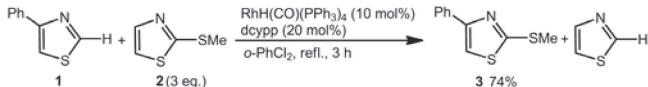


30K-am16

ロジウム触媒を用いる 1,3-アゾールの直接チオ化反応
有澤 美枝子¹, ○二瓶 友里¹, 山口 雅彦¹ (東北大院薬)

アルキルチオ及びアリールチオ基を有する芳香族複素環は医薬品に多くみられる部分構造である。一般的な合成法は、複素環化合物をメタル化した後に求電子のスルフェニル試薬と反応させる方法と、ハロゲン化合物にチオラート試薬を反応させる方法である。これらの反応では化学量論以上の金属廃棄物が生じる問題がある。先に当研究室では、ロジウム触媒存在下 α -チオ化イソプロチロフェノンを用いると 1,3-ベンズチアゾールのチオ化が進行することを明らかにした¹⁾。今回私はロジウム触媒を用いると、チアゾールの 2 位チオ基を種々の 1,3-アゾール誘導体に転移できることを見出した。本反応は塩基を用いることなく、1,3-アゾールの C-H 結合を直接 C-S 結合に変換できる点が特徴である。

RhH(CO)(PPh₃)₃ (10 mol%) と 1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン (dcypp) (20 mol%) をオルトジクロロベンゼン溶媒中 150°C で五分間攪拌した後、4-フェニルチアゾール **1** と 2-メチルチオチアゾール **2** (3 eq.) を加え加熱還流条件下三時間作用させると、2-メチルチオ-4-フェニルチアゾール **3** が収率 74% で得られた。本反応にはかさ高いアルキル基を有する二座ホスフィン配位子を用いると良い。



1) M. Arisawa, F. Toriyama, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52, 2344.