

アライン中間体を用いた *o*-ブロモベンゼンチオール等価体合成法の開発

(東理大院先進工) ○田端 慎也・吉田 優

Synthesis of Organosulfur Compounds through Thiobromination of Aryne Intermediates

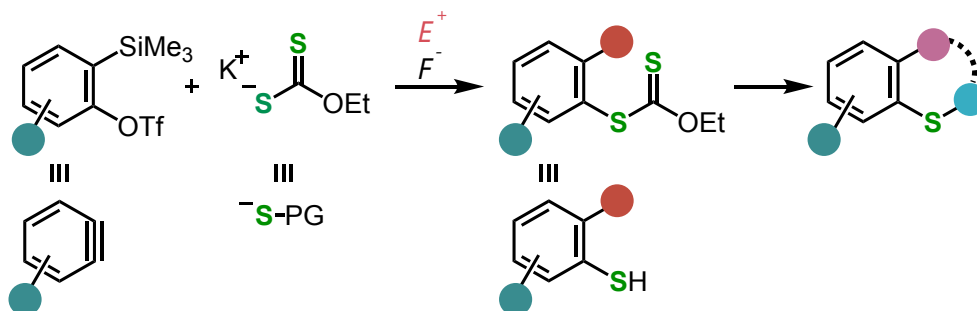
(Graduate School of Advanced Engineering, Tokyo University of Science) ○Shinya Tabata, Suguru Yoshida

Organosulfur compounds are an attractive class of molecules in a broad range of research fields including pharmaceutical sciences and materials chemistry. Since organosulfur synthesis has relied on transformations of thiols, it is not always easy to prepare organosulfur compounds due to the limited thiol synthesis. Herein, we report a new method to synthesize *o*-halogenated aryl xanthates as masked thiols by thiohalogenation of aryne intermediates.

Keywords : Aryne; Xanthate; Thiol; Organosulfur compounds; Heterocyclic compounds

芳香族チオール類は、創薬化学や材料化学などの様々な分野で合成中間体として用いられる重要な化合物群である。さらに、硫黄原子の隣接位にブロモ基を持つベンゼンチオール類は、その変換可能部位としての役割だけではなく、縮環構造の構築に役立つため、特に有用である。しかし、従来の芳香族チオール類の合成法は、有機金属試薬やジアゾ化を使った古典的な手法や、カップリング反応といったハロゲノ基を変換し硫黄原子を導入する手法に限定されている¹⁾。今回、私たちはアライン中間体に対し、硫黄源として取り扱いの容易なキサントゲン酸カリウムを用いることで、広範な芳香族チオール等価体を合成できることを見出した。

具体的には、シリル型のアライン前駆体に対し、フッ化カリウムと 18-クラウン-6 存在下、キサントゲン酸カリウムを作用させることで芳香族チオール等価体を良好な収率で合成することに成功した。この時、ペンタフルオロブロモベンゼン²⁾を加えることで硫黄原子の隣接位にブロモ基を持つチオール等価体が得られた。この反応を利用し、悪臭を伴うチオールとして単離することなく、スルフィドを合成することにも成功し、多様な含硫黄化合物の簡便合成に成功した。



1) T. Matsuzawa, S. Yoshida, T. Hosoya, *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 4197.

2) H. Yoshida, Y. Asatsu, Y. Mimura, Y. Ito, J. Ohshita, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9676.