

二酸化炭素固定化によるトリプタミンから *N*-官能基化トリプトリンの合成

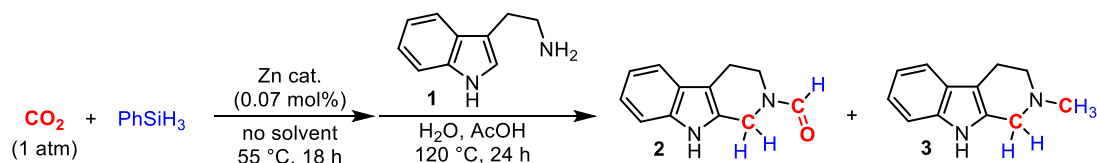
(岡山大院自然) 高石 和人・○岩城 滉佑・森下 孟・前田 千尋・依馬 正
 Synthesis of *N*-functionalized tryptolines from tryptamines by CO₂ fixations (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) Kazuto Takaishi, ○Kosuke Iwaki, Hajime Morishita, Chihiro Maeda, Tadashi Ema.

We have achieved the one-pot synthesis of *N*-formyl/*N*-methyltryptolines from tryptamines via phenylsilane-assisted CO₂ fixations. The products could be switched by just an equivalent of phenylsilane. Silyl formates and bis(silyl)acetals were generated by the CO₂ reduction. Then, the *C*-methylenation, *N*-formylation, and *N*-methylation proceeded via the Pictet–Spengler reaction, condensation with formic acid, and Eschweiler–Clarke reaction, respectively.

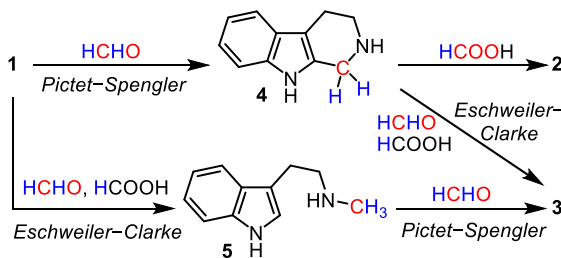
Keywords : carbon dioxide fixation; *C*-methylenation; *N*-functionalization; tryptamine; multinuclear zinc complex

我々は以前、ビナフチル–ビピリジルを配位子とする大環状五核亜鉛錯体を合成した。¹ この錯体はいくつかの CO₂ 固定化反応において高い触媒活性を示した。^{1–3}

本研究ではさらにこの錯体触媒を使用した CO₂ 固定化反応を探索した。その結果、1 工程目で錯体触媒を用いて CO₂ とフェニルシランを反応させた後、2 工程目でトリプタミン (**1**) を加えることにより、*N*-ホルミルトリプトリン **2** または *N*-メチルトリプトリン **3** を得る反応を見出した。本反応は 2 分子の CO₂ を *C*-メチレン基と *N*-ホルミル基/*N*-メチル基として固定化する例として興味深い。主生成物はフェニルシランの量 (8 or 12 当量) で切り替わり、いずれも 80% 以上の収率で得られた。



次にコントロール実験等により反応経路を推測した。1 工程目でシリルホルメートとビス(シリル)アセタールが生成し、2 工程目で、まず加水分解によりギ酸とホルムアルデヒドが生じる。次に **1** とホルムアルデヒドの Pictet–Spengler 反応により **4** が生成し、ギ酸との縮合により **2** が生成する。また **4** の Eschweiler–Clarke 反応により **3** が生成する。**3** については、**1** が *N*-メチル化され **5** が生成した後、環化する経路も考えられた。本発表では、反応条件の最適化や生成物の選択性発現機構についても併せて報告する。



Takaishi, K. and Ema, T. et al. 1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 9984. 2) *Chem. Commun.* **2021**, 57, 8083. 3) *Org. Lett.* **2023**, 25, 1370.