

〔Heterocycles, 22, 2199 (1984)〕

### Cycloaddition Reactions of Xanthinium N(7)-Ylides with Trans Olefinic Dipolarophiles

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, EIJI IMAI,  
YUKIHARU MATSUMOTO, MASANORI KAWACHI, KAZUYOSHI KURATANI,  
HARUO OGURA\*, HIROAKI TAKAYANAGI\*

#### Xanthinium N(7)-Ylide 類とトランスオレフィン型 Dipolarophile 類の付加環化反応

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 今井英治, 松本幸治,  
河内正憲, 倉谷和良, 小倉治夫\*, 高柳弘明\*

Xanthinium N<sup>7</sup>-methylide とトランス対称オレフィン類との 1, 3-dipolar cycloaddition における立体選択性の解明を目的とした。Dimethyl fumarate との反応では、二種類の 1 : 1 付加物を 54.0%, 36.7% の収率で得た。それぞれの立体構造については 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR スペクトルから、major 体は H<sup>6</sup>H<sup>7</sup>-cis-H<sup>7</sup>H<sup>8</sup>-trans-H<sup>8</sup>H<sup>8a</sup>-cis の 8-endo 付加物, minor 体は H<sup>6</sup>H<sup>7</sup>-trans-H<sup>7</sup>H<sup>8</sup>-trans-H<sup>8</sup>H<sup>8a</sup>-cis の 8-exo 型付加物であると推定した。さらに N<sup>7</sup> 位に p-bromophenacyl 基を導入したイリドとの major 付加物の X線結晶解析により立体構造を確認した。一方, fumaronitrile, trans-1, 2-dibenzoyl ethylene の場合は立体選択的に 8-endo 付加物のみを与えた。立体効果を検討するため, 嵩高い duroylmethyl 基を持つイリドと dimethyl fumarate との反応では 8-exo 付加物のみを与えた。以上の結果から, 本反応の立体選択性については二次軌道相互作用と立体効果が相反する重要な因子として関与することが明らかとなった。また, イリドの conformation については 7 位と 6 位カルボニル酸素間での立体的及び静電的反発のない conformer のみが反応にあずかることが明らかとなった。

\* 北里大学薬学部

〔Tetrahedron Lett., 25, 757 (1984)〕

### Non-stereospecific Ring Expansions of 5-Membered Heterocyclic Sulfoxides

NORIHIRO UEDA, HIROSHI SHIMIZU, TADASHI KATAOKA, MIKIO HORI

#### 5員複素環状スルホキシド類の非立体特異的環拡大反応

上田教博, 清水 洋, 片岡 貞, 堀 幹夫

スルフィニル基に対し β位にヘテロ原子を有する 5員環状スルホキシド類の環拡大反応およびその立体特異性について検討した。β位に酸素原子を有する 2-methyl-2-phenyl-1,3-benzoxathiole 1-oxide を室温下無水酢酸と反応させると, cis, trans 両異性体共環拡大生成物を与えた。又, β位に硫黄原子を有する 2-methyl-2-phenyl-1,3-benzodithiole 2-oxide あるいは 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiolane 1-oxide 等も無水酢酸との反応や触媒量の p-toluenesulfonic acid (p-TsOH) 存在下ベンゼン中での加熱反応から, いずれの場合も cis, trans 両異性体共容易に環拡大して対応する dithiin 類を与えた。これらの結果から, β位にヘテロ原子を有する 5員環状スルホキシド類は非立体特異的環拡大反応を受け, 対応する 6員環状化合物を与えることが明らかとなった。重水存在下における加熱反応では若干の重水素の取り込みが認められたものの室温では全く認められなかったことより, 上記スルホキシド類の環拡大反応の中間としてスルフェン酸を想定する機構の可能性は低く, 先に報告した benzothiazoline sulfoxide 類の環拡大反応同様, スルホキシドの酸素原子が無水酢酸によってアセチル化されたり, p-TsOH によってプロトン化されて生成するスルホニウムイオン中間体が β位のヘテロ原子の lone electron pair による押し出し効果によって容易に C-S 結合が切断され, そのために立体特異性が失われることを明確にすることができた。