

[Tetrahedron Lett., 22, 1701 (1981)]

Non-Stereospecific Ring Expansions of Benzothiazoline Sulfoxides

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, NORIHIRO UEDA

Benzothiazoline Sulfoxide 類の非立体特異的環拡大反応

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 上田教博

数種の 2,2-ジ置換 3-acetylbenzothiazoline sulfoxide を合成し、それらの cis-trans 異性体を分離し、それぞれの異性体について無水酢酸中加熱による環拡大反応を実施した。反応結果は cis-trans いずれの化合物も同一の環拡大生成物を生成した。すなわち本反応は非立体特異的転位反応であり、ペニシリンからセファロsporin への Morin 転位が立体特異的に進行することを鉄則とするのと対照的な反応であることが判明した。反応機構は次のように考えられる。無水酢酸はスルホキシドの酸素原子をアセチル化し、スルホニウムイオン中間体を生成する。引き続きアセテートアニオンによる β -水素の引き抜きにより、または窒素原子の lone pair の寄与により、C₂-S 結合が切断される。ここで生成した sulfenic anhydride 中間体が再閉環して 1,4-benzothiazine を生成する。

本反応には、3位窒素原子の lone pair が C₂-S 結合切断に大きく寄与していることが、次の実験結果より明らかとなった。窒素原子と硫黄原子がさらに離れた 4-acetyl-2-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-1,4-benzothiazine 1-oxide と無水酢酸の反応では、立体特異的に反応が進行した。

[Tetrahedron Lett., 22, 3071 (1981)]

Reaction of Benzothiazoline with Benzyne — Generation of Novel Heterocyclic Sulfur Ylide, Benzothiazolinium S-Ylide

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, NORIHIRO UEDA

Benzothiazoline と Benzyne の反応 — 新規複素環硫黄イリド、Benzothiazolinium S-Ylide の発生

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 上田教博

2-*t*-Butyl-3-methylbenzothiazoline (1) に *o*-bromofluorobenzene と Mg より発生させた benzyne を室温で反応させると、N-methyl-(*o*-phenylthio) aniline (2, 18%), 2-*t*-butyl-3-methyl-2-phenylbenzothiazoline (3, 34%) および 2-*t*-butyl-2-(*o*-fluorophenyl)-3-methylbenzothiazoline (4, 31%) が得られた。この反応の機構を決定するため、以下の実験を行った。

1 の 2-deuterio 体 (1b) に benzyne を反応させると、2 および 3 の monodeuterio 体を得られた。硫黄原子への反応を抑えた 1 のスルホン体と benzyne との反応は全く進行せず、2 位へ直接フェニル化の起らないことが判明した。従って反応は benzyne の硫黄原子への攻撃によって始まり、生成したベタインの anionic site が 2 位プロトンを引き抜き、予想した benzothiazolinium S-ylide (5) を生成する。5 は C₂-S 結合の切断を伴って carbene 中間体を生成し、2 に変化する。また 5 は benzothiazolinium ion (6) を経る分子間 [1,2] 転位で 3 を生成する。その際 6 と *o*-fluorophenylmagnesium bromide が反応して 4 を生成する。他の benzyne 発生法による実験も併せて検討した。