

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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

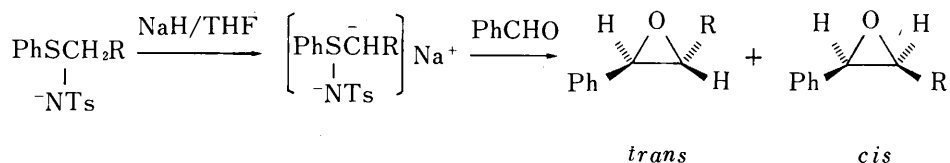
氏名・(本籍)	^{サイド} Said ^{モハマド} Mohamad ^{マハムド} Mahmoud ^{バファイオミ} Bayomi
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 5116 号
学位授与の日付	昭和 55 年 12 月 10 日
学位授与の要件	薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	スルフィリイミンの有機合成への応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 田村 恭光 (副査) 教授 池原 森男 教授 北川 勲 教授 枅井雅一郎

論 文 内 容 の 要 旨

最近、スルフィリイミン、 $R^1R^2S^+-N^-R^3$ 、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。著者はスルフィリイミンの合成化学への応用を更に拡張するために、N-トシルスルフィリ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リ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。

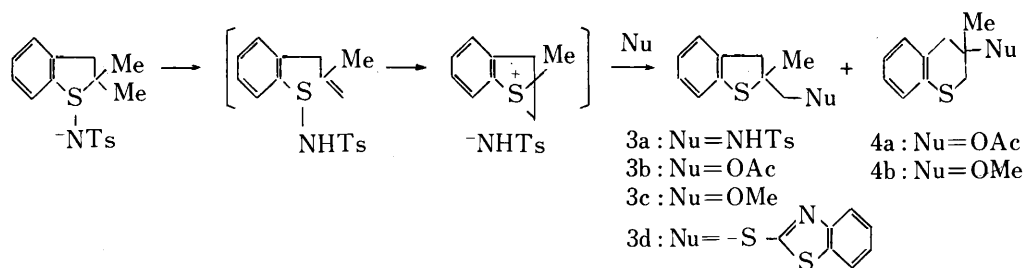
その結果、N-トシルスルフィリイミン **1** をテトラヒドロフラン中水素化ナトリウムで処理して得られるカルバニオンはベンツアルデヒドと反応して比較的良好な収率で、且つ高い立体選択性(R=Phの場合を除いて約90%以上)でトランス-オキシランを与えることを見出した(Table I)。また、本試薬はフルフラールやチオフェン-2-アルデヒドとも反応し良好な結果を与えた。

Table I Preparation of Oxiranes



R	Total yield(%)	Isomer ratio % <i>trans</i>
CH ₃	60	91
<i>n</i> -C ₃ H ₇	65	91
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	66	91
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	65	91
<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	64	91
(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	45	92
CH ₂ =CH-CH ₂ -	66	87
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -	50	90
C ₆ H ₅	71	60
C ₆ H ₅ CH ₂ -	67	90
C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂ - CH	80	90

続いて環状スルフィリミンとして2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロベンゾ[b]チオフェンN-トシルスルフィリミン(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薬の存在下では(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

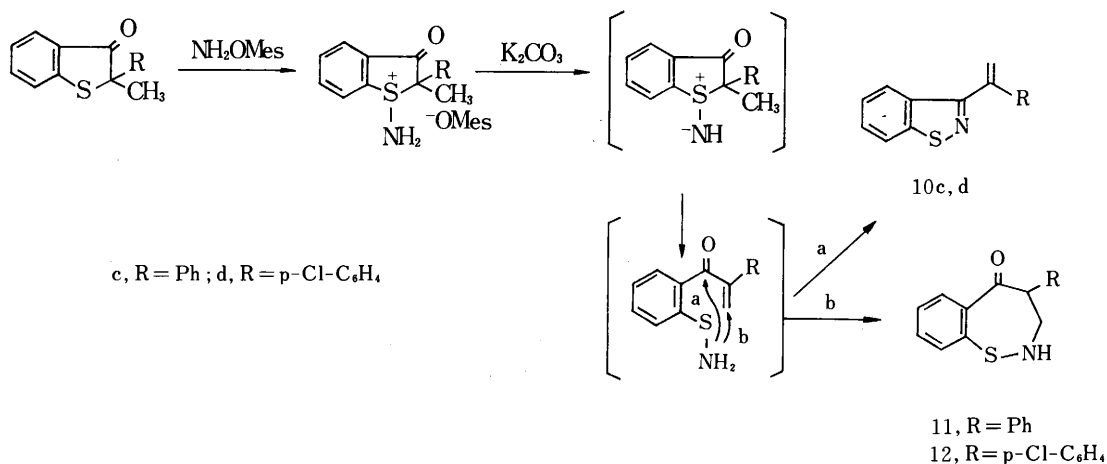
Table II Product Distributions in the Reaction of 2

C ₆ H 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 ₆ H ₅ CH ₃ , reflux, 1 hr	3d(100%)

a) Isolated yield.

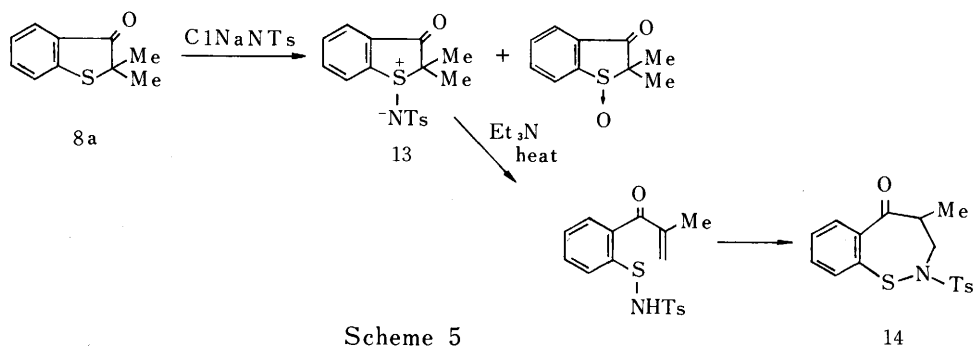
上記反応は中間体(5)が含まれるものとして説明されるが, α , β -不飽和ケトン基を含むスルフェンアミド(6)の反応性をみることは興味深いと考えその先駆体と考えられる環状ケトスルフィリミン(7)の反応性を検討した。

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)が主生成体として得られた。(Scheme 4).



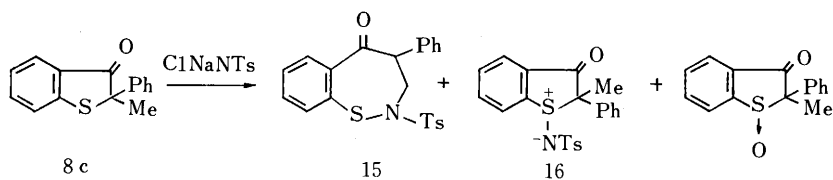
Scheme 4

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-トシルスルフィリイミン(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)の他にスルフィリイミン(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-トシルスルフィリ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]チオフエンN-トシルスルフィリ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]チオフエン-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-アリア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-トシルスルフィリ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-オンが得られる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リ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、スルフィリ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-トシルスルフィリミンがトランス-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]チオフエンより、そのN-トシルスルフィリ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]チオフエン-3(2H)-オンからスルフィリミンを経由して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。