



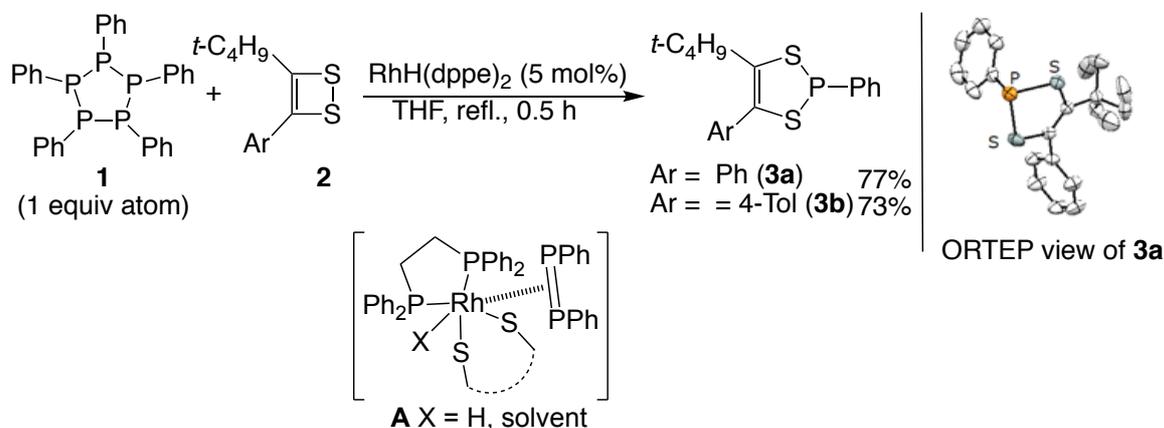
## ペンタフェニルシクロペンタホスフィン PhP 基のジスルフィドへのロジウム触媒挿入反応

### Rhodium-catalyzed Insertion Reaction of PhP Group of Pentaphenylcyclopentaphosphine and Disulfides

澤畑恭佑<sup>1</sup>・山田朋貴<sup>1</sup>・有澤美枝子<sup>1</sup>・山口雅彦<sup>1</sup> (東北大院薬<sup>1</sup>)

リン単体を直接利用する有機リン化合物の高効率合成法を開発する目的で、リン原子同士に挟まれたリン原子の反応性を知るために、ポリホスフィン P-P-P 結合の触媒的変換反応に着目した。今回ロジウム触媒存在下、ペンタフェニルシクロペンタホスフィン (PhP)<sub>5</sub> **1** のフェニルホスフィニル基 (PhP 基) をジスルフィド化合物 S-S 結合に挿入して、S-P(Ph)-S 結合を有する有機リン化合物を与える反応を開発した。ロジウム触媒は、**1** の 2 つの P-P 結合を切断して、2 つの P-S 結合を形成する。これまでに、**1** から有機リン化合物を触媒的に合成した例は知られていない。本法は、ジセレニドおよび様々な環状ジスルフィド化合物に適用できた。<sup>1)</sup>

RhH(dppe)<sub>2</sub> 触媒 (5 mol%) 存在下、**1** (1 equiv atom) と 3-(*t*-ブチル)-4-フェニル-1,2-ジチエート **2** をテトラヒドロフラン中加熱還流下 1 時間反応させたところ、ジスルフィド S-S 結合間に PhP 基が挿入した 2-フェニル-4-(*t*-ブチル)-5-フェニル-1,3,2-ジチアホスホール **3a** を収率 77% で与えた。X 線構造解析により S-S 結合間に PhP 基が挿入したことを決定した。本反応は RhH(dppe)<sub>2</sub> 触媒の添加が必須である。本法によって、これまでに合成例のない多様な S-P-S 結合を有する環状化合物を簡便に合成できた。加えて、ロジウム錯体による **1** の活性化様式を調べた結果、二つの PhP 基がロジウム金属上に配置したジフェニルジホスフェンロジウム中間体 **A** の生成を示唆する結果を得た。



#### <参考文献>

1) M. Arisawa, K. Sawahata, T. Yamada, D. Sarkar, M. Yamaguchi., *Org. Lett.*, 2018, **20**, 938-941.

#### 発表者紹介

氏名 澤畑 恭佑 (さわはた きょうすけ)

所属 東北大学大学院薬学研究科

学年 博士前期課程 2 年

研究室 分子設計化学研究室

