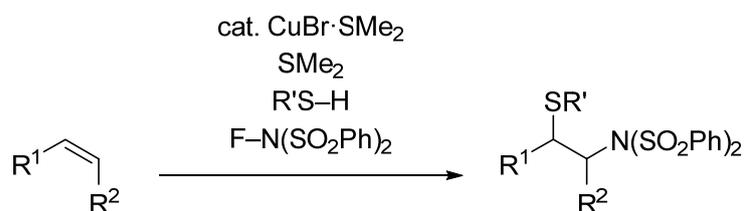


【目的】含硫黄アルカロイドは、強力な生物活性を有することから、有機化学のみならず、医学・薬学・生物学など様々な分野で注目を集めている。よって、その効率的な合成法の開発は、有機化学において重要な課題の一つである。一方、炭素-炭素不飽和結合のビシナル二官能基化反応は、有機不飽和分子に二種類の官能基を一挙に組み込むことができるため、理想的な物質変換法であると言える。よって、アルケンのアミノチオ化反応は、含硫黄アルカロイドの直截的な合成法となるが、未だにその詳細な研究はなされていない。本研究では、重要な生物活性物質である含硫黄アルカロイドを迅速に提供することを目的に、遷移金属触媒を利用したアルケンへの位置選択的なアミノチオ化反応の開発に取り組んだ。

【方法】遷移金属触媒を用いることで、位置選択的なアルケンへのアミノチオ化反応を開発し、生物活性物質として有用な含硫黄アルカロイドの合成法を確立した。また、得られた付加体の変換反応を行うことで、本手法の有用性を明らかにした。その後、更なる有用なアルカロイドの創出を目的に、関連するアルケンへのビシナル二官能基化反応に取り組んだ。

【結果】基質としてスチレンを選び、硫黄化剤として *p*-トルエンチオールを、窒素化剤として *N*-フルオロベンゼンスルホンイミド (NFSI) を用いて、アルケンへのアミノチオ化反応について検討を行った。種々の反応条件について精査した結果、臭化銅(Ⅰ)のジメチルスルフィド錯体の存在下、ジメチルスルフィドを添加することで、目的のアミノチオ化反応は完全な位置選択性をもって進行し、望みのアミノチオ化体を単一の生成物として良好な収率で得た。生成物の構造は X 線結晶構造解析により明らかにした。また、反応の一般性について検討を行った結果、本反応は高い基質一般性を有しており、さまざまなアミノチオ化体を収率よく得た。さらに、得られたアミノチオ化体は、更なる変換反応を行うことで、多様な含硫黄アルカロイドに誘導できることも明らかにした。

高選択的なラジカル付加による含硫黄アルカロイドの創出



- | | |
|------------------------------|--|
| R ¹ = aryl, alkyl | · aminothioloation of alkenes |
| R ² = H, alkyl | · perfect regioselectivity |
| R' = aryl, alkyl | · promoted by copper catalyst and SMe ₂ |
| | · radical pathway |