

ジチアアルソールの As-S 結合開裂と酸化によるジアルシンの新規合成法

(京工繊大院工学) ○大河内千紘・隅田滉史・井本裕顕・中 建 介

The development of novel synthetic method for diarsines via dithiaarsole (*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Chihiro Okochi, Akifumi Sumida, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

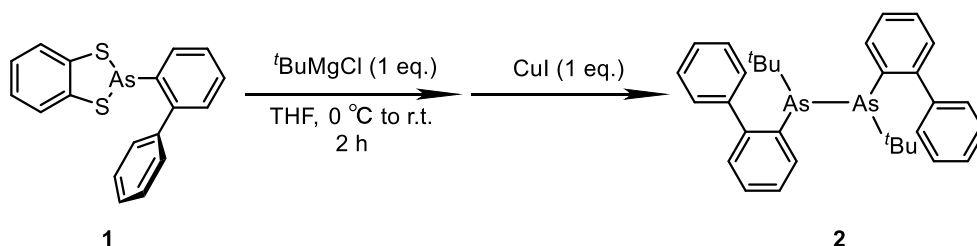
Diarsins, which have an As-As single bond, have been studied in the past for their structure and reactivity, however, their synthesis relied on toxic and volatile precursors. Furthermore, synthetic methods for diarsines with different substituents on the arsenic have been limited. In this study, we synthesized diarsines via dithiaarsole precursor, with bulky Grignard reagents and oxidizing reagents to form an As-As bond. By optimizing the reaction conditions, we obtained diarsine **2** in 49% NMR yield by adding $t\text{BuMgCl}$ (1 eq.) to dithiaarsol precursor **1** at 0 °C, followed by the addition of copper(I) iodide (1 eq.) (Scheme1). Additionally, we investigated the cleavage of the As-As bond in the newly synthesized diarsines.

Keywords : Group 15; Arsenic; Diarsine

As-As 単結合を有するジアルシンは古くにその構造や反応性が研究されていたが、毒性を有する揮発性の前駆体を原料として合成されてきた。¹ またヒ素上の 2 つの置換基が異なるジアルシンの合成法は限られている。² 本研究では、ヒ素のジチオレン錯体であるジチアアルソール前駆体³に対し、嵩高い Grignard 試薬と酸化剤を反応させることで、As-As 結合を形成し、ジアルシンを合成した。

反応条件を検討し、ジチアアルソール前駆体 **1** に対して 1 当量の $t\text{BuMgCl}$ を 0 °C で加えた後、1 当量のヨウ化銅(I)を加えることでジアルシン **2** を 49% の NMR 収率で得た(Scheme1)。この反応を用いて様々な置換基を有するジアルシン類の合成を検討した。

また合成した新規のジアルシンの As-As 結合開裂について調査した。



Scheme1 ジアルシンの合成

1. C. W. Porter, P. J. Borgstrom, *Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 2048.
2. J. W. B. Reesor, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 382.
3. A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17419.