トリフェニルクロルシラン誘導体の合成†

(昭和 39 年 11 月 6 日 受理)

滝口 利夫・阿部 稔*

直接法によるフェニルクロルシラン合成の残留物から、トリフェニルクロルシランを分離し、これより対応するシラノール、ジシロキサン、メトキシシラン、エトキシシラン、イソプロポキシシラン、*n*-ブトキシシラン、アセトキシシラン、イソチオシアナトシランを合成した。生成物の性状を明らかにすると共に、その赤外吸収スペクトル、X線粉末回折図を記録した。

1 緒 言

トリフェニルクロルシランおよびその二、三の誘導体は、ある種のポリシロキサン、ポリメタロシロキサン合成の際の末端基供給源として重要である。すなわちトリフェニルシロキシル基の導入は多くの場合その生成物を結晶性物質とし、その単離、精製、同定を著しく容易にするため、特にメタロシロキサン結合¹⁾をもつ低分子モデル化合物の合成に重用される。トリフェニルクロルシランの誘導体は、従来その多くが結晶性物質として単離報告されているが、これらの物質の同定上の資料、特に赤外吸収スペクトル、X線粉末回折図の記載は甚だ少ない。著者らは直接法によるフェニルクロルシラン合成の際の残留物を原料とし、これからトリフェニルクロルシランを分離し、これの一連のケイ素官能性誘導体、すなわち対応するシラノール、ジシロキサン、アルコキシシラン、アセトキシシラン、イソチオシアナトシランを合成、これらの同定上の資料を提供すると共に、その合成、反応について二、三の知見を得たので以下に報告する。

2 実験ならびに結果

2.1 トリフェニルクロルシラン

フェニルクロルシランの直接法による合成の生成物より、ジフェニルジクロルシラン、フェニルトリクロルシランを分離した残留物(信越化学工業株式会社より提供)を 2~3 mmHg で蒸留、

bp 160~180°C の留出物は常温で固化するから、これをシクロヘキサンに加熱溶解する。析出する結晶をエーテルで抽出した後、数回乾燥エーテルより再結晶をくりかえし、mp 103~104°C のトリフェニルクロルシランを得た。抽出の際のエーテル不溶分は大部分 *p*-ジフェニルベンゼンであり、熱クロルベンゼンより再結晶して mp 213°C の純品を得る。直接法残留物よりのトリフェニルクロルシランの収率は、9~12% の範囲にある。著者らは他に二、三の方法を試みたが、上記の方法を最適とみとめ、これを基本的な方法とした。例えば減圧蒸留のみによる分離は常に多少の *p*-ジフェニルベンゼンの留出を伴ない、中和法による Cl% は計算値 12% に対し平均 10.2% を出ない。得られたトリフェニルクロルシランは Cl% 11.6、湿式酸化法による Si% 9.1 (計算値 9.5) を与え、開放容器中では徐々に加水分解して融点を降下する。多くの有機溶剤に可溶であり、そのアセトン溶液は他のクロルシラン²⁾と同様長時間の放置によりヘキサフェニルジシロキサンを析出する。赤外吸収スペクトル、X線粉末回折データはそれぞれ図 1、表 1 に示した。

2.2 トリフェニルシラノール

トリフェニルクロルシランをエーテルに溶解、これに 3 倍量の水を加えて水浴上でかきまぜ、沈降する白色粉末を希アルカリで洗浄、乾燥後酢酸エチルより再結晶して mp 151°C のトリフェニルシラノールを平均 93% の収率で得た。既報の NaHCO₃、(NH₄)₂CO₃・H₂O⁴⁾ との反応、アニリンを脱塩酸剤とする方法⁵⁾も共に定

図 1 (C₆H₅)₃SiCl表 1 (C₆H₅)₃SiCl

<i>d</i> , KX	<i>I</i> / <i>I</i> ₁
9.025	0.22
6.657	0.20
5.906	0.16
4.955	0.17
4.671	0.43
4.506	0.54
4.418	1.00
4.291	0.39
4.230	0.18
3.723	0.29
2.940	0.21
2.578	0.25

† 本研究を「有機ケイ素化合物に関する研究 (第 26 報)」とする。第 25 報, 工化 66, 625 (1963)。

* Toshio TAKIGUCHI, Minoru ABE 群馬大学工学部合成化学科: 桐生市天神町。

1) N. F. Orlov, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* 114, 1033 (1957); *Chem. Abst.* 52, 2742 (1958); V. A. Zeitler, C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4616, 4618 (1957)。

2) T. Takiguchi, *J. Org. Chem.* 23, 1216 (1958)。

3) T. Takiguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32, 556 (1959)。

4) T. Takiguchi, *J. Org. Chem.* 24, 861 (1959)。

5) T. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2359 (1959) および工化 62, 484 (1959)。

量的にトリフェニルシラノールを与える。有機溶剤に対する溶解性はフェニルシラノールの通性を示し、水、*n*-ヘキサンに難溶であり、他の多くの溶剤に可溶である。水酸基の縮合はジフェニルシランジオールに比してはるかに起こり難く、多くの未精製溶剤より安定に再結晶する。Si% は 9.7~9.9 (計算値 10.1), OH/mol, 0.96 (カルフィッシャー法) を示す。分子量は計算値 276 に対して 252~68 (ジオキサン) を与える。IR, X 線データはそれぞれ図 2, 表 2 に示した。

2・3 ヘキサフェニルジシロキサン

トリフェニルシラノールは酸、アルカリに対してかなり安定であり、これの縮合によるジシロキサンの合成は妙味に乏しい。トリフェニルクロルシランと金属酸化物 (ZnO, CuO 等) との反応⁶⁾ が最も能率よくジシロキサンを与える。すなわち 59 g (0.2 mol) のトリフェニルクロルシランを 200 ml の酢酸メチルに溶解、これに 12 g (0.15 mol) の酸化亜鉛粉末を少量ずつ加えてふりまぜると、徐々に発熱して反応する。全量を加えた後 30 分還流、冷

却後ろ過し、ろ液を水洗した後、水浴上で濃縮して白色微結晶塊を得た。これをジオキサンより再結晶して mp 224°C のヘキサフェニルジシロキサン 44 g (82%) を得た。常温における有機溶剤に対する溶解度は極めて小さい。ジオキサン、クロルベンゼン、キシレンは加熱時における溶解力大きく、特にジオキサンは再結晶試剤として最も適する。Si% 10.0 (計算値 10.5), ジオキサン中の分子量 516~530 (535) を示す。IR, X 線データは図 3, 表 3 に示した。

2・4 トリフェニルアルコキシシラン

トリフェニルクロルシランと対応するアルコールとの反応で合成した。アルコールは常法により脱水を主として精製、下記の留分を使用した。メタノール (64.5~65.5°C), エタノール (78.0~78.5°C), イソプロピルアルコール (81.0~82.5°C), *n*-ブチルアルコール (117.0~118.0°C)。トリフェニルクロルシラン 1 mol に対し 3~5 mol のアルコールを加えて還流し、生成物を減圧下に約半量に濃縮、ドライアイス-アセトン浴中で冷却すると白色

図 2 $(C_6H_5)_3SiOH$

図 3 $[(C_6H_5)_3Si]_2O$

図 4 $(C_6H_5)_3SiOCH_3$

表 2 $(C_6H_5)_3SiOH$

<i>d, KX</i>	<i>I/I₁</i>
8.506	0.33
7.563	0.39
7.375	0.54
6.237	0.41
5.945	0.20
5.471	0.17
4.983	0.20
4.928	0.23
4.695	0.17
4.575	1.00
4.418	0.64
4.270	0.21
4.040	0.45
3.708	0.18
3.576	0.16
2.823	0.15

表 3 $[(C_6H_5)_3Si]_2O$

<i>d, KX</i>	<i>I/I₁</i>
9.936	0.19
8.506	0.19
7.762	0.25
7.563	0.23
6.916	0.22
5.471	0.19
4.955	1.00
4.743	0.33
4.599	0.33
4.461	0.51
4.210	0.32
3.786	0.33
3.693	0.15
3.339	0.16
3.290	0.18

表 4 $(C_6H_5)_3SiOCH_3$

<i>d, KX</i>	<i>I/I₁</i>
9.213	0.27
7.971	0.22
7.375	0.34
5.754	0.65
5.471	1.00
5.215	0.15
4.928	0.23
4.599	0.48
4.439	0.39
4.353	0.22
4.313	0.23
4.058	0.35
3.952	0.19
3.867	0.38
3.663	0.28
3.590	0.17
3.079	0.20
3.038	0.18

6) T. Takiguchi, et al, *J. Org. Chem.* 25, 310 (1960).

図 5 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 図 6 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCH}(\text{CH}_3)_2$ 図 7 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

結晶塊が析出する。これも低温でエーテルより再結晶してそれぞれ対応するトリフェニルアルコキシシランを得た。これらのアルコキシシランはエタノールあるいはアセトンに加熱溶解した後、水を加えて煮沸すると、いずれも定量的にトリフェニルシラノールを与える。生成物はいずれも水に不溶、メタノール、*n*-ヘキサンに常温で難溶であるが、他の多くの有機溶剤に溶解する。得られたアルコキシシランにつき mp, 収率(%), Si% [()内は計算値]の順で列記する。トリフェニルメトキシシラン 55.0~55.5°C, 84, 9.6(9.7); トリフェニルエトキシシラン 62~63°C, 81, 9.2(9.2); トリフェニルイソプロポキシシラン 87~88°C, 85, 8.6(8.8); トリフェニルブトキシシラン 52~53°C, 78, 8.4(8.4)。著者らはアルコキシシランの合成に他の二、三の方法、すなわちアニリン、ジメチルアニリン、乾燥アンモニア等の脱塩酸剤の使用、トリフェニルクロルシランとナトリウムエトキシドとの反応を併用したが、特にこれらの方法の利点をみとめなかった。すなわち、トリフェニルアルコキシシランがいずれも結晶性物質であり、かつそれらの対応するアルコールに対する溶解度がいず

表 5 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$

d, KX	I/I_1
9.718	0.46
8.845	0.28
8.268	0.51
7.830	1.00
7.628	0.48
6.607	0.24
6.237	0.27
5.372	0.34
5.215	0.24
4.928	0.29
4.796	0.72
4.529	0.58
4.439	0.82
4.374	0.37
4.230	0.73
4.133	0.52
4.004	0.63
3.900	0.39
3.770	0.15
3.427	0.15

表 6 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCH}(\text{CH}_3)_2$

d, KX	I/I_1
10.402	0.43
9.936	0.74
8.934	0.45
8.268	0.24
7.628	1.00
6.862	0.20
6.707	0.45
5.505	0.33
5.340	0.33
4.955	0.31
4.827	0.76
4.647	0.23
4.575	0.59
4.439	0.37
4.353	0.79
4.058	0.55
3.786	0.18
3.590	0.42
3.562	0.35
3.453	0.32
3.302	0.28
2.747	0.20

表 7 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

d, KX	I/I_1
8.672	0.59
7.563	0.41
5.754	0.18
5.574	0.23
4.983	1.00
4.874	0.47
4.291	0.71
4.058	0.70
3.934	0.24
3.867	0.33
3.786	0.40
3.739	0.20
3.414	0.26

れも比較的小さいことを考慮すると、トリフェニルアルコキシシランの合成に関するかぎり無溶剤によるアルコールとの反応が最も能率のよい方法と考えられる。IR, X線データは図 4~7, 表 4~7 に示した。

2.5 トリフェニルアセトキシシラン

ジフェニルクロルシラン⁷⁾, フェニルトリクロルシラン⁷⁾の場合、最も収率よくアセトキシシランを与えるクロルシランと酢酸ナトリウムとの反応は、トリフェニルクロルシランの場合には極めて反応速度が小さく、エーテル中で還流下に 48 時間反応させても転化率は 40% にとどまる。無水酢酸との反応⁸⁾が最も好結果を示した。トリフェニルクロルシラン 1 mol に対し、無水酢酸 3~5 mol を加え、油浴上で加熱するとトリフェニルクロルシランは徐々に溶解する。3~4 時間還流した後、常圧で約半量に

7) T. Takiguchi, Y. Nakaido, *J. Org. Chem.* 26, 4144 (1961).

8) N. S. Nametkin, et al, *Doklady Akad. Nauk* 87, 233 (1952); *Chem. Abst.* 47, 12281 (1953).

図 8 $(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$ 図 9 $(C_6H_5)_3SiNCS$

濃縮，ドライアイス-アセトン浴中で冷却し析出する固体を冷エーテルで十分洗浄する。これをエーテルより再結晶して平均 83% の収率で mp 96.5~97.5°C のトリフェニルアセトキシシランを得た。中和法^{※1}による OAc% は 18.5~18.6 (計算値 18.6)，Si% 8.5 (8.8) を示す。開放容器中では徐々に分解してシラノールとなる。等モルのトリフェニルメトキシシランとシクロヘキサン中で長時間還流するとほぼ定量的にヘキサフェニルジシロキサンを生成する。また、エチルオルソシリケートとの反応⁹⁾において、30~35% の収率でテトラキストリフェニルシロキシシラン (mp 233~234°C) を与える。有機溶剤に対する溶解性は常温において、*n*-ヘキサンに難溶であり、またメタノール、エタノールに溶解度が小さいが他の多くの溶剤に可溶である。IR, X 線データはそれぞれ図 8, 表 8 に示した。

2.6 トリフェニルイソチオシアナトシラン

メタノールより再結晶したチオシアン酸アンモニウム 11.5 g (0.15 mol) の粉末をエーテル中でかきまぜつつこれに 29 g (0.1 mol) のトリフェニルクロルシランエーテル溶液を少量ずつ加えると徐々に発熱して反応する。4~5 時間かきまぜた後、生成する塩化アンモニウム、未反応チオシアン酸アンモニウムをこし別け、ろ液を減圧下に濃縮すると微結晶が析出する。これをエーテルより再結晶をくりかえし、真空中で乾燥して mp 100°C のトリフェニルイソチオシアナトシランを得た。収率平均 77%。Volhard 法による CNS%^{※2} は 18.3 (計算値 18.3)，Si% は 8.6

表 8 $(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$

d, KX	I/I_1
9.213	0.28
7.900	0.54
7.500	0.18
6.810	0.63
6.559	0.44
6.194	0.26
5.096	0.49
4.928	0.25
4.695	0.82
4.575	1.00
4.439	0.88
4.133	0.60
3.952	0.30
3.867	0.27
3.770	0.34
3.619	0.28
3.427	0.26
3.278	0.21

表 9 $(C_6H_5)_3SiNCS$

d, KX	I/I_1
9.309	0.45
6.916	0.15
4.720	0.35
4.575	0.68
4.439	1.00
4.191	0.28
4.114	0.48
4.058	0.32
3.754	0.19
3.678	0.19
3.351	0.17

~8.7(8.82) であった。常温においてメタノール、*n*-ヘキサンに難溶であるが、他の多くの溶剤に常温あるいは加熱時に溶解する。IR, X 線データは図 9, 表 9 に示した。

3 考 察

3.1 赤外吸収スペクトルについて

図 1~9 は生成物の KBr 錠剤法による NaCl 領域の吸収を示す。図を通観してみとめられることは、1115 cm⁻¹ の吸収 [これは $(C_6H_5)_3Si$ をもつ化合物，例えばジフェニルシロキサンの環状 3 量体，4 量体，ジフェニルシランジオール，ジフェニルジアセトキシシラン，ジフェニルジエトキシシランにおいては、1420~1425 cm⁻¹ と同程度の、中位の吸収としてあらわれる] がいずれも定位置に極めて強くあらわれていることで、1420~1425 cm⁻¹ の強い吸収と共に、 $(C_6H_5)_3Si$ を強く特徴づけている。この他 Young ら¹⁰⁾ により従来確認されている $C_6H_5-(Si)$ の特性吸収、1592, 1493, 1190, 1031, 735~740, 700 cm⁻¹ はその全部が図 1~9 を通じてみとめられる。更にこの他に共通にみとめられるものはそれぞれ 1375, 1327, 1300, 1265, 1155, 1105 cm⁻¹ を中心とする中程度の吸収群であり、これらはすべて上述の $(C_6H_5)_2Si$ をもつ化合物において極めて弱い吸収としてみとめられることから考えて、いずれも $C_6H_5-(Si)$ に起因すると考えられる。図 2 における 857, 830 cm⁻¹ が共に Si-(OH) によることは前報の結果

※1 100~200 mg の試料を 1 ml のジオキサンに溶解，10 ml の蒸留水を加えて数分間 50°C に保ち冷却後 N/10 NaOH で滴定 (指示薬，フェノールフタレイン) して好結果を得た。

9) 滝口，未発表

※2 100~200 mg の試料を 1 ml のエーテルに溶解，5 ml の蒸留水を加えて 50°C で数分間ふりまぜて分解，これに過剰の N/10 AgNO₃，鉄ミョウバン指示薬を加え，N/20 NH₄・CNS で滴定した。

10) C. W. Young, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3758 (1948).

と併せて明かであり、図1における該当位置の小吸収は $(C_6H_5)_3SiCl$ の錠剤調製中の分解^{※3} によると考えられる。図9における 2060 cm^{-1} が NCS、図8における $1717, 1245\text{ cm}^{-1}$ がそれぞれ C=O, C-O- に基づくことも明瞭であり、また後者における 1365 cm^{-1} は CH_3CO 中の CH_3 によるもので、 $(C_6H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$, $C_6H_5Si(OCOCH_3)_3$ における 1380 cm^{-1} ¹⁷⁾ に相当するものとする。また 925 cm^{-1} の強い吸収の帰属は明らかでないが、ジアセトキシ、トリアセトキシ誘導体中の 940 cm^{-1} に相当すると思われ、フェニルアセトキシシランに特有の吸収と考える。図3における Si-O は $(C_6H_5)_3Si$ と重なるため、 $1080\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ に極めて強い吸収帯としてあらわれる。また全部に共通にみとめられる $3020\sim 3080\text{ cm}^{-1}$ はフェニル基の ν_{CH} と考えられる。図4~7のアルコキシシランについては $2860\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ のアルカン部の ν_{CH} 以外に、RO-(Si) の特性吸収とみとめられるものとしては、 $765\sim 777\text{ cm}^{-1}$, $1075\sim 1082\text{ cm}^{-1}$ が CH_3O- , C_2H_5O- , C_4H_9O- に共通にみとめられ、またいずれも帰属は明らかでないが、エトキシシランにおける 945 cm^{-1} ^{※4}, プトキシシ

ランにおける $880, 980, 1035\text{ cm}^{-1}$ が共にそれぞれの特性吸収と考えられる。イソプロポキシシランについては、多くの $(CH_3)_2CH-$ について確認されている $1135, 1168\text{ cm}^{-1}$ の他に $(CH_3)_2C$ による $1365, 1377\text{ cm}^{-1}$ が鋭くあらわれる。また帰属は明瞭でないが、 $877, 1010\text{ cm}^{-1}$ の強い吸収は共に $(C_6H_5)_2Si[OCH(CH_3)_2]_2$ においても同位置にみとめられ、いずれも $(CH_3)_2CHO-(Si)$ の特性吸収と考える。

3.2 X線粉末回折図について

表1~9は試料の Cu/Ni を用いた特性X線による回折図を面間隔値, $d(\text{\AA})$ と相対強度, I/I_1 について示したものである。シラノール、ジシロキサン以外はいずれも相対湿度 10% のドライボックス中で粉砕して試料を調製した。表示した数値はいずれも十分な再現性をもつ資料からえらんだ。ただし $(C_6H_5)_3SiOH$ は再結晶の条件により、しばしば $d, I/I_1$ をやや異にするものがある。また $[(C_6H_5)_3Si]_2O$ は一度溶融後固化すると mp は不変であるが、異なった回折図を与える。これらの物質の多象形存在については現在検討中である。

実験試料を提供された信越化学工業株式会社、資料の整理に協力された本学片所朝子、黒崎勝利、森村幸雄の諸氏に深謝する。

※4 $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ では 950 cm^{-1} に強くあらはれる。

※3 保存中分解のすすんだアルコキシシラン、アセトキシシラン、イソチオシアナトシランはすべてこの位置に強い吸収を示す。

アルキル基を有する *p*-ジスアゾベンゼン誘導体に関する研究†

(昭和 39 年 10 月 8 日 受理)

永井 芳男・松尾 昌季・谷川 恭一*

ポリプロピレン用染料を目的として、*m*-位にアルキル基（メチル、エチル、*t*-ブチル基）を有する *p*-ジスアゾベンゼンおよびナフタリンジスアゾベンゼン誘導体を合成した。

ポリプロピレンの染色を非イオン活性剤を含む水分散液で行ない、淡および濃色の黄～橙色を得た。染色性には、次の序列があった。メチル体>エチル体>*t*-ブチル体>ナフタリン体

染色繊維について、耐光、洗タク、およびドライ・クリーニング堅ロウ度試験を行なった。

諸種堅ロウ度のうち、耐光堅ロウ度は特に高く 0.1% o. w. f. の極淡色においても、優れた結果を得た。0.1% o. w. f. で、エチル体は 6~7 級、*t*-ブチル体は 6<級、ナフタリン体は 6 級であった。

また、次の序列があった。

t-ブチル体>エチル体>ナフタリン体>メチル体

洗タク堅ロウ度には、次の序列があった。

t-ブチル体>メチル体~エチル体>ナフタリン体

ドライ・クリーニング堅ロウ度には、次の序列があった。

メチル体~*t*-ブチル体>エチル体>ナフタリン体

先に、著者らは *t*-ブチル基を有する *p*-ジスアゾベンゼン誘導体を合成し、これらがポリプロピレン用染料として優れたものであることを報告した^{1,2)}。

特に、これらの染料が構造中に光分解の「きっかけ」を与えるアミノ基や水酸基を有していないため、一般に日光に対して非常

に堅ロウであり、中でも *m*-体が相当する *p*-体よりはるかに優れ、非対称誘導体が相当する対称誘導体より優れているという化学構造上興味ある事実を得た。

非対称で *m*-体の代表である *m-t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼンなどは染色濃度 1.0% o. w. f. で最高値 8 級を示した。

そこで、著者らは耐光堅ロウ度の高い構造は非対称で *m*-体型であると結論し、進んで、この型のアルキル（メチル、エチル、*t*-ブチル基）誘導体ならびにナフタリン誘導体を合成して、アルキル基やナフタリン核の影響を検討した。

また、これら誘導体の洗タクおよびドライ・クリーニング堅ロウ度試験を行ない、アルキル基やナフタリン核の影響を検討した。

† 本報を「ポリオレフィン用染料に関する研究(第3報)」とする。

* Yoshio NAGAI, Masatoshi MATSUO, Kyoichi TANI-KAWA 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新竜土町。

1) 永井, 松尾, 工化 67, 88 (1964).

2) 永井, 松尾, 工化 67, 1248 (1964).