

[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 450]

### A Simple Ring-expansion of 1, 4-Benzothiazines to give 1, 5-Benzothiazepines

YOSHIFUMI MAKI, MAGOICHI SAKO, NAOMICHI MITSUMORI\*,  
SADAYUKI MAEDA\*, MASAHIRO TAKAYA\*

#### 1, 4-Benzothiazine 類から 1, 5-Benzothiazepine 類への簡便な環拡大反応

牧 敬文, 酒向孫市, 光盛直道\*, 前田定行\*, 高谷昌弘\*

2-phenylmethylene-2H-1, 4-benzothiazine-3 (4H)-one 誘導体 (1) における硫黄原子と側鎖のメチレン基の配置をうまく利用して, 2, 3-dihydro-3-oxo-2-phenyl-1, 5-benzothiazepine-4 (5H)-one 誘導体 (2) への新しいタイプの環拡大反応を開拓した。この反応は episulfonium ion 中間体を経ると思われる。

すなわち, 2H-1, 4-benzothiazin-3 (4H)-one と benzaldehyde 類との縮合によって容易に合成できる 1 を trimethylsilyl chloride-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と -10°C で 4 時間反応させると, 対応する chlorohydrin (3) を高収率で与える。3 を炭酸銀で処理すると, 環拡大した 2 が高収率で得られた。

この環拡大反応は緩和な条件下で進行し, 生成物の収率も良好なことから, 他の thiazepine 類の合成にも広く応用可能である。

\* 浜理薬品工業 (株) 研究所

[Tetrahedron Lett., 24, 799 (1983)]

### Facile Homolytic Substitution of N(6)-Benzoyladenosines

YOSHIFUMI MAKI, KEIJI KAMEYAMA, MAGOICHI SAKO,  
KOSAKU HIROTA

#### N(6)-Benzoyladenosine 類の容易なラジカル置換反応

牧 敬文, 亀山啓司, 酒向孫市, 広田耕作

著者らはすでに, 9 位置換アデニン類の N(6) 位をアシル化すると, アデニン環の反応性が変わるということを報告してきた。例えば, プロトン化並びにアルキル化の優先的部位が N(1) 位から N(7) 位に移動し, また, C(8) 位の重水素交換速度が著しく増大した。

今回, 無置換アデノシン類の場合とは対照的に, N(6)-アシルアデノシン類が酸存在下で容易にラジカル置換反応を受けるということを見出したので報告する。また, 最初にラジカル置換される部位はアデニン環 8 位であることを明らかにした。

すなわち, N(6)-benzoyl-2', 3', 5'-tri-O-acetyladenosine (1) を 50% 酢酸-5 N 硫酸混合液中, 10°C で t-butylhydroperoxide-FeSO<sub>4</sub> と反応させると, N(6)-benzoyl-8-methyl-2', 3', 5'-tri-O-acetyladenosine と N(6)-benzoyl-2, 8-dimethyl-2', 3', 5'-tri-O-acetyladenosine が 50%, 35% 収率で得られた。また, 1 は酸存在下でラジカルヒドロキシメチル化, アセチル化, またはカルバモイル化も受け, 1 の 2 位と 8 位が容易に置換された。

本反応はアデノシン類の 8 位もしくは 2 位 8 位両方に炭素官能基を直接導入するための新しい方法となる。