

[J. Chem. Soc., Perkin I, 1983, 2913]

**Syntheses and Thermal Reactions of Cyclic Sulphonium Ylides: 2-Alkyl (or aryl)-1-benzoyl-1H-2-thianaphthalen-2-ium-1-ides and 2-Alkyl (or aryl)-1-benzoyl-3, 4-dihydro-1H-2-thianaphthalen-2-ium-1-ides**

TADASHI KATAOKA, AKIHIKO TOMOTO, HIROSHI SHIMIZU,  
MIKIO HORI

**環状スルホニウムイリド類: 2-Alkyl (or aryl)-1-benzoyl-1H-2-thianaphthalen-2-ium-1-ides および 2-Alkyl (or aryl)-1-benzoyl-3, 4-dihydro-1H-2-thianaphthalen-2-ium-1-ides の合成と熱反応**

片岡 貞, 戸本昭彦, 清水 洋, 堀 幹夫

1-Benzoylisothiochroman (1) は phenacyl phenethyl sulfoxide を無水トリフルオロ酢酸中で Pummerer 反応させて高収率で合成された。1-Benzoylisothiochromene (2) および 1 をアルキル化またはアリール化して、スルホニウム塩 (3, 4) にそれぞれ誘導した。3, 4 をトリエチルアミンと処理して、2-alkyl (or aryl)-1-benzoyl-1H-2-thianaphthalen-2-ium-1-ide 類 (5) と 3,4-ジヒドロ誘導体 (6) が合成された。イリド 6 をベンゼンまたはトルエン中加熱還流すると、1,2-転位をおこし isothiochromene 誘導体が生成した。一方、3,4-ジヒドロ誘導体 (6) はトルエンまたはキシレン中加熱還流すると、S→O 1,4-転位をおこし、エノールエーテルを生成した。この S→O 1,4-転位反応は、交差実験によりメチル基の転位は分子間で、フェニル基の転位は分子内で進行することが判明した。イリド類 5 および 6 の熱反応性の相違は、生成物の立体効果の相違に基づくことを考察した。

[Phosphorus and Sulfur, 16, 97 (1983)]

**Chemistry of *cis*- and *trans*-9-Phenylselenoxanthene-*N*-arylsulfonyl-selenilimines**

KIMINORI TOMIMATSU, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU,  
MIKIO HORI

***cis*-および *trans*-9-Phenylselenoxanthene-*N*-arylsulfonylselenilimine 類の化学**

富松公典, 片岡 貞, 清水 洋, 堀 幹夫

9-Phenylselenoxanthene-*N*-(arylsulfonyl) selenilimine 類は、9-phenylselenoxanthene に chloramine T または B を反応させて合成した。得られたシスおよびトランス体混合物を、それぞれ純粋に単離することに成功した。シスおよびトランス体の立体構造は、NMR スペクトルの解析によって決定した。シス異性体は chloramine T または B と S<sub>N</sub>2 型置換反応をおこし、トランス体へと異性化した。逆にトランス体からシス体への反応は進行しなかった。トランス体をトルエン中で加熱すると、1,4-転位をおこし 9-arylsulfonamido-9-phenylselenoxanthene 類を生成した。しかしながら、シス体は転位も異性化をも起こさなかった。シス体が熱転位できないのは、C<sub>9</sub>-H を分子内で引き抜くことができないためであろうと考え、塩基存在下での熱反応を検討した。その結果シス体、トランス体いずれからも 1,4-転位体 9-arylsulfonamido-9-phenylselenoxanthene 類が収率よく生成した。また本反応は交差実験の結果より分子間反応であることが判明した。加水分解すると、シス体、トランス体いずれからも *trans*-9-phenylselenoxanthene 10-oxide が得られた。*p*-Methoxyphenylmagnesium bromide や phenylmagnesium iodide との反応からは、9-(*p*-methoxyphenyl)-9-phenylselenoxanthene や 9-phenylselenoxanthene がそれぞれ主生成物として生成した。