

N-ベンジルサルファーアミドの¹H NMRスペクトル特性

誌名	明治大学農学部研究報告 = Bulletin of the Faculty of Agriculture, Meiji University
ISSN	04656083
著者	藤木, 清子
巻/号	89号
掲載ページ	p. 29-33
発行年月	1991年2月

N-ベンジルサルファ-アミドの ^1H NMR スペクトル特性

藤 木 清 子

(1991 年 1 月 21 日 受理)

Proton NMR Spectrometric Properties of
N-Benzyl Sulfuramides

Kiyoko FUJIKI

Synopsis

The benzylic methylene protons of N-benzylsulfonamides and N-benzylsulfonamides display a spin-spin coupling with NH proton at room temperature in their ^1H NMR spectra. Moreover asymmetry at sulfur of N-benzylsulfonamides causes the adjacent methylene protons to be magnetically non-equivalent and thus these methylene protons exhibit an 8-line pattern.

緒 言

農薬活性を検討するために、フッ素原子の持つ特徴を生かした薬剤としてトリフルオロメチル基あるいはトリフルオロメチル基をもつスルホンアミド¹⁾、スルフィニアミド誘導体を合成し、かつそれらの構造についてもスペクトルを考察してきたが、その中でN-ベンジル誘導体が、そのマススペクトルおよびプロトン核磁気共鳴スペクトルに、特異的な解裂および室温での珍しいスピニングを行なうことを見出した。特異的な解裂としては、スルホンアミドにおいては分子イオンからの 2H ラジラルの放出²⁾ であり、スルフィニアミドにおいては他の酸アミドには見られない分子イオンからの水分子の脱離³⁾ である。この報告では、N-ベンジルスルホンアミドとN-ベンジル-p-トルエンスルフィニアミドの NH プロトンとベンジル基のメチレンプロトンとのカップリングについて報告する。

結果と考察

試料化合物は Table 1 に示した。NMR 測定は溶解度の関係で重ジメチルスルホキサイドを溶媒として用い、化合物14の場合は重クロロホルム溶媒をも用い(化合物14' と称す)、温度 22°C

Table 1. List of compounds investigated

$\text{R}^1\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^2$ (compd. 1-10)			$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$	
Compound	R^1	R^2	Compound	R
1	p- CH_3	2- CF_3	12	H
2		3- CF_3	13	2- CF_3
3		4- CF_3	14	3- CF_3
4		4- OCF_3		
5	p-Cl	2- CF_3	15	4- CF_3
6		3- CF_3	16	4- OCF_3
7		4- CF_3		
8		4- OCF_3		
9	m- NO_2	3- CF_3		
10	m- NO_2	4- OCF_3		
11	N-(3-Trifluoromethyl) benzylphenylmethanesulfonamide			

にて行なった。一般に、ヘテロ原子に結合したプロトンは、互いにすみやかに交換しあうので、近傍の CH プロトンとスピン結合を示さず、鋭い一重線になる。交換速度が遅い場合でも NH プロトンのシグナルが多重線として現われることはまれで、幅広い吸収になるのであるが、幾つかの N-ベンジルスルホンアミドの NH プロトンはベンジルメチレンとスピン結合して三重線を示した (Table 2)。例えば N-(3-トリフルオロメチル)ベンジルフエニルメタンズルホンアミド (化合物11) には、S-ベンジルメチレンと N-ベンジルメチレンの二種類のメチレンプロトンがあるが、低磁場側の S-ベンジルメチレンプロトンは一重線を示すのにたいし、高磁場側の N-ベンジルメチレンプロトンは二重線を示し、NH-プロトンは 1 : 2 : 1 の面積比の三重線として現われた。

一方、N-ベンジルスルフィアミドの NMR スペクトルは、相当するスルホンアミド同様

Table 2. ^1H NMR Spectral data for CH_2 and NH of N-Benzyl sulfaramides
 δ J=Hz DMSO- d_6 /TMS (compound 14', in CDCl_3)

Compound	CH_2	NH	Compound	CH_2	NH
1	4.26 (s)	8.37 (s)	12	3.71 (1 H, dd, J=15, deformed)	
2	4.10 (s)	8.22 (s)		4.00 (1 H, dd, J=15 and 8)	
3	4.20 (d, J=6)	8.35 (t, J=6)	13	4.00 (1 H, dd, J=16 and 7)	
4	4.12 (d, J=6)	8.26 (t, J=6)		4.29 (1 H, dd, J=16 and 5)	
5	4.29 (s)	8.58 (s)	14	3.90 (1 H, d, J=15)	
6	4.28 (d, J=6)	8.55 (t, J=6)		4.06 (1 H, d, J=15)	
7	4.24 (s)	8.55 (s)	14'	3.97 (1 H, dd, J=14 and 7)	4.66 (d, J=7)
8	4.18 (s)	8.48 (s)		4.23 (1 H, dd, J=14 and 5)	4.70 (d, J=5)
9	4.35 (s)	8.82 (s)	15	3.97 (1 H, dd, J=15 and 7)	
10	4.26 (s)	8.77 (s)		4.17 (1 H, dd, J=15 and 6)	
11	4.33 (d, J=6)	7.90 (t, J=6)	16	3.89 (1 H, dd, J=15 and 7)	
	4.50 (s, S-benzylic methylene)			4.12 (1 H, dd, J=15 and 6)	

NH プロトンとベンジルメチレンプロトンとのスピン結合を示すとともに、不斉硫黄原子にもとづくメチレン基のジェミナル非等価性が現われるのでさらに複雑になる。Table 2 に示したように試供スルフィアミドのすべての NMR スペクトルにジェミナルプロトン-プロトンスピン結合がスピン結合定数14-16の範囲に現われた。そして NH プロトンとのさらなるスピン結合の結果、N-(3-トリフルオロメチル)ベンジル-p-トルエンスルフィアミド(化合物14)を除くすべてのスルフィアミドのメチレン基のシグナルは、プロトンそれぞれが doublet-doublet を示した。しかし一方スピン結合する NH プロトンのシグナルは、重ジメチルスルホキサイド溶液ではベンゼンプロトンのスペクトル中に埋没してしまい、その形を確認できなかったため、重クロロホルムにかなり溶解する化合物14をとりあげ、重クロロホルム溶液にて測定した。その結果は Table 2 の化合物 14' が示すように、メチレンプロトンそれぞれに対応する結合定数をもつ2個の二重線が、装置の分解能のため一見 1 : 2 : 1 の面積比の三重線として現われた。また重ジメチルスルホキサイド溶媒の場合には見られなかったメチレンプロトンの NH プロトンとのスピン結合が現われ、doublet-doublet を呈した。サルファーアミドの ^{17}O , ^{15}N , ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの化学シフトは溶媒、濃度に敏感であるという報告⁴⁾があるが、 ^1H 核の場合にもあてはまる実験結果である。

N, N'-ジエチルスルフィアミドなど N, N'-ジアルキルスルフィアミドのスルフィアミド基についているジェミナルプロトンの磁気的非等価性についての報告⁵⁾はあるが、二級スルフィアミドの NH プロトンとスピン結合するジェミナルプロトンの磁気的非等価性についての報告はない。

実 験

スルホンアミド(1-11)は前報¹⁾記載の方法で合成した。今回確認された新規化合物11の元素分析値と質量分析値を以下に記す。

N-(3-トリフルオロメチル)ベンジルフェニルメタンスルホンアミド(化合物11)

計算値 C, 54.67; H, 4.19; N, 4.24%; (M-2)⁺, ²⁾ 327.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$ としての分析値 C, 54.70; H, 4.28; N, 4.25%; M, 329.

N-ベンジル-p-トルエンスルフィアミド類の合成(化合物12-16)

あらかじめ p-トルエンスルフィオン酸ナトリウム塩より調製し、よく乾燥した p-トルエンスルフィオン酸(10 mmol)を 10 ml のジクロロメタンに溶かし、その液を 0°C に冷却し、攪はんしながら等モルのジシクロヘキシルカルボジイミドのジクロロメタン溶液(5 ml)を滴下した。つ

N-ベンジルサルファ-アミドの ^1H NMR スペクトル特性

いで白色沈殿が生じた反応液にジクロロメタン 5 ml にとかした等モルのベンジルアミンを滴下した。その後室温ないしはそれ以下の温度で適当な時間反応させたのち生じたジクロヘキシル尿素 (DCU と略す) の白色沈殿をろ過し去り、ろ液を室温で減圧下に濃縮し、濃縮液を冷却した。生じた固体をろ過し、DCU が混入している場合はそれを除くために酢酸エチルに溶かし目的物を抽出した。抽出液を直ちに室温で減圧下濃縮し、残留物を再結晶により精製した。再結晶溶媒は一般的にはジクロロメタン-石油エーテルの組み合わせが良い結果を与えた。再結晶をくり返すことにより変化してしまうアミドの場合は、アセトニトリルを溶出液として、シリカゲルの高速液体クロマトグラフィにより精製した。新規化合物 (13-16) は以下の元素分析値および質量分析値により確認された。

N-(2-トリフルオロメチル)ベンジル-p-トルエンスルフィンアミド (化合物 13) mp 81.5-82.5 °C

分析値 C, 57.41; H, 4.44; N, 4.46%; M^+ , 313.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NOS}$ としての計算値 C, 57.50; H, 4.50; N, 4.47%; M, 313.

N-(3-トリフルオロメチル)ベンジル-p-トルエンスルフィンアミド (化合物 14) mp 53-55 °C

分析値 C, 57.59; H, 4.55; N, 4.48%; MH^+ , 313.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NOS}$ としての計算値 C, 57.50; H, 4.50; N, 4.47%; M, 313.

N-(4-トリフルオロメチル)ベンジル-p-トルエンスルフィンアミド (化合物 15) mp 118-120 °C

分析値 C, 57.23; H, 4.40; N, 4.47%; M^+ , 313.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NOS}$ としての計算値 C, 57.50; H, 4.50; N, 4.47%; M, 313.

N-(4-トリフルオロメトキシ)ベンジル-p-トルエンスルフィンアミド (化合物 16) mp 90.5-92 °C

分析値 C, 54.42; H, 4.27; N, 4.25%; $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, $^{\text{31}}$ 311.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$ としての計算値 C, 54.72; H, 4.25; N, 4.25%; M, 329.

プロトン核磁気共鳴スペクトルは日本電子 JEOL FX 100 型の核磁気共鳴装置を用い、TMS を内部標準として $\text{DMSO}-d_6$ もしくは CDCl_3 溶液にて 22 °C で測定した。

文 献

- 1) K. Fujiki et al., 明治大学農学部研究報告 88 号, p. 33 (1990).

- 2) 藤木, 明治大学農学部研究報告 89 号, p. 21 (1991).
- 3) K. Fujiki, *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 609 (1990).
- 4) A.-M. Häkkinen and P. Ruostesuo, *Mag. Reson. Chem.* **23**, 424 (1985).
- 5) R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **30**, 600 (1965).