

[Tetrahedron Lett, 24, 3733 (1983)]

**New Modes of Thermal Reactions of Cyclic Sulfur Ylides.  
Solvent Uptake and Spiro-compound Formation**

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, MASAHIRO KATAOKA,  
AKIHIKO TOMOTO, MASATO KISHIDA

**環状硫黄イリド類の熱反応の新様式**

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 片岡昌宏, 戸本昭彦, 岸田正人

$\beta$ -Phenethylsulfinylacetonitrile を無水トリフルオロ酢酸で脱水閉環することにより, 1-cyanoisothiochroman (1) は収率よく合成された。1 をハロゲン化アルキル,  $\text{AgClO}_4$  でアルキル化してスルホニウム塩 (2) に誘導した。2 をトリエチルアミンと処理すると, 2-alkyl-1-cyano-3, 4-dihydro-2-thianaphthalene 類 (3) が高収率で生成した。

3 をアセトニトリル, DMF 中で熱反応させたところ, 1-cyano-1-methylisothiochroman (4) と二量体 (5) が生成した。一方, トルエン中の反応からは, 4, 5 の他に 1-benzyl-1-cyanoisothiochroman (6) が生成した。ベンジル基はトルエン由来であると推察されるので, 他のトルエン誘導體 (*p*-キシレン, *p*-メトキシトルエン) との反応を実施した。これらの化合物中の反応からは, 予想通り 1 位に *p*-methylbenzyl 基や *p*-methoxybenzyl 基がとり込まれた生成物が得られた。イリドの 1,2-Stevens 型転位がラジカル対を経て進行することが知られていることから, トルエンの取り込みについては, 反応中に生じたメチルラジカルがトルエンのメチル水素を引き抜き生じたベンジルラジカルを経ると考察した。

アルコール中の反応ではスピロ環化合物 (7) が生成した。7 の構造は  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルデータその他, dimethyl acetylenedicarboxylate との Diels-Alder 付加物, 熱転位生成物などの化学反応によって決定した。

[Tetraheron Lett., 24, 4337 (1983)]

**Synthesis and Structure of Novel Halosulfuranes, 5-Chloro- and  
5-Bromo-5, 11-epoxy-6, 11-dihydrodibenzo [*b*, *e*] thiepins**

KAZUHIRO ONOGI\*, MASARU KIDO\*\*, MIKIO HORI,  
TADASHI KATAOKA, HIROHI SHIMIZU

**新規な Halosulfurane, 5-Chloro- および 5-Bromo-5, 11-epoxy-6,  
11-dihydrodibenzo [*b*, *e*] thiepin の合成と構造**

小野木和弘\*, 木戸 勝\*\*, 堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋

6, 11-Dihydrodibenzo [*b*, *e*] thiepin-11-ol を当モルの N-chlorosuccinimide あるいは N-bromosuccinimide と処理することにより, 全く新しいタイプの halosulfurane, 5-chloro-(1) あるいは 5-bromo-5, 11-epoxy-6, 11-dihydrodibenzo [*b*, *e*] thiepin (2) の合成に成功した。Chlorosulfurane (1) は熱的にも, 加水分解的にも bromosulfurane (2) より高い安定性を示した。その構造に関しては, FD-Mass スペクトルによりスルホニウムイオン構造では全く観察されない分子イオンピークを検出したこと,  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルにより,  $\sigma$ -sulfurane 類に特有の dibenzothiepin 環の 4 位のプロトンの低磁場シフトが観察されたこと等から確認, 決定した。更に, 1 の X線結晶解析の結果は, 中心の硫黄原子が trigonal-bipyramidal 構造を有していることを示したが, S-Cl 結合距離は  $2.749 \text{ \AA}$  であり, 共有結合半径 ( $2.03 \text{ \AA}$ ) より約  $0.72 \text{ \AA}$  長くなっていることから, S-Cl 共有結合性はかなり分極していることが判明した。このことは極性溶媒 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 中ではイオン構造の寄与を示す  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルにも反映している。

\* 興和研究所, \*\* 大塚製薬天然物化学研究所