

スルフィン酸エステルとボロン酸を用いた触媒的スルホキシド合成法の開発

(東理大先進工¹・東医歯大生材研²) ○鈴木美之里^{1,2}・金本和也²・中村 悠²・細谷孝充²・吉田 優¹

Catalytic Synthesis of Sulfoxides from Sulfinic Acid Esters and Organoborons (Tokyo University of Science,¹ Tokyo Medical & Dental University²)

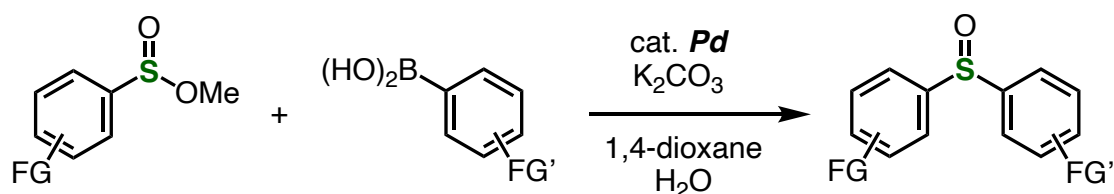
○Minori Suzuki, Kazuya Kanemoto, Yu Nakamura, Takamitsu Hosoya, Suguru Yoshida

Sulfoxides are an important class of molecules often found in natural products, drugs, and functional molecules. They have been prepared by the oxidation of thioethers or nucleophilic displacement on sulfinyl derivatives with organometallic reagents. Herein, we report a facile synthetic method for diverse functionalized sulfoxides from sulfinic acid esters and boronic acids with transition-metal catalyst under mild conditions.

Keywords : Sulfoxide; Sulfinic acid ester; Organometallic reagent; Cross-coupling; Organosulfur compound

スルホキシドは医薬品や生物活性化合物、合成中間体などとして重要な化合物群である一方、従来の合成法では酸化剤や有機金属反応剤を必要とすることから、官能基許容性に課題があった。Andersen らによって、IV 価の硫黄原子を有するスルフィン酸エステルを利用した酸化を経ないスルホキシド合成法¹⁾も開発されたが、利用しやすい合成法は未だ限定的であり、穏和な条件下での直截的なスルホキシド合成法の開発が強く望まれている。

これに対して、今回我々は、スルフィン酸エステルを硫黄源として用い、スルホキシド類の触媒的合成法の開発に成功した²⁾。具体的には、パラジウム触媒と炭酸カリウム存在下、スルフィン酸エステルにボロン酸を作用させたところ、クロスカップリング反応が効率よく進行し、対応するスルホキシドが高収率で得られることを見いだした。このとき、配位子の選択に加え、温度や濃度の調整によって収率が劇的に向上することがわかった。さらに、本手法を利用することで、従来法では合成困難な多彩な官能基を有するスルホキシド類の簡便合成に成功し、これらを合成中間体として用いることで高度に官能基化された含硫黄化合物の合成ができることを明らかにした。



1) K. K. Andersen, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 3, 93; K. K. Andersen, W. Gaffield, N. E. Papanikolaou, J. W. Foley, R. I. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5637.

2) M. Suzuki, K. Kanemoto, Y. Nakamura, T. Hosoya, S. Yoshida, *Org. Lett.* **2021**, 23, 3793.