電気化学的な C-O 結合形成を経るスルトン誘導体の合成

(岡山大工¹・岡山大院自然²) ○奥村 恭之¹・饒平名 浩太郎²・光藤 耕一²・菅 誠治²

Electrochemical Synthesis of Sultone Derivatives via C–O Bond Formation (¹Faculty of Engineering, Okayama University, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University) Oyasuyuki Okumura, ¹ Kotaro Yohena, ² Koichi Mitsudo, ² Seiji Suga²

Sultones, sulfur analogues of lactones, are important skeletons in natural products and biologically active molecules. Sultones are also important as synthetic intermediates in the synthesis of sulfonic acid derivatives. While many aliphatic sultone derivatives have been reported, the synthesis of aromatic fused sultones usually requires expensive transition metal catalysts, and the substrate scope was limited. Therefore, the development of an efficient and general method for the synthesis of aromatic sultone derivatives has been strongly desired.

In response to this situation, we herein report an efficient electro-oxidative method for the synthesis of aromatic sultones from sulfonyl chloride without the use of transition metal catalysts (Scheme 1). In the presence of potassium carbonate and lithium perchlorate, sulfonyl chloride was hydrolyzed in MeCN/H₂O, which was applied to constant current electrolysis to afford a sultone quantitatively.

Keywords: Electrochemistry, Electrooxidation, Sultone, C-O Bond Formation

ラクトンの硫黄類縁体であるスルトンは、天然物や生物活性分子に広く含まれる重要な骨格であり、スルホン酸誘導体を合成するうえで重要な合成中間体としても用いられている。そのため、スルトンの効率的合成は有機合成上極めて有用であり、様々な合成法が多数報告されている。しかし、脂肪族スルトン誘導体が多数報告されているのに対し、芳香族縮環スルトンの合成においては、高価な遷移金属触媒を必要とする合成法が主流であり、また基質適用範囲が限定的であった。そのため、芳香族スルトン誘導体の効率的かつ一般的な合成法の開発が強く望まれていた。

そのような背景の下、今回我々は、有機合成上広く用いられる塩化スルホニルを電解酸化条件に供することで、遷移金属触媒を用いずとも効率的にスルトンを合成する手法を開発したので報告する(Scheme 1)。炭酸カリウム、過塩素酸リチウム存在下、アセトニトリル・水混合溶媒中にて塩化スルホニルを加水分解した後に、定電流電解することで、スルトン誘導体を定量的に得ることに成功した。

Scheme 1. Synthesis of Sultone Darivatives via C-O bond formation