

反転した立体配置の Ge=Ge 結合をもつ安定化合物の合成研究

(東北大院理) ○塩島 拓朗・岩本 武明

Synthetic Study of a Compound with an Inverted Ge=Ge bond (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Takuro Shiojima, Takeaki Iwamoto

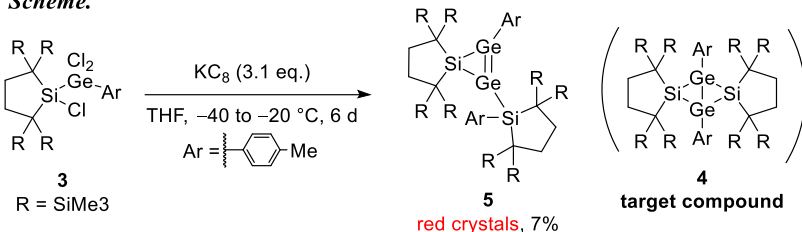
Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene (BBE) is a highly strained hydrocarbon with an inverted double bond between bridgehead carbons, but it and its derivatives have never been reported as stable molecules. Recently, silicon analogs of BBE (**1a** and **1b**) were synthesized in our group, and their reactivity have been investigated. Herein we report attempted synthesis of a germanium analog of BBE (**2**). The reduction of an (aryldichlorogermeryl)chlorosilane **3** with potassium graphite provided unexpectedly 2,3-digerma-1*H*-silirene **5** instead of promising precursor of **2**, 1,3-digerma-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butane **4**. The structure of the resulting cyclic digermene was revealed by X-ray diffraction analysis.

Keywords : Digermene; X-ray Diffraction Analysis; Nonclassical Bond

ビスクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン (BBE) は、二重結合周りが環構造によって固定された高歪み炭化水素である (Figure 1)。構造式上では、この分子の橋頭位間二重結合の向きは、一般的な三配位炭素上の二重結合の向きと逆である。この立体配置が反転した二重結合は、理論的研究ではジラジカルなど複数の共鳴構造の寄与をもつことが予測されているが、その合成例はない¹⁾。最近私たちは BBE の炭素をすべてケイ素で置換した骨格をもつ化合物 **1a** および **1b** を合成し、これらの構造を明らかにした (Figure 2)²⁾。今回 BBE のゲルマニウム類縁体である **2** の合成を目指した。

ゲルマニウム上に変換可能なアリール基をもつゲルマシラン **3** の還元脱ハロゲン化により、**2** の有望な前駆体となり得る二環式化合物 **4** の合成を試みた (Scheme)。その結果、**4** ではなく、その異性体である環状ジゲルメン **5** が得られた。理論計算の結果、この **5** は **4** よりも約 15 kJ/mol 安定であることが推定された。

Scheme.



1) Y. Fujita, M. Abe, Y. Shiota, T. Suzuki, K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 770-778. 2) T. Nukazawa, T. Kosai, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 10974-10880; T. Iwamoto, T. Abe, K. Sugimoto, D. Hashizume, H. Matsui, R. Kishi, M. Nakano, S. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4371-4375.