

三成分組立法による官能基化ピリジン類の合成

(高知工大院工) ○戸島初菜・西脇永敏

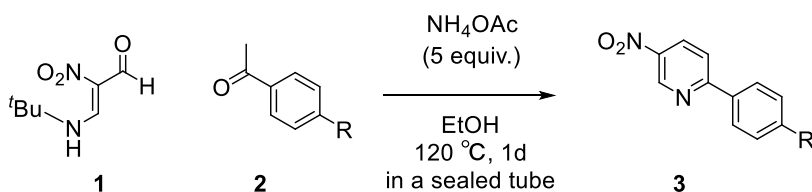
Synthesis of Functionalized Pyridines by Three Component Condensation (*School of Engineering Science, Kochi University of Technology*) ○Hatsuna Toshima, Nagatoshi Nishiwaki

β -Formyl- β -nitroenamine possesses multi-functionalities such as nitro, amino, and formyl groups besides a C=C double bond with a biased electron density. These structural features reveal versatile reactivities leading to functionalized compounds which are not easily available by alternative methods. In this study, we used nitroenamine as dielectrophilic reagent and studied the construction of a pyridine framework by three component reaction using ketone and ammonium acetate. When formylnitroenamine was reacted with acetophenone in the presence of ammonium acetate, 2-arylated 5-nitropyridine was obtained. This method facilitates the modification of pyridine ring by only altering the ketone. In addition, this method can obtain the desired pyridine even when electron-withdrawing or donating groups are substituted, or when substrates with different substitution positions are used, confirming that the pyridine ring can be easily modified.

Keywords: Nitroenamine; Nitropyridine; Three Component Synthesis; Ring Construction; Ammonium Acetate

ピリジン誘導体は、医薬品や農薬、配位子、光学材料などに幅広く利用されている重要な化合物群である。しかし、ピリジン環の低い反応性が官能基の導入を妨げていることから、合成ユニットを組み合わせることで環骨格を構築する方法が用いられている。私達は2カ所の求電子部位を有する β -ホルミル- β -ニトロエナミン **1** をこの目的に適した合成試剤と位置付け、酢酸アンモニウムの共存下でケトンと3成分系の反応を行なうことによりピリジン骨格の構築を検討した。

ニトロエナミン **1** のエタノール溶液に4-メチルアセトフェノン **2a** と2当量の酢酸アンモニウムを加え、封管中 120°C で1日加熱したところ、縮合反応が進行し、2位にアリアル基を有する5-ニトロピリジン **3a** を37%の収率で得た。本反応では、酢酸アンモニウムの当量数が大きく影響を及ぼし、5当量まで増量した際に、収率が78%にまで向上することを明らかにした。本法の特長は基質のケトンを変えるのみで2位の置換基を容易に修飾できることである。電子供与基や求引基が置換したケトン **2b-d** を基質に用いても同様の反応が進行し、対応するニトロピリジン **3b-d** を中程度の収率で与えた。



R		Yield/%
Me	a	78
OMe	b	62
H	c	64
Cl	d	55
CN	e	68