

ジベンゾチオフエンジオキシドへの芳香族求核置換反応による含窒素ヘテロ環の合成

(京大院理) ○古川 朋樹・柳 智征・加賀 敦志・依光 英樹

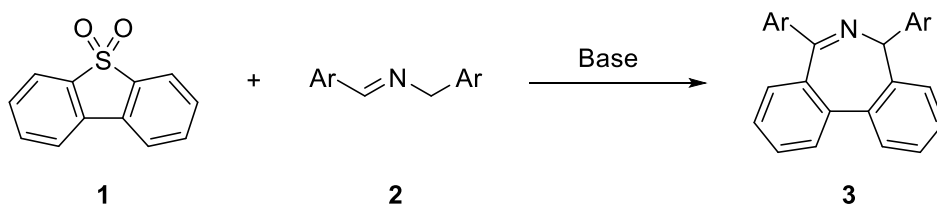
Synthesis of Nitrogen Heterocyclic Compounds from Dibenzothiophene Dioxide via Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction

(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Tomoki Furukawa, Tomoyuki Yanagi, Atsushi Kaga, Hideki Yorimitsu

Recently, we have been interested in endocyclic transformations of thiophene compounds, which we coined ‘aromatic metamorphosis’¹⁾. As a part of the study, we previously reported the synthesis of carbazole from dibenzothiophene dioxide **1** via 2-fold nucleophilic aromatic substitution reactions with amines as nucleophiles²⁾. However, the strategy has been only applicable to the construction of five-membered rings. Here, we present the synthesis of 5*H*-dibenz[*c,e*]azepine **3** containing a seven-membered *N*-heterocycle based on our aromatic metamorphosis strategy. Treatment of **1** and *N*-benzylidenebenzylamine **2** with potassium hexamethyldisilazide (KHMDs) resulted in the formation of **3**.

Keywords : Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction; Amination; Dibenzothiophene Dioxide; Aromatic Metamorphosis

近年、我々は芳香環の一時的な開裂を経て新たな骨格を構築する「芳香環メタモルフォシス」法の開発に取り組んでいる¹⁾。以前、ジベンゾチオフエンジオキシドに対し強塩基存在下にアミンを作用させることで、二度の芳香族求核置換反応によって対応するカルバゾールが得られることを報告した²⁾。しかしながら、上述の芳香族求核置換反応に基づく変換反応で構築可能な環構造は五員環構造に限られていた。今回我々は、ジベンゾチオフエンジオキシドに対し *N*-ベンジリデンベンジルアミンをカリウムヘキサメチルジシラジド(KHMDs)存在下で作用させると、含窒素七員環化合物 5*H*-ジベンゾ[*c,e*]アゼピンが生じることを見つけた。本反応は、イミン窒素の両隣りで順次生じる二種類の α -アミノベンジルアニオンによる連続的な芳香族求核置換反応によって進行すると考えられる。



- 1) Reviews: a) H. Yorimitsu, D. Vasu, M. Bhanuchandra, K. Murakami, A. Osuka, *Synlett* **2016**, 27, 1765. b) K. Nogi, H. Yorimitsu, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 4055. c) H. Saito, H. Yorimitsu, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1019.
2) a) M. Bhanuchandra, K. Murakami, D. Vasu, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 127, 10372. b) A. Kaga, K. Nogi, H. Yorimitsu, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 14780.