

Ir 触媒を用いた 6-*exo-dig* 選択的環化による 9-アルキリデンチオキサンテン類の合成

(早大先進理工) ○岩城 貴大・伊藤 守・柴田 高範

Synthesis of 9-Alkylidenethioxanthenes by Ir-Catalyzed 6-*exo-dig*-Selective Cyclization
(School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)

○Takahiro Iwaki, Mamoru Ito, Takanori Shibata

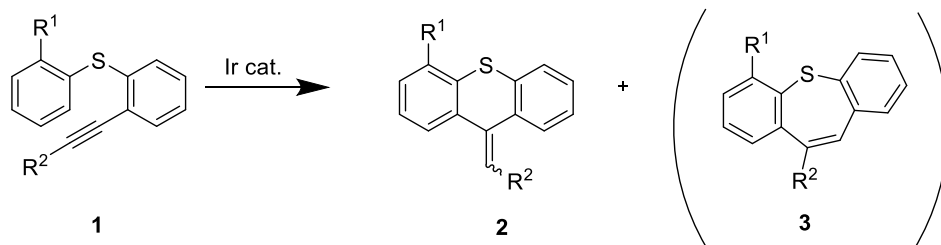
Transition metal-catalyzed cycloisomerization is a versatile synthetic transformation, because it is an atom-economical reaction that allows the synthesis of complex cyclic compounds in short steps. We achieved the construction of a nitrogen-containing seven-membered ring skeleton by gold-catalyzed cycloisomerization of alkyne-containing diarylamines.¹⁾

We here examined the synthesis of sulfur-containing cyclic compounds by cycloisomerization of alkyne-containing diarylsulfides. The reaction was carried out using a cationic iridium catalyst. Substrate **1** was consumed under heating conditions. Furthermore, the 6-*exo-dig* cycloisomerized product **2** was obtained and the expected 7-*endo-dig* cycloisomerized product **3** could not be detected. 9-Alkylidenethioxanthene is a common structure in pharmaceuticals, and the development of an efficient synthetic method is required. Therefore, the reaction conditions were screened, and the substituted thioxanthene derivatives **2** were selectively obtained in high yield.

Keywords : Cationic Iridium Catalyst, Cyclization, 6-*exo-dig*-Selective, Thioxanthenes

遷移金属触媒を用いた環化異性化は、短工程で複雑な環状化合物を合成できる原子効率の高い反応であるため非常によく用いられる合成変換である。当研究室では、金触媒を用いたジアリールアミン部位を有するアルキンの環化異性化により、含窒素七員環骨格の構築を達成した¹⁾。

そこで今回、ジアリールスルフィド部位を有するアルキンの環化異性化により、含硫黄環状化合物の合成を目指した。化合物 **1** に対し、カチオン性イリジウム触媒を用いて反応を行ったところ、加熱条件下で原料は消費された。さらに、得られた化合物は想定していた 7-*endo-dig* 環化体 **3** ではなく、6-*exo-dig* 環化体 **2** であった。本反応で得られた 9-アルキリデンチオキサンテンは医薬品によく含まれる構造であり、効率的な合成法の開発が求められている。そこで、反応条件を精査した結果、高収率で置換チオキサンテン誘導体 **2** が選択的に得られた。



1) M. Ito, D. Inoue, A. Takaki, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Heterocycles*, **2017**, *94*, 2229-2246.