



チオスルホナートを用いた非対称ジスルフィドとスルフェンアミドの合成

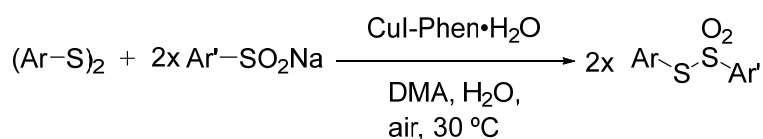
Synthesis of Unsymmetrical Disulfides and Sulfenamides using Thiosulfonates

谷口 暢一 (福島県立医科大学医学部)

硫黄-硫黄結合を構築する方法の開発は、有機合成において非常に重要である。これまでに多くの反応が調査されてきた。ここで得られる化合物は、様々な化合物の合成中間体として盛んに利用されている。一方、チオスルホナートの合成は、現在に至るまで限られた方法しかない。

一般的には、チオールとスルホニルクロリドとの合成により簡単に合成できると思われるが、残念ながら、この場合には、ジスルフィドが生成するためにチオスルホナートは得られない。そこで、この問題を解決するために、遷移金属触媒によるジスルフィドとチオスルフィン酸ナトリウムとの反応を調査したところ、酸

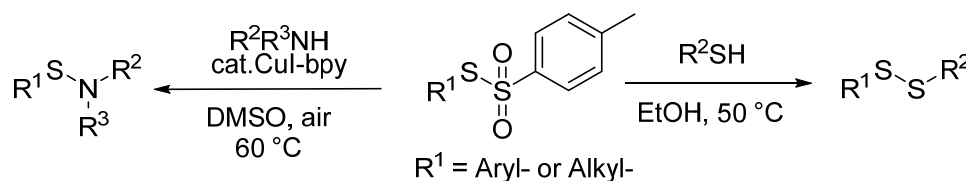
化的条件下銅触媒を用いて達成できることを見出した。¹さらに、本反応は、チオールからも同じ結果が得られる。



Scheme 1. Cu-catalyzed coupling of disulfides with sodium sulfonates

さて、ここで合成したチオスルホナートは、その特性上から、様々な化合物への変換が期待される。そこで、最初に非対称ジスルフィドの合成について検討したところ、エタノール中にてチオスルホナートはチオールと容易に反応し、目的の非対称ジスルフィドを高収率で与えた。

同様に、求核性の高いアミンでも反応の調査を行った。しかしながら、スルフェンアミドを与える反応は、ほとんど



Scheme 2. Reactions of thiosulfonates

進行しなかった。そこで、いくつかの条件検討を行ったところ、銅触媒を加えたときに、収率よくスルフェンアミドを与えることが分かった。

このように、チオスルホナートは非対称ジスルフィドやスルフェンアミドを合成するための中間体として有用であることが明らかになった。²

本シンポジウムでは、これらの詳細について報告を行う。

<参考文献>

- 1) a) N. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1764-1770. b) N. Taniguchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5691-5694.
- 2) N. Taniguchi, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2030-2035.

発表者紹介

氏名 谷口 暢一 (たにぐち のぶかず)
 所属 福島県立医科大学医学部
 学年 准教授
 研究室 自然科学講座 (先端化学)

