

# 30TF-am09

対称脂肪族第一級ジアミン類の選択的モノメチル化反応

○高松 春樹<sup>1</sup>, 水崎 智照<sup>1</sup>, 前川 智弘<sup>1</sup>, 門口 泰也<sup>1</sup>, 佐治木 弘尚<sup>1</sup> (<sup>1</sup>岐阜薬大)

【目的】同一分子内に第一級及び第二級アミノ基を有するジアミン誘導体はポリアミン類の合成素子やプローブ分子等のリンカーあるいはウレタン硬化剤などとして利用される有用な化合物である。第一級ジアミノアルカン類の一方のアミノ基のみを選択的にモノアルキル化するには、2つの等価なアミノ基を区別し、オーバーアルキル化による第三級アミン類の生成を抑制する必要がある。当研究室ではRh/C触媒によるニトリルをアルキル化剤とする脂肪族アミン類の還元的モノアルキル化法を報告している(*Org. Lett.* **2004**, *6*, 4977)。今回、対称第一級ジアミン類のパラホルムアルデヒドをメチル源としたRh/C触媒的モノメチル化反応を開発した。

【方法・結果】メタノール中 10% Rh/C を触媒としてヘキサメチレンジアミンと 1.2 当量のパラホルムアルデヒドを水素雰囲気下室温で攪拌したところ、対応するモノメチル体が選択的かつ定量的に得られた。一方、Rh 金属と安定な 5 員環錯体を形成するエチレンジアミンを基質とした場合には反応の進行が困難であったが、3 気圧の水素存在下 40°C で攪拌することで、対応する *N*-メチルエチレンジアミンを高選択的に合成することができた。

