

[2+2+2]環化付加反応による無置換シアナミドを用いた縮環アミノピリジン類の合成

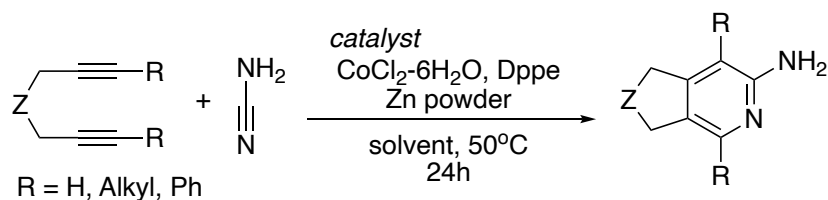
(阿南工業高等専門学校) ○杉山 雄樹・堀井 翔太・天羽 正紀

Synthesis of Fused Aminopyridines with Unsubstituted Cyanamide by [2+2+2] Cycloaddition Reaction (National Institute of Technology, Anan College) ○Yu-ki Sugiyama, Shota Horii, Masaki Amo

2-Aminopyridine with an unsubstituted amino group can be converted into transformation reactions, and various synthetic methods have been developed for 2-aminopyridine, the raw material for these reactions. The classic methods for synthesizing 2-aminopyridines include the Chichibabin reaction and condensation reactions, such as the Konevenagel method. However, these methods are not necessarily sufficient in terms of generality due to the specificity of the raw material synthesis and each reaction. In this study, the cycloaddition of 1,6-diynes with unsubstituted cyanamides using the catalytic system $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{dppe}/\text{Zn}$ for the [2+2+2] cycloaddition of alkynes/nitriles has been used to synthesize fused ring 2-aminopyridines with the corresponding unsubstituted amino groups. In particular, the reaction of 1,6-diyne derivatives with cyanamides in 1,4-dioxane or NMP solvent in the presence of 5-15 mol% cobalt catalyst afforded the corresponding 2-aminopyridines in 37-79% isolated yield.

Keywords : Cycloaddition reaction, 2-Aminopyridine

アミノ基が無置換の 2-アミノピリジンは種々の変換反応が可能であり、その原料となる 2-アミノピリジンの様々な合成法が開発されている。2-アミノピリジン類の合成は、古典的なものとして Chichibabin 反応や、Konevenagel 法などの縮合反応による合成法が挙げられるが、これらは原料合成やそれぞれの反応に特異性があり一般性の点で必ずしも十分ではない。本研究では、アルキン/ニトリルの[2+2+2]環化付加反応の触媒系 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{dppe}/\text{Zn}$ 触媒を用いて、1,6-ジインと無置換シアナミド類の環化付加反応を行うことで、対応するアミノ基が無置換の縮環 2-アミノピリジンが合成を行った。具体的に、1,6-ジイン誘導体とシアナミドを 1,4-ジオキサン又は NMP 溶媒中、コバルト触媒を 5~15mol%存在下で反応を行うと、対応する 2-アミノピリジン類が単離収率 37~79%で得られた。



[1] Y. Sugiyama, S. Okamoto, *SYNTHESIS*, **2011**, 2247, S. Okamoto, Y. Sugiyama, *SYNLETT*, **2013**, 1044, Y. Sugiyama, S. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 345.