

## [2+2+2]環化付加反応による 3,6-置換 2-アミノピリジン類の合成

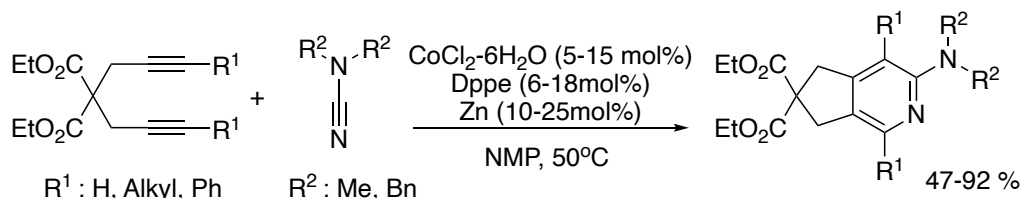
(阿南工業高等専門学校) ○堀井 翔太・杉山 雄樹

Synthesis of 3,6-Substituted 2-Aminopyridines by [2+2+2] Cycloaddition Reaction (National Institute of Technology, Anan College) ○Yu-ki Sugiyama, Shota Horii

2-Aminopyridines are used in organometallic chemistry, pharmaceutical intermediates, and organic materials. 2-Aminopyridine derivatives are classically synthesized by condensation reactions such as the Knoevenagel and Hantzsch methods. However, these methods need to be more general because they require multiple steps in raw material synthesis and have specific reaction formats. Recently, one-step synthesis of 2-aminopyridine derivatives by cycloaddition of alkynes with cyanamides using transition metal catalysts such as Ni, Rh, Fe, Ir, and Co has been reported. Meanwhile, our laboratory is developing a  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{dppe}/\text{Zn}$ -catalyzed [2+2+2] cycloaddition reaction of alkynes/nitriles. In contrast to the above catalyst system, this system is characterized by its high practicability, allowing cycloaddition reactions to be performed easily without isolating the complexes using stable metal hydrates and phosphorus ligands. In this study, cycloaddition reactions of 1,6-diynes with cyanamides were carried out in the presence of a cobalt catalyst. The results revealed that the corresponding 2-aminopyridine derivatives were obtained in 47-92% isolated yields.

**Keywords :** Cycloaddition reaction, 2-Aminopyridine

2-アミノピリジン類は、有機金属化学、医薬中間体、有機材料などに使用されている。2-アミノピリジン誘導体は、古典的には Knoevenagel 法や Hantzsch 法などの縮合反応による合成が挙げられるが、原料合成を考慮すると多工程を必要とし、反応形式にも特異性があることから一般性には乏しい。最近、Ni, Rh, Fe, Ir, Co 等の遷移金属触媒を用いてアルキンとシアナミドの環化付加反応により一段階で 2-アミノピリジン誘導体を合成する手法が報告されている。一方、当研究室では、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{dppe}/\text{Zn}$  触媒を用いたアルキン/ニトリルの[2+2+2]環化付加反応を開発している。この触媒系は上記の触媒系と異なり、安定な金属水和物、リン配位子を用いて錯体を単離せずに簡便に環化付加反応を行うことができる実践性が高い点の特徴にある。本研究は、1,6-ジインとシアナミド類をコバルト触媒存在下で環化付加反応を行った。その結果、対応する 2-アミノピリジン誘導体が 47-92%の単離収率で得られることが明らかになった。



[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.