

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-6727

(P2010-6727A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 F 7/12 (2006.01)	C O 7 F 7/12 J	4 G 1 6 9
B O 1 J 31/22 (2006.01)	C O 7 F 7/12 L	4 H O 3 9
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 F 7/12 M	4 H O 4 9
	B O 1 J 31/22 Z	
	C O 7 B 61/00 3 O O	
	審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)	

(21) 出願番号	特願2008-165484 (P2008-165484)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年6月25日 (2008. 6. 25)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	久保田 泰文
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
			越化学工業株式会社合成技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法

(57) 【要約】

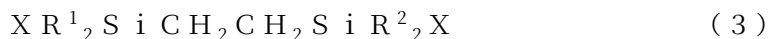
【解決手段】 イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、一般式 (1)

(R¹は炭素数1～20の置換又は非置換の1価炭化水素基を表し、Xはハロゲン基を表す。)

で表されるハロゲノジオルガノビニルシランと、一般式 (2)

(R²は炭素数1～20の置換又は非置換の1価炭化水素基を表し、Xは上記に同じ。)

で表されるハロゲノジオルガノシランとを反応させる一般式 (3)

(R¹、R²、Xは上記に同じ。)

で表される1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【効果】 本発明の製造方法によれば、イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、ハロゲノジオルガノビニルシランとハロゲノジオルガノシランを反応させることにより、選択的に1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンを提供できる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下、下記一般式 (1)



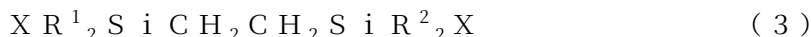
(式中、 R^1 は炭素数 1～20 の置換又は非置換の 1 価炭化水素基を表し、X はハロゲン基を表す。)

で表されるハロゲノジオルガノビニルシランと、下記一般式 (2)



(式中、 R^2 は炭素数 1～20 の置換又は非置換の 1 価炭化水素基を表し、X は上記に同じ。)

で表されるハロゲノジオルガノシランとを反応させることを特徴とする下記一般式 (3)



(式中、 R^1 、 R^2 、X は上記に同じ。)

で表される 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【請求項 2】

上記式 (1) で表されるハロゲノジオルガノビニルシランがクロロジメチルビニルシランであり、上記式 (2) で表されるハロゲノジオルガノシランがクロロジメチルシランであることを特徴とする請求項 1 記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【請求項 3】

式 (2) のハロゲノジオルガノシランの使用量が、式 (1) のハロゲノジオルガノビニルシラン 1 モルに対して 0.5～2.0 モルである請求項 1 又は 2 記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【請求項 4】

イリジウム触媒が、クロロ (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (I) ダイマーである請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

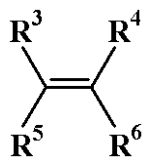
【請求項 5】

イリジウム触媒の配合比が、イリジウム原子として式 (1) のハロゲノジオルガノビニルシラン 1 モルに対して 0.000001～0.01 モルである請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【請求項 6】

触媒がイリジウム触媒であり、反応が下記一般式 (4)

【化 1】



(4)

(式中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数 1～10 の 1 価炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、 R^5 、 R^6 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～10 の 1 価炭化水素基である。)

で示される化合物をイリジウム触媒のイリジウム原子 1 モルに対して 0.5～10,000 モルの割合で存在させて行われる請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【請求項 7】

ロジウム触媒が、クロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) ダイマーである請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

触媒がロジウム触媒であり、式(2)のハロゲノジオルガノシランとロジウム触媒中に、式(1)のハロゲノジオルガノビニルシランを添加して反応を行う請求項1～3、7のいずれか1項記載の1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンの製造方法。

【請求項9】

反応雰囲気、窒素、アルゴン、ヘリウムから選ばれる不活性ガスである請求項1～8のいずれか1項記載の1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンの製造方法。

【請求項10】

反応温度が0～200℃である請求項1～9のいずれか1項記載の1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンの製造方法に関する。本発明の1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンの製造方法は、イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、ハロゲノジオルガノビニルシランとハロゲノジオルガノシランを反応させることにより、付加異性体をほとんど又は全く生成することなく選択的に1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンを製造することができる。

【背景技術】

【0002】

1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンは、1級アミノ基と反応して5員環ジシラジド誘導体を形成することにより1級アミノ基を保護することができるため、1級アミンの保護用反応剤として有用な化合物である(非特許文献1)。例えば、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンは、β-ラクタム化合物の合成に利用されている(非特許文献2)。

20

【0003】

1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンは、ヒドロシリル化反応により合成することができる。例えば、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンを製造する方法としては、クロロジメチルビニルシランとジメチルクロロシランを、白金化合物触媒、例えば塩化白金酸のアルコール溶液を用いてヒドロシリル化反応を行うことにより合成する方法が知られている(非特許文献3)。

30

【0004】

しかしながら、白金触媒を用いてクロロジメチルビニルシランにジメチルクロロシランを付加した場合には、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンと共に、付加異性体である1, 1-ビス(クロロジメチルシリル)エタンが3%以上副生するという問題がある。1, 1-ビス(クロロジメチルシリル)エタンを含有した1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンを、1級アミンの保護に用いた場合には、次のような問題が考えられる。1, 1-ビス(クロロジメチルシリル)エタンは分子内で反応して4員環ジシラジド誘導体を形成することができず、片方のクロロシランしか反応しない場合や、2分子のアミノ基含有化合物と反応してしまう場合があり、1, 1-ビス(クロロジメチルシリル)エタンの含有量以上に、アミノ基の保護の反応を低下させてしまう。アミノ基含有化合物が、医薬品中間体等の高価な化合物の場合には、大きな損失となってしまう。

40

【0005】

以上のことから、1, 2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタン、特に1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンを、工業的に入手容易な原料を用いて、ヒドロシリル化反応により異性体を低減して製造する方法を開発することが望まれていた。

【0006】

【非特許文献1】Tetrahedron Letter, 11, 1787(1981)。

【非特許文献2】J. American Chemical Society, 107, 1698(1985)。

50

【非特許文献 3】J. American Chemical Society, (1960), 82, 1883-5.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記要望に応えたもので、付加異性体をほとんど又は全く生成することなく選択的に 1, 2-ビス（ハロゲノジオルガノシリル）エタンを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、ハロゲノジオルガノビニルシランとハロゲノジオルガノシランを反応させることにより、付加異性体をほとんど又は全く生成することなく選択的に 1, 2-ビス（ハロゲノジオルガノシリル）エタンを製造することができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】

即ち、本発明は、イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、ハロゲノジオルガノビニルシランとハロゲノジオルガノシランを反応させることにより、付加異性体をほとんど又は全く生成することなく選択的に 1, 2-ビス（ハロゲノジオルガノシリル）エタンを製造する下記の方法を提供する。

【0010】

請求項 1：

イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、下記一般式（1）



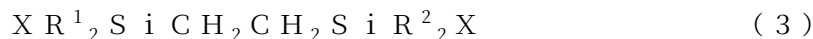
（式中、 R^1 は炭素数 1～20 の置換又は非置換の 1 価炭化水素基を表し、X はハロゲン基を表す。）

で表されるハロゲノジオルガノビニルシランと、下記一般式（2）



（式中、 R^2 は炭素数 1～20 の置換又は非置換の 1 価炭化水素基を表し、X は上記に同じ。）

で表されるハロゲノジオルガノシランとを反応させることを特徴とする下記一般式（3）



（式中、 R^1 、 R^2 、X は上記に同じ。）

で表される 1, 2-ビス（ハロゲノジオルガノシリル）エタンの製造方法。

請求項 2：

上記式（1）で表されるハロゲノジオルガノビニルシランがクロロジメチルビニルシランであり、上記式（2）で表されるハロゲノジオルガノシランがクロロジメチルシランであることを特徴とする請求項 1 記載の 1, 2-ビス（ハロゲノジオルガノシリル）エタンの製造方法。

請求項 3：

式（2）のハロゲノジオルガノシランの使用量が、式（1）のハロゲノジオルガノビニルシラン 1 モルに対して 0.5～2.0 モルである請求項 1 又は 2 記載の 1, 2-ビス（ハロゲノジオルガノシリル）エタンの製造方法。

請求項 4：

イリジウム触媒が、クロロ（1, 5-シクロオクタジエン）イリジウム（I）ダイマーである請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス（ハロゲノジオルガノシリル）エタンの製造方法。

請求項 5：

イリジウム触媒の配合比が、イリジウム原子として式（1）のハロゲノジオルガノビニルシラン 1 モルに対して 0.000001～0.01 モルである請求項 1～4 のいずれか

10

20

30

40

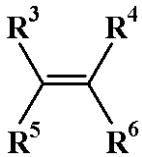
50

1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

請求項 6 :

触媒がイリジウム触媒であり、反応が下記一般式 (4)

【化 1】



(4)

(式中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数 1～10 の 1 価炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、 R^5 、 R^6 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～10 の 1 価炭化水素基である。)

で示される化合物をイリジウム触媒のイリジウム原子 1 モルに対して 0.5～10, 000 モルの割合で存在させて行われる請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

請求項 7 :

ロジウム触媒が、クロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) ダイマーである請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

請求項 8 :

触媒がロジウム触媒であり、式 (2) のハロゲノジオルガノシランとロジウム触媒中に、式 (1) のハロゲノジオルガノビニルシランを添加して反応を行う請求項 1～3、7 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

請求項 9 :

反応雰囲気、窒素、アルゴン、ヘリウムから選ばれる不活性ガスである請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

請求項 10 :

反応温度が 0～200℃である請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法によれば、イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、ハロゲノジオルガノビニルシランとハロゲノジオルガノシランを反応させることにより、選択的に 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンの製造方法は、イリジウム触媒又はロジウム触媒存在下に、ハロゲノジオルガノビニルシランとハロゲノジオルガノシランを反応させることにより、付加異性体をほとんど又は全く生成することなく選択的に 1, 2-ビス (ハロゲノジオルガノシリル) エタンを製造するものである。

【0013】

本発明で用いるハロゲノジオルガノビニルシランは、下記一般式 (1)



で表されるものである。

【0014】

上記式 (1) 中の R^1 は、炭素数 1～20、特に 1～6 の置換又は非置換の好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基等のアルキル基、シクロペン

10

20

30

40

50

チル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。また、上記式(1)中のXはハロゲン基であり、具体的にはフッ素基、塩素基、臭素基、ヨウ素基等が挙げられる。

【0015】

上記式(1)で表されるハロゲノジオルガノビニルシラン化合物として具体的には、クロロジメチルビニルシラン、クロロジエチルビニルシラン、クロロジ-*n*-プロピルビニルシラン、ブロモジメチルビニルシラン、ブロモジエチルビニルシラン、ブロモジ-*n*-プロピルビニルシラン等が挙げられる。

【0016】

本発明で用いるハロゲノジオルガノシランは、下記一般式(2)



で表されるものである。

【0017】

上記式(2)中の R^2 は、炭素数1~20、特に1~6の置換又は非置換の好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。また、上記式(2)中のXはハロゲン基であり、具体的にはフッ素基、塩素基、臭素基、ヨウ素基等が挙げられる。

【0018】

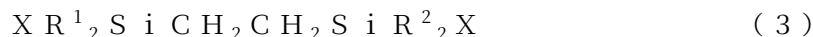
上記式(2)で表されるハロゲノジオルガノシラン化合物として具体的には、クロロジメチルシラン、クロロジエチルシラン、クロロジ-*n*-プロピルシラン、ブロモジメチルシラン、ブロモジエチルシラン、ブロモジ-*n*-プロピルシラン等が挙げられる。

【0019】

本発明のハロゲノジオルガノシラン化合物の使用量は、ハロゲノジオルガノビニルシラン1モルに対して0.5~2.0モル、特に0.9~1.2モル用いることが好ましい。

【0020】

本発明においては、上記式(1)のハロゲノジオルガノビニルシランと式(2)のハロゲノジオルガノシランとをイリジウム触媒又はロジウム触媒の存在下に反応させて、下記式(3)



で表される1,2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンを得るものである。なお、式(3)において、 R^1 、 R^2 、Xは上記した通りである。

【0021】

上記式(3)で表される1,2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンとして具体的には、1,2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン、1,2-ビス(クロロジエチルシリル)エタン、1,2-ビス(クロロジ-*n*-プロピルシリル)エタン、1,2-ビス(ブロモジメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ブロモジエチルシリル)エタン、1,2-ビス(ブロモジ-*n*-プロピルシリル)エタン等が挙げられる。

【0022】

本発明のイリジウム触媒としては、イリジウム塩、イリジウム錯体等である。イリジウム塩として具体的には、三塩化イリジウム、四塩化イリジウム、塩化イリジウム酸、塩化イリジウム酸ナトリウム、塩化イリジウム酸カリウム等が挙げられる。イリジウム錯体として具体的には、クロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー、ブロモ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー、ヨード(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー、クロロ(2,5-ノルボルナジエン)イリジウム(I)ダイマー、ブロモ(2,5-ノルボルナジエン)イリジウム(I)ダイマー

10

20

30

40

50

、ヨード（２，５－ノルボルナジエン）イリジウム（Ⅰ）ダイマー、１，５－シクロオクタジエン（アセチルアセトナト）イリジウム（Ⅰ）、クロロビス（シクロオクテン）イリジウム（Ⅰ）ダイマー、クロロカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）イリジウム（Ⅰ）等が挙げられる。特に、クロロ（１，５－シクロオクタジエン）イリジウム（Ⅰ）ダイマーを用いることが好ましい。

【００２３】

本発明のロジウム触媒としては、ロジウム塩、ロジウム錯体等である。ロジウム塩として具体的には、三塩化ロジウム、三臭化ロジウム、塩化ロジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸カリウム、三臭化ロジウム、三ヨウ化ロジウム等が挙げられる。ロジウム錯体として具体的には、クロロ（１，５－シクロオクタジエン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、プロモ（１，５－シクロオクタジエン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、クロロ（２，５－ノルボルナジエン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、プロモ（２，５－ノルボルナジエン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、ヨード（２，５－ノルボルナジエン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、クロロビス（シクロオクテン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、クロロビス（エチレン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、クロロビス（シクロオクテン）ロジウム（Ⅰ）ダイマー、アセチルアセトナト（１，５－シクロオクタジエン）ロジウム（Ⅰ）、アセチルアセトナトビス（シクロオクテン）ロジウム（Ⅰ）、アセチルアセトナトビス（エチレン）ロジウム（Ⅰ）、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ロジウム（Ⅰ）テトラフルオロボレート、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ロジウム（Ⅰ）トリフルオロメタンスルホネート、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム（Ⅰ）、クロロカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ロジウム（Ⅰ）等が挙げられる。特に、クロロ（１，５－シクロオクタジエン）ロジウム（Ⅰ）ダイマーを用いることが好ましい。

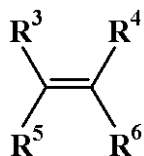
【００２４】

本発明のイリジウム触媒の配合比は特に限定されないが、ハロゲノジオルガノビニルシラン１モルに対し、イリジウム触媒をイリジウム原子として０．０００００１～０．０１モル、特に０．００００１～０．００１モル用いることが好ましい。触媒が０．０００００１モル未満では触媒の十分な効果が発現しない可能性があり、０．０１モルを超えると、触媒の量に見合うだけの反応促進効果がみられない可能性がある。

【００２５】

本発明においては、上記式（１）のハロゲノジオルガノビニルシランと、上記式（２）のハロゲノジオルガノシランとを上記イリジウム触媒の存在下に反応させるに際し、下記一般式（４）

【化２】



(4)

（式中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、 R^5 、 R^6 はそれぞれ水素原子又は炭素数１～１０の１価炭化水素基である。）

で示される化合物の存在下に反応を行うことが好ましい。

【００２６】

上記式（４）の化合物として具体的には、２－ヘキセン、３－ヘキセン、２－ヘプテン、２－オクテン、４－オクテン、２－デセン、５－デセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、２－ノルボルネン、１，３－シクロヘキサジエン、１，４－シクロヘキサジエン、４－ビニル－１－シクロヘキセン、１，５－シクロオクタジエン、２，５－ノルボルナジエン、５－ビニル－２－ノルボルネン、リモネン等が例示され、反応性、触媒の安定化の点から、１，５－シクロオクタジエンが最も好ましい。

【００２７】

上記式(4)で示される化合物の配合比は特に限定されないが、イリジウム触媒のイリジウム原子1モルに対し、0.5～10,000モル、特に1～1,000モルが好ましい。使用量が0.5モル未満では十分な効果が発現しない可能性があり、10,000モルを超えると、添加量に見合うだけの効果がみられない可能性があり、また、副生成物が多く生成し、収率及び純度が低下する可能性がある。上記式(4)で示される化合物は、イリジウム触媒と共に反応器に仕込むことができ、また反応途中で必要に応じて追加することができる。

【0028】

また、本発明のロジウム触媒の配合比は特に限定されないが、ハロゲノジオルガノビニルシラン1モルに対し、ロジウム触媒をロジウム原子として0.000001～0.01モル、特に0.00001～0.001モル用いることが好ましい。触媒が0.000001モル未満では触媒の十分な効果が発現しない可能性があり、0.01モルを超えると、触媒の量に見合うだけの反応促進効果がみられない可能性がある。

【0029】

本発明の反応は、ハロゲノジオルガノビニルシランと触媒中に、ハロゲノジオルガノシランを添加して行ってもよく、又はハロゲノジオルガノシランと触媒中に、ハロゲノジオルガノビニルシランを添加して行ってもよい。触媒としてロジウム化合物を用いる場合には、ハロゲノジオルガノビニルシランとロジウム触媒中に、ハロゲノジオルガノシランを添加して反応を行った場合には、1,2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エチレンが副生するため、ハロゲノジオルガノシランとロジウム触媒中に、ハロゲノジオルガノビニルシランを添加して反応を行うことが好ましい。

【0030】

なお、本発明の反応は無溶媒で進行するが、溶媒を用いることもできる。用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素系溶媒等が挙げられる。また、これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0031】

本発明の反応温度は特に限定されないが、常圧又は加圧下で0～200℃、特に10～100℃が好ましい。なお、反応時間は、通常1～100時間である。また、反応雰囲気としては、特に限定されないが、安全上、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが好ましい。

【0032】

本発明の1,2-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタン中に含まれる、付加異性体の1,1-ビス(ハロゲノジオルガノシリル)エタンの含有量の測定は、反応液の一部にナトリウムメトキシドのメタノール溶液等を添加して、クロル基をメトキシ基に変換した後にガスクロマトグラフィーにより行うことができる。

【実施例】

【0033】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。実施例中の付加異性体量は、¹H-NMR又はクロル基をメトキシ基に変換した後にガスクロマトグラフィーの面積パーセントより求めた。

【0034】

〔実施例1〕

300mlの4つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、クロロジメチルビニルシラン120.7g(1.0mol)とクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー67.2mg(イリジウム金属として0.0002mol)、1,5-シクロオクタジエン2.16g

(0.2 mol) を仕込み、内温を 33~45℃ に温調しながらクロロジメチルシラン 94.6 g (1.0 mol) を 8 時間掛けて滴下した。クロロジメチルシランの滴下中に 2 回に分けて 1, 5-シクロオクタジエン 2.16 g を追加した。滴下終了後、そのままの温度で、0.5 時間熟成を行うと反応は終了した。

得られた反応液の一部を取り出して、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、クロル基をメトキシ基に変換してガスクロマトグラフィーにより分析したが、1, 1-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンは観測されなかった。従って、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンが選択的に生成したことがわかった。得られた反応液を蒸留して、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン 200.2 g (0.93 mol) を得た。収率は 93.0% であった。得られた留分を ¹H-NMR により分析したところ、1, 1-ビス(クロロジメチルシリル)エタンは全く観測されなかった。

10

【0035】

[実施例 2]

500 ml の 4 つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、クロロジメチルシラン 189.2 g (2.0 mol) とクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ロジウム(I)ダイマー 9.9 mg (ロジウム金属として 0.00002 mol)、イソオクタン 150.7 g を仕込み、内温を 47~76℃ でクロロジメチルビニルシラン 241.4 g (2.0 mol) を 8.5 時間掛けて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で、0.5 時間熟成を行うと反応は終了した。

得られた反応液の一部を取り出して、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、クロル基をメトキシ基に変換してガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1, 1-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンの生成量は、1, 2-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンに対して 0.1% にすぎなかった。従って、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンが選択的に生成したことがわかった。得られた反応液を蒸留して、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン 400.1 g (1.86 mol) を得た。収率は 92.9% であった。

20

【0036】

[実施例 3]

500 ml の 4 つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、クロロジメチルシラン 94.6 g (1.0 mol) とクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ロジウム(I)ダイマー 4.9 mg (ロジウム金属として 0.00002 mol) を仕込み、内温を 47~76℃ でクロロジメチルビニルシラン 120.7 g (1.0 mol) を 12 時間掛けて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で、0.5 時間熟成を行うと反応は終了した。

30

得られた反応液の一部を取り出して、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、クロル基をメトキシ基に変換してガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1, 1-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンの生成量は、1, 2-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンに対して 0.1% にすぎなかった。従って、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンが選択的に生成したことがわかった。得られた反応液を蒸留して、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン 195.9 g (0.91 mol) を得た。収率は 91.0% であった。

40

【0037】

[比較例 1]

200 ml の 4 つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、クロロジメチルビニルシラン 30.2 g (0.25 mol) と塩化白金酸の 2% イソプロパノール溶液 48.8 mg (0.000005 mol) を仕込み、内温を 33~45℃ に温調しながらクロロジメチルシラン 23.7 g (0.25 mol) を 4 時間掛けて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で、0.5 時間熟成を行うと反応は終了した。

得られた反応液の一部を取り出して、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し

50

、クロル基をメトキシ基に変換してガスクロマトグラフィーにより分析したが、1, 1-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンの生成量は、1, 2-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンに対して3.3%生成していた。¹H-NMRによる分析でも、同様に約3%生成していることを確認した。

白金触媒を用いて反応を行った場合には、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンを選択的に合成することはできないことがわかる。

【0038】

[比較例2]

200mlの4つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、クロロジメチルシラン23.7g(0.25mol)と塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液48.8mg(0.000005mol)、を仕込み、内温を35~50℃に温調しながらクロロジメチルビニルシラン30.2g(0.25mol)を4時間掛けて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で、0.5時間熟成を行うと反応は終了した。

得られた反応液の一部を取り出して、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、クロル基をメトキシ基に変換してガスクロマトグラフィーにより分析したが、1, 1-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンの生成量は、1, 2-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタンに対して5.3%生成していた。

白金触媒を用いて反応を行った場合には、反応方法を変えても1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンを選択的に合成することはできないことがわかる。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 透

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

F ターム(参考) 4G169 AA06 BA21A BA21B BA27A BA27B BC71A BC71B BC74A BC74B BE33A

BE33B BE36A BE36B CB25 DA02

4H039 CA92 CF10

4H049 VN01 VP02 VQ02 VQ09 VR23 VR31 VS02 VS03 VS09 VT17

VT30 VV22 VW02 VW32