

1,3-ジフェニル-1*H*-ジベンゾ[*d,f*][1,3]ジチエピン-1-ニウムの合成と反応性

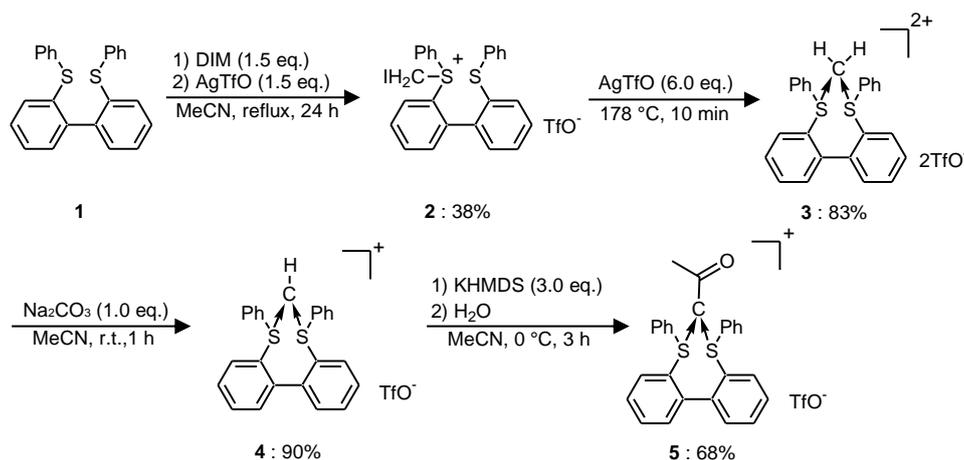
(日大生産工) ○梅岡舞・松村優花・野口桂子・藤井孝宜

Synthesis and Reactivities of 1,3-diphenyl-1*H*-dibenzo[*d,f*][1,3]dithiepin-1-ium (*College of Industrial technology, Nihon University*) ○Mai Umeoka, Yuuka Matsumura, Keiko Noguchi, Takayoshi Fujii¹

Carbones consist of two ligands coordinated to a central zero-valent carbon atom, which maintains four valence electrons as two lone pairs. Our study aims to synthesis of sulfur-stabilized seven-membered ring carbenes. We report here synthesis and reactivities of 1,3-diphenyl-1*H*-dibenzo[*d,f*][1,3]dithiepin-1-ium **4**. The compound **4** was synthesized following to Scheme1. The reaction of **4** with three equivalents of KHMDS in CH₃CN afforded **5** in 68% yield.

Keywords : Carbenes, Divalent Carbene (0) Compounds, Carbon Complexes, Cyclic Carbenes

カルボンとは、2組のローンペア(LP)を有する0価の炭素原子が2つの配位子によって安定化された化合物であり、中心炭素はσ性とπ性のLPによる4電子供与性を示す¹⁾。本研究室では、硫黄によって安定化されたカルボンの合成と構造及び、反応性について検討している²⁾。今回、我々は7員環カルボンの合成を目的に前駆体である1,3-ジフェニル-1*H*-ジベンゾ[*d,f*][1,3]ジチエピン-1-ニウム**4**を合成・単離し、その脱プロトン化を試みたので報告する。化合物**4**の合成はScheme1に示す方法で行った。まず、**1**とCH₂I₂をAgTfO存在下で反応させ、**2**を得た後、更に6当量のAgTfOと178℃で反応させることで**3**を得た。次に**3**を脱プロトン化することで**4**を得た。化合物**4**をアセトニトリル中0℃でKHMDSと反応させたところ、対応するカルボンとアセトニトリルとが反応し、その後加水分解することで**5**が得られたと考えられる。化合物**5**の構造は単結晶X線構造解析により明らかにした。



Scheme1. Synthesis of **2-4**.

- 1) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) T. Morosaki and T. Fujii, *Adv. Organomet. Chem. Ed.* **68**, 3, 137 (2017)