

亜臨界水中における無触媒条件下での Pictet-Spengler 反応

(名工大¹・名大院工²) ○水野 愛星¹・平下 恒久²

Pictet-Spengler reaction in subcritical water under non-catalytic conditions (¹Nagoya Institute of Technology, ²Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Manase Mizuno,¹ Tsunehisa Hirashita²

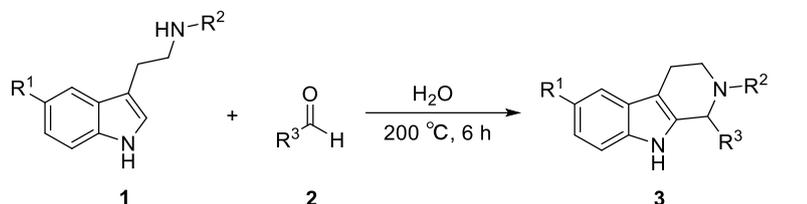
In subcritical water, various β -ethylaminoarenes underwent the Pictet-Spengler reaction with formaldehyde to give the corresponding cyclization products without the addition of catalysts. We report that benzyl protection of the amino group of β -ethylaminoarenes allowed the reaction to proceed with a variety of aromatic and aliphatic aldehydes, yielding the corresponding tetrahydro- β -carbolines in moderate yields.

Keywords : Pictet-Spengler reaction; Subcritical water; Hydrothermal reaction; Green Chemistry

亜臨界水 (沸点から臨界点までの領域の水) は常温・常圧の水と比べ、有機化合物の溶解性が向上し、イオン積が約 1000 倍大きくなるなどの性質を有しているため、特異な反応媒体として機能することが期待される。当研究室では以前に、亜臨界水中、無触媒で β -エチルアミノアレーンの Pictet-Spengler 反応がホルムアルデヒドでは高収率で進行することを報告した¹⁾。今回、 β -エチルアミノアレーンのアミノ基をベンジル保護したところ、ホルムアルデヒド以外のアルデヒドからも Pictet-Spengler 反応が進行し、対応するテトラヒドロ- β -カルボリンが得られたため、その詳細を報告する。

トリプタミンとベンズアルデヒドを 200 °C の水中で 6 時間反応させると、対応する環化生成物 **3** が 17% で得られたが、大部分はイミンとして回収された (entry 1)。トリプタミンのアミノ基をベンジル保護して反応させると、ベンズアルデヒドからは 49%、3-フェニルプロピオンアルデヒドからは 40% で環化生成物 **3** が得られた (entries 2 and 3)。4-メトキシベンジル基でトリプタミンのアミノ基を保護した場合には収率に変化はなかったが (entry 4)、インドールにメトキシ基を導入すると、収率が向上した (entry 5)。

Table 1. The Pictet-Spengler reaction in subcritical water



entry	R ¹	R ²	R ³	¹ H NMR yield (%)	
				3	recovery of 1
1 ¹⁾	H	H	Ph	17	0
2	H	Bn	Ph	49	16
3	H	Bn	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	40 ^a	22
4	H	4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂	Ph	50	24
5	OMe	Bn	Ph	62	7

^a Isolated yield.

1) 小川昌輝, 平下恒久, 荒木修喜, 日本化学会第94春季年会, 2014, 2A2-17.