インジウム触媒存在下におけるカルボン酸をメチレン源として用いたジスルフィドへの還元的挿入反応

（東理大理工）○木村 祐太郎・荻原 陽平・坂井 教郎

Indium-Catalyzed reductive insertion into disulfides with carboxylic acid as a methylene source (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Yutaro Kimura, Yohei Ogiwara, Norio Sakai

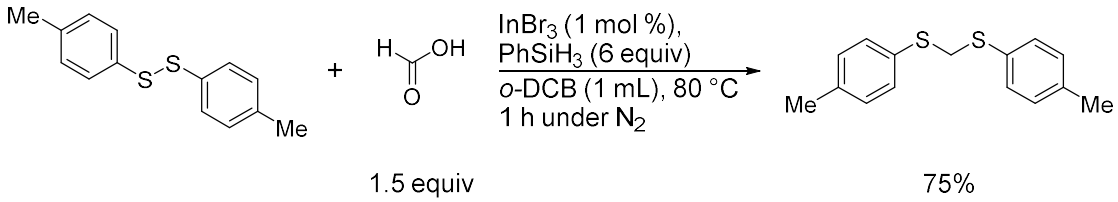
Dithioacetalization is an important reaction in organic chemistry, because this reaction is available for protecting a disulfide bond of protein. One of the synthetic methods of dithioacetals is insertion of a methylene moiety between disulfide bonds. Previously, our group reported the indium(III)-catalyzed reductive dithioacetalization of disulfide with orthoester and hydrosilane[1)]. Herein, we described that the same dithioacetalization with carboxylic acid as a methylene source proceeded. When di-p-tolyl disulfide was treated with 1.5 equiv of formic acid as a methylene source in the presence of $InBr_3$ (1 mol %) and $PhSiH_3$ (6 equiv) in 1.2-dichlorobenzene for 1 hour, bis(*p*-tolylthio)methane was isolated in 75% yield. Also, this reaction could be adapted to the diselenoacetalization of diselenide.

Keywords : Carboxylic Acid, Dithioacetal, Indium Catalyst , Hydrosilane

ジチオアセタール形成反応はタンパク質に含まれるジスルフィド結合の保護を目的として用いられ有機合成において重要な反応として長らく研究されている。ジチオアセタールの合成法の一つとしてジスルフィドに対してメチレン部位を挿入する反応形式が知られている。当研究室では、インジウム触媒(Ⅲ)とヒドロシラン存在下、ジスルフィドとオルトエステルを反応させることで対応するジチオアセタール誘導体を還元的に合成する反応を報告している[1)]。今回我々は、オルトエステルに代わりカルボン酸をメチレン源として同形式の挿入反応が可能であるか探索した。

ジパラトリルフェニルジスルフィドをモデル基質とし、$InBr_3$ (1 mol %) と $PhSiH_3$ (6 当量)存在下、1.5 当量のギ酸をメチレン源として加え、1.2-ジクロロベンゼン溶媒中 80 °C で 1 時間反応させた。その結果、目的のジチオアセタールが 75%で得られた。

また、本反応は基質をジセレニドとした反応にも同様に適用可能であり目的物を中程度の収率で得ている。



1) Sakai, N.; Adachi, S.; Ogawa, S.; Takahashi, K.; Ogiwara, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2020,** *9*, 600-603.

© The Chemical Society of Japan