

ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアゾニウムイオンの合成

日大生産工(院) ○加藤 大貴 日大生産工 津野 孝
レーゲンスブルグ大 ヘンリ・ブルナー

1. 緒言

α 置換天然アミノ酸は光学活性であり、不斉源として極めて有用である。この化合物はアミノ基を有していることから、ホルムアルデヒドと縮合反応させると光学活性ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンを与える。この化合物は、シクロヘキサン環と同様に椅子型および舟型の立体配座をとることができ、さらに3つの窒素が η^1 から η^3 の配位結合性を示す配位子となる。特に η^3 型配位子として機能する場合は、 6π 電子供与のアレーン配位子にかわるものとなり、数多くの η^3 -金属錯体が合成されている。

Brunnerらは、フェニルエチルアミンとL-バリンから光学活性ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンを合成し、さらにフェニルエチルアミンのトリアジンをを用いてCu, Cr, Mo, Wを金属核とする錯体の合成について報告している¹⁾。しかしながらL-バリンから調製されたヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(**1**)との錯化については報告されていない。演者らは、**1**を配位子としCu, Cr, Moを金属核として η^3 -金属錯体の合成を試みたが錯体は得られなかった。そこで η^1 型の錯体が形成するのかわ確認の為、**1**とヘキサフル

オロリン酸銀を反応させた。その結果、**1**が酸化したヘキサヒドロ-1,3,5-トリアゾニウムPF₆が得られた。今回、いくつかの酸化剤を用いた**1**の酸化反応について報告する。

2. 実験

1の合成: ベンゼン中にバリンメチルエステル塩酸塩と1当量の水酸化ナトリウム水溶液を加え、続いて過剰量のホルムアルデヒド液を加えた後、12 h攪拌した。水層を除去し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水-濃縮し**1** (12%)を得た。

ヘキサヒドロトリアゾニウムイオンの合成:

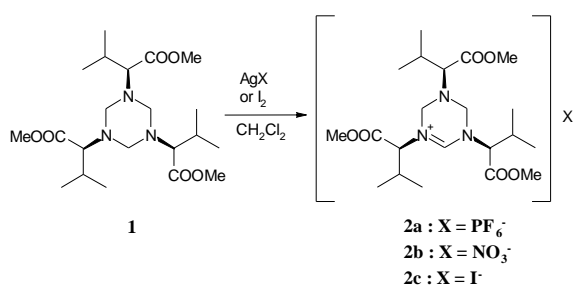
1と1当量のヘキサフルオロリン酸銀を塩化メチレン中で3 h攪拌した。その後、反応溶液をセライトでろ過し、溶媒濃縮残分を塩化メチレン/エーテルで再結晶し、無色透明の単結晶**2a** (11%) (Scheme 1)。

3. 結果・考察

1とヘキサフルオロリン酸銀を塩化メチレン中で攪拌させると黄色から黒橙色へと変化した同時に還元による銀の黒色沈殿が析出した。セライトでろ過し、溶媒濃縮の残分を塩化メチレン/エーテルで再結晶したところ、無色透明の

Synthesis of Hexahydro-1,3,5-triazonium Ions

Taiki KATO, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER



Scheme 1

単結晶を得た(**Scheme 1**). この化合物の ^1H NMRスペクトルは3つのバリン骨格の2つが等価の関係で配置されている事を示し、更に8.65 ppm =CHと帰属できる一重線を示した. ^{31}P NMRスペクトルは-140.87 ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 712$ Hz)にカウンターイオン PF_6^- が含まれていることを示した. IRスペクトルはエステルカルボニルの吸収を 1737 cm^{-1} に示した. 続いて結晶のX線結晶構造解析を行った. その結果, 結晶中に銀イオンは含まれておらず**Fig. 1**に示した化合物である事を明らかにした. この化合物の立体化学は, ^1H NMRのバリン骨格の対称性に基づくプロトン比の結果を十分に支持している. **2a**のN1-C1, N2-C1結合長は, それぞれ1.297 Å, 1.298 Å, N-C-N結合角は, 124.84° であり, N-C=N $^+$ 結合をとっている事は明白である. **2a**の生成は銀イオンによる**1**の酸化反応が進行した事を示唆し, 従って先に検討を行ったCu, Cr, Moとの反応で目的とする錯体が得られなかったのは, これらの系で**1**が酸化を受けた為と考察した.

続いてヘキサフルオロリン酸銀の代わりに酸化剤として硝酸銀とヨウ素を用いて同様の反応を検討した. これら酸化剤添加時においても反応濃縮残分の ^1H NMRより**2b**, **2c**の生成を確認した.

次にL-フェニルアラニンから調製したヘキ

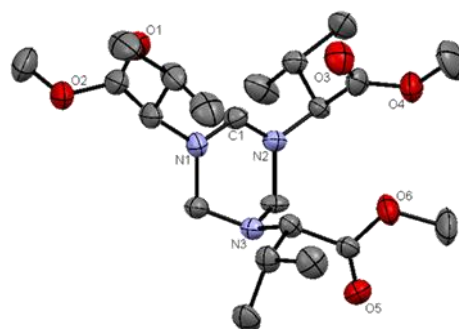
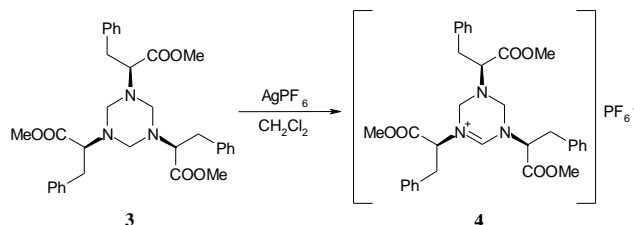


Fig. 1. Molecular structure of **2a**. Hydrogen atoms and hexafluorophosphate ion are omitted for clarity.

サヒドロ-1,3,5-トリアジン(**3**)とヘキサフルオロリン酸銀との反応を検討した. **3**とヘキサフルオロリン酸銀の反応を試みたところ(**Scheme 2**) ^1H NMRから9.74 ppm = CH水素のシングレットが確認できた. さらに ^{31}P NMRスペクトルから-143.14 ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 712$ Hz)にカウンターイオン PF_6^- が含まれていることを示した. この結果は, **3**が酸化反応を受け, **4**を生成している事を示唆する.



Scheme 2

4. 参考文献

- 1) Brunner, H.; Winter, A.; Nuber, B. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, 213.
- 2) Stegemann, H.; Oprea, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 89-103.