

チオシアン酸塩を硫黄源とするホスフィンスルフィド合成法

(武蔵野大薬¹・武蔵野大薬学研究所²) 末木 俊輔^{1,2}・中村 実里¹・町田 直之¹・渡辺 あづみ¹・○穴田 仁洋^{1,2}

Synthesis of Phosphine Sulfides using Thiocyanate Salts as Sulfur Sources (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*, ²*Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*) Shunsuke Sueki,^{1,2} Minoru Nakamura,¹ Naoyuki Machida,¹ Azumi Watanabe,¹ ○Masahiro Anada^{1,2}

Phosphine sulfides are useful compounds and use such as organocatalysts and ligands for organometallic compounds. Conventional preparation of phosphine sulfides often requires excess amount of elemental sulfur, however we focus on the development of new preparation of phosphine sulfides using thiocyanate salts as a sulfur source. We found that the reaction of phosphine **1** with thiocyanate salts **2** in 1,2-dichloroethane at 120 °C gave phosphine sulfide **3** in good yield. This method exhibits wide substrate scope with good functional group tolerance. Additionally, the reaction of phosphine **1** with selenocyanate salt instead of thiocyanate salt took place to afford corresponding phosphine selenide in good yield. For the elucidation of the reaction mechanism, several control experiments were also carried out.

Keywords : Phosphine; Phosphine Sulfide; Thiocyanate Salts; Phosphorus; Sulfur

5 価のリン化合物であるホスフィンスルフィドは、有機触媒や錯体配位子として利用される有用な化合物である。今回我々は、ホスフィンに対し過剰量の単体硫黄による処理が必要な従来法に代わるホスフィンスルフィド合成法として、チオシアン酸塩を硫黄源とするホスフィンのスルフィド化を試みることにした。1,2-ジクロロエタン中 120 °C にてホスフィン **1** と種々のチオシアン酸塩 **2** を反応させたところ、ホスフィンスルフィド **3** が高収率で得られることを見出した。本法は種々のホスフィンが基質として適用可能であり、対応するホスフィンスルフィドを良好な収率で得ることができた。また本法はチオシアン酸塩の代わりにセレノシアン酸塩を用いることでホスフィンセレニド合成法への展開も可能であった。本発表では、その詳細な基質一般性と反応機構解明に向けた検証実験も含めて報告する。

