

Rh(II)カルボキシレート錯体触媒によるエンイン部位をもつスルホンアミドの環化異性化反応

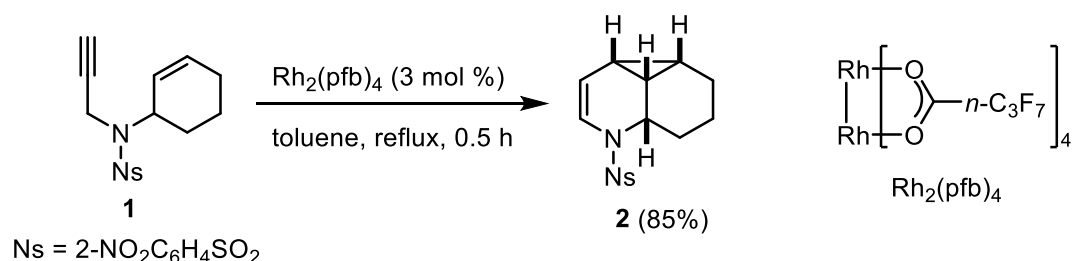
(武蔵野大薬¹・武蔵野大薬学研究所²) ○金城 加奈¹・米内 凌¹・白木 颯人¹・末木 俊輔^{1,2}・穴田 仁洋^{1,2}

Rh(II) carboxylate-catalyzed cycloisomerization of sulfonamides with enyne moiety (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*, ²*Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*) ○Kana Kinjo,¹ Ryo Yonai,¹ Hayato Shiraki,¹ Shunsuke Sueki,^{1,2} Masahiro Anada^{1,2}

An efficient method for the catalytic construction of cyclopropane-fused tricyclic scaffolds through cycloisomerization of *N*-cyclohexenyl-*N*-propargylsulfonamides was developed. The use of dirhodium(II) tetrakis(heptafluorobutyrate), which features strongly electron-withdrawing carboxylate ligands, proved to be the catalyst of choice in terms of catalyst activity and chemoselectivity. A range of enyne substrates bearing alkyl or aryl substituents on the cyclohexenyl moiety were cyclized to produce tricyclic sulfonamides in good to high yields.

Keywords : Rhodium; Dinuclear Complex; Cycloisomerization; Platinum

ヘテロ原子でつながれた 1,6-エンインの環化異性化反応はシクロプロパン環が縮環した多環式複素環骨格を構築する反応として多くのグループにより精力的に研究されているが、*N*-シクロヘキセニル-*N*-プロパルギルスルホンアミド **1** を基質とする環化異性化反応はこれまでほとんど検討されていなかった¹⁾。我々は、**1** の環化異性化反応で得られるシクロプロパン環が縮環した三環性スルホンアミド **2** が *cis*-デカヒドロキノリンアルカロイドまたは関連誘導体合成のための有用なビルディングブロックになると考え、本反応の条件最適化を検討した。その結果、二核ロジウム(II)カルボキシレート錯体 Rh₂(pfb)₄ (pfb = perfluorobutyrate)を用いてトルエン中加熱すると高収率で **2** が得られることが分かった²⁾。本発表では、本反応の適用範囲および環化生成物の変換反応について紹介する。



1) (a) Kim, S. M.; Lee, S. I.; Chung, Y. K. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5425. (b) Dube, J. W.; Zheng, Y.; Thiel, W.; Alcarazo, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6869.

2) Rh(II)錯体を触媒とする 1,6-エンインの環化異性化反応: (a) Chatani, N.; Kataoka, K.; Murai, S.; Furukawa, N.; Seki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9104. (b) Ota, K.; Lee, S. I.; Tang, J. M.; Takachi, M.; Nakai, H.; Morimoto, T.; Sakurai, H.; Kataoka, K.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15203.