有機シリルおよび有機ゲルミルアミンとβ-プロピオラクトンとの反応の速度論的研究^{*1,*2}

(昭和41年9月22日受理)

伊藤 健児・加藤陽之輔・酒井 鎮美・石井 義郎^{*3}

トリメチルシリルおよびトリアルキルゲルミルジアルキルアミンによるβ-プロピオラクトン(β-PL)の開環反応の速度論的研究を、β-PLの減少量を赤外吸収スペクトルで追求して行なった。両有機金属アミンの反応とも二次速度式が適用でき、また反応速度は母体第二アミンから推定される有機金属アミンの塩基性の増大とともに、かつ溶媒の極性の増加とともに大きくなる。トリメチルゲルミル体の反応性はトリメチルシリル体のそれよりも約10倍大きい。例えばエチレンジクロリド中65°Cの k_2 (l/mol·sec)は $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ で 6.10×10^{-4} 、また $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ で 5.71×10^{-3} である。

1 緒 言

第IV族金属原子と窒素原子の結合を有する化合物($\geq \text{M}-\text{N} <$)は対応する脂肪族アミンにくらべて特異な反応を行なう。たとえば不飽和結合化合物($\text{A}=\text{B}$)に対する付加反応が可能であることが最近明らかにされた。この反応は一般式(1)で示され、 $\text{M}=\text{Si}^{1)}$, $\text{Ge}^{2)}$, $\text{Sn}^{3)}$ および $\text{Pb}^{4)}$ について報告されている。

付加反応の別の形式として環歪を有する環状化合物に対する開環付加反応が考えられるが、現在まで著者らの研究⁵⁻⁷⁾以外には報告がない。著者らはβ-プロピオラクトン(β-PL)が有機シリル⁶⁾、有機ゲルミル⁶⁾および有機スタニルジアルキルアミン⁶⁾により開環反応を受けることを見出し、その開環の方向性を明らかにした。すなわち $\text{M}=\text{Si}$ および Ge においては、β-PLのアルキル-酸素結合が選択的に切断され(式(2))、それぞれ *N,N*-ジ

アルキル-β-アラニントリメチルシリルおよびトリアルキルゲルミルエステル(I)を生成するが、 $\text{M}=\text{Sn}$ の場合はアシル-酸素開裂を経て開環し(式(3))、β-トリメチルスタノキシプロピオン酸-*N,N*-ジアルキルアミド(II)を生成する。

a: アルキル-酸素開裂, b: アシル-酸素開裂

一般に有機金属化合物の反応性はきわめて大きいので速度論的研究を行なうことは困難である。第IV族金属-窒素結合を有する化合物と不飽和化合物の付加反応の速度論的研究も同じ理由で行なわれていない。

しかしながら $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$ (Xとしてジエチルアミノ基, *N*-ピペリジル基および*N*-ピロリジル基) また Me_3GeX (Xとしてジエチルアミノ基および*N*-ピペリジル基), $n\text{-Bu}_3\text{Ge}-\text{NEt}_2$ によるβ-PLの開環反応は50~75°Cにおいて反応試薬であるβ-PLの減少量を赤外吸収スペクトルで追求できるので速度論的研究が可能である。

本報はトリアルキルシリルアミンおよびトリアルキルゲルミルアミンによるβ-PLの開環反応速度に対する有機金属アミンの種類の影響、溶媒の効果などについて検討し反応機構を推定した結果である。

2 実 験

2.1 試 料

トリメチルシリルジアルキルアミンは第1報⁵⁾の方法にしたがって $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ から合成した。またトリメチルおよびトリ-*n*-ブチルゲルミルジアルキルアミンはそれぞれ $(\text{CH}_3)_3\text{GeI}$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCl}$ からSatgeらの方法²⁾で合成し、蒸留により精製して使用した。β-PLはダイセル社製品を30cmウィドマー精留塔を用いて精留を二度行ない、bp 64.0~64.5°C/25 mmHgの留分を使用した。エチレンジクロリドなどの溶媒はすべて市販の試薬1級品を常法により精製し、 CaH_2 で乾燥後精留し使用した。

2.2 操 作

アルゴン置換した10mlメスフラスコに1.00mmolの有機金属アミンを秤り取り、溶媒で10mlに希釈する。所定温度に

*1 この報文を「第IV族有機金属化合物の反応(第4報)」とする。

*2 前報(第3報), K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 印刷中, "The Reaction of Trimethylsilyldialkylamines with Epoxide".

*3 Kenji ITOH, Yonosuke KATO, Shizuyoshi SAKAI, Yoshio Ishii 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

- 1) H. Breederveld, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1126 (1960); 81, 276 (1962); b) G. Oertel, H. Mälz, H. Holmschmidt, *Chem. Ber.*, 97, 891 (1964); c) W. Fink, *ibid.*, 97, 1433 (1964); d) J. F. Klebe, J. B. Bush, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4400 (1964); e) A. G. Davies, 石井義郎, 日本化学会18年会要旨集, p. 436, 大阪(1965).
- 2) J. Satgé, M. Lesbre, M. Baudet, *Compt. Rend.*, 259, 4733 (1964).
- 3) T. A. George, K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 2157 (1965).
- 4) W. P. Neumann, K. Kühlein, *Tetrahedron Letters*, 3423 (1966).
- 5) K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 31, 3948 (1966). "The Reaction of Trimethylsilyldialkylamine with β-Propiolactone".
- 6) K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *Tetrahedron Letters*, 4691 (1966). "Dual Behavior of the Ring Opening of β-Propiolactone by Trimethylsilyl-, Germyl- and Stannylamines".
- 7) K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 印刷中, "The Reaction of Trimethylsilyldialkylamines with Epoxides".

保った ($\pm 0.10^\circ\text{C}$) 恒温槽に電磁式かきまぜ機およびシリコンゴムで止めたジムロート冷却器(長さ 20 cm)を付しアルゴン置換した 20 ml の三角フラスコを設置する。この三角フラスコ内に上記有機金属アミン溶液を移しマイクロシリンジで 1.00 mmol の β -PL を加えて反応を開始させる。所定時間ごとに乾燥した 1 ml 注射器を使用してシリコンゴムを通して試料溶液をぬき出し、0.05 mm セルに移して β -PL に特徴的な $\nu_{\text{C=O}}$ 1833 cm^{-1} の吸収強度を測定することにより、残存する β -PL の濃度を決定した。赤外吸収スペクトルの測定には日本分光 IR-S 型分光計を用いた。

3 結果および考察

3.1 トリメチルシリルジアルキルアミンと β -PL の反応

3.1.1 反応速度におよぼす有機金属アミンの塩基性の影響

トリメチルシリルジアルキルアミンは β -PL と反応し、式 (2) にしたがって N, N -ジアルキル- β -アラニントリメチルシリルエステルを生成することはすでに報告した⁵⁾。本節の速度論的研究は β -PL ならびにトリメチルシリルジアルキルアミン、それぞれ 0.100 mol/l の初濃度を用い、エチレンジクロリドを溶媒として行なった。赤外吸収スペクトルにより β -PL に特徴的な $\nu_{\text{C=O}}$ 1833 cm^{-1} の強度測定から β -PL の濃度を求め、縦軸に $1/[\beta\text{-PL}]$ を、横軸に反応時間を取り、二次速度式に従うとしてプロットしたところ直線関係が成立した。すなわちこの反応は二次式にしたがうことが明らかになった。また $\text{Me}_3\text{Si-NEt}_2$ を 0.100 mol/l とし、 β -PL を 0.100, 0.140 および 0.170 と変化させ、72.0 $^\circ\text{C}$ -エチレンジクロリド中で速度を上と同様に測定したところ、全て二次式に適合することが明らかになった。なおこの測定の時間-変化率曲線の $t=0$ における傾斜の対数を縦軸に、 $\log[\beta\text{-PL}]$ を横軸にプロットすると良好な直線関係が得られ、その傾斜は 0.98 であった。すなわち速度は β -PL の一次に依存することがわかり先の結果と合わせて、 β -PL および有機金属アミンそれぞれの一次に従うと結論できる。

速度論的研究の濃度において反応率を 30% 以下にし、その後減圧下に β -PL、エチレンジクロリドおよび $\text{Me}_3\text{Si-NEt}_2$ を除去した残分の赤外吸収スペクトルは先に構造を決めた⁵⁾ N, N -ジエチル- β -アラニントリメチルシリルと同一であり、また反応進行とともにすべてのトリメチルシリルアミンについてトリメチルシリルエステルに特有な $\nu_{\text{C=O}}$ が 1718~1723 cm^{-1} に増大してくることは、この濃度で β -PL がアルキル-酸素開裂をしてくることを示す。もし、アシル-酸素開裂が起こる(式(3)Ⅱ)ならば第三アミドの $\nu_{\text{C=O}}$ を示すはずである。事実、別途から合成した¹⁶⁾ β -オキシプロピオン酸ジエチルアミドは 1622 cm^{-1} にきわめて強い $\nu_{\text{C=O}}$ を有する。しかるに本実験では 1600~1700 cm^{-1} には吸収はまったく存在せず、反応進行とともにこの領域には何の吸収もあらわれないのでアシル-酸素開裂はおこっておらず、反応は選択的にアルキル-酸素開裂をとまって進行しているものと考えられる。

N -トリメチルシリルピロリジン、 N -トリメチルシリルピペリジンおよびトリメチルシリルジエチルアミンについて、62~75 $^\circ\text{C}$ の間の 4 つの温度で測定して得た二次速度定数 k_2 (l/mol·sec) およびそれらから得た活性化パラメータを表 1 に示した。

同一温度における k_2 を比較して明らかのように、ケイ素と結

表 1 エチレンジクロリド中におけるトリメチルシリルジアルキルアミンと β -プロピオラクトンとの二次速度定数

$$([\beta\text{-PL}]_0 = [\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2]_0 = 0.100 \text{ mol/l})$$

トリメチルシリル ジアルキルアミン	温度 ($^\circ\text{C}$)	k_2 (l/mol·sec)	E_a (kcal/mol)	$dS^\ddagger$ (cal/deg·mol)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	65.0	$(6.10 \pm 0.04^*) \times 10^{-4}$	20	-11
	70.0	$(9.13 \pm 0.03) \times 10^{-4}$		
	72.0	$(1.09 \pm 0.04) \times 10^{-3}$		
	75.0	$(1.48 \pm 0.04) \times 10^{-3}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	65.0	$(3.47 \pm 0.07) \times 10^{-3}$	13	-31
	67.0	$(3.87 \pm 0.03) \times 10^{-3}$		
	70.0	$(4.63 \pm 0.06) \times 10^{-3}$		
	72.0	$(5.28 \pm 0.06) \times 10^{-3}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	62.0	$(3.85 \pm 0.09) \times 10^{-3}$	22	-2
	65.0	$(5.43 \pm 0.08) \times 10^{-3}$		
	70.0	$(8.53 \pm 0.18) \times 10^{-3}$		
	73.0	$(1.10 \pm 0.20) \times 10^{-2}$		

* 標準偏差

対応する母体第二アミン X-H の pK_a (25 $^\circ\text{C}$, 水中)

図 1 反応速度に対するトリメチルシリルジアルキルアミン、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-X}$ の塩基性の影響

(エチレンジクロリド中、65.0 $^\circ\text{C}$)

a : $\text{X}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, b : $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array}$, c : $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array}$

合している窒素の塩基性の大きなものほど反応性が增大していることがわかる。すなわち N -ピロリジル基 $>$ N -ピペリジル基 $>$ ジエチルアミノ基の反応性の順序となっている。窒素原子の塩基性の尺度として 25 $^\circ\text{C}$ -水中における対応する母体第二アミンの pK_a 値⁸⁾ (ピロリジン: 11.27, ピペリジン: 11.22 およびジエチルアミン: 10.98) を横軸にとり、65 $^\circ\text{C}$ における反応速度定数の対数を縦軸にしてプロットすると、図 1 に示したように良好な直線関係が成立した。この直線の勾配が 3.2 と大きな値を示すことから、速度決定段階においてトリメチルシリルジアルキルアミンの窒素原子の塩基性がきわめて重要な役割を演じており、また式 (2) にしたがって β -PL はアルキル-酸素開裂を経て開環すること⁵⁾ と考え合わせて、トリメチルシリルジアルキルアミンの窒素原子の β -PL の β 炭素原子に対する求核攻撃が、とくに重要であることがわかる。種々の求核試薬により β -PL が開環する反応の二次速度定数⁹⁾ の対数は、求核度定数 (n) と良好な直線関係を示す事実¹⁰⁾ と考え合わせると、トリメチルシリルジアルキルアミンは、 β -PL に対し求核試薬として働くと推定できる。

また N -トリメチルシリルピロリジンとトリメチルシリルジエチルアミンにおいては活性化エネルギーがほとんど等しいにもかかわらず、活性化エントロピーは後者の方が小さいこと、また窒素原子の攻撃に対し 1 および 3 位の水素原子による障害の予想さ

8) 湯川泰秀編, “大有機化学別巻 2”, 朝倉書店 (1963) p. 584.

9) P. D. Bartlett, G. Small, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4867 (1950).

10) C. G. Swain, C. B. Scott, *ibid.*, **75**, 141 (1953).

れる *N*-トリメチルシリルピペリジンでは、異常に小さな活性化エントロピーが観察されたことは、トリメチルシリルジアルキルアミンの立体効果がかかなり影響していることを示している。また後述の有機ゲルミルアミンの場合に比して、活性化エネルギーおよび活性化エントロピーともに大きな値を示した。

3・1・2 反応溶媒の影響 4種の溶媒について、3・1・1で記したと同様にβ-PLと*N*-トリメチルシリルピペリジンの反応に対し測定した結果を表2に示す。

表2 *N*-トリメチルシリルピペリジンによるβ-プロピオラクトンの開環反応速度に対する溶媒の影響

($[\beta\text{-PL}]_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}_5\text{H}_9]_0 = 0.100 \text{ mol/l}$, 70°C)

溶 媒	k_2 ($l/\text{mol}\cdot\text{sec}$)	$(\epsilon - 1/2\epsilon + 1)^{25^\circ\text{C}^*}$
トルエン	4.57×10^{-4}	2.40×10^{-1}
フルオルベンゼン	1.57×10^{-3}	3.73×10^{-1}
o-ジクロルベンゼン	2.18×10^{-3}	4.28×10^{-1}
エチレンジクロリド	4.63×10^{-3}	4.75×10^{-1}

* ϵ 値は文献¹¹⁾によった。

なお反応溶媒が開環様式を変化させないことはトルエンとエチレンジクロリドの両場合について反応を行ない、生成物が同一であることから確認できる。両場合について後者の速度定数は前者のそれに比して約10倍も大きいことが明らかとなった。表2の結果をKirkwood指数に対しプロットした結果を図2に示す。この指数は遷移状態で双極型の電荷分布を示す反応について適用されることが知られている¹²⁾。図2ではほぼ直線関係が成立した事実から3・1・1で明らかにした有機シリルアミンの窒素原子のβ-炭素原子への求核攻撃においては、双極型の遷移状態を経過するものと推定される。

図2 *N*-トリメチルシリルピペリジンとβ-プロピオラクトンとの反応における溶媒の影響 (70.0°C)

3・2 トリメチル- およびトリ-*n*-ブチルゲルミルジアルキルアミンとβ-PLとの反応

エチレンジクロリドおよびトルエンを溶媒として3・1で記したと同様の方法で、トリアルキルゲルミルジアルキルアミンによるβ-PLの開環反応の速度論的研究を行なった。この場合の反応生成物は*N,N*-ジアルキル-β-アラニントリアルキルゲルミルであること(式(2))はすでに報告した⁶⁾。また速度論の濃度範囲においては三者についてトリアルキルゲルミルエステルに特徴的な $\nu_{\text{C=O}}$ 1680~1690 cm^{-1} の吸収が反応進行とともに増大してくることおよびアミドの吸収は1670 cm^{-1} 以下に見られないことから

表3 トリアルキルゲルミルジアルキルアミンとβ-プロピオラクトンの二次反応速度定数

($[\beta\text{-PL}]_0 = [\text{R}_3\text{Ge-NR}_2]_0 = 0.100 \text{ mol/l}$)

トリアルキルゲルミルアミン	溶 媒	温 度 (°C)	k_2 ($l/\text{mol}\cdot\text{sec}$)	E_a (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/deg·mol)
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	エチレンジクロリド	55.0	$(3.14 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	11	-41
		60.0	$(3.81 \pm 0.04) \times 10^{-3}$		
		65.0	$(4.94 \pm 0.05) \times 10^{-3}$		
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	エチレンジクロリド	55.0	$(4.01 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	8	-41
		60.0	$(4.58 \pm 0.06) \times 10^{-3}$		
		65.0	$(5.71 \pm 0.05) \times 10^{-3}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	エチレンジクロリド	55.0	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	11	-35
		60.0	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$		
		65.0	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$		
	トルエン	65.0	$(1.74 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	—	—

ケイ素の場合と同様に開裂はアルキル-酸素で起こっていると結論しうる。また*N*-トリメチルゲルミルピペリジン、トリ-*n*-ブチルゲルミルジエチルアミンについて、3・1・1と同様の測定より二次式の成立することが観測された。これら三者のゲルミルアミンにつき55, 60 および 65°Cで測定した速度定数および活性化パラメータを表3に示す。

トリメチルシリルジアルキルアミンに対し3・1・1で観察されたように、トリメチルゲルミルジアルキルアミンの場合でも母体第2アミンの $\text{p}K_a$ 値⁸⁾から推定して窒素原子の塩基性の大きな*N*-トリメチルゲルミルピペリジンの65°Cにおける k_2 値がトリメチルゲルミルジエチルアミンのそれよりも6.0倍大きく、これは対応する両者のトリメチルシリル体で5.7倍である(表1)のとはよく一致しており、反応速度のアミン塩基性に対する依存性はほぼ等しいと考えられる。すなわちβ-PL上のβ炭素に対する窒素原子の求核攻撃がトリアルキルゲルミルジアルキルアミンでも速度決定段階で重要な役割を演じていることは明らかである。

表3から極性の比較的大きなエチレンジクロリド中の k_2 値がトルエン中のそれに比べ約18倍大きいことがわかる。この結果は3・1・2で記したトリメチルシリルジアルキルアミンの場合の結果と対応しており、反応の遷移状態が双極型の電荷分布をとることを支持している。

一方、ゲルマニウム原子上の三つのアルキル基がメチル基から*n*-ブチル基と変化しても、反応速度に対しては窒素原子上の置換ほどの大きな影響が現われないことは興味深い。もしもβ-PLの開環反応が、β-PLのいずれかの酸素原子のゲルマニウム原子に対する配位によって促進される、いわゆる四中心型機構を経て進行するものならば、立体効果およびアルキル基の電子供給性感応効果からも反応性の順序は $(\text{CH}_3)_3\text{Ge} > (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}$ となることが予想される。しかしながら実測 k_2 値は両者の間にそれ程の差がなく、むしろ上の予想とは逆に55~65°Cではわずかながら $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge} > (\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ となり、β-PLの酸素原子のゲルマニウム原子に対する配位よりは前述したようにトリアルキルゲルミルジアルキルアミンにおける窒素原子の求核攻撃がはるかに重要であることがわかる。反応性の順序が $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge} > (\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ となることは、*n*-ブチル基の電子供給感応効果がメチル基のそれより大きく、ゲルマニウム原子を経由し窒素原子に伝達され、そのため窒素原子の電子密度を増大させたためとして説明できる。両ゲルミルアミンの速度定数の差は主としてエンタルピー項に支配されており $\Delta S^\ddagger$ は等しい。

表3に示したトリアルキルゲルミル体の活性化エネルギーおよびエントロピー値はいずれの場合も対応するトリアルキルシリル

11) J. A. Riddick, E. E. Toops, Jr., "Organic Solvents", Interscience Pub. Inc., (1955).

12) J. Powling, H. J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1815 (1951).

体のそれらにくらべて小さい。さらに重要な点は、表1と表3の値を比較して明らかなように、トリメチルゲルミルジアルキルアミンの方が対応するトリメチルシリルジアルキルアミンにくらべ数倍ないし十倍も反応性が大きいことである。トリアルキルゲルミルジアルキルアミンの活性化エネルギー値がトリメチルシリルジアルキルアミンより低いことはこれと対応している。この大きな反応性の違いがケイ素とゲルマニウムのわずかな電気陰性度の差¹³⁾に起因すると考えることは困難であり、次式に示したいわゆる $d_{\pi}-p_{\pi}$ 共役効果の寄与¹⁴⁾ (Ⅲ) がゲルマニウムに比較してケイ素の方が大きく、そのため Si-N 結合における窒素原子上の共有電子対の電子密度が減少し、トリメチルシリルジアルキルアミンの求核性が低下したためと考える方が妥当であろう。

Si-N 結合においてⅢの寄与の大きなことは、Si-O 結合の異常な安定性とも対応しており、すでに多くの場合に認められた事実である¹⁵⁾。また著者らは $\text{>Si}-\text{N}-\text{Si}<$ の反応性が $\text{>Si}-\text{N}-\text{C}<$ のそれより小さいことを CS_2 および PhNCO への付加反応について見出した¹⁶⁾が、これもⅢの構造の寄与とするのが最も妥当であろう。

有機ゲルミルアミンの求核性が有機シリルアミンより大きいために反応性が増大したと考えれば、先に記した有機金属アミンの塩基性の効果とも符合する。

3.3 反応様式の検討

β -PL の開裂様式がトリメチルシリルジアルキルアミン⁵⁾ およびトリアルキルゲルミルジアルキルアミン⁶⁾ でアルキル-酸素開裂である事実および 3.1~3.2 で記したように窒素原子の求核攻撃が双極型電荷分布を有する遷移状態を経て進行すると推定されること、および 3.2 で述べたように金属原子上のアルキル置換基

は反応速度に二次的な効果をおよぼすにすぎないことから、反応の第一段階はⅣに示した遷移状態を経て β -PL がアルキル-酸素開裂を行ない、Ⅴのようなベタイン型の中間体を生成するものと考えられる。

Ⅴのベタイン中間体は Gresham ら¹⁶⁾が第三アミンと β -PL の反応でベタインを得ている事実からも裏付けられよう。

なおトリメチルスタニルジアルキルアミンにおいてはケイ素およびゲルマニウムの場合とはまったく異なり、式(3)で示した開裂様式で反応する⁶⁾ことから β -PL のカルボニル酸素原子のスズ原子に対する配位が重要であると予想される。しかしこの反応は非常にはやく、本報で述べた赤外吸収スペクトルによる測定による速度論的研究は不可能であった。

(昭和 41 年 4 月 日本化学会第 19 年会一部講演)

本研究は文部省試験研究費に負うところが大きい。また β -プロピオラクトンをいただいたダイセル(株)、トリメチルクロルシランをいただいた信越化学工業(株)に感謝する。

13) 熊田 誠, 大河原六郎編, “有機ケイ素化学”, 榎書店(1959) p. 21.

14) U. Wannagat, “Advances in Inorganic and Radiochemistry”, vol. 6 (1964) p. 225.

15) 文献 13), p. 26.

16) T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. M. Shaver, R. A. Bankert, F. T. Fiedorek, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3168 (1951).