

## Ir 触媒を用いる置換インドールの合成：環化異性化反応 vs. 転移を伴う環化異性化反応

(阪大院薬<sup>1</sup>・阪大産研<sup>2</sup>) ○仇 稼伊<sup>1</sup>・田中 健<sup>1</sup>・田中 志幸<sup>1</sup>・佐古 真<sup>1</sup>・松崎 剛<sup>2</sup>・嵩原 綱吉<sup>2</sup>・鈴木 健之<sup>2</sup>・村井 健一<sup>1</sup>・有澤 光弘<sup>1</sup>

Iridium-Catalyzed Synthesis of Substituted Indoles: Cycloisomerization vs. Migratory Cycloisomerization (<sup>1</sup>*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*, <sup>2</sup>*SANKEN, Osaka University*) ○Jiawei Qiu<sup>1</sup>, Takeshi Tanaka<sup>1</sup>, Tomoyuki Tanaka<sup>1</sup>, Makoto Sako<sup>1</sup>, Tsuyoshi Matsuzaki<sup>2</sup>, Tsunayoshi Takehara<sup>2</sup>, Takeyuki Suzuki<sup>2</sup>, Kenichi Murai<sup>1</sup>, Mitsuhiro Arisawa<sup>1</sup>

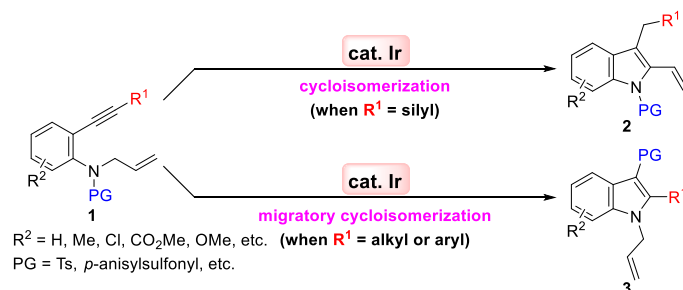
Heterocycles are considered as the basic skeleton of natural products, functional materials, and pharmaceutical agents. Until now, many researchers have developed methodologies giving heterocycles. Among them, transition-metal-catalyzed cyclization between multiple bonds is one kind of important reaction because of the easy transformation to a cyclic structure<sup>1)</sup>.

Here, we have developed an iridium-catalyst system ( $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ , SPhos and  $\text{NaBARF}_4$  under  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$  refluxing condition) that transforms *N*-Allyl-*N*-sulfonyl-*o*-( $\lambda^1$ -silylethynyl)aniline to the corresponding 2-vinyl-3-silylmethylindole derivatives via isomerization/cycloisomerization/aromatization<sup>2)</sup>. On the other hand, when the substituent of the alkyne is changed to an alkyl group, the migratory cyclization isomerization, with tosyl group, proceeded to give the other different substituted indole derivatives, even when the same Ir catalyst is used.

**Keywords** : Cycloisomerization; Migratory Cycloisomerization; Indole Derivatives

ヘテロ環は、天然物、医薬品と機能性材料に含まれる基本骨格である。古くからヘテロ環の合成法が開発されているが、現在でも所望の位置に所望の置換基を有するヘテロ環の合成は研究課題である。その中でも、遷移金属触媒を用いる多重結合間での環化反応はヘテロ環を合成する上で重要な反応の1つである<sup>1)</sup>。

今回我々は、ヘテロ原子が直接結合した多重結合を2つ有する（アリルアミンとシリルアルキン）を有する1,7-エニン化合物 **1**、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ 、SPhos、 $\text{NaBARF}_4$  のトリフルオロトルエン溶液を加熱すると、異性化/環化異性化/芳香族化が一挙に進行し、対応する2-ビニル-3-シリルメチルインドールが収率よく得られることを見出したので報告する<sup>2)</sup>。一方、アルキンの置換基をシリル基からアルキル基に変更すると、同じIr触媒を用いても、トシル基の転移を伴う環化異性化反応が進行する。



1) *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6831. 2) *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4284.