

ヘキサヒドロシラフェナレンの二酸化セレンを用いた酸化によるシラフェナレンの合成

(静岡大学理学部) ○杉山 悠樹・坂本 健吉

Synthesis of Silaphenalene by oxidation of Hexahydrosilaphenalene with selenium dioxide
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University) ○Yuki Sugiyama, Kenkichi Sakamoto

Recently, we have synthesized hexahydrosilaphenalene **1**, which contains a silicon atom at the center of a fused tricyclic skeleton, and has been investigating its properties and reactivities. Compound **1** is a precursor of silaphenalene **5**, which exhibits 12 π -electron antiaromaticity, but has not been successfully converted selectively from **1** to **5**. In this study, we have succeeded in the selective synthesis of **5** using stepwise reactions. First, the mono-hydroxylated **2** was obtained by oxidation of **1** with selenium dioxide. This reaction's regio- and stereo-selectivity were determined by detailed NMR analysis of a fully hydrogenated compound **3**. Compound **2** was converted to tetraene **4** by dehydration with sulfuric acid. The extended conjugation of **4** allows easy dehydrogenation by DDQ (dichlorodicyanoquinone) in benzene to give the target product **5** (Scheme 1).

Keywords : *Antiaromatic Compounds; π -Conjugation; Silaphenalene; Selenium Dioxide; Organosilicon Chemistry*

最近、当研究室では縮合三環式骨格の中心にケイ素を有する新規化合物ヘキサヒドロシラフェナレン **1** の合成を行い、その物性や反応性を検討している。**1** は 12 π 電子系の反芳香族性を示すシラフェナレン **5** の前駆体となるが、これまで **1** から **5** への選択的な変換には成功していなかった。

今回、段階的な反応を用いて **5** の選択的な合成に成功したので以下に述べる。まず **1** の二酸化セレンを用いた酸化によりモノヒドロキシ化体 **2** を合成した。この反応の位置および立体選択性は水素付加した **3** の詳細な NMR 解析により決定した。化合物 **2** は硫酸による脱水反応によりテトラエン **4** へ変換することができた。共役系が拡張された **4** は酸化されやすく、ベンゼン中で DDQ (ジクロロジシアノキノン) による脱水素化が進行し、目的物である **5** を与えた (スキーム 1)。

Scheme 1

