

tert-ブチルテトラメチルグアニジンを利用するカルバミン酸アンモニウムと臭化ブチルからのカルバミン酸ブチルの合成

(大阪技術研¹・近畿大理工²) ○三原 正稔¹・野崎 大雅²・兵藤 憲吾²・中井 猛夫¹・伊藤 貴敏¹

tert-Butyltetramethylguanidine-Promoted Synthesis of Butyl Carbamate from Ammonium Carbamate and Butyl Bromide (¹*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, ²*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Masatoshi Mihara,¹ Taiga Nozaki,² Kengo Hyodo,² Takeo Nakai,¹ Takatoshi Ito¹

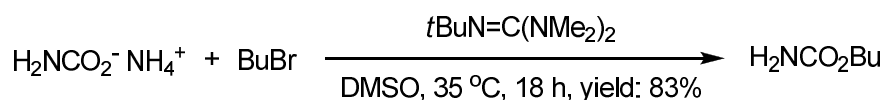
Carbon dioxide is regarded as an ideal carbon source for organic synthesis because it is an inexpensive, abundant, nontoxic, and renewable feedstock. Therefore, an efficient transformation of carbon dioxide into valuable chemicals is important from the viewpoint of greener and more sustainable industry. In recent, we reported *tert*-butyltetramethylguanidine-promoted synthesis of carbonates from glycerol, carbon dioxide, and alkyl halides. Herein, we applied this carbonate method to the synthesis of carbamates from ammonium carbamate.

As shown below, ammonium carbamate (1 mmol) formed directly from carbon dioxide and ammonia, 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. In contrast, the use of triethyl amine instead of the guanidine did not give the desired product.

Keywords : Carbon Dioxide; Carbamates; Guanidines

二酸化炭素は、安価で、豊富な、無毒の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。最近、我々は *tert*-ブチルテトラメチルグアニジンを用いることにより、グリセロール、二酸化炭素、ハロゲン化アルキルから、カーボネート類を合成できることを報告している。ここでは、このカーボネート合成法をカルバミン酸アンモニウムへ適用し、カーバメート類を合成した。

下記に示すように、二酸化炭素とアンモニアから直接形成される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。対照的に、グアニジンの代わりにトリエチルアミンを使用した場合は、目的生成物が得られなかった。



1) M. Mihara, K. Moroga, T. Iwasawa, T. Nakai, T. Ito, T. Ohno, T. Mizuno, *Synlett* **2018**, 29, 1759.