白金を触媒とするメチルジクロルシランと (+)-リモネンおよび (-)-β-ピネンとの付加反応

(昭和 42 年 12 月 2 日 受理)

田中 竜太郎・伊与田 惇・椎原 庸^{*1}

光学活性置換基を持つシリコンを得るためにテルペン類炭化水素とシラン化合物との付加反応をおこなった。

塩化白金酸を触媒として、メチルジクロルシランと (+)-リモネンおよび (-)-β-ピネンを反応させ、ほぼ選択的に 1:1 付加

物 $R(CH_3)_2SiCl_2$; $R=CH_3$ - -CH(CH₃)CH₂- および trans- -CH₂- (以下同じ) が得られる。付加物の構造は、付加物をメチル化して得た $RSi(CH_3)_3$ の赤外吸収スペクトル, NMR スペクトルおよび水素添加反応の結果から決定された。付加物クロルシランから誘導体 $R(CH_3)(C_6H_5)SiCl$, $[R(CH_3)C_6H_5Si]_2O$, $[R(CH_3)SiO]_n$, $[R(CH_3)SiO]_{2n}[(CH_3)_2SiO]_n$ を合成した。一方 $[(CH_3)HSiO]_n$ との直接付加反応では架橋がおこり、ゲルポリマーのみが得られた。

1 緒 言

ラセミ体の光学分割の一つの方法として、光学活性な物質を固定相とする気-液ガスクロマトグラフ¹⁻⁵, あるいは吸着クロマトグラフ^{6,7} の試みが報告されている。

一方、シリコンオイルはガスクロマトグラフの固定相液体として広く利用されているが、著者は光学活性なシリコンによる光学分割の可能性について検討するため、まず光学活性な置換基を持つ有機ケイ素化合物の合成を試みた。本報告は、天然テルペン類炭化水素が光学活性基を導入する原料として比較的容易に入手できることに着目し、これとシラン化合物との付加反応による光学活性有機ケイ素化合物の合成について行なった実験をまとめたものである。

テルペン類炭化水素とシラン化合物の付加反応に関しては、すでにいくつかの文献を見ることができる。Goldblatt⁸ らは、α-ピネン、β-ピネン、カンフェン、ジペンテンとトリクロルシランの反応を過酸化触媒でおこない、ケイ素含量 7.4~10.1% の付加物を得ているがその構造については、まったくふれていない。Calas^{9,10} らは紫外線あるいは過酸化触媒による β-ピネンとトリクロルシランの付加反応を詳しく調べ、環の開裂を伴って、式 (1) のように付加のおこることを確かめた。 また、リモネンとの付加反応についても Calas らの詳しい報告がある¹¹。

式 (1) のような開環異性化は、ラジカルもしくはカチオンをへる反応のさいにはしばしば見受けられるものであるが、このような開環異性化が、最近多く用いられている白金系触媒でもおこるかどうか調べるのも興味ある問題であり、本報告の一目標でもある。

本報告では、テルペン類炭化水素として、(-)-α-ピネン (I), (-)-β-ピネン (II), (+)-リモネン (III) を、シラン化合物としてメチルジクロルシラン $CH_3(H)SiCl_2$, ポリメチルヒドロシロキサン $[CH_3(H)SiO]_n$ を使い、塩化白金酸を触媒として付加反応をおこなった。得られたクロルシランはメチルおよび、フェニル誘導体へ導き、付加物の単一性と構造を調べた。またクロルシランからシリコンポリマーの生成についても検討した。

2 結果と考察

ポリメチルヒドロシロキサン $[CH_3(H)SiO]_n$ に直接テルペン炭化水素を付加させれば、一段で光学活性基を有するシロキサンポリマーが得られると考えられる。ジペンテン, (+)-リモネン (III), α-ピネン (I) でこの反応を行なってみると、塩化白金酸触媒, 150°C, 3 時間の反応で、ジペンテン, (+)-リモネンでは^{*1} Ryutarou TANAKA, Jun IYODA, Isao SHIHHARA 工業技術院大阪工業技術試験所: 池田市緑ヶ丘。

- 1) G. Karagounis, E. Lemperle, *Z. Anal. Chem.*, **189**, 131 (1962).
- 2) R. E. Sievers, R. W. Moshier, M. L. Morris, *Inorg. Chem.*, **1**, 966 (1962).
- 3) R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier, *Inorg. Chem.*, **2**, 693 (1963).
- 4) J. Irurre, S. Julia, M. Sanz-Burata, *Anal. Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **62**, 595 (1966).
- 5) E. Gil-Ar, R. Charles-Sigler, G. Fischer, D. Nurok, *J. Gas Chromatog.*, **4**, 51 (1966).
- 6) L. H. Klemm, D. Reed, *J. Chromatog.*, **3**, 364 (1960).
- 7) E. Ferroni, R. Cini, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2427 (1960).
- 8) L. A. Goldblatt, D. M. Oldroyd, *U. S. P.*, 2533240 (1950).
- 9) E. Frainnet, R. Calas, *Compt. rend.*, **240**, 203 (1955).
- 10) E. Frainnet, R. Calas, *Compt. rend.*, **243**, 595 (1956).
- 11) J. Valade, R. Calas, *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 473.

白色ゲル状物を与える。反応直後は溶媒で膨潤するが、減圧で未反応テルペンを追い出してしまった後では白色粉末となり、溶媒にも膨潤しにくくなる。取り出した白色粉末の残存活性水素量は始めの約 5% であった。

α -ピネンの場合には、同一条件で反応物は液状であったが、減圧蒸留すると大部分の α -ピネンが回収され、やはり白色粉末が残される。この場合、活性水素の約 70% が未反応で残される。

一方、別に作ったクロルシラン付加物からの縮合によるポリマーは液状、溶媒可溶であり、このような溶媒不溶、固体ポリマーの生成は明らかに架橋反応のおこっていることを示している。架橋反応として一応考えられるのは、

- 1) 触媒に共存する水による Si-H の加水分解, Si-O 鎖架橋
- 2) 二座テルペン炭化水素による付加架橋

の二つがあるが、1) については量的にも少なく、通常は問題とならず、この場合も 2) の寄与が大きいと考えられる。しかし、こうした活性の異なる二重結合による架橋はあまり知られておらず、めずらしい例といわねばならない。

白金触媒では、二重結合の種類による選択性が大きいのが普通で、例えばリモネン類似の 4-ビニルシクロヘキセンでは同じ条件で末端二重結合への付加が優先しており、架橋はほとんど認められない。しかし、ポリメチルヒドロシロキサンのようなポリマーへの付加の場合には、主として立体的な要請のためか、普通のシラン化合物への付加の場合と形態が異なる場合がある^{*2}。このリモネンの場合にも末端への付加がまずおきたのち、残った二重結合 $\Delta^{1,2}$ が 4-ビニルシクロヘキセンの場合と異なってメチル基があるために $\Delta^{1,7}$ に転移して反応しやすくなるものと考えられ、これによって付加架橋するものと推定される。 α -ピネンの場合にも、これは外見的にはモノオレフィンであるが、この二重結合は反応しにくい内部オレフィンであるため、強い条件下では開環をへて二座オレフィンとして行動しているものと推定される。実際、同じ白金を触媒とするトリクロルシランとの反応例では、強い条件で反応させると四員環の開環をも伴う異性化を通して、複雑な反応混合物を与えることがわかっている^{*3}。白金を触媒とする内部オレフィンとの異性化付加については、骨核がかわらない場合についてはよく知られている¹²⁻¹⁵⁾。

ポリメチルヒドロシロキサンとの直接付加では、架橋反応のため可溶性ポリマーを得られなかったので、つぎにメチルジクロルシランとの付加反応を行ない、付加物の加水分解、縮合により直

鎖ポリマーの合成を行なった。

(+)-リモネン (Ⅲ), (−)- β -ピネン (Ⅱ) をメチルジクロルシランとモル比 1:1 (オレフィン 10~20% 過剰) で混合してガラス封管につめ、塩化白金酸を触媒として、150°C, 4 時間加熱すると、それぞれ 75%, 75% の収率で無色液体として 1:1 付加物が得られる。付加物の加水分解性塩素の分析値は、リモネン付加物 28.0%, β -ピネン付加物 28.3% で 1:1 付加物 $\text{CH}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{17})\text{SiCl}_2$ としての計算値 28.2% とよく一致する。

付加物の構造を調べるために、クロルシランをメチルグリニャール試薬で処理し、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_{10}\text{H}_{17})$ 誘導体に導いた。これらのものの IR, NMR スペクトルを図 1~4 に示す。

図 1 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_{10}\text{H}_{17})$ (リモネン) の IR スペクトル

図 2 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_{10}\text{H}_{17})$ (リモネン) の NMR スペクトル (60 Mc)

図 3 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_{10}\text{H}_{17})$ (β -ピネン) の IR スペクトル

*2 例えば白金を触媒とするスチレンへの付加の場合、トリクロルシランでは、 β 付加が主であるが、ポリメチルヒドロシロキサンでは、 α 付加が同程度までおこる。伊与田, 未発表; cf. M. C. Musolf, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, 29, 2519 (1964).

*3 伊与田, 未発表。

12) J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4104 (1958).

13) J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1351

14) T. G. Selin, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1863 (1962).

15) H. M. Bank, J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, 29, 792 (1964).

表 1 テルペン置換基を持つシラン誘導体の物理定数

No.	名 称	式	bp (°C/mmHg)	n_D^{25}	d_4^{25}	$[\alpha]_D^{(20^\circ\text{C})a)}$	η
IV	Dichloro(9- <i>p</i> -menthen-1-yl)- methylsilane	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	110/3	1.4841	1.0578	+49.5(29°C)	
V	(9- <i>p</i> -Menthen-1-yl)trimethyl- silane	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	80/3	1.4645	0.8467	+58.5(30°C)	
	(文 献 値 ¹¹⁾)		122.5/14	1.4680	0.8493	+61.8(18°C)	
VIII	<i>cis, trans</i> -(9- <i>p</i> -Menthanyl)- trimethylsilane	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	75/3	1.4537	0.8299	-0.38(25°C)	
IX	Chloro(9- <i>p</i> -menthen-1-yl)- methylphenylsilane	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$	170/3	1.5311	—	+2.0(29°C) ^{b)}	
X	<i>sym</i> -Di(9- <i>p</i> -menthen-1-yl)- dimethyldiphenyl disiloxane	$[\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$	235~ 240/0.024 ~0.029	1.5272	1.0069	+2.0(31°C)	
XIII	Poly(9- <i>p</i> -menthen-1-yl)- methylsiloxane	$[\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$	—	1.4876	0.9894	+51.3(31°C)	260 CSK(25°C) 165 CSK(33°C)
XIV		$[\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_{2n}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	—	1.4842	1.0000	+49.7(31°C)	410 CSK(25°C) 230 CSK(33°C)
V	Dichloromethyl(<i>trans</i> -10- pinanyl)silane	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	80/1	1.4846	1.0700	-4.63(23°C)	
VII	Trimethyl(<i>trans</i> -10-pinanyl)- silane	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	54/1	1.4646	0.8591	-5.12(24°C)	
XI	Chloromethylphenyl(<i>trans</i> - 10-pinanyl)silane	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$	127/0.5	1.5299	1.0883	-1.98(26°C)	
XII	<i>sym</i> -Dimethyldiphenyldi- (<i>trans</i> -10-pinanyl) disiloxane	$[\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$	215 ~220/0.025	1.5309	1.0174	-1.63(25°C)	
XV	Polymethyl(<i>trans</i> -10- pinanyl)siloxane	$[\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$	—	1.4950	1.0236	-6.74(13°C)	6500 CSK(25°C)
XVI		$[\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_{2n}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	—	1.4881	1.0201	-5.23(13°C)	5600 CSK(25°C)

a) 無溶媒で測定 b) 比重の補正をしてない

図 4 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_{10}\text{H}_{17})$ (β-ピネン) の NMR
スペクトル (60 Mc)

リモネン付加物のメチル誘導体のガスクロマトグラムは、PEG 6000 を固定相として、約 92% 以上を占める主ピークと計 8% 以下の 3 個のピークにわかれた。不純物のうち、最大のピークは後に合成した β-ピネン付加物の相対保持容量 (α-ピネン=1.00) 3.11 と一致した。他のピークはカンフェンの付加物には一致しなかった。IR スペクトル (図 1) から、リモネンの環外メチレンによる吸収 $1645, 3080, 890 \text{ cm}^{-1}$ が消失し、一方、環内の二重結合に由来する吸収 $1670 (\nu_{\text{C}=\text{O}}), 790 (\delta_{\text{C}-\text{H}}) \text{ cm}^{-1}$ は残っている。このことから、まず、環外二重結合への付加が優先していることがわかる。この事実、NMR スペクトル (図 2) から、 $\delta=4.66 \text{ (ppm)}$ (環外 $=\text{CH}_2$) が消え、 $\delta=5.25 \text{ (ppm)}$ (環内 $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$) の残っていることと一致する。さらに $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ ($\delta=1.61 \text{ (ppm)}$, sing.) と $\text{CH}_3-\text{CH}-$ ($\delta=0.88 \text{ (ppm)}$, doub.) の量比はほぼ 1:1 と認められる。さらに、Adams の酸化白金触媒を用いて接触還元すると、トリメチル化合物 1 mol に対して

1 mol の水素吸収があり、1 分子中 1 個の二重結合が存在していることが確認された。

これらの事実は、塩化白金酸を触媒とするリモネンとシランとの反応はつぎのように進んでいることを支持する。

ラジカル付加では比較的自由な付加が起こり易いが、白金触媒では選択的に進み易いこと、およびその付加の方向などは、すでにおこなった 4-ビニルシクロヘキセンへの付加¹⁴⁾の場合とも符合する。なお、ガスクロマトグラフにより約 8% の不純物を見た原因は、原料自体の純度がやや低かったこと、特にリモネンと反応性の等しい、β-ピネンなどが混入していたことが挙げられる。本実験で得たトリメチル誘導体と Calas らの得たものの物理定数の比較を表 1 に示す。

一方、β-ピネン付加物からのトリメチル誘導体は、ガスクロマトグラフにより純度 99.2% と算出され、ほかに計 0.8% 以下のカンフェンからのものでない 2 個の不純物ピークが認められた。IR スペクトル (図 3) からは β-ピネンの環外メチレンによる $1640 (\nu_{\text{C}=\text{O}}), 3080 (\nu_{\text{C}-\text{H}}), 870 (\delta_{\text{C}-\text{H}}) \text{ cm}^{-1}$ が消失し、他に二重結合が存在する形跡は認められない。このことから、末端メチレンへの付加はおきているが、式 (1) のような四員環の開裂はおきていないと推定される。さらに NMR スペクトル (図 4) から $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ に相当する共鳴吸収 ($\delta=7\sim 4.5 \text{ ppm}$) が認められず、 $-\text{CH}_3$ の共鳴吸収が $\delta=0.83 \text{ ppm (sing.)}$ と 1.20 ppm (sing.) で

*4 伊与田 惇, 林 和子, 有機金属化合物討論会, 昭和 38 年 10 月。

量比もほぼ 1:1 で認められる。これは四員環構造が保たれていることを示すもので、もし式 (1) のような開裂がおきていたとすればメチル基は等価となり doublet になると考えられる。このことは Adams の酸化白金による接触還元を行なっても水素の吸収は認められなかったことと一致している。以上の事実から塩化白金酸を触媒とする β -ピネンとシランとの付加はつぎのように進んでいると考えられる。

V はピナン環を持ち、シス型とトランス型が可能であるが、ガスクロマトグラフでは単一成分を与えることを考慮し、NMR スペクトルの $gem-(CH_3)_2$ の共鳴位置 $\delta=0.83, 1.20$ をシス-, トランス-ピナンの文献値^{16,17)}と比較することにより、V はトランス-ピナン環構造であるときめられる。この構造は、環外二重結合に対し、単純に立体障害の少ない側からシス付加が起こったとする構造とは逆である。このことは、付加の遷移状態での立体障害よりも、付加生成物での立体障害の方がより大きく働いているとすれば理解できる。類似の反応として、 B_2H_6 の β -ピネンへの付加において、まず立体障害の少ない側から入ってシス体を与えた後、生成物における立体障害のためトランス体に異性化する例があげられる^{18,19)}。

白金を触媒とする $\equiv Si-H$ の付加の場合でも、いったんシス体をへて転移しているのかどうか問題になるが、Si の場合には、 $gem-(CH_3)_2$ の側から進行していると考えた方がよいように思われる。

これらのクロルシラン付加物は単独またはジメチルジクロルシランとともに氷上で加水分解し、加水分解物に末端基として少量のヘキサメチルジシロキサンを加え、水酸化カリウムを触媒として、 $160^\circ C$ 、4 時間反応させると淡黄色のやや粘い油分としてテルペン基を含むシロキサンポリマーが得られた。

また常法によりフェニルグリニャール試薬を作用させて 1 個の塩素をフェニル化し、これを加水分解縮合させて、メチル、フェニル、およびテルペン置換基を含むジシロキサンを無色の油分として得た。これらのものの IR スペクトルは、わずかにシラノー

ル (3350 cm^{-1} ν_{O-H}) が認められる場合があったほかは、 $Si-CH_3$, $Si-O$, $Si-\text{C}_6\text{H}_5$ など期待する構造とよく一致するスペクトルが得られた。

これら一連の反応によって得た化合物の物理定数は表 1 のようである。

白金触媒でシラン化合物の付加反応を行なう場合、オレフィンの異性化を伴うことが知られている。本実験のテルペン類炭化水素でもやはり異性化はおきている。異性化物の分布などは通常の酸触媒によるものとはほぼ同じようであって、主に β -ピネン $\rightarrow$ α -ピネン $\rightarrow$ カンフェン、リモネン、 α -シメンのような経路をたどるようであるが、詳しくは調べてない。しかし、本実験で用いたおだやかな付加条件では、異性化量はそんなに多くはなく、特にリモネンでは実際上ほとんど異性化はおこらなかった。

付加反応により新たに不斉炭素ができる場合、オレフィン中にすでに存在している不斉炭素によって、どこまで不斉誘導ができるかは興味ある問題である。 β -ピネン付加物では、V の 2 位の炭素は環の立体的な要請からほぼ完全に不斉誘導されているものと推定される。リモネン付加物では、4 位の不斉炭素によって 8 位に不斉誘導される可能性があるが、これについて調べるため付加物を還元し、4 位の不斉炭素を消してみると、 $[\alpha]_D^{25} = -0.38^\circ$ のわずかではあるが旋光性が見られた。還元物のガスクロマトグラムは 2 成分にわかれ、シスおよびトランス体の生成を示している。一方、リモネン付加物のトリメチル誘導体 (VI) の中には不純物として β -ピネン付加物の混入が認められており (約 5%)、VI の還元物 (VII) 中には保持容量が重なって確認されないけれども、同程度にこのものが混入しているものと考えた方がよいだろう。しかし、この夾雑 β -ピネンにより説明のつくのは、VII の旋光度 -0.38° のうち -0.26° 程度である。残りの -0.12° 程度は不斉誘導されたのではないかと推定される。すなわち、リモネンの場合にも反応時の立体規制が可能であることを示している。

3 実 験

3.1 試料, 方法

(一)- α -ピネン (I) は岸田化学製試薬テレピン油より回転バンド蒸留塔で分離したもの、bp $50\sim 51^\circ C/15\text{ mmHg}$, $n_D^{25}=1.4630$, $[\alpha]_D^{14}=-41.6^\circ$, ガスクロマトグラフによる分析値は、 α -ピネン 97.5%, β -ピネン 0.7%, カンフェン 1.3%, ジペンテン 0.5% (PEG 6000, 2.5 m, $137^\circ C$, He), (一)- β -ピネン (II) 日本テルペン (株) 製品を蒸留して用いる。bp $67\sim 68^\circ C/33\text{ mmHg}$, $n_D^{25}=1.4646$, $[\alpha]_D^{14}=-20.6^\circ$, PEG 6000 による分析値 β -ピネン 98.0%, α -ピネン 2.0%。

(+)-リモネン (III) 植物精油より分取したもの、bp $66\sim 68^\circ C/22\text{ mmHg}$, $n_D^{25}=1.4707$, $\alpha_D^{25}=+19.6^\circ$ (2 cm セル中), PEG 6000 によるガスクロマトグラフ分析値はリモネン 75.5%, α -ピネン 1.0%, β -ピネン 5.8%, p -シメン 16.8%, カンフェン 0.8%。

メチルジクロルシラン ($CH_3(H)SiCl_2$) は信越化学 (株) 製品を蒸留して用いた。ポリメチルヒドロシロキサン $[CH_3(H)SiO]_n$ は Union Carbide 社 L-31 をそのまま用いる。

触媒は不二化学製特級塩化白金酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) をイソプロピルアルコールに溶かし、0.1 mol/l 溶液として添加した。

16) M. Modena, R. B. Bates, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, A, 3, 949 (1965).

17) W. Cocker, P. V. R. Shannon, P. A. Staniland, *J. Chem. Soc. (C)*, 1966, 41.

18) J. C. Braun, G. S. Fisher, *Tetrahedron Letters*, No. 21, 9 (1960).

19) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2544 (1961).

Adams の酸化白金は、塩化白金酸と硝酸ナトリウムから常法にしたがい作り、デシケーター中に保存した²⁰⁾。

付加反応、および縮合反応は、すべて窒素雰囲気中でおこなった。物理定数は表 1 にまとめて示した。

3.2 ポリメチルヒドロシロキサンとの付加

3.2.1 (+)-リモネンと $[\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}]_n$ との反応 L-31 10 ml, III 30 ml, 白金触媒 0.05 ml (0.5×10^{-5} mol) を封管につめ、電気炉中で 150°C, 3 時間加熱反応させると全体が白色ゲル状になる。減圧蒸留するとテルペン 10.5 ml が回収され、白色粉末 23.5 g を得た。熱ベンゼン、キシレンでわずかに膨潤する。アセトン、アルコール、ヘキサンに不溶。

L-31 を等量のポリジメチルシロキサン $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ (DC-200, 100 CSK) で希釈して反応させても同様に乳白色ゲル状物になる。ベンゼンで膨潤する。エーテルで未反応物を抽出して乾燥したものは黄色に着色し、ベンゼンにも膨潤しない。

3.2.2 α -ピネンと $[\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}]_n$ との反応 L-31 10 ml, I 30 ml, 白金触媒 0.05 ml (0.5×10^{-5} mol) をリモネンの時と同様に 150°C, 3 時間反応させたものは液状であるが、減圧蒸留すると 53°C/22 mmHg で未反応ピネンが 27 ml 回収され、固いゲル状物 4 g が得られた。融点を持たない。

L-31, 3.4 ml, I 10.2 ml, 白金触媒 0.01 ml (0.1×10^{-5} mol) を 220°C, 5 時間反応させたものからは回収蒸留物 7.3 ml, 固体残分として付加物 3.5 g を得た。

3.3 メチルジクロルシランとの付加

3.3.1 メチル(9-*p*-メンテン-1-イル)ジクロルシラン (IV) の合成 III 115 g (0.85 mol), $\text{CH}_3(\text{H})\text{SiCl}_2$ 75 g (0.65 mol), 白金触媒 0.25 ml (2.5×10^{-5} mol) をよく混合し、150°C, 4 時間加熱反応させる。減圧蒸留して、未反応物回収 32 g, 初留分 12 g をわけた後、bp 110°C/3 mmHg の留分として付加物 (V) を 122 g (収率 75%) 得た。蒸留残 13 g, Cl 分析値 28.0%, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{SiCl}_2$ として計算値 28.2%。IR*, 1665 (b, vw), 1480 (s), 1445 (sh), 1400 (m), 1375 (s), 1260 (vs), 1215 (m), 1150 (m), 1095 (m), 1010 (m), 910 (m), 870 (m), 815 (vs), 740 (w), 685 (m) cm^{-1} 。

3.3.2 メチル(*trans*-10-ビナニル)ジクロルシラン (V) の合成 II 107.5 g (0.8 mol), $\text{CH}_3(\text{H})\text{SiCl}_2$ 84 g (0.73 mol), 白金触媒 0.25 ml (2.5×10^{-5} mol) を 150°C, 4 時間反応させる。蒸留して未反応 $\text{CH}_3(\text{H})\text{SiCl}_2$ 4.5 g, ピネン留分 17.5 g, 初留分 86~88°C/2 mmHg 13.3 g, 主留分 (V) 88~89°C/2 mmHg 138.2 g, 蒸留残 6.5 g をわけた。主留分の収率 75%。Cl 分析値 28.3%, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{SiCl}_2$ として計算値 28.2%。IR, 1445 (s), 1450 (vs), 1390, 1375 (d, s), 1360 (s), 1260 (vs), 1210 (m), 1125, 1110 (dm), 1030, 1010 (dm), 930, 915 (d, m), 860 (s), 805, 780 (d, vs), 740 (s), 685 (vs) cm^{-1} 。

3.4 トリメチル誘導体の合成

3.4.1 トリメチル(9-*p*-メンテン-1-イル)シラン (VI) の合成 IV 12.5 g (0.05 mol) を 70 ml のエーテルに溶かし、マグネシウム 0.3 mol より作った塩化メチルマグネシウム中に滴下し、3 時間還流加熱する。常法により過剰のグリニャール試薬を

分解したのち蒸留して VI 6.9 g (収率 66%) を得る。ガスクロマトグラフによる分析結果は、主成分 (α -ピネンに対する相対保持容量 4.91) 92%, 副成分 1 (2.53) 1%, 2 (3.11) 5%, 3 (3.55) 2% (PEG 6000, 2.5 m, 185°C, He 40 ml/min), 元素分析値 C 74.20%, H 12.20% ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}$ として計算値それぞれ 74.29%, 12.48%)。IR および NMR スペクトルを図 1, 2 に示した。

3.4.2 トリメチル(*trans*-10-ビナニル)シラン (VII) の合成 VI と同様に, V 17 g (0.067 mol) を CH_3MgCl 0.3 mol で処理し、トリメチル化合物 VII を 11.2 g (収率 63%) 得た。ガスクロマトグラフ分析結果、主成分 (α -ピネンに対する相対保持容量 3.11) 99.2%, 副成分 1 (3.82) 0.5%, 2 (4.35) 0.3% (カラム条件は 3.4.1 (VI) と同じ)。元素分析値 C 73.92%, H 12.10% ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}$ として計算値それぞれ 74.29%, 12.48%)。IR および NMR スペクトルは図 3, 4 のようであった。

3.5 メチル誘導体の接触還元

フラスコ中に Adams の酸化白金 97 mg, 氷酢酸 10 ml を入れ、あらかじめ触媒を還元した後 VI 472.6 mg (2.10×10^{-3} mol) を加えて室温でかきまぜて還元した。約 2 時間で反応を終り、標準状態で 45.1 ml (2.05×10^{-3} mol) の水素吸収があった。多量に還元物を得るために, VII 2.84 g, 酸化白金 100 mg, 酢酸 20 ml でおこない約 10 時間で還元を終った。減圧で酢酸を除き、減圧蒸留して 75°C/3 mmHg の留分 VIII 2.2 g を得た。PEG 6000 (2.5 m, 161°C, 50 ml/min, He) によるガスクロマトグラフでは、 α -ピネンに対する相対保持容量 3.29, 3.44 にピークを得た。これはおのおのトランスおよびシスに相当する。またその量比は、トランス体:シス体=3:2 の割合であった。元素分析値 C 73.63%, H 13.48% ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}$ として計算値, それぞれ 73.49%, 13.28%)。物理定数を表 1 に示す。IR, 1450, 1440 (d, s), 1415 (m), 1370 (s), 1260 (sh), 1250 (vs), 1210 (m), 870 (s), 855, 835 (d, vs), 780 (w), 750 (m), 680 (s) cm^{-1} 。

VII について、同様に接触還元するも、水素の吸収は認められなかった。

3.6 フェニル化とジシロキサンの合成

3.6.1 メチルフェニル(9-*p*-メンテン-1-イル)クロルシラン (IX) の合成 IV 30 g (0.12 mol) を 200 ml のエーテルに溶し、臭化フェニルマグネシウム 0.12 mol を滴下、反応させる。さらに、ベンゼン 120 ml を加え、エーテルを留去し、内温 58°C で 4 時間加熱後減圧蒸留する。収量 11.8 g, Cl 分析値 11.8% ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{SiCl}$ として計算値 12.1%)。IR, 1595 (m), 1490 (m), 1445 (s), 1430 (s), 1400 (m), 1370 (s), 1330 (m), 1255 (s), 1215 (m), 1150 (w), 1110 (vs), 990 (m), 910 (m), 870 (m), 815~780 (vs), 740 (s), 690 (s) cm^{-1} 。

3.6.2 *sym*-ジメチルジフェニルジ(9-*p*-メンテン-1-イル)ジシロキサン (X) の合成 IX 11.8 g をエーテル 100 ml に溶し、氷上に徐々に注ぐ。エーテル層を炭酸水素ナトリウム溶液、水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥、蒸留する。収量 6.1 g。IR, 1600 (w), 1490 (w), 1450 (s), 1375 (s), 1325 (w), 1260 (vs), 1220 (m), 1115 (vs), 1000 (s), 910 (m), 870 (s), 810~780 (vs), 735 (vs), 700 (vs) cm^{-1} 。

3.6.3 メチルフェニル(*trans*-10-ビナニル)クロルシラン (XI) の合成 V 30 g (0.12 mol) について IX の合成と同様にお

*5 以下 2500 cm^{-1} 以上のものは省く。

20) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 17 巻) 有機化合物の反応 I (下)”, 丸善 (1961) p. 268.

こない, 80°C, 5 時間反応させ, 蒸留して XI を 10 g 得た。Cl 分析値 11.9% ($C_{17}H_{26}SiCl$ として計算値 12.1%)。IR, 1590(m), 1485 (s), 1465 (m), 1450 (s), 1420 (s), 1370, 1355 (d, m), 1250 (vs), 1110 (vs), 1025, 1015 (d, w), 930 (s), 860 (m), 810, 795 (d, vs), 780 (vs), 730 (vs), 690 (vs) cm^{-1} 。

3・6・4 *sym*-ジメチルジフェニルジ (*trans*-10-ビナニル) シロキサン (XII) の合成 XI 10 g をエーテル 100 ml に溶し, X の時と同様にして, 生成物 3.7 g を得た。元素分析値 C 76.66%, H 9.82% ($C_{34}H_{50}OSi$ として計算値 C 76.98%, H 9.43%)。IR, 1600 (w), 1450 (s), 1430 (s), 1355 (s), 1260 (vs), 1210 (m), 1110 (vs), 1050 (b, vs), 900 (m), 860 (w), 800 ~ 770 (b, vs), 725 (vs), 685 (vs) cm^{-1} 。

3・7 シロキサンポリマーの合成

3・7・1 ポリメチル (9-*p*-メンテン-1-イル)シロキサン (XIII) の合成 IV 48 g を 200 ml のエーテルに溶かし, 塩素を中和するに十分な炭酸水素ナトリウムを加えた氷上に滴下, 加水分解する。水洗後, 溶媒を除いて乾燥させる (約 40 g)。末端基として $[(CH_3)_3Si]_2O$ 0.1 ml, 触媒として水酸化カリウム 40 mg を加えて封管し, 160°C, 4 時間加熱する。反応後ベンゼンで溶かし出し, 希塩酸, 炭酸水素ナトリウム溶液, 水で洗い, 溶媒を除いた後, 減圧で十分揮発分を追い出し, 粘い油分として 36.5 g のポリマーを得た。元素分析値 C 65.56%, H 10.45% ($[C_{11}H_{20}OSi]_x$

として計算値, それぞれ 67.28%, 10.27%)。

3・7・2 ポリメチル (*trans*-10-ビナニル) シロキサン (XV) の合成 XIII と同様 V 50 g により得た加水分解物を水酸化カリウム 40 mg, $[(CH_3)_3Si]_2O$ 0.4 ml とともに 160°C, 4 時間反応させ重合物 38.5 g を得た。元素分析値 C 67.24%, H 10.80%, ($[C_{11}H_{20}OSi]_x$ として計算値, それぞれ 67.28%, 10.27%)。

3・8 ジメチルジクロルシランとの共加水分解縮合物の合成

IV 30 g (0.12 mol), $(CH_3)_2SiCl_2$ 7.7 g (0.06 mol) をベンゼン 150 ml に溶かし, 炭酸水素ナトリウム約 35 g を入れた氷上に滴下共加水分解を行なう。加水分解物 (約 25 g) は水酸化カリウム 20 mg, $[(CH_3)_3Si]_2O$ 0.4 ml とともに 160°C, 4 時間反応させて, 共縮合物 XIV を 20 g 得た。元素分析値 C 62.79%, H 10.11% ($[C_{24}H_{46}O_3Si_3]_x$ として計算値, それぞれ 61.74%, 9.93%)。IR スペクトルは単独重合物とほぼ同様であった。

同じ方法で, V 30 g (0.12 mol), $(CH_3)_2SiCl_2$ 7.7 g (0.06 mol) を共加水分解し, 縮合させて共重合物 XVI 20 g を得た。この共重合物は, リモネンの時と異なって, 不透明であるが, ベンゼンには透明に溶解する。元素分析値 C 63.88%, H 10.82% ($[C_{24}H_{46}O_3Si_3]_x$ として計算値, それぞれ 61.74%, 9.93%)。

(昭和 41 年 10 月, 有機金属化合物討論会発表)

本研究をおこなうにあたり, 原料テルペンを頂いた日本テルペン (株) に謝意を表する。

N-メトキシメチル 6-ナイロンの反応^{*1,2}

(昭和 42 年 12 月 21 日受理)

秋山雅安^{*3}・長栄博敏^{*4}・和気繁夫^{*5}・大河原 信^{*3}

N-メトキシメチル 6-ナイロン (MN) の反応性を, N-メトキシメチル-ε-カプロラクタム (MOC) と N-メチロール-ε-カプロラクタム (MC) をモデル物質として用い検討した。MC と β-ナフトール, p-クレゾール, 2-メルカプトベンゾチアゾールとの反応は容易に進行して縮合生成物を与えたが, 対応する条件で MN の縮合反応を試みたところ, 未反応の MN の回収か, あるいは MN の加水分解生成物であるナイロンを得るにとどまった。塩酸触媒による MN や MC, MOC の加水分解反応を 80% エタノール中で行ない, メチロール基の脱離速度を求めた。この加水分解反応では MN が特に大きな速度を示し, 50°C では MC, MOC の 100 倍にも達した。しかし反応の活性化エネルギーはほとんど変わらず, 活性化エントロピーに相違が見られた。いっぽう, MN との縮合反応を濃硫酸のような強酸中に行なうと室温で容易に進行して, ナイロン主鎖にメチレン基を介してブロムベンゼンや 2,4-ジクロルフェノール, o-ニトロフェノールなどの芳香族化合物を連結することができた。

1 緒 言

N-メトキシメチル 6-ナイロン (MN) は, 6-ナイロンをアルコール可溶性にするいっぽう酸や加熱処理によって不溶化すること

ともできる¹⁾工業化された反応性ナイロンである。この不溶化反応は, 実用化されているにもかかわらずどのような形で進むのかわからない。低分子の有機化学では, 酸アミドあるいはイミドの N-メチロール誘導体は酸触媒の存在下で N-メチルカチオン中間体 $[>N-CH_2 \leftrightarrow >N^+=CH_2]$ を形成し, これが強力な親電子的試薬となることがよく知られている。この反応はいわゆるアミドメチル化反応として合成化学上の重要な手法となっている²⁾。こ

*1 本報を「官能性高分子化合物の合成と反応に関する研究 (第 36 報)」とする。

*2 前報 (第 35 報), M. Kanbe, M. Okawara, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, in Press.

*3 Masayasu AKIYAMA, Makoto OKAWARA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

*4 Hirotohi NAGAE 住友ベークライト株式会社川崎工場: 神奈川県川崎市南加瀬字原町。

*5 Shigeo WAKE 大阪府立大学工学部: 堺市百舌鳥梅町。

1) (a) T. L. Cairns, H. D. Foster, A. W. Larchar, A. K. Schneider, R. S. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 651 (1949); (b) T. L. Cairns, H. W. Gray, A. K. Schneider, R. S. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 655 (1949).