トリメチルシリルシアニド

石川 佳代*・小野 沢 孝*

Trimethylsilyl Cyanide

Kayo ISHIKAWA* and Takashi ONOZAWA*

標題化合物トリメチルシリルシアニド(以下, TMS-CN と略す)は, シアノトリメチルシラン, トリメチルシリルニトリル, トリメチルシランカルボニトリルとも呼ばれている。Chem. Abstr. は, トリメチルシランカルボニトリルを採用している。1973年に D.A. Evans ら¹⁾がカルボニル化合物のシアノシリル化に用い, その有用性を報告して以来, 有機合成反応に盛んに利用されている。1967年から今日に至るまで Chem. Abstr. には, 関連の報告が 1000 以上収載されている。

1. 製 法²⁾

TMS-CN は, 種々の合成法が知られている。

国内では信越化学, および東京化成工業(株)が製造メーカーである。

2. 性 質

分子式	C ₄ H ₉ NSi
分子量	99.21
外観	透明液体
融点	10°C
沸点	117°C
比重	0.79

* 東京化成工業(株) ()

* TOKYO KASEI KOGYO CO., LTD. ()

引火点 1°C

屈折率 1.39(n_D²⁰)

3. 用 途

TMS-CN は, 様々な官能基と反応し, 有機合成に有用な種々の合成中間体を与え, 幅広い用途を持つ化合物である。主な反応を以下に示すが, 詳細は総説³⁾を参照していただきたい。

1) アルデヒドおよびケトンとの反応

TMS-CN はルイス酸の存在下, 立体障害の大きいアルデヒドあるいはケトンとも反応し, O-トリメチルシリルシアノヒドリンを生成する。一方近年ルイス塩基を用いる新規な O-トリメチルシリルシアノヒドリンの合成法も報告されている⁴⁾。それによればルイス塩基としてトリエチルアミンやトリブチルホスフィンなどを触媒量使用し, 種々のアルデヒドを高収率で O-トリメチルシリルシアノヒドリンに変換している。この方法は, 非酸性条件下で反応が進行することから注目されている。

このようにして合成した O-トリメチルシリルシアノヒドリンは, 種々の化合物へ誘導できる有用な合成中間体である。例えば, 還元するとβ-アミノメチルアルコールが得られ⁵⁾, 強塩基を作用させるとカルボニルアニオン等価体として機能する⁶⁾。

また、 α,β -不飽和カルボニル化合物との反応では、反応条件を変えることで、1,2-付加体と1,4-付加体をそれぞれ選択的に高収率で合成することができる⁷⁾。

近年、キラルなチタン触媒の存在下、アルデヒドとTMS-CNから光学活性O-トリメチルシリルシアノヒドリンを得る方法がいくつか報告されている⁸⁾。有用な光学活性合成中間体を得る簡便な方法として多方面での応用が期待されている。

2) オキシラン、オキセタン、アジリジンとの反応⁹⁾

ルイス酸存在下、オキシラン、オキセタンあるいはアジリジンにTMS-CNを作用させるとレギオ選択的に開環生成物を与える。一般的に硬いルイス酸を用いるとニトリルを生成し、軟らかいルイス酸では、イソニトリルを与える。

3) その他の反応

TMS-CNは、アシルクロリドからアシルシアニドを、 α -クロロエーテルから α -シアノエーテルを生成することができる。また、アルキルクロリド、ケテン、イソシアナート、シッフベース、オキシム、N-オキシドなど様々な基質と容易に反応し、有用な合成中間体を与える。

4. 取り扱い上の注意

毒物および劇物取締法にて劇物に指定されており、消防法では第4類第1石油類に該当する引火性液体である。水と極めて容易に反応し、猛毒性のシアニ化水素ガスを発生する。したがって、火気、熱源などの着火源や湿気に十分注意し、ドラフト内で適切な保護具着用の上取り扱う必要がある。なるべく早く使いきることが原則であるが、保管は毒物および劇物取締法、消防法に準拠し、火気、熱源、および直射日光を避け、不活性ガス下、冷暗乾所に貯蔵する。

5. 識別名番号・適用法規・その他

CAS Reg. No.	7677-24-9
国際統一商品分類	2931.00
消防法	第4類 第1石油類 危険等級II
毒・劇物取締法	劇物
国連番号	UN 2929

文 献

- 1) D.A. Evans, L.K. Truesdale, G.L. Carroll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 55
- 2) T.A. Bither, W.H. Knoth, R.V. Lindsey, Jr., W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4151 (1958); T. Livinghouse, *Org. Synth., Coll.*, Vol. 7, 517 (1990)
- 3) W.C. Groutas, D. Felker, *Synthesis*, **1980**, 861
- 4) S. Kobayashi, Y. Tsuchiya, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 537
- 5) D.A. Evans, G.L. Carroll, L.K. Truesdale, *J. Org. Chem.*, **39**, 914 (1974)
- 6) S. Hunig, G. Wehner, *Synthesis*, **1975**, 180; K. Fischer, S. Hunig, *J. Org. Chem.*, **52**, 564 (1987)
- 7) K. Utimoto, M. Obayashi, Y. Sishiyama, M. Inoue, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3389 (1980)
- 8) M. Hayashi, T. Matsuda, N. Oguni, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 3135
- 9) P.G. Gassman, T.L. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5849 (1982); K. Imi, N. Yanagihara, K. Utimoto, *J. Org. Chem.*, **52**, 1013 (1987); M.B. Sassaman, G.K.S. Prakash, G. A. Olah, *ibid.*, **55**, 2016 (1990); S. Matsubara, T. Kodama, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6379 (1990)

(平成8年8月30日受理)