

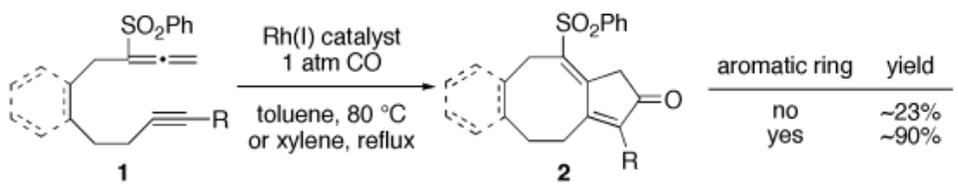
28H-pm05

スルホニル置換ビスアレン体を用いたピシクロ [6.3.0] 骨格の構築

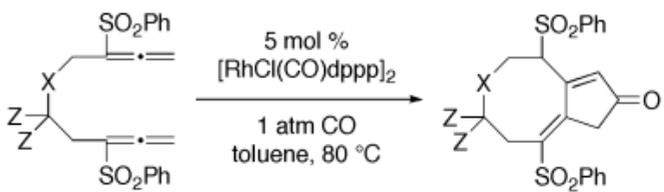
稲垣 冬彦¹, 成田 集¹, 長谷川 琢真¹, ○北垣 伸治¹, 向 智里¹ (¹金沢大院薬)

【目的】我々はこれまでに、ロジウム触媒を活用したスルホニル置換アレンアルキン体の分子内 Pauson-Khand 型反応が、従来のエンイン体を用いた Pauson-Khand 反応では合成が困難なピシクロ[5.3.0]誘導体を良好な収率で与えることを明らかにしている。¹⁾ 一方、同様の方法で更に環の大きなピシクロ[6.3.0]骨格 **2** を効率良く構築するには、側鎖をベンゼン環で固定する必要があり、一般性に乏しかった。²⁾ 今回、ビスアレン体の分子内 Pauson-Khand 型反応によるピシクロ [6.3.0]

骨格の構築を検討した。



【結果】ビス(スルホニル置換アレン)体 **3** を触媒量のロジウム(I)錯体と一酸化炭素雰囲気下に加熱すると、目的のピシクロ[6.3.0]誘導体 **4** が高収率で得られることを見出した。アレン官能基間を連結する鎖は、単純なメチレン鎖から含窒素及び含酸素アルキル鎖に至るまで幅広く用いることができる。本反応にはアレン部分のスルホニル基が重要であり、それらは閉環後、容易に且つ選択的に除去できる。



Ref: 1) *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1755; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1376. 2) *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10983.

3: X = CH₂, O, NTs; Z = H, CO₂Me **4** (high yields)