

報告番号 ※ 甲第 711 号

# 主論文の要旨

題名

THE INTERACTIONS OF  
THE GROUP IV METAL-NITROGEN BONDS  
WITH HETEROCUMULENES.

(第IV族メタル-窒素結合とヘテロクムレンの反応)

氏名 松 田 勇

The Interactions of the Group IV Metal-Nitrogen  
Bonds with Heterocumulenes.

(第IV族メタル-窒素結合とヘテロクムレンの反応)

合成化学第1講座 松田 勇

1. 緒言

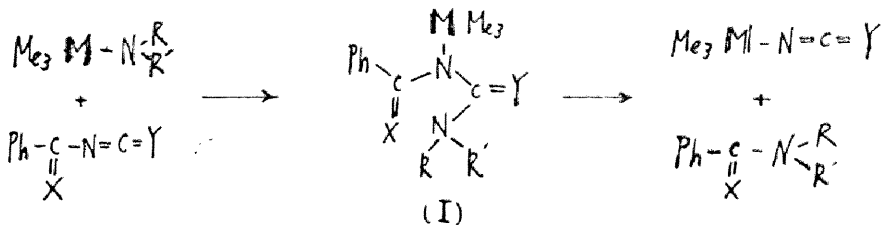
第IV族元素( $Si, Ge, Sn$ )は比較的ルイス酸性が小さく、共有結合性の高い有機金属化合物となり得る。しかも (i) 電気陰性度が小さいこと、(ii) 空のd-軌道を有していることなどの点で周期律表の同族中最上位にある炭素原子とは著しく性質が異なり、通常の有機化合物では予期されない反応が起こることが期待される。特に各種アクセプター化合物に対する有機金属化合物の反応様式のちがいを比較する場合に、比較的反応性の高い有機金属化合物を選ぶ必要がある。この観点から、本研究では第IV族金属-窒素結合とヘテロクムレン化合物との反応を検討し、第IV族元素間の反応様式の相違について検討した。

2. ベンザイルおよびチオベンザイルヘテロクムレンの反応。

2.1. 1:1 付加反応。

アルキルまたはアリールイソシアナートおよびイソチオシアナートとN-(トリメチルメタル)アミンとの反応では金属-窒素結合にイソシアナート、イソチオシアナートが挿入することが報告されている。ここでは強い電子吸引基である

カルボニル, 又はチオカルボニル基の導入により, 著しく親電子性を高めたベンゾイルおよびチオベンゾイルヘテロジメン化合物とN-(トリメチルメチル)アミンとの付加反応を検討したところ, いずれも次のように発熱的に1:1付加体を生成することを認めた. その反応性は  $Si < Ge < Sn$  の順に増加するのに対し, 付加体の安定性は逆に  $Si > Ge > Sn$  の順に減少する. このうちベンゾイルイソチオシアター<sup>1</sup>および-t-ブチルカルボジイミドとの反応では1:1付加体は容易にβ-脱離を起すことを見出した. とくにベンゾイル-t-ブチルカルボジイミドとの1:1付加体のβ-脱離反応ではN-(トリメチルメチル)-N'-t-ブチルカルボジイミドが高収率で生成し, この種のカルボジイミドの合成法として利用できる.



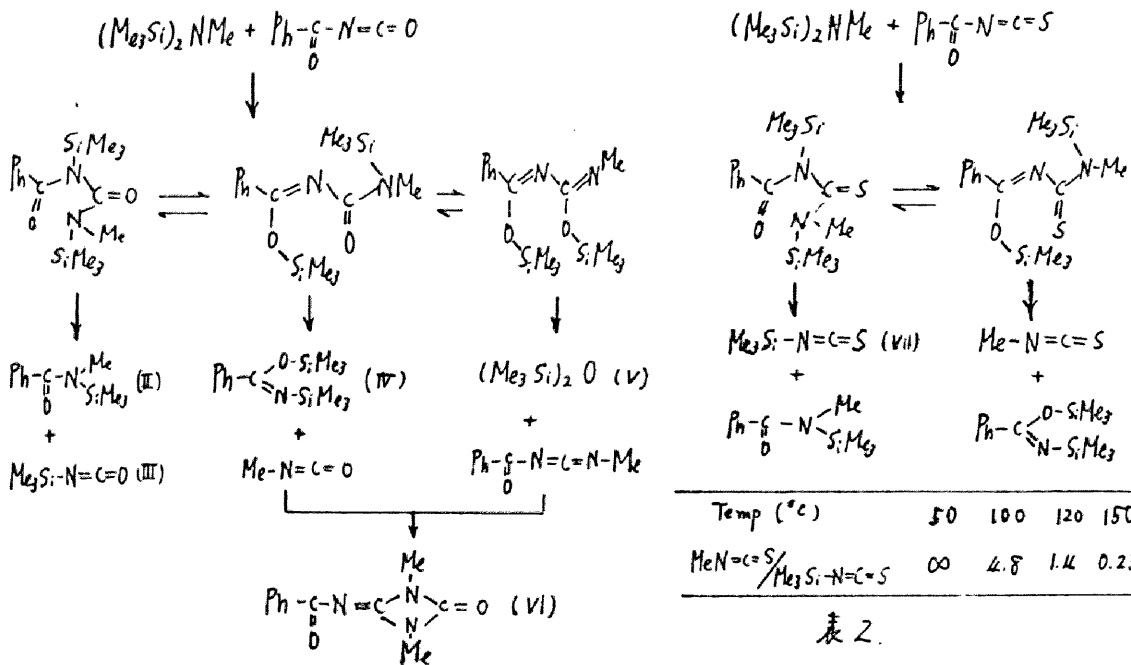
I	M	R	R'	X	Y	I	M	R	R'	X	Y
a	Si	Me	Me	0	0	j	Si	Me	Me	0	>N-Bu <sup>t</sup>
b	Si	Me	SiMe <sub>3</sub>	0	0	k	Si	Me	SiMe <sub>3</sub>	0	>N-Bu <sup>t</sup>
c	Ge	Me	Me	0	0	l	Ge	Me	Me	0	>N-Bu <sup>t</sup>
d	Sn	Me	Me	0	0	m	Sn	Me	Me	0	>N-Bu <sup>t</sup>
e	Sn	Me	SnMe <sub>3</sub>	0	0	n	Sn	Me	SnMe <sub>3</sub>	0	>N-Bu <sup>t</sup>
f	Si	Me	Me	0	S	o	Si	Me	Me	S	0
g	Si	Me	SiMe <sub>3</sub>	0	S	p	Ge	Me	Me	S	0
h	Sn	Me	Me	0	S	q	Sn	Me	Me	S	0
i	Sn	Me	SnMe <sub>3</sub>	0	S						

イミドとの反応では1:1付加体は容易にβ-脱離を起すことを見出した. とくにベンゾイル-t-ブチルカルボジイミドとの1:1付加体のβ-脱離反応ではN-(トリメチルメチル)-N'-t-ブチルカルボジイミドが高収率で生成し, この種のカルボジイミドの合成法として利用できる.

これらの脱離反応のうち, 最も注目すべきものはヘプタメチルジシランの

1:1付加体 I<sub>b</sub>, I<sub>g</sub> の場合である。すなわち、I<sub>b</sub> を 150°C で熱分解させると、N-(トリメチルシリル)メチルベンズアミド (II), トリメチルシリルイソシアナート (III), N,O-ビス(トリメチルシリル)ベンズイミデート (IV), ヘキサメチルジシロキサン (V) および、1,3-ジメチル-1,3-ジアゼチジン-2-オン-4-ベンゾイルイミド (VI) の5種類の生成物が得られた。また I<sub>g</sub> を 50 ~ 150°C の温度範囲で熱分解すると、トリメチルシリルイソチオシアナート (VII), II, メチルイソチオシアナート, および IV の生成が認められた。この場合1:1熱分解温度によって、生成物の割合が変化した。この結果および、低温での n.m.r. スペクトルで、トリメチルシリルシグナルが分裂し、高温で1:1収束するという

スキーム 1.



事実から、これは 1:1 付加体内におけるトリメチルシリル基の移動を



振同様の観点からN-(トリメチルスズ)ジメチルアミンに2倍モルのベン  
 ザイルイソシアナートを作用させたところ、異種のオキサジアジノン (XII) が生成し、  
 同時に炭酸ガスが放出された。さらにこの場合には1:1付加体Idが  
 残存すると、および触媒量のN-(トリメチルスズ)ジメチルアミンでもXIIが  
 生成することから、次のように中間にN,N-ジメチルカルバミン酸トリメチルスズ  
 エステル (XIII) が関与する脱炭酸二量化反応機構を提出し、別途合成  
 により確認した。

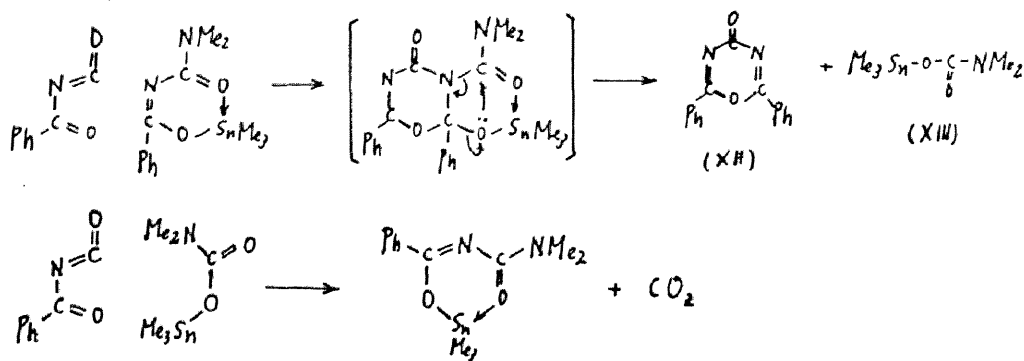


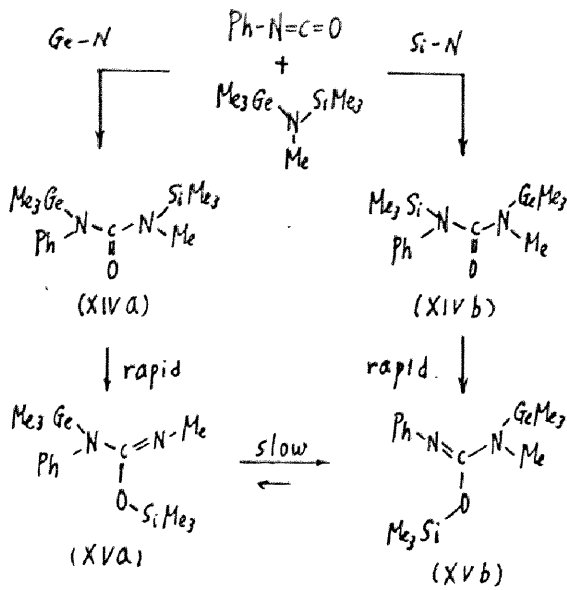
表3.

M	R	R'	収率 (%)				
			オキサジアジノン (IX)	オキサジアジノン (X)	Me <sub>3</sub> M-O-C(=O)-Ph	$\begin{matrix} R \\   \\ N-C-N=C=O \\   \\ R' \end{matrix}$ オキサジアジノン (XII)	
Si	Me	Me	83	-	80	-	-
Si	Et	Et	-	66	75	70	-
Si	n-Pr	n-Pr	48	27	70	34	-
Si	n-Bu	n-Bu	-	47	71	55	-
Si	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		76	-	80	-	-
Si	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		42	37	73	35	-
Si	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	35	58	66	57	-
Ge	Me	Me	54	-	56	-	27
Sn	Me	Me	-	-	-	-	52

N-(トリメチルゲルミル)ジメチルアミンの場合には周期律表から予想されるようにGe系とSnとの中間の性質を示し、Ge系、Sn両者の様式から予想される。オキサジアジノン(IX), (XII), 安息香酸トリメチルゲルミル, 1:1付加体 Ic, エトビ炭酸カスミ生成した。上記のように中心金属の種類によって、反応挙動が著しく変化するのは中心金属の分子内配位構造のとり易さが、 $Sn \gg Ge > Si$  の順で減少するに因ると考えられる。

### 3. 非対称ヘプタメチルジメチルアミンとヘテロケムレンの反応

従来、個々の反応で  $Si-N$ ,  $Ge-N$ ,  $Sn-N$  の反応性については定性的に論じられているが、ここで同一分子内に異なるIV族元素を含む化合物とヘテロケムレンとの反応を行なった。種々の組合せのうち、 $Ge=ルイジアナト$ とヘプタメチルシラゲルマサンとの反応例では、 $Ge=ルイジアナト$ に対する反応点は  $Ge-N$ ,  $Si-N$  の2ヶ所あり、しかも n.m.r. スペクトルでは反応直後のものと、蒸留精製後の生成物では明らかに差が認められた。時間経過とともに反応混合物を n.m.r. スペクトルで追跡すると、12時間後には蒸留精製した生成物と同一の物質を与えた。この結果から、つぎのスキームの如く、第1段階では  $Ge-N$ ,  $Si-N$  の双方で反応し、XIVa, XIVb を与え、さらにトリメチルシリル基の窒素系から酸素系への速い1,3-移動により、XVa, XVb にそれぞれ変化し、XVa, XVb の間で1,3-トリメチルゲルミル基の比較的遅い1,3-移動があるものと結論した。



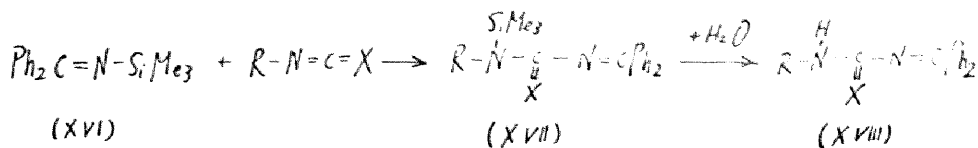
2で時間0以外種  
 1と3のXVa/XVb  
 の値が別に行な、E  
 Si-N, Ge-Nの競争  
 反応の結果の反応性比  
 Si-N/Ge-N 0.5と一致  
 するのは興味深い。

以上のような結果から、IV族元素の親和力は  $R_3\text{Si} : \text{O} > \text{S} \simeq \text{N}$ ,  
 $R_3\text{Ge} : \text{S} > \text{O} \simeq \text{N}$ ,  $R_3\text{Sn} : \text{S} > \text{O} > \text{N}$  の順であり、トリメチル  
 シル基の移動のし易さは  $\text{Si} \gg \text{Ge} > \text{Sn}$  の順と結論される。

4. N-(トリメチルシリル)ベンゾフェンイミンとイソシアナートおよび  
 イソチオシアナートとの反応。

N-(トリメチルシリル)ベンゾフェンイミンとイソシアナート類の反応では  
 C=N部分、Si-N部分の2ヶ所が反応点となり得ることが予想される。  
 この予想のもとに実験を行な、Eと3、反応はほぼ定量的に進行し、1:1  
 付加体を生成した。その構造は i.r., n.m.r. スペクトルおよび脱シリル  
 化生成物の u.v. スペクトル (250 nm. 付近に強い  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移の存在)  
 により、Si-N部分へイソシアナートおよびイソチオシアナートが挿入した錯  
 状生成物であると決定した。



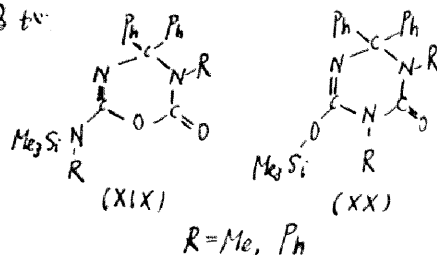


反応 XVI は 2 倍モルのイソシアナートと反応させると白色針状晶が生成するが、  
 元素分析からは 1:2 付加体と同定できる。その構造についてはスペクトル  
 データからは XIX, XX の 2 種類が考えられる。

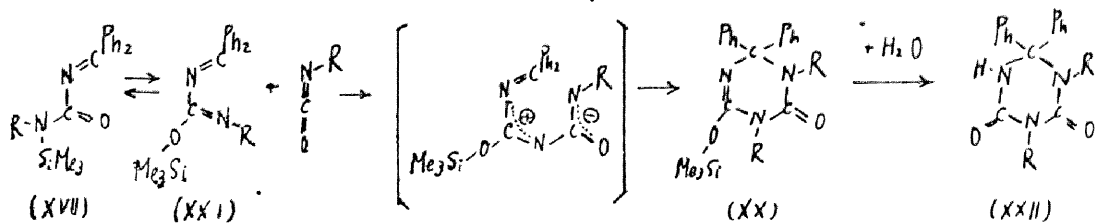
塩酸加水分解により、ベンゾフェノン、

ジフェニル尿素、および塩化アンモニウム

が生成することからトリアジン誘導体 XX と



決定した。このものが生成する過程は、先に生成した XVII のトリメチルシリル  
 基移動により生じた O-シリルイミデート構造 (XXI) がイソシアナートと [4+2] 環  
 化反応を起こした結果と解釈できる。ケイ素原子を導入しない場合には



同様な反応を行なって全く XXII が生成しないことから、1:1 付加体 XVII  
 でのトリメチルシリル基の 1,3-移動が重要な因子として関与していることは明らか  
 である。

以上の各研究から第 IV 族元素を含む有機金属化合物の反応性の  
 比較について、いくつかの重要な新しい知見を加えることができた。