# *N*-(9-アントリル)チアゾリウム塩の合成と反応

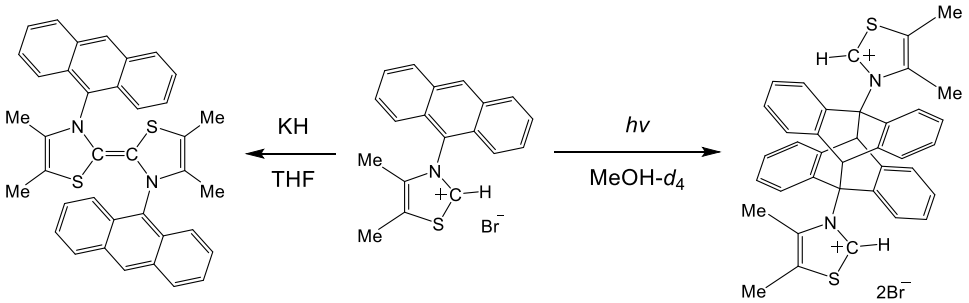
(北里大学[1]・アラバマ大学[2]・ジョージア工科大学[3]) ○西川 尭秀[1]・内山 洋介[1,2]・松沢 英世[1]・アンソニー アルジェンゴ[2,3]

Synthesis and Reactivities of *N*-(9-Anthryl)thiazolium Salts ([1]*School of Science, Kitasato University*, [2]*The University of Alabama*, [3]*Georgia Institute of Technology*) ○ Takahide Nishikawa,[1] Yosuke Uchiyama,[1,2] Hideyo Matsuzawa,[1] Anthony J. Arduengo III[2,3]

*N*-(9-Anthryl)thiazolium bromide was synthesized by the reaction of 9-anthrylthioformamide with 3-bromobutan-2-one. The deprotonation of the thiazolium bromide with KH gave the corresponding thiazolium carbene dimer (**Scheme 1**). On the other hand, the corresponding thioketone and selenoketone were obtained in the deprotonation in the presence of sulfur and selenium, respectively, indicating the generation of a thiazolium carbene. To prevent dimerization of the carbene, the photodimerization of 9-anthryl moiety was investigated. The UV light irradiation to *N*-(9-anthryl)thiazolium bromide, provided a new compound, which dimerized at the anthryl moiety and it showed the aromatic proton signals at somewhat higher filed than those of anthracene in $^1$H NMR spectrum (**Scheme 1**). In order to confirm its structure, we have investigated the synthesis of bisthiazolium bromide *via* an anthracene photodimer as a different route.

*Keywords : Carbene dimer; Crystal structure; Deprotonation; Steric protection; Anthracene photodimer*

*N*-(9-アントリル)チアゾリウムブロミドをチオホルムアミド体と3-ブロモ-2-ブタノンから合成した。THF 中 KH による脱プロトン化では、相当するカルベンの二量体が、硫黄およびセレン存在下では、それぞれ相当するチオケトン体およびセレノケトン体が得られ、チアゾリウムカルベンの発生が示唆された (**Scheme 1**)。チアゾリウムカルベンの二量化を防ぐ目的で、9-アントリル部位の光二量化を検討した。重メタノール中、*N*-(9-アントリル)チアゾリウムブロミドに紫外光を照射したところ、$^1$H NMR でアントリル部位の光二量体と思われる芳香族プロトンのシグナルが、アントラセンよりも高磁場に観測された (**Scheme 1**)。この化合物の生成を確かめるため、9-アミノアントラセンの光二量体からビスチアゾリウムブロミドの合成を検討したので、併せて報告する。




**Scheme 1:** Dimerization of *N*-(9-anthryl)thiazolium carbene and photodimerization of *N*-(9-anthryl)thiazolium bromide

© The Chemical Society of Japan