

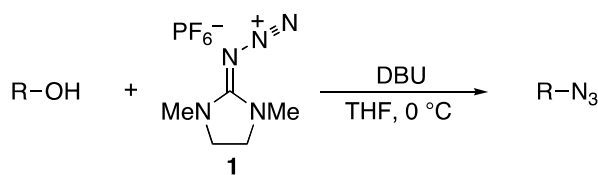
グアニジノジアゾニウム塩を用いる アルコールからアジドへの一段階合成 Direct Synthesis of Organic Azides from Alcohols using Guanidino Diazonium salt

古賀達也、岡内辰夫、北村 充（九工大院工）

一般に有機アジド化合物はアルコールから、i) ヒドロキシ基の脱離基への変換、ii) アジ化物による置換反応、の二段階で合成されており、より直接的な方法としてアルコールから一段階で合成する手法の開発が望まれている。

当研究室ではグアニジノジアゾニウム塩 **1** がジアゾ化 (N2 供与) や転位アミノ化 (N1 供与) に利用出来ることを見出している¹。今回、我々は、アルコールにグアニジノジアゾニウム塩 **1** を作用させると対応するアジドに一段階で変換出来ることを見出した²。この結果は、**1** が N3 供与剤として利用出来ることを示すものである。

第一級ベンジルアルコールや第二級ベンジルアルコールに THF 中、DBU とジアゾニウム塩 **1** を作用させると、対応するアジドが収率よく得られた (Runs 1, 2)。同様な条件で第三級ベンジルアルコールのトリチルアルコールのアジド化は進行しなかったが、塩基を DBU から *t*-BuOK に変えると進行した (Run 3)。ベンジルアルコール以外のアルコールについては、第一級アルコールのアジド化は問題なく進行したが (Run 4)、第二級アルコールのアジド化は難しいことがわかった (Runs 5)。本発表では、**1** 以外のジアゾニウム塩を用いたアジド化反応についても述べる。



Run		1 (eqeiv.)	DBU (eqeiv.)	Time	Yield (%)
1	PhCH ₂	1.2	1.5	10 min	83
2	Ph(Me)CH	1.2	3	1.5 h	74
3	Ph ₃ C	2	1.8 ^a	20 min	88
4	PhCH ₂ CH ₂ CH ₂	2	3	1.5 h	86
5	PhCH ₂ CH ₂ CH(<i>n</i> -Bu)	2	3	5 h	11 (22) ^b

a) *t*-BuOK was used instead of DBU. b) Dimsyl sodium was used instead of DBU.

<参考文献>

- 1) N2 供与: Kitamura, M.; Yano, M.; Tashiro, N.; Miyagawa, S.; Sando, M.; Okauchi, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 458-462; Kitamura, M.; Tashiro, N.; Miyagawa, S. Okauchi, T. *Synthesis* **2011**, 1037-1044.
N1 供与: Kitamura, M.; Miyagawa, S.; Okauchi, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 3158-3161.
- 2) Kitamura, M.; Koga, T.; Yano, M.; Okauchi, T. 投稿中.

発表者紹介

氏名 古賀達也（こがたつや）
所属 九州工業大学大学院工学府
学年 M2
研究室 有機合成化学第二研究室

