

ブレンステッド酸触媒によるチオールを用いた多置換アルケンのヒドロチオ化反応

(早大先進理工) ○徳竹 遼・柴田 高範

Brønsted Acid-Catalyzed Hydrothiolation of Multi-Substituted Alkenes Using Thiols

(School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Ryo Tokutake, Takanori Shibata

Sulfur-containing compounds are important found in natural products and medicines. Hydrothiolation has been widely developed as one of the methods to synthesize those compounds. While many examples using transition metal or Lewis acid as a catalyst have been reported, hydrothiolation with trisubstituted alkene was limited: a carbocation catalyst was reported, but substrates are limited.¹⁾

We here achieved hydrothiolation to trisubstituted alkenes catalyzed by easily available Brønsted acid. Only Markovnikov adducts with a quaternary carbon were obtained in high yield along with high regioselectivity.

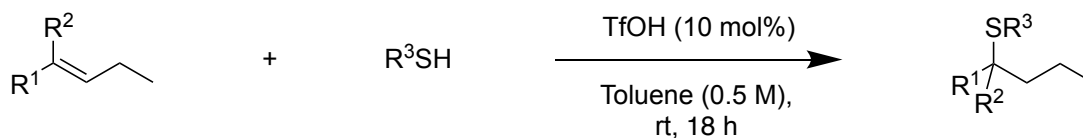
The reaction of trisubstituted alkene and thiol in toluene at room temperature in the presence of TfOH (10 mol%) afforded the desired sulfide in high yield. This reaction could be used for both aryl alkenes and alkyl alkenes. While the present reaction proceeds using both aryl and alkyl thiols, wide substrate scope could be established.

Keywords : Hydrothiolation; Brønsted Acid Catalyst; Sulfides

硫黄を含む化合物は天然物や医薬品に多く用いられるため重要であり、その合成法の一つとしてヒドロチオ化が広く研究されている。これまで遷移金属触媒やルイス酸触媒を用いる例は数多く報告されていたが、それらの多くは一、あるいは二置換アルケンに対する反応である。一方三置換アルケンを用いる反応は、カルボカチオン触媒を用いたヒドロチオ化が報告されたが、基質に制限があった¹⁾。

今回我々は、入手容易なブレンステッド酸を触媒とした三置換アルケンに対するヒドロチオ化を達成した。四級炭素の構築を伴ってマルコフニコフ生成物のみが高収率かつ高選択的に得られた。

実際に、三置換アルケンとチオールの反応をトルエン中、トリフルオロメタンスルホン酸 10 mol%存在下室温で行った結果、目的のスルフィドを高収率で得た。この反応はアリアルケン、アルキルアルケンの両方に適用可能であった。また、チオールについてもアリアルチオール、アルキルチオールの両方が適用可能であり、広範な基質適用範囲が示された。



1) E. Mosaferi, D. Ripsman, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 8291-8293.