The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	スルフィルイミンの有機合成への応用に関する研究
Author(s)	Said, Mohamad Mahmoud Bayomi
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32781
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【3】

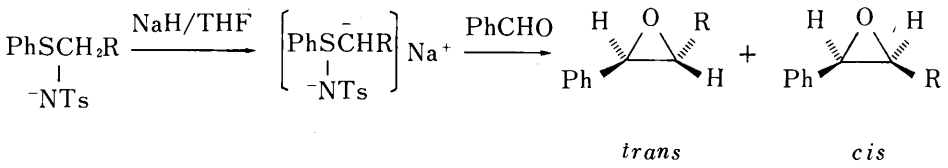
氏名・(本籍)	Said Mohamad Mahmoud Bayomi（サイド モハマド マハムド バヨミ）
学位の種類	薬　学　博　士
学位記番号	第　5116　号
学位授与の日付	昭和55年12月10日
学位授与の要件	薬学研究科　薬品化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**スルフィルイミンの有機合成への応用に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田村　恭光 (副査) 教授 池原　森男　教授 北川　勲　教授 枡井雅一郎

論文内容の要旨

最近，スルフィルイミン，$R^1R^2S^+\text{-}N^-R^3$，は有機合成化学の分野でその有用性がみとめられつつある。著者はスルフィルイミンの合成化学への応用を更に拡張するために，N－トシルスルフィルイミンから誘導されるアニオンのアルキリデントランスファー試薬としての応用，並びに環状スルフィルイミンの環拡大反応や他の複素環化合物への変換反応における中間体としての応用について検討した。

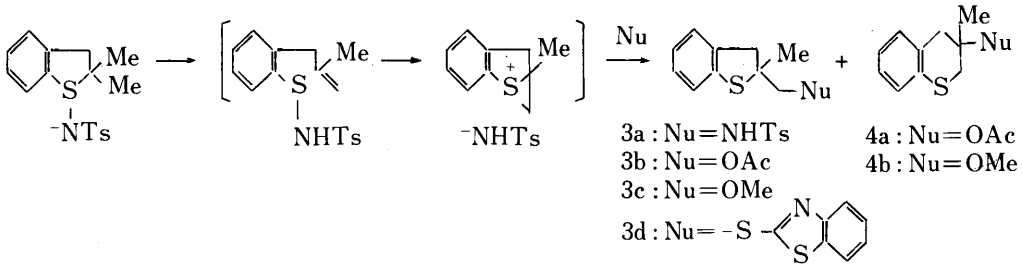
その結果，N－トシルスルフィルイミン**1**をテトラヒドロフラン中水素化ナトリウムで処理して得られるカルバニオンはベンツアルデヒドと反応して比較的良い収率で，且つ高い立体選択性(R=Phのの場合を除いて約90%以上）でトランス－オキシランを与えることを見出した(Table I)．また，本試薬はフルフラールやチオフエン－2－アルデヒドとも反応し良い結果を与えた。

Table I　Prepartion of Oxiranes



R	Total yield(%)	Isomer ratio % *trans*
CH_3	60	91
n-C_3H_7	65	91
n-C_5H_{11}	66	91
n-C_7H_{15}	65	91
n-C_9H_{19}	64	91
$(CH_3)_2CH=CH_2$	45	92
$CH_2=CH-CH_2-$	66	87
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-$	50	90
C_6H_5	71	60
$C_6H_5CH_2-$	67	90
$C_6H_5CH_2-CH_2-$ CH	80	90

続いて環状スルフィルイミンとして2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロベンゾ[b]チオフェンN-トシルスルフィルイミン(2)を選びその熱反応，求核試薬の存在下での反応について検討した。その結果をScheme 1 とTable Ⅱにまとめて示す。一般に，MeOHやAcOHのように弱い求核試剤の存在下では(3)の他に環拡大したチオクロマン誘導体(4)の得られることが分った。



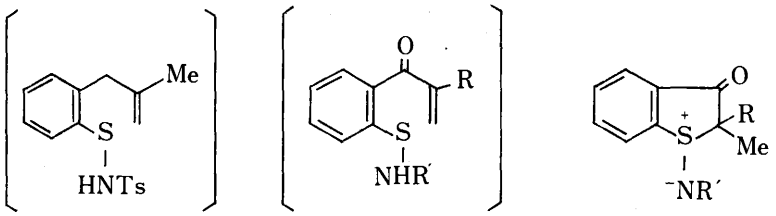
Scheme 1

Table Ⅱ Product Distributions in the Reaction of 2

C_6H_6, reflux, 5 hr	3a(60%), a dimer(18%)
AcOH, reflux, 0.5 hr	3b+4a(76%; 72:28)
MeOH, reflux, 33 hr	3c(10%), 4b(48%)(17:83)
2-Mercaptobenzothiazole, $C_6H_5CH_3$, reflux, 1 hr	3d(100%)

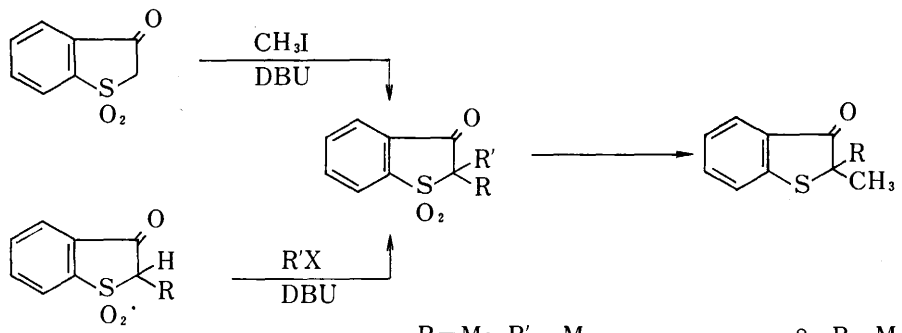
a) Isolated yield.

上記反応は中間体(5)が含まれるものとして説明されるが，α,β-不飽和ケトン基を含むスルフェンアミド(6)の反応性をみることは興味深いと考えその先駆体と考えられる環状ケトスルフィルイミン(7)の反応性を検討した。



5　　6　　7

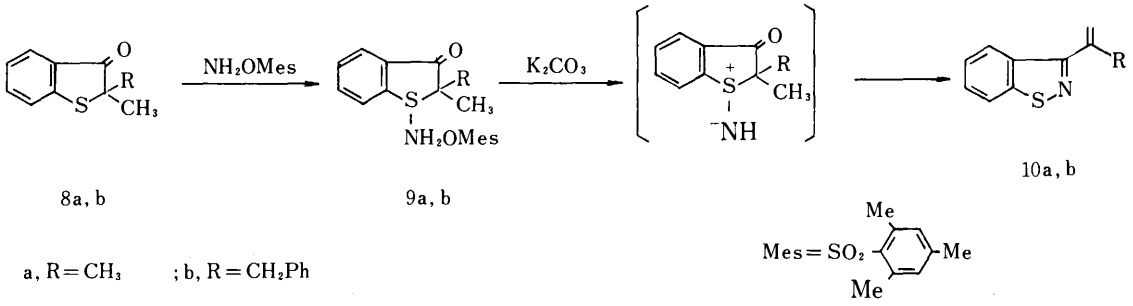
原料のケトスルフィド(8)はScheme 2 に示した方法で合成した。



R=Me	R=Me ; R′ =Me	8a, R=Me
R=Ph	R=Me ; R′ =CH_2Ph	8b, R=CH_2Ph
R=4-Cl-C_6H_4	R=Ph ; R′ =Me	8c, R=Ph
	R=4-Cl-C_6H_4 ; R′ =Me	8d, R=4-Cl-C_6H_4

Scheme 2

先づ，得られたケトスルフィド(8a, b)にO-メジチレンスルホニルヒドロキシルアミンを反応させS-アミン塩(9a, b)として後，K_2CO_3で処理すると3-ビニル-1, 2-ベンツイソチアゾール(10a, b)が得られた(Scheme 3).

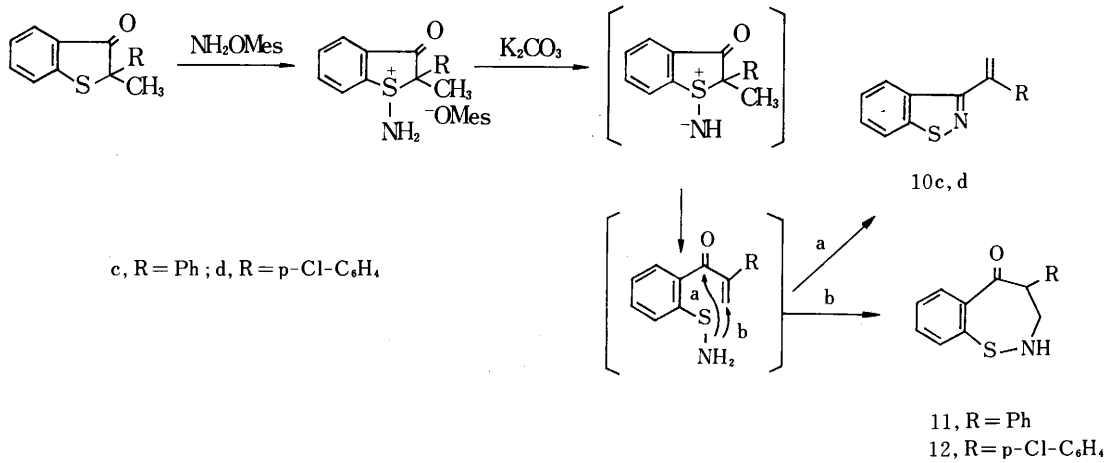


8a, b　　9a, b　　10a, b

a, R=CH_3　　; b, R=CH_2Ph

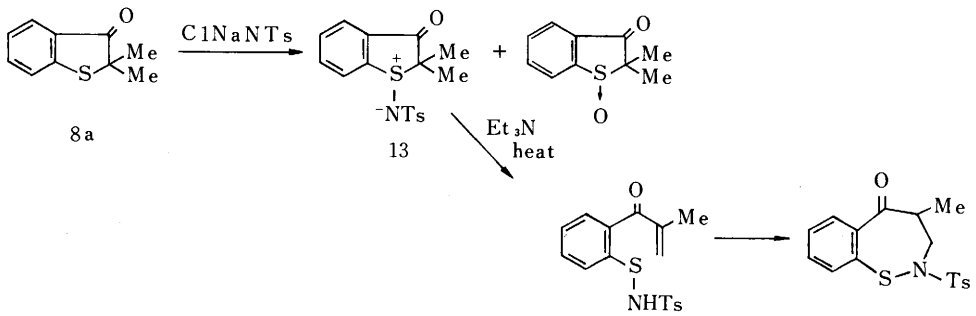
Scheme 3

一方，2-アリール誘導体(8c, d)に本反応を適用すると，興味あることに，1, 2-ベンツイソチアゾール(10c, d)の他にテトラヒドロ-1, 2-ベンゾチアゼピン-5-オン(11, 12)が主成績体として得られた。(Scheme 4).



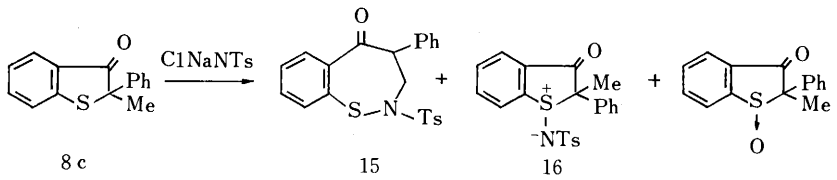
Scheme 4

次にケトスルフィド(8a)に対してクロラミン-Tを反応させるとスルホキシドと共にN-トシルスルフィルイミン(13)が得られ，これをE+₃N存在下ベンゼン中加熱すると定量的にテトラヒドロ-1, 2-ベンゾチアゼピン-5-オン(14)が得られた(Scheme 5).



Scheme 5

クロラミン-Tの反応を2-メチル-2-フェニル誘導体(8c)に適用するとテトラヒドロ-1, 2-ベンゾチアゼピン-5-オン(15)の他にスルフィルイミン(16)，スルホキシドが得られた(Scheme 6).



Scheme 6

これらの反応の機構についても考察を加えた。

結　論

1．N—トシルスルフィルイミンから得られるアニオンはアルデヒドからトランス-1,2-ジ置換オキシランを合成するための有用なアルキリデントランスファー試薬になることを明らかにした。

2．2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロベンゾ[b]チオフェンN—トシルスルフィルイミンは条件を選べばチオクロマン骨格に変換出来ることを示した。

3．2,2-ジメチルベンゾ[b]チオフェン-3(2H)-オンから導かれるS-アミン塩をK_2CO_3で処理することによって3-ビニル-1,2-ベンツイソチアゾールが，また2-メチル-2-アリール誘導体からは対応する1,2-ベンツイソチアゾールの他にテトラヒドロ-1,2-ベンゾチアゼピン-5-オンが得られることを示した。

4．ベンゾ[b]チオフエン-3(2H)-オンのN-トシルスルフィルイミンからはテトラヒドロ-2-トシル-1,2-ベンゾチアゼピン-5-オンが得らるれことを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

バイヨミ君はスルフィルイミンの反応性について以下の新知見を明らかにすることにより，スルフィルイミンが合成化学上有用な化合物であることを示した。

1．N—トシルスルフィルイミンがトランス-1,2-ジ置換オキシランを合成するための有用なアルキリデントランスファー試薬になることを明らかにした。

2．2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロベンゾ[b]チオフェンより，そのN-トシルスルフィルイミンを経由するチオクロマン骨格への変換反応を明らかにした。

3．2,2-ジメチルベンゾ[b]チオフェン-3(2H)-オンからスルフィルイミンを経由して3-ビニル-1,2,-ベンツイソチアゾール，テトラヒドロ-1,2-ベンゾチアゼピン-5-オンが得られることを示した。

以上の業績は博士論文として価値あるものと認める。