

アリールチオールの電解酸化によるジベンゾチオフエン骨格の形成反応

(岡山大院自然) ○立花 有梨・光藤 耕一・菅 誠治

Electro-Oxidative Synthesis of Dibenzothiophenes from Aryl Thiols (*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Yuri Tachibana, Koichi Mitsudo, Seiji Suga

Dibenzothiophene is known as one of the heteroacene compounds which are useful as organic functional molecules and pharmaceutical molecules, and there have been various reports on the synthesis of dibenzothiophenes. However, these methods require transition metals, stoichiometric oxidants and strict conditions.

Meanwhile, electrochemical C-S bond formations have been on focus, which can be conducted under mild conditions without transition metals or oxidants. However, the application of an electrochemical protocol to the synthesis of organic materials is still limited.

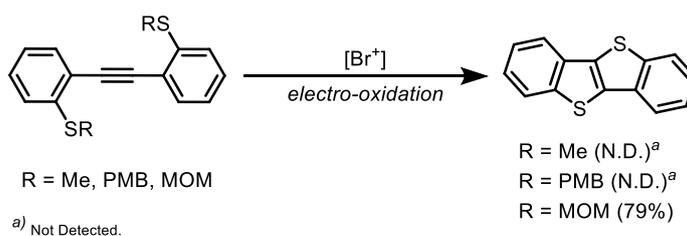
Recently, we have developed electro-oxidative C-S bond formation using $[Br^+]$ as a mediator. In this presentation, we will report electro-oxidative synthesis of dibenzothiophene using MOM-protected substrates.

Keywords : Dibenzothiophene; Electro-Oxidation; Transition-Metal-Free; Aryl thiol

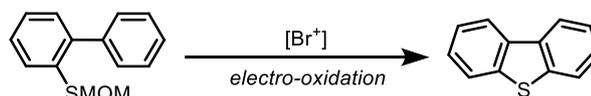
ジベンゾチオフエンはヘテロアセン系分子の一種であり、その骨格を持つ化合物は有機機能性分子や医薬品分野において有用であることが知られている。しかしこの骨格を形成する従来法は遷移金属触媒や過剰量の酸化剤を要し、反応条件が厳しいなどといった問題点があった。一方で近年、メタルフリーかつ比較的温和な条件下で C-S 結合を形成する手法として電解反応が注目されている¹⁾。しかし、これまでに電解反応のジベンゾチオフエン骨格合成への応用例はなかった。

ところで、最近我々はチオール部位を MOM 基で保護した基質の電気化学的手法による連続的な縮環反応を開発している (Scheme 1)²⁾。本反応では Me 基や PMB 基で保護した基質からは全く目的物が得られなかったのに対し、MOM 保護すると両反応点が縮環した目的物が得られることが明らかになった。今回、我々は本法を応用し、MOM 保護したアリールチオールの電気化学的環化反応によるジベンゾチオフエンの形成に成功したので報告する (Scheme 2)。

Scheme 1. Electrochemical Synthesis of Benzothenobenzothiophene



Scheme 2. Electrochemical Synthesis of Dibenzothiophenes



1) a) P. Wang, S. Tang, P. Huang, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3009–3013. b) K. Mitsudo, R. Matsuo, T. Yonezawa, H. Inoue, H. Mandai, S. Suga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7803–7807. 2) 片浦 望・光藤 耕一・菅 誠治, 日本化学会第 100 春季年会, 2E3-40 (2020)