

外因性発癌物質 Trp-P-1 および Trp-P-2 の合成

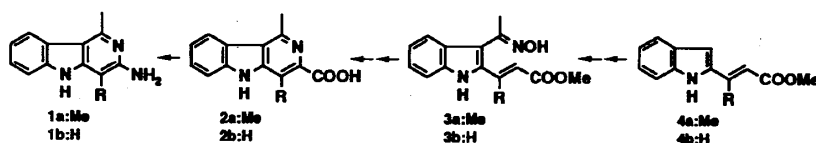
日比野 俐, 杉野栄一, 桑田剛志
小倉直樹, 佐藤浩一, 町支臣成

J. Org. Chem. 57 (22) 5917-5921 (1992)

Synthesis of Genotoxic Heterocyclic Amines Trp-P-1 and Trp-P-2

Satoshi Hibino, Eiichi Sugino
Takeshi Kuwada, Naoki Ogura
Kohichi Sato, and Tominari Choshi

ABSTRACT Trp-P-1 (**1a**) and Trp-P-2 (**1b**) possessing a pyrido[4,3-*b*]indole system have been newly synthesized. The key reaction step in the synthetic sequence has been the thermal electrocyclic reaction of the 1-azahexa-1,3,5-triene system (**3**) involving the indole [*b*] bond derived from 2-vinylindoles **4**. 2-Vinylindole **4a** has been derived from *N*-(benzenesulfonyl)indole in a four-step sequence. 2-Vinylindole **4b** has been synthesized by two routes using either ethoxymethylidene Meldrum's acid or diethyl ethoxymethylenemalonate as Michael acceptors to the 2-lithio-*N*-(benzenesulfonyl)indole.



抄録 ピリド[4,3-*b*]インドール構造の Trp-P-1(**1b**)および Trp-P-2(**1a**)の合成を検討した。鍵段階は、インドールの2,3-位を組み込んだ1-アザヘキサトリエン系(**3**)の電子環状反応を利用した。本反応に必要な2-ビニルインドール(**4a**)は*N*-ベンゼンスルホンイルインドールから4行程で導き、(**4b**)は二種の経路で導いた。得られた(**4**)にビルスマイヤー反応、続いてヒドロキシルアミンの作用によりオキシム(**3**)とし、電子環状反応を行った。すなわち、キシレン中加熱還流することによりピリド[4,3-*b*]インドール構造へと導くことができた。最後にカルボン酸(**2**)としたのち、Curtius転

移を利用し(1)の合成を達成した。