

[Heterocycles, 20, 1979 (1983)]

**Syntheses of 5, 7-Ethano-4, 5, 5a, 6, 7, 11b-hexahydro-2, 6, 7-trimethyl-1H-benzo [g] homoquinolin-9-ol and 4, 6-Ethano-3, 4, 4a, 5, 6, 10b-hexahydro-2, 5, 6-trimethylbenzo [f] quinolin-8-ol**

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, EIJI IMAI  
YOSHINARI SUZUKI, and NORIHIRO KAWAMURA

**5, 7-Ethano-4, 5, 5a, 6, 7, 11b-hexahydro-2, 6, 7-trimethyl-1H-benzo [g] homoquinolin-9-ol と 4, 6-Ethano-3, 4, 4a, 5, 6, 10b-hexahydro-2, 5, 6-trimethylbenzo [f] quinolin-8-ol の合成**

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 今井英治, 鈴木吉成, 河村典広

ベンゾモルファン骨格の 1, 3 位に炭素橋を有する四環性の表題化合物を 6, 11-dimethyl-8-methoxy-3, 4, 5, 6-tetrahydro-2, 6-methano-3-benzazocin-1(2H)-one の窒素をアルキル化, さらにケトンの還元, ポリリン酸を用いた立体特異的閉環反応により合成した。閉環生成物の立体化学は  $^1\text{H-NMR}$  を用いて解析を行い, 副生する二重結合の異性体についてもその構造を決定した。さらに白金触媒によりそれぞれを水素添加した結果, 立体障害の少ない側から二重結合が還元された化合物を選択的に得ることが出来た。これらはいずれも  $\text{BBr}_3$  を用いて脱 O-メチル化し鎮痛活性を有する化合物を得た。

[Tetrahedron Lett., 24, 75 (1983)]

**Stable Selenoxanthenium Ylides: Synthesis and New Reductive Cyclization of Selenoxanthen-10-io (alkoxalyl alkoxy-carbonyl) methanides and Their Related Compounds**

TADASHI KATAOKA, KIMINORI TOMIMATSU, HIROSHI SHIMIZU, MIKIO HORI  
**安定な Selenoxanthenium Ylide 類: Selenoxanthen-10-io (alkoxalyl alkoxy-carbonyl) methanide 類ならびにその関連化合物の合成と新しい還元的環化反応**

片岡 貞, 富松公典, 清水 洋, 堀 幹夫

9-Phenylselenoxanthen-10-io (methoxalyl methoxycarbonyl) methanide (2) は 9-phenylselenoxanthen-10-oxide (1) と dimethyl acetylenedicarboxylate からアセトニトリル中室温で反応させることにより合成され, シスおよびトランス体に分離された。シスおよびトランス体の立体構造は, 対応する 9-pentadeuteriophenyl 体および selenilimine 類との NMR スペクトルの比較により決定した。トランス体 (2) はトルエン中 6 時間加熱還流しても, 異性化や転位反応を起こさなかった。他の 9 位無置換体や isopropyl 体についてもイリド類を合成できた。1 と methyl propiolate (MP) との反応からは, 興味ある反応が見い出された。すなわち, アセトニトリル還流下, 2eq MP と反応させると, 9-phenylselenoxanthenol (3) (75.2%) とイリド (4) (13.1%) が生成するが, 塩化メチレン還流下 10eq MP と反応させると, 3, 4 の他に methyl 9-phenylselenoxanthen-9-ylpropiolate (5) (22.0%) を生成した。機構についても考察を加えた。

セレンイリド類を  $\text{NaBH}_4$  で還元すると, Se-C 結合の切断は起こらず, カルボニル基の隣りのエステル基のみが還元された。すなわち, エタノール-塩化メチレン (1:10) では ylide-alcohol のみを, エタノール-塩化メチレン (10:1) では ylide-lactone のみを高収率で与えた。