2-アミノマロン酸ジエチルのアルキニルイミンへの共役付加反応を用いた3-アミノ-2-ピリドン合成を経るβ-カルボリン-1-オンの合成

（三重大院工）増田 大慶・○森 保乃華・森下 裕貴・佐々木 陸斗・高畑 海渡・植村 健人・八谷 巌

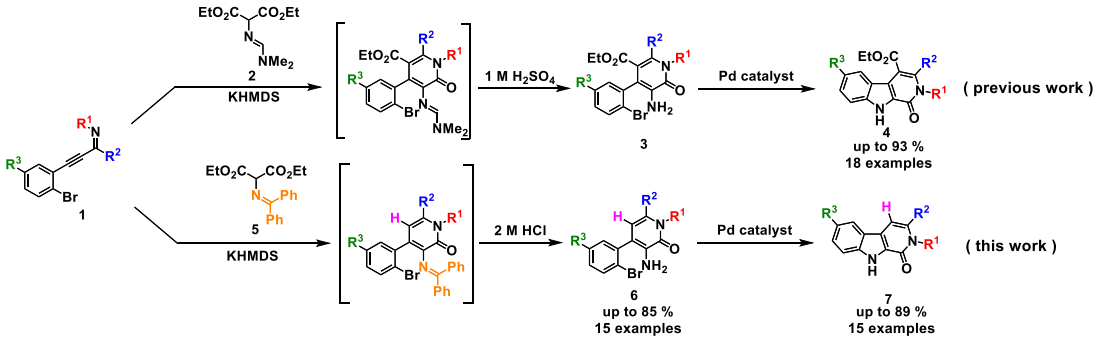
Synthesis of β-Carboline-1-ones via 3-Amino-2-pyridone Synthesis Using the Conjugate Addition Reaction of Diethyl 2-Aminomalonate to Alkynyl Imines

(*Graduate School of Engineering, Mie University*) Hiroyoshi Masuda, ○Honoka Mori, Hiroki Morishita, Rikuto Sasaki, Kaito Takahata, Kento Uemura, Iwao Hachiya

Synthesis of 2,3-disubstituted β-carbolin-1-ones is disclosed using palladium-catalyzed intramolecular amination of 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyridones prepared by the conjugate addition reaction of diethyl 2-aminomalonate having a bulkier ketimine moiety to alkynyl imines. The transformation of the synthesized 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyridones using palladium-catalyzed intramolecular amination produced 2,3-disubstituted β-carbolin-1-ones in good to high yields.

Keywords : Conjugate Addition Reaction; 2-Pyridone; β-Carbolin-1-one

β-カルボリノンは、様々な生理活性を有しており、その薬効は、その置換基(R)によって様々である。そのため、豊富な種類の置換基を導入できる合成法が望まれている。しかし、従来の β-カルボリノンの合成法では、置換基 R^1、R^2、R^3 それぞれに任意の置換基を導入することは困難だった。近年我々は、ジメチルアミノメチレン保護基を有する 2-アミノ-マロン酸エステル **2** のアルキニルイミン **1** への共役付加反応により合成した 3-アミノ-5-エトキシ-2-ピリドン **3** の分子内アミノ化による基質適用範囲の広い 2,3-二置換 4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オン **4** の新規合成法を報告している [1]。今回、新たな求核剤としてジフェニルメチレン保護基を有する 2-アミノ-マロン酸エステル **5** を用いた共役付加反応と脱保護を行った結果、脱エトキシカルボニル化した 3-アミノ-2-ピリドン **6** が得られることを見出した。次に、Pd 触媒を用いた分子内アミノ化反応により、対応する β-カルボリン-1-オン **7** を得ることができた。本ポスター発表では、基質適用範囲および反応機構に関して詳細に報告する [2]。



1) Miura, R.; Goto, S.; Hashimoto, T.; Hachiya, I. *ACS Omega.* **2020**, *5*, 15631. 2) Masuda, H.; Morishita, H.; Sasaki, R.; Takahata, K.; Uemura, K.; Hachiya, I. *ChemistrySelect*, **2022**, *7*, e202201737.

© The Chemical Society of Japan