

ジベンゾチオフエンジオキシドの S_NAr 反応を起点とする環拡大

(京大院理) ○古川 朋樹・黒木 堯・依光 英樹

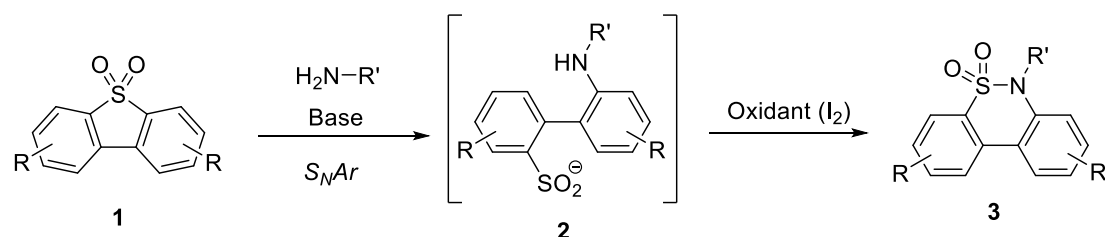
Ring-Expansion via S_NAr Reaction of Dibenzothiophene Dioxide

(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Tomoki Furukawa, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

Recently, we have been working on the development of ‘aromatic metamorphosis’, in which other atoms or units can be introduced via a temporary cleavage of an aromatic compound such as thiophenes to construct a new framework.¹ We have previously reported the synthesis of carbazoles via 2-fold nucleophilic aromatic substitution reactions from dibenzothiophene dioxide **1** with primary amines as nucleophiles in the presence of strong bases.² The first nucleophilic aromatic substitution reaction of amide with **1** can proceed at room temperature to form an intermediate **2**, and the second nucleophilic aromatic substitution reaction requires a high temperature to give carbazoles. Here, we present the synthesis of 6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]thiazine-5,5-dioxide **3**, a six-membered cyclic sulfonamide, by treatment of the intermediate **2** with oxidants such as I_2 .

Keywords : nucleophilic aromatic substitution reaction; dibenzothiophene dioxide; amine; azacycle

近年、我々はチオフエンなどの芳香環の一時的な開裂を経て、他の原子やユニットを導入し新たな骨格を構築する「芳香環メタモρφosis法」の開発に取り組んできた¹⁾。以前、ジベンゾチオフエンジオキシド **1** に対して第一級アミンを強塩基存在下で作用させると、二度の芳香族求核置換反応によりカルバゾールが合成できることを報告した²⁾。上述の反応では一段階目の芳香族求核置換反応は室温で進行して中間体 **2** が生じ、加熱することで二段階目の芳香族求核置換反応が進行しカルバゾールが得られる。今回我々はジベンゾチオフエンジオキシド **1** に対し第一級アミンと強塩基を室温で作用させ、調製した **2** に酸化剤を加えると、六員環スルホンアミドである 6*H*-ジベンゾ[*c,e*][1,2]チアジン-5,5-ジオキシド **3** が生じることを見つけた。



1) 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.