

1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成と求電子剤としての反応性

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質・TREMS²) ○伊藤 成海¹・笹森 貴裕²

Synthesis of 1,6,2,5-Dioxadisilocene Derivatives and Its Reactivity as an Electrophile
(¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Faculty of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba) ○Narumi Itoh,¹ Takahiro Sasamori²

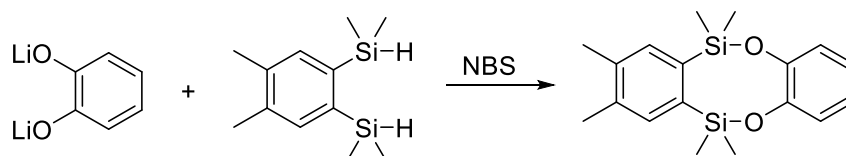
A 1,6,2,5-dioxadisilocene derivative, an eight-membered ring compound with two Si-O bonds, is a stable heterocyclic compound that is thought to have two hydroxy groups intramolecularly protected by the silyl group. However, its synthetic methodology would be complicated due to the difficulty in the construction of the large ring system. In this study, we will report the synthesis of the 1,6,2,5-dioxadisilocene derivative by the introduction of a catechol moiety towards *o*-bis(silyl)benzenes.

We have designed 1,6,2,5-dioxadisilocene as a potential reduction-resistant silicon electrophile, based on the fundamental hypothesis that alkoxy silanes often work as electrophiles that eliminate the alkoxide moiety, but can tolerate the applied reductive conditions. Furthermore, its reactivity as a potential reduction-resistant silicon electrophile will also be described.

Keywords : 1,6,2,5-Dioxadisilocene; bis(silyl)benzene; Electrophile;

Si-O 結合を2つもつ8員環化合物である1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体は、分子内の二つのヒドロキシ基をケイ素で保護したと考えられる安定な環状化合物であるが、その合成法は煩雑であり、合成例は限られている¹⁾。今回我々は、*o*-ビス(シリル)ベンゼンに対して、ジリチオカテコールおよびNBSを同時に作用させることで、カテコール部位を導入した、1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体を合成・単離することに成功したので報告する。

また、一般にアルコキシシランはアルコキシドを脱離基にもつ求電子剤として働く一方、ナトリウムなど金属還元剤による還元条件において反応しないことが知られている。この知見を考慮すると、1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体は耐還元性ケイ素求電子剤として機能すると期待できる。そこで、耐還元性ケイ素求電子剤として1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の反応性も検討したので併せて報告する。



References

- 1) (a) H. Wehlan, M. Dauber, M. T. M. Feraud, J. Schuppan, S. Keiper, R. Mahrwald, M.-E. J. Garcia, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7378–7397. (b) Y. Kang, S. O. Kang, and J. Ko, *Organometallics* **2000**, *19*, 1216–1224.