

チオピリリウム塩の合成とルイス酸としての応用

(福岡大理) ○吉村 知伽子・長洞 記嘉

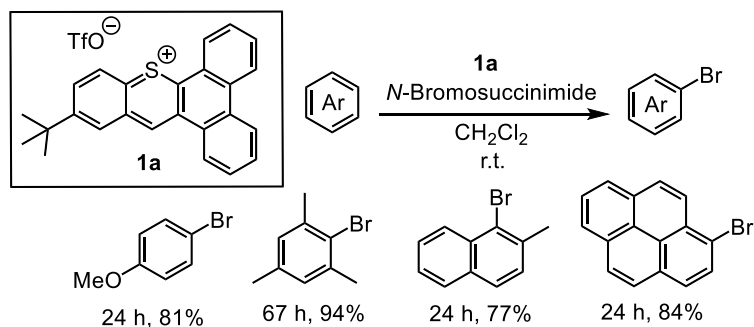
Synthesis of Thiopyrylium Salts and Their Application as Lewis Acids (*Faculty of Science, Fukuoka University*) ○Chikako Yoshimura, Noriyoshi Nagahora

Synthesis of thiopyrylium salts and their application as Lewis acids was carried out. Cyclization reactions of the corresponding thioether precursors were investigated. When trifluoromethanesulfonic acid was used as a Brønsted acid, the desired thiopyrylium salts were obtained. Then, we performed bromination reaction with *N*-bromosuccinimide in the presence of thiopyrylium salt **1a**. The reaction of anisole with catalytic amount of **1a** afforded *p*-bromoanisole in a good yield. Thus, we revealed that **1a** can acts as an organic Lewis acid catalyst to facilitate the bromination reaction.

Keywords : Thiopyrylium salt; Lewis acid; Organocatalyst; Thioether

我々は最近、ホルミル基を有するチオエーテルにブレンステッド酸もしくはルイス酸を作用させチオピリリウム塩が得られることを報告した^{1,2)}。しかし合成的な問題点もあり、更なる改良が必要である。そこで本研究では、ボロン酸とのカップリングによりチオエーテルを合成し、分子内環化反応によってチオピリリウム塩 **1a** の合成を検討した。さらに、合成したチオピリリウム塩をルイス酸触媒として用いた臭素化反応の調査を行ったので報告する。

文献³⁾を参考にチオエーテルの合成を行った後、ブレンステッド酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いた環化反応を行い、収率 92%でチオピリリウム塩 **1a** を朱色粉末物質として得ることに成功した。さらに、合成した **1a** を用いて臭素化反応を調査した。アニソールと *N*-ブロモスクシンイミドに触媒量の **1a** を加えて室温で 24 時間反応させたところ、*p*-ブロモアニソールを収率 81%で得た。つまり、触媒量のチオピリリウム塩はルイス酸として働き、臭素化反応を進行させていることが明らかになった。他の反応においてもルイス酸触媒として作用するか調査を行ったので合わせて報告する。



- 1) N. Nagahora, R. Tanaka, T. Tada, A. Yasuda, Y. Yamada, K. Shioji, K. Okuma, *Org. Lett.* **2020**, 22, 6192–6196.
- 2) N. Nagahora, K. Kitahara, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, K. Shioji, K. Okuma, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 7748–7756.
- 3) N. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1241–1245.