

塩基存在下での 3-クロロプロピルアミン誘導体と二硫化炭素の反応による環状ジチオカルバメート合成

(信州大工) ○岩崎 将也・戸田 泰徳・菅 博幸

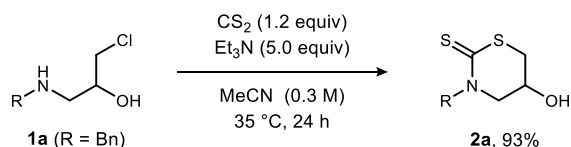
Synthesis of dithiocarbamates by the reactions of 3-chloropropylamine derivatives with carbon disulfide in the presence of bases (*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*)○Masaya Iwasaki, Yasunori Toda, Hiroyuki Suga

Dithiocarbamates have the skeleton found in agrichemicals, and can be synthesized by the reactions of amines, carbon disulfide, and alkyl halides. Recently, our group reported that the reaction of 3-chloropropylamine derivatives with carbon dioxide in the presence of triethylamine affords six-membered cyclic carbamates. In this study, we expanded the strategy to prepare cyclic dithiocarbamates from carbon disulfide. The reaction was carried out using 3-chloropropylamine derivative **1a** (R = Bn) and carbon disulfide (1.2 equiv) in the presence of triethylamine (5.0 equiv) in acetonitrile (0.3 M) at 35 °C for 24 h. As a result, 6-membered cyclic dithiocarbamate **2a** was obtained in high yield.

Keywords : Cyclization reaction; Heterocycle; Dithiocarbamate; Carbon disulfide; Organic base

ジチオカルバメート骨格は、しばしば農薬などに見られる骨格である。ジチオカルバメートの合成法としては、アミン、二硫化炭素、およびハロゲン化アルキルとの反応が報告されている¹⁾。一方、当研究室では、最近、トリエチルアミン存在下、3-クロロプロピルアミン誘導体 **1** と二硫化炭素の反応を行うと、カルバミン酸中間体を経由して、6 員環の環状カルバメートが得られることを報告した²⁾。そこで本研究では、3-クロロプロピルアミン誘導体と二硫化炭素との反応によるジチオカルバメートの合成を検討したので報告する。

反応は、3-クロロプロピルアミン誘導体 **1a** (R = Bn) に対し 1.2 当量の二硫化炭素を用い、トリエチルアミン (5.0 当量) 存在下、0.3 M のアセトニトリル中、35 °C で 24 時間攪拌する条件で行った。その結果、反応は円滑に進行し、6 員環の環状ジチオカルバメート **2a** が収率良く得られることを明らかにした。また、比較のためトリエチルアミン非存在下で反応を行ったところ、大幅な収率の低下が認められた。発表では基質一般性の検討結果や反応機構に関する知見を得るために行った実験の結果について併せて報告する。



1) Azizi, N.; Aryanasab, F.; Saidi, M. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5275-5277.

2) Toda, Y.; Shishido, M.; Aoki, T.; Sukegawa, K.; Suga, H. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6672-6675.