

金触媒を用いたスルフィニアミジンの連続的な S-N 結合開裂を伴う 環化—転位反応

(東北大院理¹、東北大高教機構²) ○齋藤祐志郎¹・久保田圭亮¹・寺田眞浩¹・中村達^{1,2}

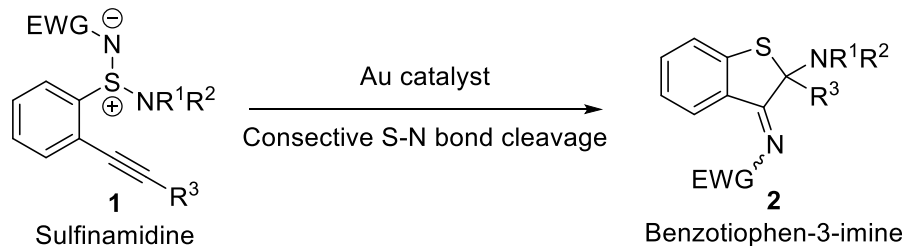
Au-Catalyzed cyclization-rearrangement reaction of sulfinamidines via consecutive S-N bond cleavage (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*, ²*Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University*)

○Yushiro Saito, Keiryō Kubota, Masahiro Terada, Itaru Nakamura

Previously, we reported that π -Lewis acidic metal-catalyzed cyclization-rearrangement reactions of alkynes, which have a sulfinyl imine and sulfinate ester as nucleophilic functional groups, proceeded via formation of α -oxo metal carbenes through S-O bond cleavage followed by carbene insertion into σ bonds^{1, 2}. In this presentation, we report that the gold-catalyzed cyclization-rearrangement reaction of *ortho*-alkynylbenzenesulfinamidines **1** produced benzothiophen-3-imines **2** via consecutive cleavage of S-N bonds through α -imino gold carbene intermediate.

Keywords : Au catalyst; alkyne; sulfinamidine; sulfur-containing heterocycle; rearrangement reaction

分子内に求核性官能基を有するアルキンの π ルイス酸金属触媒を用いた触媒的環化—転位反応は多置換ヘテロ環を一段階で構築できる有用な反応である。これまでに当研究室は求核性官能基としてスルフィニルイミンやスルフィン酸エステルを有するアルキンが S-O 結合の切断による α オキソ金属カルベンの形成と求核性官能基由来の σ 結合へのカルベン挿入を経て多置換ヘテロ環へと変換される触媒的環化—転位反応を報告した^{1, 2}。今回、我々はスルフィニアミジンに求核性官能基として用いることで、 α イミノカルベンを経てイミン部位を有する多置換ヘテロ環が構築できると考えた。検討の結果、オルト位にアルキニル基を有するスルフィニアミジン **1** に対し金触媒を作用させることで連続的な S-N 結合の連続的開裂を経てベンゾチオフェン-3-イミン **2** が合成できることを明らかにした。



参考文献

- 1) H. Tashiro, M. Terada, I. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 12248.
- 2) K. Kubota, M. Terada, I. Nakamura, 日本化学会第 104 春季年会, E1112-3am-04