

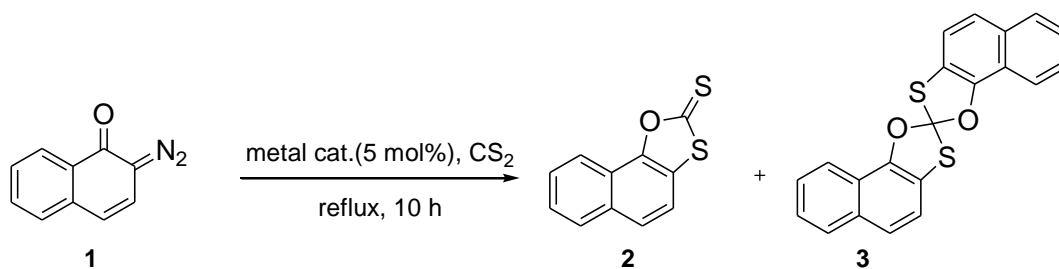
ジアゾナフトキノンを用いたスピロオルソチオ炭酸エステルの合成法の開発

(九工大院工) ○佐々木信弥・番野滉大・岡内辰夫・下岡弘和・北村充

Development of a method for synthesizing spiroortho thiocarbonate using diazonaphthoquinone (*Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology*)
○Shinya sasaki, Koudai Bannno, Hirokazu Shimooka, Tatsuo Okauchi, Mitsuru Kitamura

We have developed a simple method for the synthesis of diazoquinones and have been working on the development of new reactions using diazoquinones and metal catalysts. In this study, we investigated the metal-catalyzed reaction of diazonaphthoquinone on the type of metal catalyst. When diazonaphthoquinone **1** was reacted with $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ in carbon disulfide under reflux condition, dithiocarbonate **2** was selectively obtained. On the other hand, when the metal catalyst was changed to $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ spiroortho thiocarbonate **3** was selectively formed.
Keywords : Diazonaphthoquinone, spiroortho thiocarbonate, palladium, rhodium

これまでに我々はジアゾ移動反応による簡便なジアゾキノンの合成法を開発し、ジアゾキノンを用いた多置換芳香族化合物の合成法の開発に取り組んでいる。今回我々は金属触媒存在下、ジアゾナフトキノンと二硫化炭素の反応を検討したところ、金属触媒の種類によりジチオ炭酸エステルとスピロオルソチオ炭酸エステルが得られることが分かった。ジアゾナフトキノン **1** を二硫化炭素中で $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_4$ を触媒量加えて還流条件で反応させるとジチオ炭酸エステル **2** が選択的に得られた(Entry 1)。一方、金属触媒として $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ に変えて反応を行うと、スピロオルソチオ炭酸エステル **3** が選択的に得られた(Entry 2)。



Entry	metal cat	2 [%]	3 [%]
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	53	0
2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0	48