Dibenzothiepin Derivatives and Related Compounds. V. Reactions of 6,11-Dihydropbenzo[\(b,e\)]thiepin 5-Oxides with SbCl\(_5\) and Perchloric Acid

Mikio Hori, Tadashi Kataoka, Hiroshi Shimizu, Kazuhiro Onogi

Dibenzothiepin 誘導体およびその関連化合物（第5報）6,11-Dihydropbenzo-[\(b,e\)]thiepin 5-Oxide 類と SbCl\(_5\) および過塩素酸の反応

鷲 響夫, 片岡 貞, 清水 洋, 小野木和弘

スルホキシド類と SbCl\(_5\) または HClO\(_4\) との反応を検討した。α-水素を有しないスルホキシドでは、SbCl\(_5\) と安定な 1:1 付加物を生成するが、α-水素を有するスルホキシドはスルホニウムまたはカルボニウムイオン中間体を生成し、CH\(_3\)ONa で処理すると α-位にメトキシ基の導入された生成物を与えた。

11-Phenyl-6,11-dihydropbenzo[\(b,e\)]thiepin-11-ol 5-oxide (26) または 11-methoxy-11-phenyl-6,11-dihydropbenzo[\(b,e\)]thiepin 5-oxide (34) と SbCl\(_5\) の反応で生成した中間体は新しい transannular 反応および分子内1,2-転位反応が観察された。

26 または 34 と HClO\(_4\) の反応から中間体である橋かけスルホニウム塩 (32) が好収率で単離された。反応の機構についても考察した。