無水 CH_2Cl_2 にて洗浄, 減圧乾燥 (P_2O_5). 黄白色粉末, mp 199—200° (dec.) として 6.47 g (90.8%) 得. Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{OSb}$: C, 35.65; H, 2.00. Found: C, 35.62; H, 2.00. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1855 (C=C), 350 (SbCl_5).

12 の MeOH- H_2O 分解 12 1.71 g に MeOH 20 ml および CH_2Cl_2 20 ml を加える. 室温にて 30 min 攪拌後, 水を加え, CH_2Cl_2 抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO_4). 溶媒留去し, 13 を白色針状晶, mp 122—123° として 0.65 g (90.8%) 得. 本品は標品との融点ならびに IR スペクトルの比較によって同定.

1-Hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium Hexachloroantimonate (16) SbCl_5 3.04 g の無水 CH_2Cl_2 20 ml 溶液に, 防湿下, 乾燥 HCl ガスを飽和する. これに, 13 1.44 g の無水 CH_2Cl_2 10 ml 溶液を加える. 室温にて 2 hr 攪拌し, 析出した黄色沈殿をろ取. 無水 CH_2Cl_2 にて洗浄後, 減圧乾燥 (P_2O_5). 黄色粉末, mp 198—199° (dec.) として 3.54 g (93.8%) 得. Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_6\text{OSb}$: C, 33.25; H, 2.05. Found: C, 33.34; H, 2.21. 本品の IR スペクトルおよび NMR スペクトルのデータは本文中に示した.

16 の MeOH- H_2O 分解 16 1.09 g に CH_2Cl_2 20 ml および MeOH 20 ml を加える. 15 min 攪拌後, 水を加え, CH_2Cl_2 抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO_4). 溶媒留去し, 13 を白色針状晶, mp 122—123° として 0.29 g (70.5%) 得. 本品は標品との混融試験ならびに IR スペクトルの比較によって同定.

16 から 12 および 1-Hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium Hexachloroantimonate Diphenylcyclopropenonate (15) への変換 16 1.02 g を CHCl_3 50 ml に熱時溶解し, 一夜放置. 析出した結晶をろ取し, CHCl_3 にて洗浄. 風乾. 12 を黄色プリズム晶, mp 195° (dec.) として 0.49 g (51.5%) 得. 本品は 13 と SbCl_5 の反応で得た標品との IR スペクトルの比較によって同定. CHCl_3 のかわりに CH_3CN を用いて同様に行なった場合には, 15 を黄白色粉末, mp 178—180° (dec.) として得. Anal. Calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Cl}_6\text{O}_2\text{Sb}$: C, 48.17; H, 2.85. Found: C, 48.22; H, 2.83. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1870 (C=C), 335 (SbCl_6).

12 より 16 への変換 12 0.51 g の CH_2Cl_2 100 ml 溶液に, 乾燥 HCl ガスを 20 min 通じる. 一夜放置し, 析出した黄色プリズム晶をろ取. 減圧乾燥. 16 を黄色プリズム晶, mp 198—199° (dec.) として 0.21 g (39.1%) 得. 本品は 13 と HCl-SbCl_5 との反応で得た標品との IR スペクトルの比較によって同定.

1-Hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium Perchlorate (14) 13 1.24 g の CHCl_3 10 ml 溶液に, 72% HClO_4 1 ml を滴下. 室温にて 1 hr 攪拌後, 析出した白色沈殿をろ取. 白色粉末, mp 134° (explosive) として 1.22 g (66.1%) 得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1850 (C=C), 1080—1160 (ClO_4). NMR (CH_3NO_2) δ : 9.42 (1H, singlet, OH), 8.53—8.02 (4H, multiplet, Ar-H), 8.02—7.53 (6H, multiplet, Ar-H).

1-Hydroxy-2,3-diphenylcyclopropenylium Perchlorate Diphenylcyclopropenonate (17) 13 1.03 g のエーテル 80 ml 溶液に 72% HClO_4 3 滴を加え, 室温にて 3 hr 攪拌. 析出した白色沈殿をろ取し, 風乾. 白色粉末, mp 173—174° (dec.) として 0.33 g (12.8%) 得. Anal. Calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{ClO}_6$: C, 70.24; H, 4.13. Found: C, 70.03; H, 4.11. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3440 (OH), 1860 (C=C), 1100 (ClO_4). NMR (CH_3NO_2) δ : 13.41 (1H, singlet, OH), 8.48—7.99 (8H, multiplet, Ar-H), 7.99—7.50 (12H, multiplet, Ar-H). 本品は 14 を CH_3CN より再結晶を行なうことによって得られた.

17 の MeOH- H_2O 分解 17 0.30 g の CH_2Cl_2 5 ml 溶液に, MeOH 5 ml を加える. 室温にて 1 hr 攪拌後, 水を加え, CH_2Cl_2 抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO_4). 溶媒留去し, 13 を白色針状晶, mp 122—124° として 0.20 g (83.2%) 得. 本品は標品との融点ならびに IR スペクトルの比較によって同定.

γ -Pyrone-SbCl₅ Adduct (18) SbCl₅ 2.63 g の無水 CH₂Cl₂ 10 ml 溶液に, γ -pyrone (19) 0.68 g の無水 CH₂Cl₂ 5 ml 溶液を加える. 防湿下, 室温にて 1 hr 攪拌後, 析出した白色沈殿をろ取. 無水 CH₂Cl₂ にて洗浄. 減圧乾燥 (P₂O₅). 白色粉末, mp 181—183° として 2.15 g (77.1%) 得. *Anal.* Calcd. C₅H₄Cl₅O₂Sb: C, 15.19; H, 1.02. Found: C, 15.33; H, 1.11. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1205 (C—O).

4-Hydroxypyrylium Hexachloroantimonate (20) SbCl₅ 4.96 g の無水 CH₂Cl₂ 20 ml 溶液に乾燥 HCl ガスを飽和する. これに 19 1.08 g の無水 CH₂Cl₂ 10 ml 溶液を加え, 室温にて 1 hr 攪拌. 析出した白色沈殿をろ取し, 無水 CH₂Cl₂ にて洗浄. 減圧乾燥 (P₂O₅). 白色粉末, mp 49—51° として 3.92 g (81.1%) 得. *Anal.* Calcd. C₅H₅Cl₆O₂Sb: C, 13.91; H, 1.17. Found: C, 13.79; H, 1.38. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3520, 3600 (OH), 1200 (C—O). NMR (CH₃NO₂) δ : 9.05—8.87 (2H, multiplet, Ar-H), 7.82 (1H, singlet, OH), 7.62—7.37 (2H, multiplet, Ar-H).

11-Hydroxy-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-ylum Hexachloroantimonate (22) a) SbCl₅ 2.66 g の無水 CH₂Cl₂ 10 ml 溶液に 6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (21) 1.13 g の無水 CH₂Cl₂ 10 ml 溶液を加える. 防湿下, 室温にて 2 hr 攪拌後, 析出した赤色沈殿をろ取し, 減圧乾燥 (P₂O₅). 吸湿性赤色粉末, mp 91—93° として 1.57 g (55.0%) 得. *Anal.* Calcd. C₁₄H₁₁Cl₆OSSb·1/2H₂O: C, 29.46; H, 2.12. Found: C, 29.54; H, 2.01. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3560 (OH). NMR (CH₃NO₂) δ : 11.30 (2H, singlet, OH および 1/2 H₂O) 8.72—8.51 (1H, multiplet, Ar-H), 8.08—7.31 (7H, multiplet, Ar-H).

b) SbCl₅ 2.16 g の無水 CH₂Cl₂ 10 ml 溶液に乾燥 HCl ガスを飽和する. これに防湿下, 21 1.13 g の無水 CH₂Cl₂ 溶液を加え, 室温にて 2 hr 攪拌. 析出した赤色沈殿をろ取し, 無水 CH₂Cl₂ にて洗浄. 減圧乾燥 (P₂O₅). 赤色粉末, mp 91—93° として 2.39 g (83.8%) 得. 本品は a) 法によって得た標品との IR スペクトルの比較によって同定.

22 の MeOH-H₂O 分解 22 1.34 g に MeOH 20 ml を加える. 室温にて 30 min 攪拌後, 水を加え, CH₂-Cl₂ 抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO₄). 溶媒留去し, 21 を黄色油状物として 0.43 g (82.1%) 得. EtOH より再結晶し, 白色柱状晶, mp 86—87° 得. 本品は標品との混融試験ならびに IR スペクトルの比較によって同定.

6-Methoxy-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (25a) 6-Chloro-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (5) 36.0 g のベンゼン 150 ml 溶液に, Et₃N 30 ml の MeOH 230 ml 溶液を滴下し, 30 min 加熱還流攪拌. 放冷後, 希 HCl 水溶液洗浄, さらに水洗し, 乾燥 (MgSO₄). 溶媒留去し, エーテル-石油エーテルより結晶化. 白色針状晶, mp 99—101° として 28.8 g (81.6%) 得. 一部を CH₂Cl₂-*n*-ヘキサンより再結晶し, 白色針状晶, mp 104—105° を得. *Anal.* Calcd. C₁₅H₁₂O₂S: C, 70.28; H, 4.72. Found: C, 70.19; H, 4.99. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1640 (C=O), 1095, 1070 (C—O). NMR (CDCl₃) δ : 8.32—8.06 (1H, multiplet, Ar-H), 7.83—7.12 (7H, multiplet, Ar-H), 5.48 (1H, singlet, C₆-H), 3.42 (3H, singlet, OCH₃). MS *m/e*: 256(M⁺).

6-(*n*-Butylamino)-6,11-dihydrodibenzo[*b,e*]thiepin-11-one (25b) 5 1.30 g のベンゼン 20 ml 溶液に *n*-butylamine 1.13 g のベンゼン 10 ml 溶液を滴下. 4 hr 室温で攪拌後, そのままアルミナカラムクロマト精製 (展開液: ベンゼン). 溶媒留去し, 残油を EtOH より結晶化. 白色プリズム晶, mp 168—169° (昇華性) として 0.68 g (45.8%) 得. *Anal.* Calcd. C₁₈H₁₉NOS: C, 72.68; H, 6.44; N, 4.71. Found: C, 72.63; H, 6.51; N, 4.49. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3280—3000 (NH). NMR (CDCl₃) δ : 8.00—7.66 (1H, multiplet, Ar-H), 7.55—6.77 (7H, multiplet, Ar-H), 5.59 (1H, singlet, C₆-H), 3.65 (1H, singlet, NH), 2.92—2.15 (2H, multiplet, NCH₂), 1.93—1.12 (4H, multiplet, -CH₂CH₂-), 1.12—0.71 (3H, multiplet, CH₃). 3.65 の吸収は D₂O 添加により消失 MS *m/e*: 297 (M⁺).

5 と SbCl₅ の反応 SbCl₅ 25 g の無水 CH₂Cl₂ 30 ml 溶液中に, 5 6.31 g の無水 CH₂Cl₂ 50 ml 溶液を滴下. 防湿下, 室温にて 2 hr 攪拌後, 沈殿をろ取. 無水 CH₂Cl₂ にて洗浄し, 減圧乾燥 (P₂O₅). mp 106—107° (dec.) の暗赤色粉末 23 を 13.64 g (89.3%) 得. *Anal.* Calcd. C₁₄H₉Cl₅OSSb: C, 26.60; H, 1.44; S, 5.08. Found: C, 26.43; H, 1.48; S, 5.08. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1590, 1480, 335 (Sb—Cl).

23 の分解反応 a) 23 3.52 g に H₂O 10 ml および CH₂Cl₂ 10 ml をとり, 2 hr 室温にて攪拌. 反応後 CH₂Cl₂ 抽出し, 抽出液は水洗, 乾燥 (MgSO₄). 溶媒留去し, bis[2-(2-formylbenzoyl)phenyl] disulfide (24) を黄色油状物として 1.34 g (99.3%) 得. CH₂Cl₂-*n*-ヘキサンより結晶化. 黄白色プリズム晶, mp 151—152.5° を得. *Anal.* Calcd. C₂₈H₁₈O₄S₂: C, 69.68; H, 3.76. Found: C, 69.84; H, 3.71. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1705 (CHO), 1660 (C=O). NMR (CDCl₃) δ : 10.13 (1H, singlet, CHO), 8.26—7.00 (8H, multiplet, Ar-H). MS *m/e*: 482 (M⁺), 241 (M⁺/2).

b) 23 3.22 g に D₂O 7 ml および CH₂Cl₂ 20 ml を加え, 2 hr 攪拌. 一夜放置後, CH₂Cl₂ を加え, 抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO₄). 溶媒留去し, 24 を黄色油状物として 1.13 g (92.0%) 得. 本品は a) にて得た標品との IR スペクトルおよび NMR スペクトルの比較により同定.

c) 23 4.19 g に Et₃N 8 ml の MeOH 40 ml 溶液を加え, 1 hr 攪拌. 水を加え, CH₂Cl₂ 抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO₄). アルミナカラムクロマト精製 (展開液: CH₂Cl₂) し, 24 を黄色油状物として 1.44 g (89.6%) 得. 本品は標品との NMR スペクトルの比較により同定.

d) 23 4.63 g に CH₃ONa 10 g の MeOH 150 ml 溶液を加え, 1 hr 室温にて攪拌. 水を加え, エーテル抽出. 抽出液は水洗し, 乾燥 (MgSO₄). エーテル抽出液は, 最初, 黄色であったが, 次第に赤化. 後, 退色. エーテルを留去し, 24 を黄色油状物として 1.41 g (78.5%) 得. 本品は標品との NMR スペクトルの比較によって同定.