

3-アミノ-2-ピリドンの C-H/N-H 環化反応を鍵反応とする 4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オンの合成

(三重大院工) 森 保乃華・○森村 真帆・八谷 巖

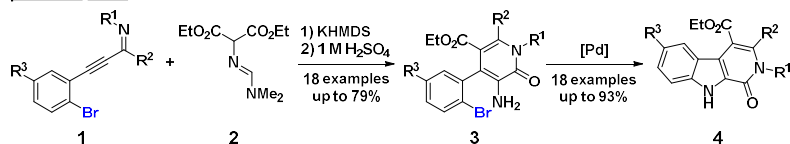
Synthesis of 4-Ethoxycarbonyl-β-carbolin-1-ones via C-H/N-H Cyclization of 3-Amino-2-pyridones as a Key Reaction (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Honoka Mori, ○Maho Morimura, Iwao Hachiya

β-Carbolin-1-ones are found in various alkaloids, and in particular, substrates with a carbonyl group at the 4-position are known to possess biological activity. We have previously reported the synthesis of 4-ethoxycarbonyl-β-carbolin-1-ones **4** by intramolecular Buchwald-Hartwig amination of 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyridones **3**, which was synthesized by conjugate addition of diethyl 2-aminomalonate to alkynylimines having a bromo group.¹⁾ However, this method requires the prior introduction of a bromo group as a coupling clue, which is a disadvantage in terms of the large number of steps and atom economy. In this work, we have found that 4-ethoxycarbonyl β-carbolin-1-ones **4** can be synthesized by intramolecular C-H amination of 3-amino-2-pyridones **7** via iridium-catalyzed carbon-hydrogen bond activation. In this presentation, we report on the scope of substrate and reaction conditions.

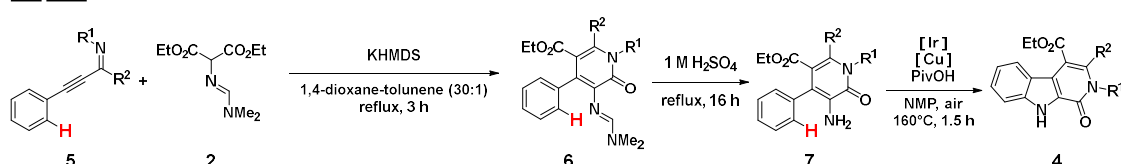
Keywords : Intramolecular C-H Amination; 2-Pyridone; β-Carbolin-1-one

β-カルボリン-1-オンは、様々なアルカロイドに含まれており、特に4位にカルボニル基を有する基質は生物活性を有することで知られている。当研究室は過去にブロモ基を持つアルキニルイミン **1** への 2-アミノマロン酸ジエチル **2** の共役付加反応によって合成した 3-アミノ-4-(2-ブロモフェニル)-2-ピリドン **3** の、分子内 Buchwald-Hartwig アミノ化反応による 4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オン **4** の合成法を報告した。¹⁾しかし、この合成法において、カップリングの手がかりとなるブロモ基を事前に導入しておく必要があり、ステップ数が多いことや、アトムエコノミーの観点において欠点がある。今回、我々はブロモ基を有さない 3-アミノ-2-ピリドン **7** の、イリジウム触媒を用いた炭素-水素結合活性化を経る分子内 C-H アミノ化反応により、4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オン **4** を合成できることを見出した。本ポスター発表では基質適用範囲および反応条件について報告する。

previous work



this work



1) Miura, R.; Goto, S.; Hashimoto, T.; Hachiya, I. *ACS Omega*. **2020**, *5*, 15631.