

σ -アルキルパラジウムを中間体とした触媒的カルボチオレーション

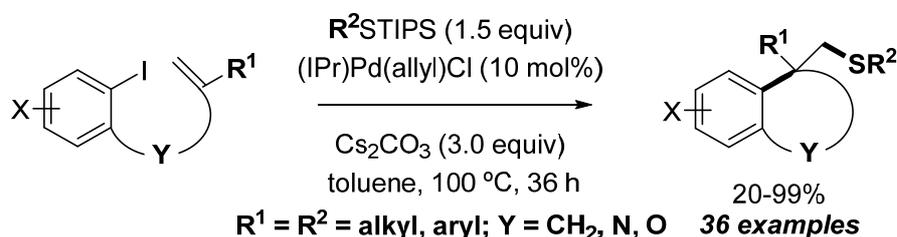
(早大院先進理工) ○細谷 洋介・小林 育美・溝口 滉太・中田 雅久

Palladium-Catalyzed Carbothiolation via Trapping of the σ -alkyl palladium Intermediate with RSTIPS (¹*Department of Chemistry and Biochemistry, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Yosuke Hosoya, Ikumi Kobayashi, Kota Mizoguchi, Masahisa Nakada

A benzylic all-carbon quaternary center bearing a functional group is included in many structures of bioactive natural products. It has recently been reported that the reaction of σ -alkyl palladium intermediate with bis(pinacolato)diboron and hexamethylditin. However, there has been no example of C-S bond formation via σ -alkyl palladium intermediate. Herein, we report a palladium-catalyzed carbothiolation via the reaction of σ -alkyl palladium intermediate with a TIPS thioester. It has been reported that sulfur compounds can poison palladium catalysts. However, the use of Cs₂CO₃, (IPr)Pd(allyl)Cl, and a TIPS thioester was key to obtain alkyl aryl and dialkyl sulfides in high yields through the reaction of a σ -alkyl palladium intermediate. The developed reaction is applicable to a wide range of substrates and thiols.

Keywords : Palladium; Catalysis; Carbothiolation

ベンジル位に全炭素 4 級中心を有する生物活性化合物は数多く存在する。全炭素 4 級中心の構築法として Heck 反応により生成する σ -アルキルパラジウム中間体を求核剤と反応させる例が知られており、これまでに σ -アルキルパラジウム中間体とビスピナコラトジボロン^{1a)} やヘキサメチルジチン^{1b)} を反応させた例などが報告されている。しかしながらハロゲン化アリールからの環化反応、続く σ -アルキルパラジウムを経由した C-S 結合の構築はこれまでに報告例がない。チオールはパラジウム触媒を被毒することが知られているが、我々は σ -アルキルパラジウム中間体と TIPS で保護されたチオールを用いることで全炭素 4 級中心の構築を伴う触媒的カルボチオレーションに成功したので報告する。種々検討の結果、炭酸セシウム、(IPr)Pd(allyl)Cl、TIPS チオエーテルを用いることが最適な条件であり、チオエーテルは広範囲の官能基を有するチオフエノール及びアルキルチオールに適用可能であった²⁾。



1a) Vachhani, D. D.; Butani, H.H.; Bhoya, U. C. K.; Shah, A. K.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14862. 1b) Lu, A.; Ji, X.; Zhou, B.; Wu, Z.; Zhang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 3233.

2) Hosoya, Y.; Kobayashi, I.; Mizoguchi, K.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8280.