ベンゼン環およびベンゾフラン環が縮環したイリダオキサベンゼンの反応性

（中大理工）○阿部田陽奈子・石井洋一・岩本貴寛・鈴木美香

Reactivity of Benzo- and Benzofurane-fused Iridaoxabenzenes (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Hinako Abeta, Youichi Ishii, Takahiro Iwamoto, Mika Suzuki

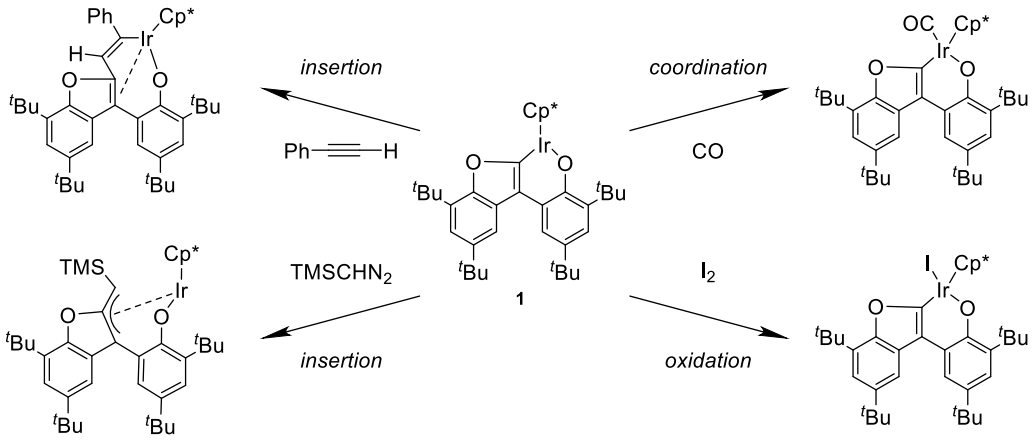
Our group has recently developed one-pot syntheses of aromatic iridaoxabenzenes **1** doubly fused with benzo and benzofurane units by utilizing Ir-mediated CH bond activation. To investigate the reactivity of these π-extended metallaaromatic compounds, we herein explored several types of reactions including oxidation and insertion to demonstrate their reactivities distinct from those of non-fused iridaoxabenzene.

When **1** was reacted with a terminal alkyne, regioselective insertion proceeded in high yield. A similar type of insertion was observed upon treatment with trimethylsilyldiazomethane as a carbene synthon, whereas complex **1** did not undergo insertion with CO. One electron oxidation with iodine provided a non-aromatic iridacycle.

Keywords : Iridium; Iridaoxabenzene

メタラ芳香族化合物はその特異な電子状態への基礎化学的興味から注目を集めてきた。当研究室では最近、エチリデン-またはエチレンジフェノールと[Cp*Ir(OAc)$_2$]の反応により、CH 活性化を介したシクロメタル化反応を経て、ベンゼン環およびベンゾフラン環が縮環したイリダオキサベンゼン **1** の簡便合成に成功している。本研究では、得られたπ拡張型イリダオキサベンゼンの反応性を検討し、非縮環型イリダオキサベンゼン[1]と異なる反応性を見出した。

化合物 **1** に対して末端アルキンや TMSCHN$_2$ を作用させたところ、Ir-C 間での選択的な挿入反応が進行し、フラン環部分も配位した 18 電子錯体が生成した。一方、CO との反応では挿入反応は進行せず Ir 中心への配位とイリダサイクルの非芳香族化が起こるのみであった。I$_2$ との反応では一電子酸化反応が進行して 17 電子錯体が生成した。



1) Bleeke, J. R.; Blanchard, M. B.; Donnay, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 324–336.

© The Chemical Society of Japan