

新規有機チオメチル化剤を用いた Pd/Ni 触媒によるハロアレーンのチオメチル化

(早大先進理工) ○豊田 冴英・飯泉 慶一朗・山口 潤一郎

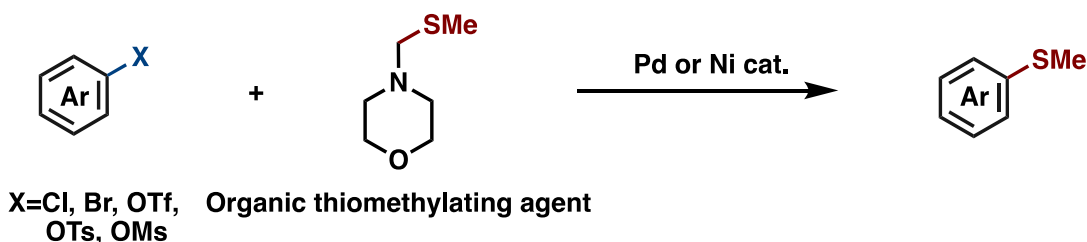
Pd/Ni-catalyzed thiomethylation of haloarenes using a novel organic thiomethylating agent
(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Sae Toyoda,
Keiichiro Iizumi, Junichiro Yamaguchi

Aryl sulfides are important motifs that are frequently used in pharmaceuticals and agrochemicals. In recent years, research on the C–S bond formation has rapidly progressed, particularly the method for cross coupling reaction between aryl halides and thioalkylating agents. However, there are few reports on thiomethylation because methanethiol, which has been used for coupling with aryl halides, is highly volatile and poisons metal catalysts. In this study, we succeeded in the palladium-catalyzed thiomethylation of aryl halides using a novel organic thiomethylating agent. Additionally, we achieved thiomethylation of arylsulfonates in the presence of nickel catalyst.

Keywords : sulfidation; thiomethylation; organic thiomethylating agent; Pd; Ni

アリールスルフィドは医薬品・農薬に頻出する重要な構造である。そのため近年、スルフィド化の研究は遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリールとチオアルキル化剤のクロスカップリング反応を中心に急速に発展している。しかし、ハロゲン化アリールのチオメチル化については、メタンチオールの高い揮発性や、金属触媒を被毒することから困難であり、報告例が少ない¹⁾。

今回我々は、独自に開発した新規有機チオメチル化剤を用いて、パラジウム触媒によるハロゲン化アリールのチオメチル化に成功した。また、本有機チオメチル化剤を用いると、ニッケル触媒存在下、アリールスルホナートのチオメチル化も進行することを見いだした。本試剤は、合成・使用が容易である上に、系中でチオメチルアニオンを少量ずつ発生させることで金属触媒の被毒を抑制できると考えられる。



- 1) (a) Baldovino-Pantaleón, O.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 236–242.
- (b) Isshiki, R.; Kurosawa, M. B.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10333–10340.
- (c) Hopkins, B. A.; Zavesky, B.; White, D. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 7547–7550.