

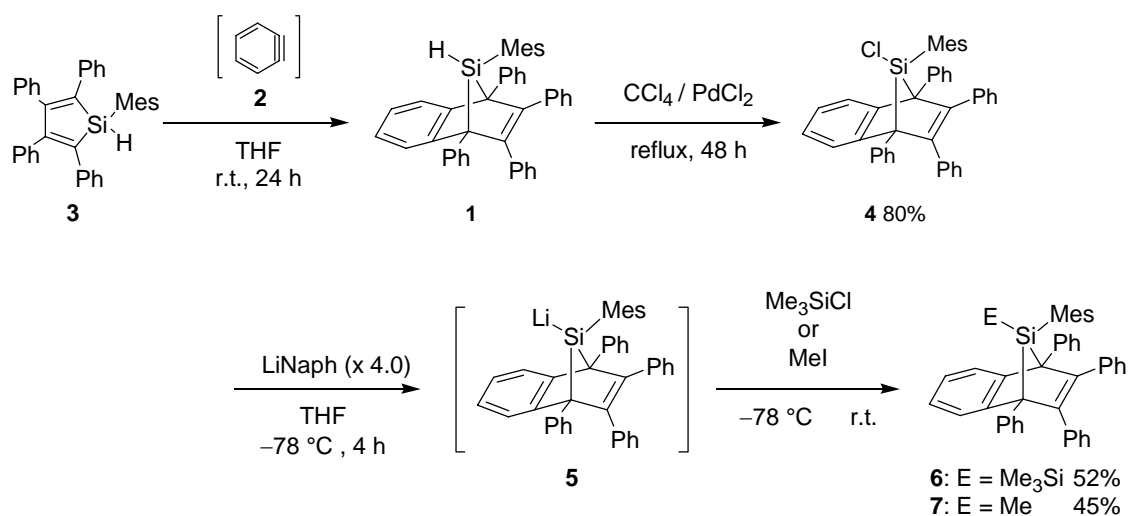
1D2b 7-シラノルボルナジエン誘導体の合成と反応

(広島大院理) 河内 敦 沖本真広・山本陽介

7-シラノルボルナジエン化合物は熱または光照射するとシリレンを発生することで知られている。また求核試剤を作用させると、芳香族分子の脱離をともなって系中でシリルアニオン種を発生させることができる。このように 7-シラノルボルナジエン化合物はケイ素活性種の前駆体として有用な化合物である。しかし、これまでそのケイ素原子上の官能基の種類は限られていた。そこで本研究では、7-ヒドロ-7-シラノルボルナジエン **1** のケイ素原子上の官能基変換について検討をおこなった。

既知の方法に従い、*o*-プロモフルオロベンゼンとマグネシウムとから発生させたベンザイン **2** を系中でシロール **3** と反応させ、メシチル基を有するヒドロシラン **1** を合成した (Scheme 1)。¹ **1** のケイ素原子上の水素原子は、塩化パラジウム存在下、四塩化炭素との反応により塩素原子へと良好な収率で変換することができた。さらに、得られたクロロシラン **4** にリチウムナフタレニド (LiNaph) (4.0 モル量) を THF 中、 -78°C で作用させると、シリルリチウム **5** が生成した。シリルリチウム **5** はクロロトリメチルシランやヨウ化メチルと反応し、ジシラン **6** およびメチルシラン **7** をそれぞれ与えた。クロロシラン **4** と種々の求核試剤との反応についても検討をおこなったので併せて報告する。

Scheme 1



1) J. Schuppan, B. Herrschaft, T. Müller, *Organometallics*, **20**, 4584 (2001).