

金触媒を用いたアルキンへの硫黄—窒素結合挿入反応の開発

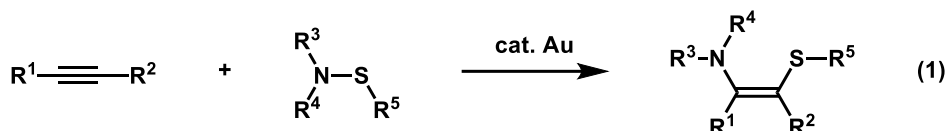
(東北大院理¹・東北大院理巨大分子解析センター²) ○阿相 昂斗¹・田代 大樹¹・寺田 眞浩¹・中村 達²

Gold-catalyzed intermolecular S-N Bond Insertion reaction of Alkynes (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*, ²*Research and Analytical Center for Giant Molecules, Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Takato Asoh¹, Hiroki Tashiro¹, Masahiro Terada¹, Itaru Nakamura²

Keywords : Gold catalyst, Alkyne, Insertion reaction, Sulfur-Nitrogen bond, Reaction development

Alkenyl sulfides are found in a variety of functional molecules. A direct method for the synthesis of the skeleton is the catalytic insertion reaction into alkynes. While the S-H bond insertion reaction has been extensively studied, bifunctionalization by S-X bond insertion is much attractive as an efficient construction of the functionalized skeletons. Recently, Mitsudo's group reported the ruthenium-catalyzed S-N bond insertion reaction of sulfenamides.¹ However, this reaction was limited to the use of sulfenamides with dialkylamino groups and electron-deficient alkynes. In this presentation, we report that the reaction of alkynes with sulfenamides was efficiently promoted by the gold catalyst, producing the sulfur and nitrogen-substituted alkene in high yields and a selective manner (Scheme 1). This reaction was effectively applied to electron-rich alkynes and sulfenamides with arylamino group on the nitrogen atom.

アルケニルスルフィドは様々な機能性分子に見られる構造である。この骨格の直接的な合成法として、アルキンへの触媒的挿入反応が挙げられる。**S-H** 結合の挿入反応は盛んに研究されているが、**S-X** 結合挿入による二官能基化はより複雑な骨格を効率的に構築する手法として魅力的である。特に **S-N** 結合挿入反応として、近年光藤らがスルフェンアミドを用いたルテニウム触媒反応を報告しているが¹⁾、この反応に適用できる基質はジアルキルアミノ基を有するスルフェンアミドや電子不足アルキンに限られていた。今回我々は、金触媒存在下においてアルキンとスルフェンアミドを反応させることで、硫黄窒素両置換アルケンが選択的かつ高収率で得られることを見出した(式1)。本反応は、窒素上置換基の適用範囲拡張や電子豊富アルキンへの適応が可能である。



1) T. Kondo, A. Baba, Y. Nishi, T. Mitsudo, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1469.