

## ジリチウムジベンゾゲルメピニドの合成、構造および超共役的反芳香族性

(中大理工) ○野口 尚弥・伊藤 正太郎・桑原 拓也・石井 洋一

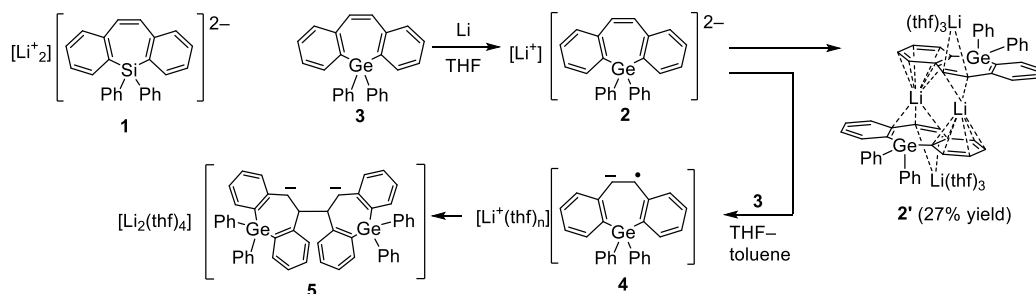
Synthesis, Structure and Hyperconjugative Antiaromaticity of a Dilithium Dibenzo-germepinide (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Naoya Noguchi, Shotaro Ito, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii

In spite of increasing interest in hyperconjugative aromaticity, there are few synthetic examples of hyperconjugative antiaromatic compounds. Our group has recently reported that a dilithium dibenzosilepinide **1** has hyperconjugative antiaromaticity, which is weakened in its dimeric form through three-dimensional interactions. In this contribution, synthesis and hyperconjugative antiaromaticity of a germanium analogue of **1**, dilithium dibenzogermepinide **2**, are reported. Treatment of dibenzogermepin **3** and excess Li in THF followed by recrystallization from toluene afforded a dimer of **2** (denoted as **2'**) as black crystals in 27% yield. Compound **2'** has a characteristic structure in which two of the four Li atoms are sandwiched between the two dibenzogermepin frameworks. When an equimolar mixture of **2** and **3** was stirred in THF–toluene, redox reaction proceeded to generate a radical anion species **4**, which dimerized to generate dimer **5**.

**Keywords** : Antiaromaticity; Hyperconjugation; Germanium; Anionic Species

超共役的反芳香族性の研究は近年理論・実験の両面から盛んに行われている<sup>1)</sup>。一方、超共役的反芳香族性を有する化合物については、その合成例が極めて少ない。最近当研究室では、ジリチウムジベンゾシレピニド **1** が超共役的反芳香族性をもち、さらに二量体を形成することで三次元的な相互作用を介してその反芳香族性を弱めることを報告している<sup>2)</sup>。本研究では、化合物 **1** のゲルマニウム類縁体、ジリチウムジベンゾゲルメピニド **2** を合成し、ケイ素の場合と同様の性質が発現するかを調査した。

化合物 **3** と過剰量のリチウムを THF 中でかくはんし、トルエンから再結晶することで、ジリチオ体 **2** の二量体 **2'** を黒色結晶として 27% 単離収率で得た。化合物 **2'** は 2 つの Li を 2 つのジベンゾゲルメピン骨格でサンドイッチした特徴的な構造を有していた。また等モルの化合物 **2** と **3** を THF–トルエン中でかくはんすることで酸化還元反応が進行し、ラジカルアニオン種 **4** の二量体 **5** の生成が確認された。



1) Fernández, I.; Wu, J. I.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2990–2993. 2) Ito, S.; Kuwabara, T.; Ishii, Y. *The 47th Symposium on Main Group Element Chemistry*, **2020**, 1D-13.