## ビス(フェロセニル)スタンニレンの合成と反応

(筑波大理工¹・筑波大数理物質²・TREMS³)○飯島 慶介¹・笹森 貴裕²、³
Synthesis and Reaction a bis(ferrocenyl)stannylene (¹ School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, ²Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, ³TREMS, Univ. of Tsukuba) ○Keisuke Iijima,¹ Takahiro Sasamori²、³

Divalent tin species so-called as stannylenes, heavier analogues of a carbene, are known to be highly reactive towards small molecules, and thus they are expected to be candidates as a small-molecule-activating reagent due to its extremely high electrophilicity. Conversely, the synthesis and isolation of a stannylene should be very difficult due to their high reactivity. In this study, we have succeeded in the synthesis of a bis(ferrocenyl)stannylene 1 bearing bulky ferrocenyl groups. Lithiation of bromoferrocene derivative 2 with *n*-BuLi afforded the corresponding lithioferrocene 3 as isolable orange solids. Bis(ferrocenyl)stannylene 1 was successfully synthesized by the reaction of monolithioferrocene 3 with tin(II) bromide. Stannylene 1 was trapped by 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to give the corresponding stannolene 4.

Keywords: Stannylene; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)stannylene; Tin; Steric Protection

カルベンの高周期元素類縁体である二価スズ化学種「スタンニレン」は、高い反応性を持ち、小分子活性化反応への活用に注目されている。一般的に、炭素置換のスタンニレンは、極めて反応性が高く、自己多量化や加水分解を起こしやすいため、単離が困難である。今回我々は、かさ高いフェロセニル基を用いることで、安定なビス(フェロセニル)スタンニレン 1 の合成に成功したので報告する。まず、Dtp 基を二つ有したブロモフェロセン誘導体  $2^{11}$ を n-BuLi によりリチオ化することで、リチオフェロセン二量体  $3^{21}$ を合成した。続いて、3 と臭化スズ( $\Pi$ )の反応により、ビス(フェロセニル)スタンニレン 1 を合成することに成功した。スタンニレン 1 の、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンによる捕捉反応を行ったところ、4 が得られた。

- 1) T. Sasamori, Y. Suzuki, M. Sakagami, H. Miyake, N. Tokitoh, Chem. Lett. 2014, 43, 1464-1466.
- 2) T. Sasamori, Y. Suzuki, N. Tokitoh, Organometallics. 2014, 33, 6696-6699