ジアルキルスズオキシドと酢酸エステルあるいは高級アルコールと
の反応およびジアルキルスズジアルコキシドの熱分解^{*1}

(昭和44年2月17日受理)

森 文男・佐野公彦・松田治和・松田住雄^{*2}

ジアルキルスズオキシド (R_2SnO , $R=CH_3$, $n-C_4H_9$) と酢酸エステルとの反応によりトリアルキルスズ型化合物を得た (77, 87%)。さらにエステルのかわりに高級アルコール ($R'OH$) を用いても、トリアルキルスズアルコキシドが得られた (92, 76%)。後者の反応では、中間に $R'O(R_2SnO)_nR'$ ($n=1, 2, \dots$) が生成され、これが熱分解をうけたものと考えられる。

$R=n-C_4H_9$ では、概して $n \geq 2$ 型のものの方が、減圧下の熱分解において $n=1$ 型のものよりも、トリブチルスズアルコキシドへの変換が容易であることがわかった。しかし $n=1$ 型のものでも熱分解を十分に行なえば、 $n \geq 2$ 型のものを経ることなく、ブチル基の不均化がおこり、トリブチルスズアルコキシドを生成した (83%)。

$R=CH_3$ では $n=1$ 型のものは認められず、下記の結果からもこれは $n \geq 2$ 型のものよりも、むしろ熱的に不安定ですぐにメチル基の不均化がおこり、トリメチルスズアルコキシドに変わってしまったものと考えられる。すなわち、ジメチルスズジメトキシドとジメチルスズオキシドとの反応生成物 ($n \geq 2$ 型のものに相当する) を常圧で熱分解し、生成物を連続的に反応系より取り出すことにより、97~99% の収率でトリメチルスズメトキシドを得たが、一方、ジメチルスズジメトキシドを単独で同条件下で熱分解しても、91% の収率で目的物を得ることができた。またジメチルスズジクロリドとナトリウムアルコキシド ($RONa$, $R=n-C_6H_{13}$, $n-C_8H_{17}$) との反応生成物を減圧下に熱分解しても、トリメチルスズアルコキシドのみが 95, 99% の収率で得られ、ジメチルスズジアルコキシドは認められなかった。

1 緒 言

さきに著者ら¹⁾ は、ジアルキルスズオキシドと酢酸フェニルあるいはプロピオン酸フェニルとを反応させることにより、トリアルキルスズ型化合物が生成することを報告したが、本報ではフェニルエステル以外の各種の酢酸エステルについて検討を行なった。このとき、高級アルコールの酢酸エステルとの反応においては、トリアルキルスズアセテートのほかに、トリアルキルスズアルコキシドも生成したので、単に高級アルコールのみを反応させる場合について検討を加えた。すでに、ジアルキルスズオキシド (R_2SnO) と高級アルコール ($R'OH$) との反応については報告があり、 $R'O(R_2SnO)_nR'$ の形の化合物で $n=1^{2,3)}$ ~ $6^{4)}$ などと生成すると考えられている。しかしながら、Ingham ら²⁾ あるいは Dub ら⁵⁾ の総説およびその引用文献においても、この反応生成物を蒸留した場合に関する記載はなく、もっとも簡単な $n=1$ 型の化合物は通常べつの方法で合成されており、しかも R' が高級なアルキル基になると、沸点および分析値などの記載もジブチルスズジブトキシド⁶⁾、ジブチルスズビスペンシルオキシド⁷⁾ などごく少数に限られている。そこで著者らは、この反応における生成

物の減圧蒸留を行なったところ、留出物はジアルキルスズジアルコキシドとトリアルキルスズアルコキシドとの混合物であり、熱処理中にアルキル基の不均化が容易におこって、トリアルキルスズアルコキシドが生成したことがわかった。ただしジメチルスズオキシド (DMTO と略す) との反応では、トリメチルスズアルコキシドのみが得られ、ジメチルスズジアルコキシドを単離することはできなかった。

前報⁸⁾ で、酢酸フェニルのかわりに酢酸あるいはフェノールを、それぞれ単独にジアルキルスズオキシドと反応させたとき、反応の中間に、ジスタノキサン構造を経やすいようなモル比を選ぶことにより、やはりトリアルキルスズ型化合物を生成することを報告した。しかし高級アルコールとの反応においては、ジアルキルスズオキシドに対し 10 倍モルのアルコールを用いても、反応生成物中にはスタノキサン構造のものがかなり存在し、これが熱処理により容易にトリアルキルスズ型アルコキシドに変わることがわかった。さらに、純粋なジアルキルスズジアルコキシド (前述の $n=1$ 型) を合成し、これのみを単独で、あるいはこれにジアルキルスズオキシドを添加したのち熱分解を行ない、トリアルキルスズアルコキシドの生成の要因を検討した。

またトリメチルスズメトキシド (TMTMe) の合成法として、次式のような方法^{9,10)} があるが、本報ではジメチルスズジクロリド (DMTDCh) とナトリウムメトキシドとの反応生成物を減圧下に

熱分解すると、一段で TMTMe が高収率で生成することも認められた。アルコールの炭素数が 4 以上のものに対しても¹¹⁾、著者らはテトラヒドロフラン (THF) 溶媒中でナトリウムアルコキシドを合成し、これに DMTDCh を反応させ熱処理を行なうこと

*1 この報文を「有機金属化合物の研究 (第 27 報)」とする。

*2 Fumio MORI, Kimihiko SANO, Haruo MATSUDA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部応用化学教室：大阪府吹田市字山田上。

1) 松田住雄, 松田治和, 森 文男, 工化, 70, 1751 (1967)。

2) R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.*, 60, 459 (1960)。

3) Bakelite Corporation, Brit. P., 664, 133; *Chem. Abst.*, 46, 11230 (1952)。

4) N. A. Rybakova, N. K. Taikova, E. N. Zil'berman, *Tr. Khim. i Khim. Tekhnol.*, 2, No. 1, 183 (1959); *Chem. Abst.*, 54, 10838 (1960)。

5) M. Dub, "Organometallic Compounds, Vol. II" Berlin. Heidelberg. New York (1967), p. 381。

6) *ibid.*, p. 398。

7) 勝村竜雄, 日化, 83, 729 (1962)。

8) 森 文男, 糟谷一郎, 松田治和, 松田住雄, 工化, 71, 399 (1968)。

9) E. Amberger, M. R. Kula, J. Lorberth, *Angew. Chem.*, 76, 145 (1964)。

10) J. Lorberth, M. R. Kula, *Chem. Ber.*, 97, 3444 (1964)。

11) G. P. Mack, E. Parker, U. S. P., 2700675; *Chem. Abst.*, 50, 397 (1956)。

により、トリメチルスズアルコキシドを高収率で得ることができた。

2 実 験

2.1 ジアルキルスズオキシドと種々の酢酸エステルとの反応

ジアルキルスズオキシドと種々の酢酸エステルとの反応条件およびその結果を表 1, 表 2 にまとめた。表 1 の実験に用いた反応装置は既報¹⁾と同様であり, DMTO と酢酸エステルとの混合物をかきまぜながら加熱し, 生成するトリメチルスズアセテート (TMTAc) を連続的に昇華析出させた。いずれの場合も析出が完了するまで約 2 時間であった。ジブチルスズオキシド (DBTO) を原料とする表 2 の No. 6, 7 では, 既報¹⁾と同様に 2 時間後の反応混合物を 5 mmHg 下で蒸留し, 蒸留可能分を水酸化ナトリウム水溶液で処理し, トリブチルスズ型化合物はビストリブチルスズオキシド (TBTO) として秤量するとともに, ジブチルスズ型化合物は DBTO として回収した。No. 8~10 に対しては, この分離法が副生するアルコール類の沸点の関係で不適当であることがわかったので, 以下のように処理を行なった。まず No. 8 では, 180°C/5 mmHg までに留出した固体を少量の *n*-ヘキサンで再結晶し, mp 85°C のトリブチルスズアセテート (TBTAc) (mp の文献値¹²⁾ 84.5~85°C) を, また 180~210°C/5 mmHg の留分をさらに蒸留をくりかえし 205~208°C/4 mmHg の留分を得た。このもののスズ分析値は Sn% 25.13, 分子量は 470.2 (ベンゼン溶媒による水点降下法, 以下分子量測定はすべて同じ) で, トリブチルスズデシルオキシド (理論値 Sn% 24.97, 475.4) と推定される。No. 9, 10 においては, 150°C/4 mmHg 以下の留分から TBTAc を得たが, この温度以上のトリブチルスズアルコキシドの留分は少量のため, これに酢酸を加え TBTAc とし

表 1 DMTO と各種酢酸エステルとの反応

(原料 DMTO 使用量 33.0 g (0.2 mol), 反応温度 180~200°C)

実験 番号 (No.)	原料酢酸エステル (g) (0.2 mol)	TMTAc (粗生成物) ^{a)} (g)
1	CH ₃ - -OCOCH ₃	30.0
2	-OCOCH ₃	37.2
3	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OCOCH ₃	45.7
4	-CH ₂ OCOCH ₃	30.0
5	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OCOCH ₃	34.4

a) 既報¹⁾同様少量のテトラメチル-1,3-ジアセトキシジスタノキサン (MACS) を含む。たとえば No. 1 では TMTAc 17.2 g (77%), MACS 2.8 g, 2 (CH₃)₂SnO → (CH₃)₃SnOCOCH₃ + CH₃-Sn と考えたときの TMTAc の理論収量は 22.3 g。

て定量確認した。

2.2 ジアルキルスズオキシドと高級アルコールとの反応

2.2.1 DBTO と高級アルコールとの反応 DBTO 99.6 g (0.4 mol) と *n*-オクチルアルコール 520.9 g (4.0 mol) を, キシレン還流下 (内容温度 165°C) に共沸で水を除きつつ 19 時間反応させたのち (留出した水は約 5.5 ml), 減圧蒸留を行ない (残分は 19.0 g), 留出物をさらに 5 回単蒸留をくりかえし表 3 に示したように, トリブチルスズオクチルオキシド (TBTOct) とジブチルスズビスオクチルオキシド (DBTBTOct) をそれぞれ単離した。*n*-ブチルアルコールを用いたときも類似の生成物を得ることができ, その結果も併記した。

つぎに DBTO 174.2 g (0.7 mol) と *n*-オクチルアルコール 182.3 g (1.4 mol) を, キシレン還流下 (153°C) に 5 時間反応させたのち (留出した水は約 7.2 ml), 5 mmHg 下で油浴を 120°C まで加熱し, 未反応アルコールを十分留去して 263.0 g の生成物を得た。これより 40.0 g を分取して, 表 4 に示したように, 各

表 2 DBTO と各種酢酸エステルとの反応^{a)}

(反応時間はすべて 2 時間)

実験 番号 (No.)	原料 DBTO (g) (mol)	原料酢酸エステル (g) (mol)	反応 温度 (°C)	TBTO (粗生 成物) (g)	対原料 DBTO 収 率 (%)	回 収 DBTO (g)	TBTAc (<i>n</i> -ヘキサ ン再結晶 (g))	トリブチ ルスズア ルコキシ ド (g)	残分 (g)
6	62.2 (4/16)	CH ₃ - -OCOCH ₃	14.1 (1.5/16)	160	32.5	87	5.0	—	24.3
7	62.2 (4/16)	-OCOCH ₃	17.4 (1.5/16)	180	31.7	85	4.0	—	29.3
8	124.4 (8/16)	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OCOCH ₃	42.8 (3/16)	185	—	—	32.0	17.4	56.0
9	24.9 (0.1)	-CH ₂ OCOCH ₃	5.6 (0.15/4)	185	—	—	3.9	5.0 (3.0) ^{b)}	12.4
10	24.9 (0.1)	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OCOCH ₃	6.5 (0.15/4)	185	—	—	4.3	5.5 (3.2) ^{b)}	12.0

a) 原料モル比は既報¹⁾で最高収率を与えたところの (DBTO): (酢酸フェニル) = 4:1.5 と同様。 b) TBTAc として定量したときの g 数。
* No. 8, 9, 10 のトリブチルスズ型化合物の収率はそれぞれ 51, 40, 43%。

表 3 DBTO と高級アルコールとの反応

実験 番号 (No.)	原料アルコ ール	生 成 物	沸 点 (°C/mmHg)	収量(収率) (g) (%)	元 素 分 析 値			<i>n</i> _D ²⁰	分子量
					C%	H%	Sn%		
11	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OH	Bu ₃ SnOC ₈ H ₁₇	158~161/2	43.8 (52)	—	—	28.06 (28.31)	1.4698	413.0 (419.3)
		Bu ₂ Sn(OC ₈ H ₁₇) ₂	199~203/1.5 ^{a)}	59.2 (30)	58.48 (58.66)	10.73 (10.67)	24.20 (24.15)	1.4747	b)
12	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	Bu ₃ SnOC ₄ H ₉	122~123/2 ¹³⁾ (124~128/3)	(48)	—	—	32.32 (32.68)	—	358.9 (363.2)
		Bu ₂ Sn(OC ₄ H ₉) ₂	138~140/2 ^{a)} (136~138/0.05)	(35)	50.60 (50.68)	9.85 (9.57)	31.34 (31.30)	1.4762	—

カッコ内は理論値および文献値。

a) Mack らの方法¹⁴⁾ (Bu₂Sn(OCH₃)₂ + 2 ROH → Bu₂Sn(OR)₂ + 2 CH₃OH) で合成したものの沸点は 198~199°C/1 mmHg。

b) 測定中に白濁し正確な値を得ることはできなかった。

12) G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 6, 49 (1956).

13) D. Cleverdon, J. J. P. Staudinger, D. Faulkner, J. N.

Milne, U. S. P., 2623892; *Chem. Abst.*, 47, 3036(1953).
14) G. P. Mack, E. Parker, U. S. P., 2727917; *Chem. Abst.*, 50, 10761 (1956).

表 4 DBTO と *n*-オクチルアルコールとの
反応生成物の熱分解結果

(各実験は DBTO 26.5 g (0.106 mol) 使用に相当する)

実験 番号 (No.)	常圧熱分解		蒸留操作 (1~2 mmHg)	TBTAc ^{a)} (冷メタノール洗浄)		同 収 DBTO ^{b)} (g)
	温度 (°C)	時間 (hr)		(g)	(収率%)	
13	220~230	6	○	14.0	(75)	微量
14	220~230	13	○	14.2	(76)	〃
15	140~150	6	○	14.0	(75)	2.0
16	220~230	6	×	9.7 ^{c)}	(52)	微量
17	×	×	○	10.7	(58)	5.2
18	×	×	×	0		26.0

×: 行わない, ○: 行なう.

a) 使用した酢酸は処理物がすべて $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$ と考え、これを $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ に変える理論量の 2 倍 mol.

b) 使用した水酸化ナトリウムは a) で用いた酢酸の 1.5 倍 mol.

c) mp 84~85°C でなお少し未溶解物があり少し不純である.

種熱分解および蒸留操作の TBTOct の収率におよぼす影響を調べた。生成した TBTOct は酢酸を加え、TBTAc に変え冷メタノールで洗浄して定量した (mp 85~86°C)。このときの洗液および母液を合して水酸化ナトリウム水溶液 (30%) で、メタノール還流下に処理して DBTO を回収した。

上記の実験では、はしがきで触れたように、また表 4, No. 18 の結果に見られるように、熱分解前の生成物にはトリブチルスズアルコキシドは生成されておらず、 $\text{R}'\text{O}(\text{R}_2\text{SnO})_n\text{R}'$ ($n=1, 2, \dots$) の形で存在すると考えられる。ここでアルコールのかわりに大過剰の濃塩酸を用いると、既報¹⁵⁾に述べたように 93% の高収率でジブチルスズジクロリド (DBTDCh) を得ることができ、蒸留前の反応生成物中にはほとんどスタノキサン構造のものは含まれないと考えられる。そこで DBTO に対し、4~6 倍モル程度の濃塩酸を用いたときの反応生成物について検討を試みた。すなわち、DBTO 320.0 g (1.28 mol) と濃塩酸 800 g (35% と考え DBTO に対し 6 倍モル) とを、かきまぜながら 60~100°C で 3 時間反応させたのち、下層部を減圧蒸留して DBTDCh の主留分 (125~127°C/2 mmHg) を 272.0 g、後留分 (127~137°C/2 mmHg) を 71.5 g、残分を 27.5 g 得た。後留を 38 g の水酸化ナトリウム水溶液で処理すると DBTO が 34.5 g 回収され、粗 TBTOct が 26.0 g 得られた。これから純 TBTOct の留分として 197~199°C/5 mmHg のものが 22.0 g (11%) (bp 文献値²⁾ 220~230°C/10 mmHg) 得られ、そのスズ分析値は Sn% 39.57 (理論値 Sn% 39.82) で、標品との赤外吸収スペクトル (IRS) も良く一致した。濃塩酸量を 4 倍モルとしても TBTOct の収率はほとんど同じであった。また DBTDCh の収率は、主留分の量および後留から回収した DBTO を換算したものを合わせ 80% であった。

2・2・2 DMTO と高級アルコールとの反応 DMTO 49.4 g (0.3 mol) と *n*-オクチルアルコール 156.3 g (1.2 mol) とを、キシレン還流下 (148°C) に 7 時間反応させ (留出した水は約 2.8 ml)、減圧下にキシレンを留去したのち 3 等分し、つぎの I~III の 3 種の実験を行ない、トリメチルスズオクチルオキシド (TMTOct) 生成の要因を検討した。なおこのものの定量は、酢酸との反応により TMTAc に変えて行なった。

(実験 I) 酢酸 16 g を加え一日放置後析出した結晶をろ別し (このときの母液を母液 I とする)、クロロホルムで再結晶して mp 197°C (封管) の TMTAc 5.8 g (58%) 得た。この再結晶母液を蒸発乾固して得た結晶 0.1 g は mp 188~192°C であった。母液 I を酢酸が還流する程度に約 5 分間加熱すると、3.2 g

の白色粉末 (mp>250°C) が析出した (このときの母液は母液 II とする)。この粉末を温メタノールおよび温クロロホルムで洗浄したものの元素分析値は、C% 17.28, H% 2.85, Sn% 56.51 で $\text{CH}_3\cdot\text{SnO}\cdot\text{OCOCH}_3$ (A¹⁶⁾) の示性式をもつものとする、その理論値 C% 17.25, H% 2.89, Sn 56.85 と良く一致した。さらにこのものを 20 g の酢酸と 0.5 時間 110°C に加熱し完全に透明な溶液としたのち減圧下に過剰の酢酸を留去し得た固体 (mp>250°C) の元素分析値は、C% 21.45, H% 3.32, Sn% 48.69 で、

の示性式をもつものとする、その理論値 C% 21.44, H% 3.32, Sn% 48.88 と良く一致した。なおこのものは少量の酢酸を含む有機溶媒には、加熱すると良くとけた。母液 II を蒸留し蒸留可能分 (~110°C/25~30 mmHg) を放置すると、0.6 g のテトラメチル-1,3-ジASETキシジスタノキサン (MAcS) が析出した。蒸留残分をエーテルで洗浄して得た白色固体を、温クロロホルムで可溶部と不溶部に分離し、前者 1.2 g はトルエンで再結晶すると 237°C で分解し、これは MAcS と考えられ、後者 0.7 g は mp>250°C で、この IRS は (A) のそれと一致した。以上を系統的に図 1 に示した。

図 1 DMTO と *n*-オクチルアルコールとの反応生成物

(実験 II) 2 mmHg 下に蒸留し、留出物を実験 I と同様に酢酸で処理して TMTAc を 10.2 g (92%) 得た。留出物の母液および再結晶母液から MAcS は得られなかった。

(実験 III) 185°C (実験 II の蒸留に必要とされる程度の温度) で 6 時間かきまぜたのち、実験 I と同様に処理して 5.0 g (45%) の TMTAc を得た。

つぎに DMTO 16.5 g (0.1 mol), *n*-オクチルアルコール 52.1 g (0.4 mol) を用い、キシレンのかわりにクメン還流下 (162°C) およびテトラリン還流下 (50 g, 199°C) に 7 時間加熱したのち、実験 I と同様に処理した。ただしテトラリンの留去は行なってい

15) 松田佐雄, 松田治和, 工化, 63, 114 (1960).

16) H. Lambourne, J. Chem. Soc., 121, 2533 (1922).

ない。これらのときの TMTAc はそれぞれ 6.0 g (54%), 7.5 g (68%) であり、共沸により留去した水は約 1.0 ml および約 1.6 ml であった。

また本反応において、キシレン還流時に *p*-キノンあるいは、2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) などのラジカル捕捉剤を、またキシレン還流処理後に、アゾイソプロチロニトリル、ジ-*t*-ブチルペルオキシドあるいはベンゾイルペルオキシドなどのラジカル開始剤を添加し反応を続け、実験 I と同様に処理したときの TMTAc の収率を検討したがほとんど差はなかった。また DPPH の褪色も認められなかった。

2.3 ジアルキルスズジアルコキシドの熱分解

2.3.1 ジブチルスズジアルコキシドの熱分解 Alleston らの方法¹⁷⁾ によりメタノール溶媒中で DBTDCh とナトリ

ウムメトキシドとを反応させ、ジブチルスズジメトキシド (DBTDMe) を合成した (bp 145~148°C/1.2 mmHg, Sn% 40.29, 分子量 589.1, bp 文献値 126~128°C/0.05 mmHg, 理論値 Sn% 40.24, 分子量, 理論値 295.0)。これと、さきの方法により合成した DBTBOct を、それぞれ 220~230°C で 2 時間熱分解を行なったのち、2 mmHg 下に蒸留を行なった。このときの留出物はさらに蒸留をくりかえすと表 5 に記したような性状をもつものが得られ、これはトリブチルスズアルコキシドと推定される。

つぎにこの反応について、熱分解温度や反応系に DBTO を添加した場合など、種々の条件下における結果を比較し表 6 にまとめた。ここで、熱分解後の蒸留可能分の処理は、2・2・1 のときと同様で、トリブチルスズアルコキシドは TBTAc とし、熱分解されずにそのまま留出したジブチルスズジアルコキシドは DBTO として定量した。No. 21 は室温で 3 時間かきまぜ、空気中の湿気の影響を調べたものである。No. 24~29 は反応系に原料と等モルの DBTO を添加したときの影響を、ジアルキルスズジアルコキシド単独の場合に対して比較検討したものである。

2.3.2 ジメチルスズジメトキシド (DMTDMe) の熱分解 脱水精製したメタノール中で、DMTDCh 33.0 g (0.15 mol) とナトリウムメトキシド (金属ナトリウムで 6.9 g (0.3 mol)) とを 2 時間室温で反応させ、析出した塩化ナトリウムをろ別した。以下実験 I~V に記したような 8 種の実験を行なったが、いずれもこの操作までは同じである。

(実験 I) 内径の太い T 字型の空気冷却管を備えたフラスコを用い、メタノールを留去後熱分解を行なった。浴温度が約 180°C になると冷却管に結晶が付着し始め、徐々に浴温度をあげると留出温度 125°C 前後でほとんど留出したが、なお 300°C まであげ終了とした。留出した結晶のスズ分析値は Sn% 60.76 で TMTMe の理論値 Sn% 60.92 と良く一致した。この結晶は空気中の湿気に対し不安定であるので、酢酸との反応により mp 197°C (封管)

表 5 ジブチルスズジアルコキシドの熱分解生成物の性状

実験 番号 (No.)	生成物	沸 点 (°C/mmHg)	収 量 (g)	収 率 (%)	元 素 分 析 値			n _D ²⁰	分子量
					C%	H%	Sn%		
19 ^{a)}	Bu ₃ SnOCH ₃	113~116/3 (90/0.1) ¹⁸⁾	7.0	(44)	—	—	36.94 (36.97)	1.4748 (1.4745) ¹⁷⁾	321.2 (321.1)
20 ^{b)}	Bu ₃ SnOC ₈ H ₁₇	160~163/2	5.0	(48)	57.39 (57.30)	10.71 (14.58)	28.56 (28.31)	—	—

カッコ内は理論値および文献値。

a) Bu₃Sn(OCH₃)₂ 29.5 g (0.1 mol) 使用。 b) Bu₃Sn(OC₈H₁₇)₂ 24.6 g (0.05 mol) 使用。

c) 2 Bu₃Sn(OR)₂ → Bu₃SnOR と考えたときの理論収率に対するもの。

表 6 ジブチルスズジアルコキシドの熱分解結果およびその時の添加 DBTO の影響

実験 番号 (No.)	Bu ₃ Sn(OR) ₂		添 加 DBTO (g)(mol)	常 圧 熱 分 解		蒸 留 可 能 分 (1~2 mmHg) (g)	残 分 (g)	TBTAc (冷メタノール洗淨) (g)(収率%)	回 収 DBTO (g)(収率%)
	R	(g)(mol)		温 度 (°C)	時 間 (hr)				
21	CH ₃	23.6(0.08)	0	室 温	3	22.7	0.8	0	18.6 (93)
22	CH ₃	23.6(0.08)	0	200	2	22.2	1.1	2.9 (21)	12.7
23	CH ₃	23.6(0.08)	0	230~240	1 ^{a)}	—	4.1	7.7 (55)	4.1
24 {	CH ₃	14.7(0.05)	0	キシレン還流	2	14.3	0.3	0	11.5 (93)
25 {	CH ₃	14.7(0.05)	12.4(0.05)		2	16.5	10.0	3.7 (21)	9.2
26 {	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	14.7(0.03)	0	"	2	13.8	0.7	0	6.5 (88)
27 {	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	14.7(0.03)	7.5(0.03)		2	16.8	5.2	6.2 (59)	2.4
28 {	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	14.7(0.03)	0	230~240	2	11.7	2.4	4.3 (83)	微量
29 {	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	14.7(0.03)	7.5(0.03)	キシレン還流 230~240	2	15.7	5.7	8.5 (81)	"

a) 分解ガスがかなり発生するので 1 時間とした。 b) 乾燥窒素ガス下に行なった。

* No. 25, 27 の方が No. 24, 26 より、蒸留のさい少し高い浴温を必要とした。

** No. 25 では蒸留が進むにつれ、内容物中に白色粉末が析出したが、No. 27 では終始透明で、終り頃はアメ状となった。

の TMTAc (クロロホルム再結晶) として 11.7 g (70%) 得た。

(実験 II) メタノールを減圧下にあらかじめ留去したのち、約 1 m の空気冷却管を備えたフラスコで、内容温度 120~250°C で内容物を還流させながら、3 時間熱分解を行なった。この間、冷却管を通して得られた留出温度 50~60°C の 12.0 g は、ガスクロマトグラフィー (VPC) によりメタノールとテトラメチルスズの 2 成分であることを認めた。そこでこの留分に金属ナトリウムを加え、メタノールをナトリウムメトキシドに変えたのち蒸留し、bp 72~74°C の純粋なテトラメチルスズを 5.0 g 得た (bp 文献値²⁾ 76.8°C/760 mmHg)。

(実験 III) 既報¹⁾ の実験装置でメタノールをあらかじめ留去したのち、溶媒として流動パラフィン 50 g を用い、水の添加の影響を調べた。なおこのときの浴温度は 180~250°C であった。結果は表 7 に示した。MAcS はクロロホルム再結晶母液を蒸発乾固し得られた固体をトルエンで再結晶したものである。

表 7 DMTDMe の熱分解における添加した水の影響

(DMTDCh 33.0 g (0.15 mol), Na 6.9 g (0.30 mol) 使用)

実験 番号 (No.)	添加した水		TMTAc (クロロホルム再結晶)		MAcS (g)
	(g)	(mol)	(g)	(収率%)	
30	0	—	10.4	(62)	1.0
31	0.75	(0.042)	12.5	(75)	a)

a) mp 180~187°C (封管) のもの 0.5 g。

(実験 IV) メタノールをあらかじめ留去し、溶媒として脱水したテトラリン 70 g を加え、実験 I と同様の冷却管を備えた三口フラスコ内でかきまぜながら、内容温度約 200°C で熱分解した。生成物はテトラリンとともに留出させ、テトラリンがほぼ完全に留出するまで加熱を続けた。得られた混合物に酢酸を加え、生成物を TMTAc に変えクロロホルムで再結晶した。このときの再結晶母液から MAcS は得られなかった。結果は表 8 に示した。

17) D. L. Alleston, A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 2050 (1962).

18) A. G. Davies, P. R. Palan, S. C. Vasishtha, *Chem. & Ind.*, 1967, 229.

表 8 DMTDMe の熱分解における添加 DMTO の影響
(DMTDCh 33.0 g (0.15 mol), Na 6.9 g (0.30 mol) 使用)

実験 番号 (No.)	添加 DMTO		TMTAc (クロロホルム再結晶)	
	(g)	(mol)	(g)	(収率%) ^{a)}
32	0		15.2	(91)
33	4.0	(0.024)	19.2	(99)
34	8.0	(0.048)	21.5	(97)
35	12.0b)	(0.073)	21.5	(97)

a) $2(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SnOCH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCH}_3$ と考えたときの理論収率に対するもの。

b) 2 時間後も全部は溶解せず 4.0 g 回収された。

(実験 V) メタノールを留去する前の系に DMTO を添加し 2 時間還流させたのち、以下実験 IV とまったく同様に処理した。添加した DMTO の量および TMTAc の収率は表 8 に示した。

2・3・3 $\text{RONa}(\text{R}=\text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{n-C}_8\text{H}_{17})$ と DMTDCh との反応 n -オクチルアルコール 390.7 g (3 mol) の THF 溶液に金属ナトリウム 23.0 g (1 mol) を加え、かきまぜながらナトリウムを完全に反応させたのち、DMTDCh 54.9 g (0.25 mol) の THF 溶液を滴下し、滴下完了後そのまま 2 時間かきまぜた。その後減圧下で THF および約半量のアルコールを留去し、ひきつづき蒸留可能分 ($\sim 130^\circ\text{C}/25\sim 2\text{ mmHg}$) を取った。これに 15 g の酢酸を加え、析出した TMTAc を再結晶し 27.5 g (99%) 得た。このときの留出物母液および再結晶母液から MAcS は得られなかった。 n -ヘキシルアルコールを用いたとき得られた TMTAc は 95% であった。この場合、酢酸を加える前の留分 ($110\sim 125^\circ\text{C}/25\text{ mmHg}$) について、単蒸留をくりかえし精製したもののスズ分析値は $\text{Sn}\%$ 43.79 であった (トリメチルスズヘキシルオキシドの理論値 $\text{Sn}\%$ 44.79)。

3 考 察

表 1, 表 2 の反応および既報¹⁾の結果から、ジアルキルスズオキシドは脂肪酸のフェノール類エステルのみでなく、各種のアルコールエステルとも反応して、トリアルキルスズ型化合物を生成することが認められる。もっとも、フェノール類エステルの場合と異なって、表 1, No. 3~5 のようなアルコールのエステルでは、アシル-酸素の開裂が前者にくらべおこりにくいものと考えられ、また終始不均一反応であった。表 2, No. 8~10 のように、DBTO と高級アルコールの酢酸エステルとの反応において生成した TBTAc, トリブチルスズアルコキシドは、既報¹⁾の酢酸フェニルとの反応のときの TBTAc, トリブチルスズフェノキシドに対応するものである。なお本実験においても、ジブチルスズアセテート, ジブチルスズジアルコキシドも副生していると考えられるが、それらの確認は行なわなかった。

既報⁸⁾で TBTAc は DBTO と酢酸, トリブチルスズフェノキシドは DBTO とフェノールとを、それぞれジスタノキサン構造を経やすいモル比で反応させ、減圧下に熱分解を行なうことにより得られることが見出されたので、DBTO と高級アルコールのみを反応させても、表 2 と同様に、トリブチルスズアルコキシドが生成することが予想される。従来、DBTO と高級アルコール (ROH) との反応においては、その生成物は $\text{RO}(\text{Bu}_2\text{SnO})_n\text{R}$ ($n=1\sim 6$) と考えられており、塩化ビニル樹脂の安定剤として多くの特許があるにもかかわらず、この生成物の熱処理中における挙動については報告がない。本報においては、2・2・1 のように DBTO に対し 10 倍モルの n -オクチルアルコールを用いても、次式の

ように定量的に DBTBOct を生成することなく、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{Bu}_2\text{SnO})_n\text{C}_8\text{H}_{17}$ の形の $n=1, 2, \dots$ の混合物と考えられる。これを減圧蒸留すると表 3 に示したように、 $n=1$ 型のものはそのまま蒸留され、 $n\geq 2$ 型のものは蒸留の操作において熱分解がおり、TBTOct を生成するものと考えられる。なお後述するが、このとき同時に DBTO を遊離して $n=1$ 型のものを生成していることも考えられる。また $n=1$ 型のものは、減圧蒸留時には熱分解はおこらないことを確認している。

DBTO を 6 倍モルの濃硫酸で処理したときも同様のことがおこり、11% の収率で TBTOct が得られ、反応直後の生成物中には、なおかなりのスタノキサン構造をもつものが存在しているものと推察される。

エチレングリコールのような 2 価のアルコールを用いたときも、減圧蒸留を試みたが $\text{Bu}_2\text{SnOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{Bu}_2\text{SnO}$ (mp $223\sim 226^\circ\text{C}$, mp 文献値^{19,20)} $223\sim 229^\circ\text{C}$) を析出し、このものはジブチルスズジアルコキシドにくらべ湿気にも安定であるのみならず、熱処理においてもブチル基の不均化はおこらなかった。

表 4 において、No. 18 では定量的に DBTO が回収され、反応直後の生成物はまだブチル基の不均化はおこっておらず、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot(\text{Bu}_2\text{SnO})_n\text{C}_8\text{H}_{17}$ ($n=1, 2, \dots$) の形で存在し、これをさらに No. 13~17 のように熱分解および蒸留の操作を行なうことにより、TBTOct の収率は増大した。ここで TBTOct は TBTAc として定量したのは、留出物中の TBTOct と DBTBOct とは 1~2 回の蒸留ではなかなか分離されないためである。しかし熱分解を十分に行ない蒸留精製をくりかえすと、60~70% 程度の収率で純粋な TBTOct を得ることができる。

表 6 のジブチルスズジアルコキシドの熱分解において、No. 24~27 に示したようにキシレン還流程度の条件下では、添加 DBTO の影響は顕著でスタノキサン構造を経やすくすることにより、トリブチルスズアルコキシドの生成が認められる。なお DBTO の添加により生成したであろう $\text{RO}(\text{Bu}_2\text{SnO})_n\text{R}$ ($n=1, 2, \dots, \text{R}=\text{CH}_3, \text{n-C}_8\text{H}_{17}$) は、1,1,3,3,3-ペンタブチル-1-クロルジスタノキサンのときと同様²¹⁾に蒸留時の加熱により、次式のように逆反応がお

こり DBTO を遊離することも考えられる。No. 27 にくらべ No. 25 の TBTAc の収率の低下は、ジメトキン化合物の方がこの逆反応がおこりやすいことによるのであろう。No. 22, 23, 28 のように反応温度が高い場合は、これら単独でもトリブチルスズアルコキシドを生成し、No. 29 においては添加 DBTO の影響は認められなくなる。ところで Mack らの報告²²⁾によると、たとえば DBTDCh とナトリウムメトキシドとの反応生成物を、10 分間 80°C に加熱すると $\text{CH}_3\text{O}(\text{Bu}_2\text{SnO})_n\text{CH}_3$ の $n=1.4$ に相当するものが生成し、さらに $100\sim 150^\circ\text{C}$ の温度では、加熱時間に従い $n=1.95\sim 9.15$ となる。また $\text{NaOCH}_2\text{CHEtBu}$ を用いても同様

19) J. Bornstein, B. R. La Liberte, T. M. Andrews, J. C. Montermoso, *J. Org. Chem.* 24, 886 (1959).

20) R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, *J. Organometal. Chem.*, 4, 145 (1965).

21) A. G. Davies, P. G. Harrison, *J. Organometal. Chem.*, 7, 13 (1967).

22) G. P. Mack, E. Parker, U. S. P., 2626953; *Chem. Abst.*, 47, 11224 (1953).

であるという。そこで著者らのジブチルスズジアルコキッド単独の熱分解においても、このような高い温度では $n \geq 2$ 型のスタノキサン構造を経て、これがトリブチルスズジアルコキッドに変わることも考えられる。しかし $n \geq 2$ 型のものが生成するには、 $n=1$ 型の $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OR})_2$ が湿気により部分加水分解をうけるか、ROR のエーテルを遊離することが必要であろう。ところが No. 21 では蒸留可能分から定量的に DBTO が回収され、蒸留前に $n \geq 2$ 型のものを生成しているとは考えられず、また No. 28 では乾燥窒素下でも TBTOct が生成され、結局空気中の湿気の影響は考えられない。ただ $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OR})_2$ をうすい膜状にして空气中にさらしたときは、すぐに湿気により加水分解をうけ白色粉末を析出する。また No. 28 の熱分解直後の生成物中にもジオクチルエーテルは認められなかった (vpc より)。以上のことから、DBTO と n -オクチルアルコールとの反応より生成した $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \cdot (\text{Bu}_2\text{SnO})_n\text{C}_8\text{H}_{17}$ ($n=1, 2, \dots$) は、熱分解を行わずすぐに減圧蒸留すると、 $n=1$ 型のものはそのまま留出したのであるが、 $n=1$ 型の $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OR})_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) でも常圧で $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 程度の温度で熱分解したあとでは、 $n \geq 2$ 型のスタノキサン構造を経ることなくブチル基の不均化がおこることがわかる。

各表に記した分子量は、ベンゼン溶媒の水点降下法により測定したもので、いずれも濃度 0 に外挿した値であるが、 $0.6 \sim 10$ (重量 %) 程度の濃度においても、その値にはほとんど変化はなかった。DBTBOct ではベンゼンあるいはシクロヘキサンを十分に脱水精製しても、測定中に少し白濁し正確な値を得ることはできなかった。なお Mendelsohn²³⁾ は $\nu(\text{co})$ 領域の液膜の IRS から DBTDMe は 2 量体、DBTBOct は単量体と報告している。

2・2・2 の実験 I～III において、生成した TMTOct は便宜上、TMTAc として定量したが、この 3 種の実験で生成した TMTOct の収率は、実験 II のように生成物を減圧下に連続的に系より取り出すことにより著しく増加している。またキシレン、クメン、テトラリンへと反応温度を高くすることにより、反応直後の生成物には TMTOct の割合は増加する。しかし、実験 III に示したように、このような溶媒なしでは反応温度が高くても、その収率の増加は認められなかった。実験 I の母液 II の蒸留可能分より析出した 0.6 g の MACS は、留出時はジメチルスズジアセテートの形であり、これは湿気に対してはなほ不安定であるので、MACS に部分加水分解をうけたものであろう。また (A)、(B) は元素分析のみにより確認したものであるが、(A) は次式のようにメチ

ル基の不均化の過程を経て生成したものと考えられる。ここで反応の中間に、DBTO との反応のときと同様に $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{Me}_2\text{SnO})_n \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$ ($n=1, 2, \dots$) を考えたが、キシレンと共沸した水の量は次式の理論量の約 52% であり (n -オクチルアルコールを DMTOct

に対し 10 倍モルを用い、12 時間反応させても約 53%)、テトラリン還流下では約 89% となり、このときの方が $n=1$ 型のもの

のに近く、反応直後の TMTOct の収率は後者の方が良い。しかしいずれの場合の実験でも、クロロホルム再結晶母液から、また実験 II の蒸留可能分の酢酸処理物から MACS は得られず、 $n=1$ 型のものがこれらの反応系に生成されたかどうかは明らかでない (n -オクチルアルコール中のジメチルスズジアセテートは、すぐに定量的に MACS となることはべつの実験で確かめた)。しかしこのものは熱的に非常に不安定で、 150°C 前後の温度でもすぐにメチル基の不均化がおこったとも考えられる。 $n=2 \sim 3$ 程度のものも常圧でメチル基の不均化がおこるだろうが、実験 II のように減圧下に熱処理を行ない、生成物を、連続的に系より取り出すと、TMTOct の収率は顕著に増加した。さらに 2・3・3 の実験において、RONa ($\text{R}=n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) と DMTDCh とを混合し塩化ナトリウムが析出したときは、 $\text{RO}(\text{Me}_2\text{SnO})_n\text{R}$ の $n=1$ 型のものを生成しているはずであるが (湿気に不安定と考えられ $n=2 \sim 3$ 程度のものも含むだろうが)、蒸留可能分の酢酸処理物からは MACS は認められず 95～99% という高収率で TMTAc のみが得られた。このことから $n=1$ 型のものは熱的に不安定で、すぐにメチル基の不均化をおこすことが推察される。この点、蒸留程度の熱処理には安定であった前述のジブチルスズジアルコキッドとは異なる。

表 8 の No. 32 では、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{Me}_2\text{SnO})_n\text{CH}_3$ の $n=1$ 型に相当するものの熱分解であるが、湿気により $n=2 \sim 3$ 程度のものも少しは生成していることは予想される。No. 33～35 では、添加 DMTOct により、 $n \geq 2$ 型のものが No. 32 よりも多く生成しているはずである。これらの熱分解では生成物は連続的に反応系より取り出しているの、 n の値による組成にかかわらず TMTMe の収率には大差はなく、主として $n=1$ 型のものと考えられ、No. 32 においても 91% の収率であった。このように DMTDMe は TMTMe やトリメチルスズヒドロキッドにくらべ、メチル基の不均化がおこりにくいと考えられていた²⁴⁾が、 200°C 程度の温度では容易におこることが認められる。

表 7 において No. 31 は、少量の水を添加して $n \geq 2$ 型のものを生成しやすくしたもので、No. 30 にくらべ TMTAc の収率は増加し、副生する MACS に関しては No. 30 の方が多い。ここで MACS が得られたのは、この装置では DMTDMe の気化する距離が短かく、熱分解を十分にうけなかったことによるものと考えられる。No. 31 では DMTDMe の多くは $n \geq 2$ 型のものに変化してしまっているであろう。また両者とも表 8 にくらべ収率が低下しているのは、装置上の問題で TMTMe をすみやかに反応系外へ取り出さないと、2・3・2 の実験 II からわかるとおり、次式のようにさらにメチル基の不均化がおこると考えられる²⁵⁾。

2・3・3 のトリメチルスズヘキシルオキッドと推定されるもののスズ分析値は、理論値より 1% 小さい値であるが、これは生成物がかんり揮発性であるためと考えられる (空气中に放置するとトリメチルスズヒドロキッドを析出する)。しかし酢酸との反応では定量的に TMTAc を生成した。

24) F. G. A. Stone, R. West, "Advance in Organometallic Chemistry, Vol. 6", Academic Press, New York, London (1968), p. 244.

25) E. Amberger, M. R. Kula, *Chem. Ber.*, 96, 2562 (1963).

23) J. Mendelsohn, J. C. Pommier, J. Valade, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C. 1966, 263, (16) p. 921; *Chem. Abst.*, 66, 37212 (1967).

4 総 括

ジアルキルスズオキシド(R_2SnO , $R=CH_3$, $n-C_4H_9$)と酢酸エステルとの反応によりトリアルキルスズ型化合物を得たが, エステルのかわりに高級アルコール($R'OH$)を用いても, 収率良くトリアルキルスズアルコキシドを生成することがわかった。後者の反応では中間に $R'O(R_2SnO)_nR'$ ($n=1, 2, \dots$) が生成され, これが熱分解をうけたものと考えられる。 $R=n-C_4H_9$ では概して $n \geq 2$ 型のものの方が, $n=1$ 型のものよりもトリブチルスズアルコキシドを生成しやすいが, $n=1$ 型のものでも熱分解を十分に行えば, ブチル基の不均化が起こり目的物を生成した。

$R=CH_3$ では $n=1$ 型のは単離することができず, これは $n \geq 2$ 型のものに比べ熱的に不安定で, 容易にメチル基の不均化がおこったものと考えられる。これを支持する結果として, ジメチルスズジメトキシド単独のあるいは, これにジメチルスズオキシドを添加した系の熱分解において, トリメチルスズメトキシドの収率にはほとんど差はなく定量的であり, また, ジメチルスズジクロリドとナトリウムアルコキシド($RONa$, $R=n-C_6H_{13}$, $n-C_8H_{17}$)との反応生成物の熱処理においても, トリメチルスズアルコキシドのみが定量的に得られ, ジメチルスズジアルコキシドは認められなかった。

金, 銀, 白金, パラジウムのナフテネートおよびビスオキシムパラジウムジクロリドの合成

(昭和 43 年 12 月 7 日 受理)

滝口 利夫*¹・黒崎 勝利*²・阿部 光雄*¹

ナフテン酸ナトリウムと貴金属塩(塩化金酸, 塩化金酸カリウム, 塩化白金酸, テトラクロロパラジウム酸, 硝酸銀)との反応により金, 銀, 白金, パラジウムのナフテネートを合成した。またテトラクロロパラジウム酸とオキシム(アセトキシム, アセトアルドキシム, メチルエチルケトンオキシム, メチルイソブチルケトンオキシム, ベンズアルドキシム, フルフラルドキシム, シクロヘキサノンオキシム)より $(RR'C:NOH)_2PdCl_2$ なる一般式で表わされる一連のビスオキシムパラジウムジクロリドを合成した。生成物の多くは文献に記載のない安定な結晶性物質であり何れも熱分解によって対応する金属を析出する。

1 緒 言

焼成により導電性金属面を形成する導電塗料, あるいはガラス, 陶磁器等の装飾用貴金属の分野においてはその素材として古来, テルペン類の一硫化物と貴金属塩の反応により得られるいわゆる貴金属パルサム¹⁾が賞用されその後メルカプチド²⁾特に3級メルカプチドを主成分とするものが提唱された。著者等は従来よりこの分野における新しい素材となる貴金属化合物の検討を行ない既報³⁾において複素環チオール, N,N -ジオルガノジチオカルバミン酸の貴金属(Pd , Ag , Au)誘導体を主体とした一連の実験結果を報じた。

その後の研究においてイオウを含まない新素材の開発を目的とし各種のカルボキシレート, キレート化合物の検討を行ってきたがいくつかのモノオキシムのパラジウム化合物, 白金, 金, 銀, パラジウムのナフテネートが実用上の諸条件*³の多くを充た

すことをみとめた。貴金属ナフテネートについては従来 Ag , Au について断片的な記録があるのみであり, またビスオキシムパラジウムクロリドについてはビスアセトキシムパラジウムジクロリド⁴⁾について簡単な記載があるのみで, それ以外のものはいずれも文献未知の新物質であるので, 合成に関する二, 三の知見とともに以下に報告する。

2 実験ならびに結果

2・1 オキシムの合成

アセトン (bp 56°C), メチルエチルケトン (bp 79~80°C), メチルイソブチルケトン (bp 115~116°C), アセトアルデヒド (bp 20°C), ベンズアルデヒド (bp 175~177°C), フルフラール (bp 160~161°C) は市販品を精製, 上記沸点のものをを用いた。これらのアルデヒド, ケトンよりヒドロキシルアミン塩酸塩(あるいは硫酸塩)との反応ではほぼ同様の操作で対応するオキシムを得た。一例をフルフラルドキシムにつき略記する。ヒドロキシルアミン塩酸塩 35 g (0.5 mol) を 150 ml の蒸留水に溶解, これに水酸化ナトリウム 20 g (0.5 mol) を少量ずつ加えて溶解, 攪拌しつつ 48 g (0.5 mol) のフルフラールのエーテル溶液を滴下する。エーテル層を分離, 水洗したのち減圧でエーテルを除き黄白色粗結晶を得た。これを石油エーテルから再結晶して 51 g (92%) のフルフラルドキシムを mp 71~72°C の白色針状結晶として得た。他のオキシムも, 同様にして得た。すなわち, アセトキシム (mp 58~59°C), メチルエチルケトンオキシム (bp 29°C/3mmHg),

*1 Toshio TAKIGUCHI, Mitsuo ABE 群馬大学工学部合成化学科: 桐生市天神町。

*2 Katsutoshi KUROSAKI 昭栄化学工業株式会社: 東京都練馬区豊玉北。

*3 合成上の充分な再現性, 収率, 生成物の安定性, 有機溶剤に対する溶解性, 添加助剤 (Bi, Cr, Rh ロジネート) との相溶性, 焼成面の連続性。

1) F. Chemnitz, *Sprechsaal*, 60, 182 (1927); P. P. Budnikoff, *Ber.*, 55, 3848 (1922); 中土, 工化, 60, 694 (1957); 中土, 化学の領域, 3, 503 (1949)。

2) B. P., 934182 (1959); 日特公, 4980 (1961); 2955 (1962); 12846 (1963); 15342 (1965)。

3) 滝口, 浅田, 中込, 阿部, 黒崎, 工化, 70, 1182 (1967)。

4) A. V. Babaeva, I. I. Lyuboshits, *Doklady Acad. Nauk S. S. R.*, 89, 681 (1953)。