

〔Tetrahedron Lett., 23, 901 (1982)〕

〔薬化学教室〕

**Stereoisomers of Selenilimines: Isolation and Reactions of 9-Phenylselenoxanthene-*N*-arylsulfonylselenilimines**MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU,  
KIMINORI TOMIMATSU**セレニルイミン類の立体異性体：9-Phenylselenoxanthene-*N*-arylsulfonylselenilimine 類の単離と反応**

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 富松公典

9-Phenylselenoxanthene と Chloramine T または B から 9-phenylselenoxanthene-*N*-toluenesulfonyl (or benzenesulfonyl) selenilimine を合成した。これらのセレニルイミンに存在するシス, トランス異性体を純粋に単離し, NMR スペクトルの解析からシス体では 9-phenyl 基, 10-arylsulfonamido 基とも equatorial 位を占め, トランス体では 9-phenyl 基は axial 位, 10-arylsulfonamido 基は equatorial 位を占めることが判明した。また chloramine T または B を 2 当量用いて合成すると, トランス体の生成比がシス体の10倍以上になることから, シス体は chloramine 類とセレン原子上で S<sub>N</sub>2 型置換反応を起すと予想し, これも実証した。トランス体はトルエン中で容易に熱転位を起すが, シス体は同条件下では熱転位しなかった。塩基存在下での転位反応は, シス体, トランス体いずれにおいても容易に進行した。これらの転位反応は, 交差実験より分子間反応であることが判明した。セレニルイミンの加水分解によって, シス体, トランス体いずれからも 9-phenylselenoxanthene 10-oxide を生成した。

〔Tetrahedron Lett., 23, 2597 (1982)〕

〔薬化学教室〕

**Novel Reactions of 1-Benzoyl-2-methyl-3,4-dihydro-2-thianaphthalene with Compounds having an Acidic Hydrogen**MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU,  
EJI IMAI, AKIHIKO TOMATO**1-Benzoyl-2-methyl-3,4-dihydro-2-thianaphthalene と酸性水素を持つ化合物との新規な反応**

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 今井英治, 戸本昭彦

1-Benzoyl-2-methyl-3,4-dihydro-2-thianaphthalene とカルボン酸類との反応では, イリドの1位炭素にまずプロトン化が起った後, 生成するスルホニウム塩の1位炭素へカルボキシレートアニオンが求核攻撃して開環生成物を与える。チオカルボン酸やチオール類でも同様の反応が起った。フェノールとの反応では, フェノールの量によって異なった種類の生成物を与えた。すなわち, 2当量のフェノールでは中間体スルホニウム塩のメチル基水素の引き抜き, 生じたイリドの2,3-シグマトロピー転位で9員環化合物を生成するが, 10当量フェノールを使用すると9員環化合物は減少し, 1位炭素を攻撃し開環した生成物と, ベンゾイル炭素に攻撃して脱ベンゾイル化し生成したイリドが開環した生成物の2種の化合物が生成した。フェノールを100当量に増加するともはや9員環化合物は生成せず, 後二者のみが生成した。o-置換フェノール類が9員環化合物を収率よく生成した。水素引き抜き能を有し求核性の乏しいアミドアニオンを生じるイミド類との反応では, 9員環化合物のみを高収率で生成した。