

26C-am02S

塩化トリアジンを用いたジアミン類の分子内環化によるピペリジニウム塩の合成

○山村 聖奈¹, 北村 正典¹, 国嶋 崇隆¹ (¹金沢大院医薬保)

【背景】最近我々は、塩化トリアジン (CDMT) を用いてジメチルアミノ基を高活性脱離基へと変換する反応の展開として、1,4-ブタンジアミン類の分子内環化という新しいアプローチによるピロリジニウム塩の合成法を開発した¹⁾。今回は、5員環と比べて反応の遅い6員環形成によるピペリジニウム塩合成について検討した。

【結果】ピロリジニウム塩合成の至適条件に従って¹⁾、ジアミン **1** と等モル量のCDMT との反応を CH₃CN および MeOH 中で行った結果、目的の **3** の収率はそれぞれ 63%、48%と、ピロリジニウム塩の時より低いものであった。これは、6員環形成 (path a) が遅いために、中間体 **2** の分解反応が競合したためである。すなわち、CH₃CN 中では、塩素イオンによるメチル基への求核攻撃が原因である (脱メチル化, path b)。一方、塩素イオンと水素結合を形成し易い MeOH 中では、脱メチル化の代わりに **2** の加溶媒分解が進行し、さらに生じた塩酸がアミンと塩を形成して、これを不活性化したことが原因と考えられる (path c)。そこで、塩酸を中和する塩基と過剰量のCDMTを用いたところ、収率は80%まで向上した。本発表ではその他の溶媒効果についても報告する。

1) *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1593.

