

イミノホスホナミドクロロシリレンとリチウムアリアルアミドとの反応：アミノシリレンからヒドロシライミンへの容易な 1,2-水素移動

(埼玉大院理工¹⁾) ○宮原 哉太¹・渡邊 亮太¹・石井 昭彦¹・中田 憲男¹

Reactions of iminophosphonamido-chlorosilylene with lithium arylamides: Facile 1,2-Hydrogen shift from Aminosilylenes to hydrosilaimines (¹*Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.*) ○Kanata Miyahara,¹ Ryota Watanabe,¹ Akihiko Ishii¹ Norio Nakata¹

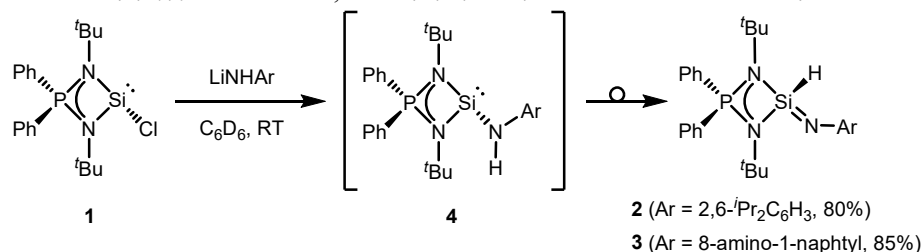
Silylene has a lone pair electron and a vacant p-orbital on the silicon atom, exhibiting ambiphilic properties, which leads to a variety of expected reactivities. Recently, we reported the synthesis of chlorosilylene **1** supported by an iminophosphonamide ligand and demonstrated that it exhibits stronger σ -donor properties than typical *N*-heterocyclic silylenes. Here, we describe reactions of **1** with various lithium arylamides.

Reactions of **1** with lithium arylamides yielded the corresponding hydrosilaimines **2** and **3**. The formations of **2** and **3** can be explained via a 1,2-hydrogen shift from the aminosilylenes **4** as an intermediate.

Keywords : silylene, silaimine, 1,2-hydrogen shift, lithium arylamide

シリレンは、ケイ素原子上に孤立電子対と空の p 軌道をもち、アンビフィリックな性質を有するため様々な反応性が期待される。例えば、アミジナートクロロシリレンとリチウムアリアルアミドとの反応では、対応する置換生成物として、アミノシリレンだけでなく、¹⁾ Si(I)-Si(III)混合原子価化合物の生成も報告されている。一方、我々はイミノホスホナミド配位子を導入したクロロシリレン **1** の合成に成功し、³⁾ これが従来の *N*-ヘテロ環状シリレンよりも強い σ ドナー性を明らかにしている。本発表では、**1** のさらなる反応性の解明を目的に、様々なリチウムアリアルアミドとの反応を検討したので報告する。

1 とリチウムアリアルアミドとの反応では、アリアル基の立体的な大きさに関係なく、対応するヒドロシライミン **2** および **3** が得られた。**2** および **3** の生成は、対応するアミノシリレン中間体 **4** からの 1,2-水素転位を経由して生成したと考えられる。



1) Pandey, M. K.; Hendi, Z.; Wang, X.; Bhandari, A.; Singh, M. K.; Rachuy, K.; Kushvaha, S. K.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202317416.

2) Yadav, R.; Sun, X.; Köppe, R.; Gamer, M. T.; Weigend, F.; Roesky, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211115.

3) Takahashi, S.; Sekiguchi, J.; Ishii, A.; Nakata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 4055–4059.