

[Heterocycles, 22, 1025 (1984)]

**Ring Transformation of Seven-Membered Heterocyclic Sulfoxides,
2,2-Disubstituted 1,4- and 1,5-Benzothiazepine Sulfoxides**

HIROSHI SHIMIZU, NORIHIRO UEDA, TADASHI KATAOKA,
MIKIO HORI

**7員複素環状スルホキシド類, 2,2-ジ置換 1,4- および 1,5-Benzothiazepine
Sulfoxide 類の環変換反応**

清水 洋, 上田教博, 片岡 貞, 堀 幹夫

trans-2-Methyl-2-phenyl-1,4-benzothiazepine 1-oxide (1) をベンゼン中0.1当量の *p*-toluenesulfonic acid 存在下10時間還流すると環拡大反応が進行し, 1,5-benzothiazocine 誘導体 (2) を収率73%で与えた。反応機構解明を目的に以下の実験を行った。大過剰の重水を添加した1のベンゼン溶液の加熱反応から, 1の2位メチル基の重水素化物を収率30%で回収した。これは1のスルホキシド結合と *cis* の関係にある2-メチル基が2,3-シグマトロピー反応に与り, スルフェン酸中間体が生成していることを示している。このスルフェン酸中間体は dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) との1:1-付加物として単離された。これに対し, *cis* 異性体 (3) の同条件下での反応からは3を収率80%で回収すると共に, 環縮小化合物, 1,3-benzothiazine 誘導体 (4) を収率17%で得た。本反応では, DMAD 共存下の反応から3のスキホキシド結合と *cis* の関係にある C₃-プロトンが転位に与って生ずるスルフェン酸と DMAD の1:1-付加物を単離した。以上の実験結果から, 1の環拡大反応, 3の環縮小反応はスルホキシドのβ位に存在する *cis* 位のプロトンが2,3-シグマトロピー反応に関与して生成するスルフェン酸中間体を経由する立体特異的環変換反応であることを明らかにした。1,5-Benzothiazepine 1-oxide 類の反応においても類似の結果を得た。

[Heterocycles, 22, 1473 (1984)]

**Novel Bicyclic Selenuranes : Syntheses and Properties of 10-Chloro-
10, 9-epoxyethanoselenoxanthenes and Their Related Compounds**

TADASHI KATAOKA, KIMINORI TOMIMATSU, KATSUTOSHI TANAKA,
HIROSHI SHIMIZU, MIKIO HORI

**新規な双環セレヌラン類 : 10-Chloro-10, 9-epoxyethanoselenoxanthene
類の合成と性質**

片岡 貞, 富松公典, 田中克平, 清水 洋, 堀 幹夫

Selenoxanthene 類を *n*-butyllithium で処理した後, ethyleneoxide と反応させて 9-(hydroxyethyl)selenoxanthene 類を合成し, これを NCS または NBS で処理すると 10-chloro (or bromo)-10, 9-epoxyethanoselenoxanthene 類 (1) が結晶として安定に単離できた。1のセレヌラン構造の証明のために, 対応するセレノニウム塩 10, 9-epoxyethanoselenoxanthenium perchlorate (2) を合成した。1と2の重クロロホルム中における NMR スペクトルの比較から, イオン構造をもつ2の架橋メチレンの吸収は, 1のそれらより $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ で約 0.1—0.30 ppm, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ で約 0.35 ppm 低磁場に現われた。また FD マススペクトルにおいて, 1は分子イオンピークを示した。これらのスペクトルデータは, 1が共有結合性をもつことを示すものである。

また, 1に関連して 10-chloro-10, 9-epoxymethanoselenoxanthene や 10-chloro (or bromo)-9, 10-epoxy-9-phenylselenoxanthene をも合成し, 結晶として単離した。

なお, 1を 9-(hydroxyethyl)selenoxanthene 10-oxide と過剰の HCl を用いて合成する試みは成功せず, 9-(hydroxyethyl)selenoxanthene-10, 10-dichloride が得られた。