

ペンタアルキルグアニジンを用いるカルバミン酸アンモニウムとハロゲン化アルキルからのカルバミン酸エステルの合成

(大阪技術研¹・近畿大理工²) ○三原 正稔¹・渡邊 大志²・兵藤 憲吾²・中尾 秀一¹・中井 猛夫¹・伊藤 貴敏¹

Pentaalkyl Guanidines-Promoted Synthesis of Carbamate esters from Ammonium Carbamate and Alkyl Halides (¹Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ²Faculty of Science and Engineering, Kindai University) ○Masatoshi Mihara,¹ Taishi Watanabe,² Kengo Hyodo,² Shuichi Nakao,¹ Takeo Nakai,¹ Takatoshi Ito¹

Carbon dioxide is an ideal organic synthesis carbon source because it is an inexpensive, nontoxic, abundant, and renewable feedstock. Therefore, an efficient transformation of carbon dioxide into valuable chemicals is important from the viewpoint of a greener and more sustainable industry. Herein, we describe that ammonium carbamate formed from carbon dioxide and ammonia was smoothly reacted with alkyl halides in the presence of pentaalkyl guanidines to give the corresponding carbamate esters.

For example, ammonium carbamate (1 mmol) was smoothly reacted with butyl bromide (1 mmol) in the presence of *tert*-butyltetramethylguanidine (1 mmol) to give butyl carbamate in a good yield under mild conditions (eq 1). The yield in this reaction was suppressed by the by-production of butyl *N*-butylcarbamate obtained from butylamine, carbon dioxide, and butyl bromide. The reaction similarly proceeded in the case of an alkyl halide with a long chain such as dodecyl bromide.

Keywords : Carbon Dioxide; Carbamates; Guanidines

二酸化炭素は、安価で、無毒で、豊富な再生可能原料であるため、有機合成において、理想的な炭素源としてとらえられている。そのため、二酸化炭素を付加価値の高い化学品へ効率よく変換することは、環境に配慮した持続可能な産業の観点から重要である。ここでは、ペンタアルキルグアニジンを用いることにより、二酸化炭素とアンモニアから形成されるカルバミン酸アンモニウムが、ハロゲン化アルキルとスムーズに反応し、対応するカルバミン酸エステルを与えることについて述べる。

例えば、カルバミン酸アンモニウム (1 mmol) は、*tert*-ブチルテトラメチルグアニジン (1 mmol) 存在下で臭化ブチル (1 mmol) と速やかに反応し、温和な条件下、良好な収率でカルバミン酸ブチルを生成した (式 1)。その際収率は、ブチルアミンと二酸化炭素と臭化ブチルから得られる *N*-ブチルカルバミン酸ブチルが副生するために低下した。本反応は、臭化ドデシルのような長鎖のハロゲン化アルキルの場合も同様に進行した。

