

担持金触媒を用いるアリルリン酸エステルのチオエーテル化

(東京都立大学¹・水素エネルギー社会構築推進研究センター²・京大 ESICB³・金の化学研究センター⁴) ○豊増 智也¹・三浦 大樹^{1,2,3}・宍戸 哲也^{1,2,3,4}

Thioetherification of allyl phosphates by supported gold catalysts (¹Tokyo Metropolitan University, ²Research Center for Hydrogen Energy-based Society, ³ESICB Kyoto University, ⁴Center for Gold Chemistry) ○Tomoya Toyomasu,¹ Hiroki Miura,^{1,2,3} Tetsuya Shishido,^{1,2,3,4}

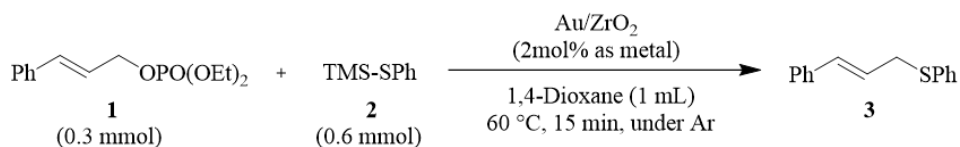
Organosulfur compounds are important since they are widely used in the field of organic synthesis and medicinal chemistry. Especially, allyl thioethers are important intermediate for pharmaceuticals, agrichemicals and chiral ligands for asymmetric reactions. Although homogeneous bases and transition metal complexes are widely used as catalysts for the synthesis of thioether, the development of thioetherification by reusable heterogeneous catalysts is desired from the viewpoint of green chemistry. In this study, we found that supported Au catalysts were effective for thioetherification of allyl phosphates.

The reaction of (*E*)-cinnamyl diethyl phosphate (**1**) and (phenylthio)trimethylsilane (**2**) in 1,4-dioxane proceeded on ZrO₂-supported Au catalysts to obtain the desired allyl sulfide (**3**) in 92% yield. Au/ZrO₂ catalyst showed high activity for thioetherification of various primary and secondary allyl-, benzyl and propargyl phosphates.

Keywords : Supported Au Catalysts, Phosphate, Thioetherification

有機硫黄化合物は、有機合成や医薬品化学等の分野で幅広く用いられる重要な化合物である。アリルチオエーテルは医薬、農薬の中間体として用いられるだけでなく、不斉反応における配位子等として有用なスルホキシドやスルホンの構成要素として利用することからその合成法についての研究が盛んにおこなわれている。チオエーテル合成には均一系の塩基や遷移金属錯体が汎用的に用いられているが、グリーンケミストリーの観点から再利用可能な不均一系触媒を用いたチオエーテル合成反応の開発が望まれている。本研究では、担持 Au 触媒がアリルリン酸エステルのチオエーテル化に対して高い活性を示すことを見出した。

(*E*)-Cinnamyl diethyl phosphate (**1**)と(phenylthio)trimethylsilane (**2**)の反応を 1,4-Dioxane 中にて検討したところ、ZrO₂ 担持 Au 触媒存在下で効率的に反応が進行し、目的のチオエーテル (**3**)が 92%の収率で得られた(Scheme 1)。さらに基質適用範囲の検討を行ったところ、Au/ZrO₂ 触媒は種々の 1 級、2 級アリル、ベンジル、プロパルギルホスフェートのチオエーテル化に対して高い活性を示した。



Scheme 1. Thioetherification of allyl phosphates by ZrO₂ supported Au catalyst.