

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 4360 (1984)〕

Syntheses and Properties of Novel Cyclic Sulfilimines. 2-Azathiabenzene Derivatives

HIROSHI SHIMIZU, KAZUNORI MATSUO, TADASHI KATAOKA,
MIKIO HORI

新規環状スルフィリミン類, 2-Azathiabenzene 誘導体の合成と諸性質

清水 洋, 松尾一典, 片岡 貞, 堀 幹夫

新規環状スルフィリミン, azathiabenzene 類として 2-methyl-1-aza-2-thianaphthalene (1), 9-methyl- (2a) あるいは 9-ethyl-10-aza-9-thiaphenanthrene (2b) を対応する azasulfonium 塩の塩基による脱プロトン化により好収率で合成した。これら azathiabenzene 類の S-N 結合は IR や NMR スペクトルの解析, ならびに酸処理により対応する azasulfonium 塩を与えること等の化学的挙動よりイリド構造であることを明らかにした。2a を (CH₃)₃OBF₄ で処理すると N-メチル体が収率93.4%で得られた。2 を m-chloroperbenzoic acid で酸化すると S-N 結合が解裂し, 開環体を与えるが, KMnO₄ で酸化した場合には対応する azathiaphenanthrene 9-oxide が高収率で得られた。キシレン中 2a を加熱すると Stevens 型の転位反応により環拡大し, dibenzo [d, f] [1, 3]-thiazepine が生成した。しかるに, 2b は同条件下, β-脱離により脱エチル化され dibenzo [c, e] [1, 2] thiazine を与えた。1 をベンゼン中 dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) と反応させると, 1:1-付加体として 8 員環イリド構造を有する 1, 4-benzothiazocine 誘導体を収率20.1%で与えた。これに対し, 2a と DMAD との反応からは 1:1-付加体として 9 員環状構造を有する dibenzo [f, h] [1, 5] thiazonine 誘導体が収率 20.1%で得られ, 両者の間に顕著な反応性の相違が見出された。これら付加反応の機構についても考察を加えた。

〔J. Chem. Soc. Perkin I, 1984, 515〕

Thermal Reactions of 2-Alkyl (or Aryl)-1-benzoyl-3,4-dihydro-1H-2-thionianaphthalen-1-ides with Compounds possessing an Acidic Hydrogen

TADASHI KATAOKA, AKIHIKO TOMOTO, HIROSHI SHIMIZU,
EJI IMAI, MIKIO HORI

2-Alkyl (or Aryl)-1-benzoyl-3,4-dihydro-1H-2-thionianaphthalen-1-ide 類と酸性水素をもつ化合物との熱反応

片岡 貞, 戸本昭彦, 清水 洋, 今井英治, 堀 幹夫

2-Alkyl-1-benzoyl-3, 4-dihydro-1H-2-thionianaphthalen-1-ide 類 (1) をエタノール中加熱すると, ベンゾイル基が安息香酸として脱離し, o-vinylbenzyl sulfide (2) を生成したが, 2-phenyl 誘導体では 2 の他に o-(ethoxymethyl)phenethyl phenyl sulfide を生成した。水中での熱反応では, o-(alkylthioethyl) benzyl benzoate を生成した。カルボン酸やチオールとの反応では, カルボキシレートやチオレートアニオンが C(1) を求核攻撃し, C(1)-S 結合が切断した開環生成物を与えた。脱プロトン化して生成するアニオンが求核性をもたないイミド類と S-メチル体 (1a) との反応では, S-メチルプロトンがアニオンによって引き抜かれて生成する exo-methanide が [2, 3] シグマトロピー転位した環拡大生成物を高収率で与えた。pKa がカルボン酸より大きく, アニオンが求核性をもつフェノール類と 1a の反応では, 上記三種類の反応, すなわち exo-methanide を経る環拡大反応, C(1) への求核攻撃を経る開環反応, 脱ベンゾイル化とそれに続く C(1) 攻撃による開環反応から得られる生成物を得た。フェノールを 2 当量用いると環拡大生成物が生成するが, フェノールの量を増加させると開環生成物の量が増加した。

以上の反応は, 酸性水素をもつ化合物が C(1) イリドカルバニオンをプロトン化しスルホニウム塩を生成して始まる。そのスルホニウム塩は同時に生成した共役塩基の性質により異なった反応位置を攻撃され, 生成物を与える。