

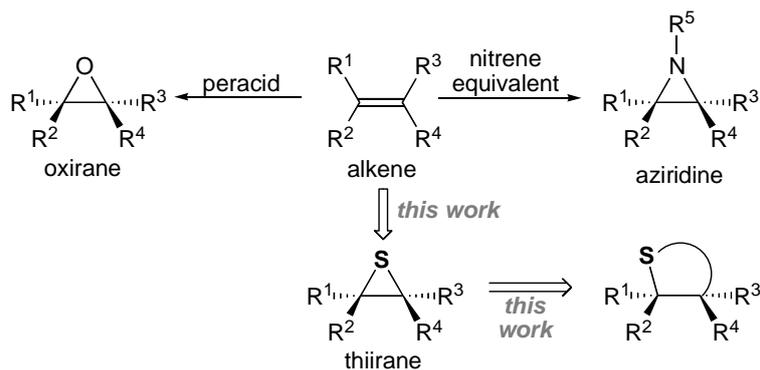
チイランの新規合成法の開発と複素環化合物合成への応用

Development of New Method for Synthesis of Thiiranes and Its Application to Synthesis of Heterocycles

プロジェクト代表者: 杉原 儀昭 (理工学研究科・准教授)
Yoshiaki Sugihara (Graduate School of Science and
Engineering, Associate Professor)

1. 緒言

三員性複素環化合物は、環に歪みを持つ小員環を有し、それに起因する特異な性質を持つため多くの興味を持たれており、これまでに合成、構造、反応性、および有機合成への応用の観点から幅広く研究が行われてきた化合物である。炭素原子二つと窒素原子一つあるいは酸素原子一つからなる三員環化合物であるアジリジンやオキシランは、アルケンにニトレン等価体や過酸を反応させることで容易に合成できる。簡便且つ汎用性の高い合成法がほぼ確立され、多種の化合物が研究対象となり幅広い研究が展開されたことから、これら化合物の化学に関する研究は今まさに成熟期を迎えており、多くの化学者の興味は、専ら光学活性体の排他的合成法の開発と機能材料や生理活性化合物など有用化合物合成への応用など実用的な研究に向けられている。一方、オキシランの硫黄アナログであるチイランは、窒素原子や酸素原子にくらべ幅広い官能基導入を可能にする硫黄原子を含むため、アジリジンやオキシランよりも優れた合成前駆体と成りうる化合物である。これまでにチイランの合成に関しては多くの方法が報告されてきたが、オキシランやアジリジンの合成法にくらべて汎用性があり且つ簡便であるものではなく、オキシランを経由するアルケンからチイランの二段階合成法やカルボニル化合物を Barton-Kellogg 法に付し三段階でチイランを合成する方法が一般に用いられている。このような研究背景のため、チイランおよび関連化合物の化学に関する知見は、重要度が高いにも拘わらず、量・質ともにアジリジンやオキシランの足元にもおよばないものであった。効率的かつ汎用性のあるチイランの簡便合成法が確立されれば、チイランおよび関連化合物の化学はアジリジンやオキシランの化学に優るとも劣らぬ発展をするであろう。このような考えのもと、私たちは、アルケンからチイランの一段階合成を可能にする試薬の開発とその反応を鍵とする複素環化合物の新規合成法の開発を目的として、以下の研究を検討した。



2. 4,4'-オリゴチオジモルホリンと酸無水物を用いたアルケンのチイラン化反応

私たちは、これまでに 2'-アダマンチリデン-9-ベンゾノルボルネニリデン **1** をモデルアルケンに選び、アルケンのチイラン化反応の条件探索を行ってきた。硫化試薬として 4,4'-ジチオジモルホリン **4**, 4,4'-テトラチオジモルホリン **5**, 2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール **6**, テトラメチルチウラムジスルフィド **7** を用い、これらを Brønsted 酸や Lewis 酸で活性化させる方法を検討してきた。4-7 を用いても **1** をチイラン化することができたが、反応条件下でチイラン **3** の **2** への異性化や **1** への分解が観測される場合があった。本プロジェクトでは、**3** の **2** への異性化や **1** への分解が観測されない硫化試薬の活性化法として、酸無水物を用いることを検討した。

