

強 Brønsted 酸を用いた *o*-アルキニルフェニル基を持つグアニジンの環化反応による含窒素複素環化合物の合成

(阿南高専化¹・北医療大薬²・長岡技大院工³) ○谷 綾乃¹・坪郷 哲²・戸田 智之³・大谷 卓¹

Synthesis of Nitrogen-containing Heterocycles by Strong Brønsted Acid-promoted Cyclization of Guanidines Bearing *N*-(*o*-Alkynylphenyl) Group (¹*Course of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Anan College*, ²*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Health Sciences University of Hokkaido*, ³*Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology*) ○ Ayano Tani,¹ Tetsu Tsubogo,² Tomoyuki Toda,³ Takashi Otani¹

The synthesis of nitrogen-containing heterocycles has attracted much attention because they are a crucial core of pharmaceuticals and functional materials. We have already succeeded in the synthesis of a dibenzofused seven- to nine-membered ring *via* strong Brønsted acid-promoted intramolecular Friedel-Crafts (F.C.) type alkenylation of amidines bearing an alkynylphenyl group. Therefore, we attempted to extend this method to the cyclization of guanidines **1** for the construction of medium-sized polyazacycles carrying an amino group. Treatment of guanidine **1a** bearing *p*-tolyl group with trifluoromethanesulfonic acid (TfOH) produced dibenzodiazocine **2** *via* F.C. alkenylation (path a). Meanwhile, the reaction of diethylamino-substituted guanidine **1b** proceeded in a 6-*exo-dig* manner to deliver 2-aminoquinazoline **3** with cleavage of the benzyl group (path b).

Keywords : Guanidine; Strong Brønsted Acid; Cyclization; Quinazoline; Diazocine

含窒素複素環化合物は、医薬品などの生理活性物質の母核や機能性物質の部分構造として重要な役割を果たしており、それらの新しい合成法の開発は産学を問わず活発に行われている。当研究グループでは、アルキニルフェニル基を有するアミジンに強 Brønsted 酸を作用させると Friedel-Crafts 型アルケニル化反応が進行し、ジベンゾ縮環した 7-9 員環の含窒素化合物が生成することを見出している。そこで本研究では、アミノ基を持つ中員環化合物の合成を目指して、グアニジン化合物 **1** の環化反応を検討した。アリール基を有するグアニジン **1a** にトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を作用すると F.C. 型アルケニル化反応が進行しジベンゾジアゾシン誘導体 **2** が生成した (path a) が、ジエチルアミノ基を有するグアニジン **1b** の反応では 6-*exo-dig* 環化と脱ベンジル化が進行し 2-アミノキナゾリン誘導体 **3** が生成した (path b)。

