SnOC_6H_5 との反応では、決して定量的ではないが比較的容易に置換基の交換がおこり、 Me_3SnOAc (計算量の 56%)、 Me_3SnCl (34%) を生成した。すなわち、(4') の過程も十分おこり得るだろうし、また No. 18 では R_3SnX , R_3SnY の 2 つの生成物を与えたことなどより、メチル基の不均化の選択性は明らかでない。しかし No. 19, 21 のような条件では、下記の理由で (3) の過程も考えられるだろう。すなわち、No. 21 において (4) あるいは (5) の過程で Me_3SnOH をある程度生成しているものなら、このものは約 80°C で昇華し始める mp 118°C の結晶であるから、熱分解中あるいは留出物中に確認できる程度には混入してきても良いと考えられる。しかし VPC では Me_3SnCl , Me_4Sn の 2 成分のみであった。No. 19 でも溶媒を用いることなく、生成物をすぐに減圧下に反応系外へ取り出しているのに、留出物中からは $\text{Me}_3\text{SnOC}_6\text{H}_5$ は認められなかった。

一方、 BuClSnO に近いと考えられる残分、すなわち、 $\text{Cl-Bu}_2\text{SnOSnBu}_2\text{-Cl}$ を比較的温和な条件で熱分解した残分と Bu_3SnO ・

SnBu_3 (Bu_3SnOH は不安定ですぐ脱水する) との反応では、 Bu_3SnCl はほとんど生成せず、また Bu_3SnF との反応でも Bu_3SnCl は 18% 収率でしか得られなかった。それゆえ No. 4, 10 においては、 Bu_3SnCl がかなり高収率であることから考えて、(3) の過程も十分にあり得るものと推察される。この (3) の過程のようなアルキル基の選択性は、その非対称ジスタノキサン 1, 3 位の置換基の性質により変るものと考えられ、主としてそのジスタノキサンの 2 量体構造^{4,12)} と関連があるように考えられる。

また $\text{HO-Bu}_2\text{SnOSnBu}_2\text{-X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) の熱分解においては、No. 4, 7 の留出物を再蒸留したときの残分 (約 1g, 液体) の IRS も Bu_3SnCl , Bu_3SnBr のそれと一致し、 Bu_3SnOH すなわち $\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$ の生成は認められなかった (生成しておれば 780 cm^{-1} に Sn-O-Sn の伸縮振動の大きな吸収帯が認められるはず)。また No. 21 でも Me_3SnOH は認められず、これらジスタノキサンの不均化の段階で、水酸基間においても脱水などの反応がおこったとも考えられる。

ジアルキルスズビス- β -置換カルボキシラートの熱分解^{*1,*2}

(昭和 44 年 11 月 24 日受理)

山地 安夫^{*3}・森口 十三^{*3}・松田 治和^{*4}・松田 住雄^{*4}

$\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{OR}')_2$ (I) ($\text{R}:\text{CH}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}':\text{CH}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$), $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{R}')_2$ (II) ($\text{R}:\text{CH}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}':\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2$ (III) の熱分解を行なった。(I) からの生成物はアルコール、アクリル酸、アルコキシプロピオン酸の各エステル、 n -ブタン、1-ブテンのほか、スズに結合するアルキル基の不均化の生成物であるトリアルキルスズ、テトラアルキルスズ化合物が得られたが、(II) からはこのような不均化生成物は得られなかった。(III) からはジエチルケトン、トリブチルスズ化合物などが得られた。これらの生成物の分布は酸残基にある置換基が熱分解反応に大きな影響を与えることを示している。このような置換基にもとづく生成物の差について若干の検討を行なった。

1 緒 言

ジアルキルスズジカルボキシラートを熱分解すると、トリアルキルスズ型化合物が生成し、同時に対称モノケトンが生成することはいずれに報告¹⁾ した。

本報では、ジアルキルスズジカルボキシラートに置換基を導入した場合の分解反応を研究する目的で、置換ジカルボキシラートとして、 β -アルコキシプロピオナートおよびモノアルキルサクシネートを選んだ。また置換基導入の効果を明確にするために未置換ジプロピオナートの熱分解もあわせ行なった。

ジアルキルスズジプロピオナートは熱分解の結果、既報¹⁾ 同様

トリアルキルスズ型化合物および対称モノケトンを好収率で与えたが、ジアルキルスズビス- β -アルコキシプロピオナートおよびジアルキルスズビスモノアルキルサクシネートの熱分解では、いずれも対称モノケトンは得られず、かつトリアルキルスズ型化合物の収率も低いかまたは全く得られなかった。また一方で、スズに結合するアルキル基の分解生成物およびアルコールまたはエステルの副生が認められた。

このような置換基導入により生成物の相違する原因や熱分解機構について若干の考察を行なった。

2 実 験

2.1 原料の合成

2.1.1 アルコキシプロピオン酸の合成 市販のアクリロニトリルおよび 1-ブタノールとから文献²⁾ にしたがって β - n -ブトキシアクリロニトリルを合成し、これを加水分解して β - n -ブトキシプロピオン酸を合成した³⁾。

bp 112~113.5°C/3 mmHg, 中和価 382 (理論値 384)。

1-ブタノールのかわりにメタノールを用いて同様に β -メトキシ

2) J. H. Macgregor, C. Pugh, *J. Chem. Soc.*, 1945, 535.

3) J. H. Macgregor, C. Pugh, *J. Chem. Soc.*, 536 (1945).

*1 本報告を「有機金属化合物に関する研究 (第 35 報)」とする。

*2 前報 (第 34 報), 森 文男, 松田治和, 松田住雄, 工化, 73, 1010(1970); 関連する既報 (第 31 報), 松田住雄, 松田治和, 山地安夫, 二宮健一, 工化, 73, 554 (1970)。

*3 Yasuo YAMAJI, Juzo MORIGUCHI 日本サンホーム株式会社研究所: 京都市下京区西塩小路久保町 50.

*4 Haruo MATUDA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部石油化学科: 吹田市字山田上。

1) 松田住雄, 松田治和, 山地安夫, 二宮健一, 工化, 73, 1907 (1970)。

シプロピオン酸を合成した。

bp 106~107°C/13 mmHg, 中和価 538 (理論値 539)。

2・1・2 ジアルキルスズビス-β-アルコキシプロピオナートの合成 酸化ジアルキルスズと β-アルコキシプロピオン酸から既報⁴⁾の方法によって合成した。このものは熱に不安定であるので蒸留による精製を避け、120°C/15 mmHg で1時間、ついで 120°C/10⁻³ mmHg で1時間処理して低沸点分を除去した。

2・1・3 ジアルキルスズビスモノアルキルサクシナートの合成 無水コハク酸のエタノールによるアルコリスス (モル比 1:1) を浴温 100°C で 30 分間行ない、その後減圧蒸留を繰返してコハク酸モノエチルを得た。このものはガスクロマトグラフィーで不純物を含まぬことを確認した。bp 108~113°C/3 mmHg (文献値 108~111°C/3 mmHg)。また n-オクチルアルコールによるアルコリスス (モル比 1:1) を浴温 85°C で 3 時間行ない、石油エーテルで 3 回再結晶をしてコハク酸モノ-n-オクチルを得た。mp 36.5~37.5°C, 中和価 242.6 (理論値 243.2)。得られたコハク酸モノエステルを用いて、2・1・2 と同様、酸化ジアルキルスズと反応させ、ジアルキルスズビスモノアルキルサクシナートを得た。

2・1・4 ジ-n-ブチルスズジプロピオナートの合成 ジ-n-ブチルスズジプロピオナートは酸化ジ-n-ブチルスズとプロピオン酸から合成⁴⁾した。なお純度を上げるため蒸留によって精製した。bp 113~115°C/2 mmHg。

以上の分解原料の元素分析値ならびに以後に用いる略号を表 1 に示す。

表 1 分解原料の性状

R ₂ Sn(OCOC ₂ H ₄ OR') ₂ (カッコ内は計算値)		Sn%	C%	H%	略 号
R	R'				
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	23.00(22.68)	56.68(56.50)	8.53(8.48)	TP 4-4
n-C ₄ H ₉	CH ₃	27.02(27.03)	43.47(43.76)	7.36(7.35)	TP 4-1
CH ₃	n-C ₄ H ₉	26.23(27.03)	44.00(43.76)	7.29(7.35)	TP 1-4
CH ₃	CH ₃	33.81(33.44)	33.97(33.84)	5.94(5.68)	TP 1-1
R ₂ Sn(OCOC ₂ H ₄ CO ₂ R') ₂		Sn%	C%	H%	略 号
R	R'				
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	22.50(22.69)	45.72(45.91)	7.06(6.93)	TS 4-2
n-C ₄ H ₉	n-C ₈ H ₁₇	17.23(17.16)	55.30(55.58)	8.91(8.75)	TS 4-8
CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	20.00(19.55)	50.95(51.22)	8.17(7.97)	TS 1-8
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn(OCOC ₂ H ₄) ₂		Sn%	C%	H%	略 号
		30.80(31.31)	44.54(44.35)	7.56(7.44)	TP 4-0

2・2 熱分解反応

2・2・1 熱分解温度の決定 2・1 で合成した化合物の各温度における分解挙動を知り、適正な分解温度を設定するために示差熱重量分析を行なった。装置は理学電機製示差熱分析装置 DG-CIS 型を用いた。

TP 4-4, 4-1, 1-4, 1-1 ではいずれも 260~280°C に示差熱分析 (DTA) による吸熱のピークが現われたが、熱重量分析 (TGA) における分解開始点^{*5}はこれよりいずれも約 20°C 低く 240~260°C であった。

本研究における熱分解ではできるだけ副反応を抑え、急激な状態変化 (例えば発泡、固化) をさけるためなるべく低温が好ましいと考え、これらの分解温度を 250°C に設定した。また TP 4-0 は 300°C に吸熱のピークが、TS 4-2 は同じく 300°C に発熱の

ピークが現われたが、TGA における分解開始点はいずれも 250°C であったので、上記と同一趣旨により 250°C を分解温度と定めた。TS 4-8, 1-8 はおのおの 315, 305°C に発熱のピークがあったが、TGA による分解開始点はこれより 30°C 低く、おのおの 285, 275°C であったので両者の分解温度を 280°C に定めた。

2・2・2 熱分解方法 分解原料を 300 ml の四つ口フラスコにとり、窒素ガス気流中 (0.1~0.3 l/分) でかきまぜながら溶融塩浴にて加熱する。約 30 分で所定温度に上げ、そのまま 3 時間分解を続ける (TP 4-0 では 5 時間)。分解生成物は重合物を除いてほとんど窒素ガスとともに留出するので、水冷却器およびドライアイス-アセトン浴で捕集する。TP 4-0 の場合は分解原料がそのまま留出するおそれがあるので分縮器を付し、分解生成物のみ系外に取出すようにした。

後述するように副生するアルコールの影響をみるために、1-ブタノール共存下における TP 4-0 の熱分解を行なったが、このときは常法の分解操作に加え、1-ブタノール (分解原料に対して 2 倍モル) を滴下ロートより全分解時間にわたり平均して滴下し、窒素ガスとともにフラスコ底部より分解反応系に入れる。系内の 1-ブタノールは留出に際し分解原料と共沸をとまらうので分縮器を付し、分解原料は還流させた。本実験では 1-ブタノールの添加速度がおそいので、系の分解温度は添加しないときにくらべて変化はなかった。

2・2・3 分解生成物の分離確認方法

a) 低沸点分 (n-ブタン, 1-ブテン): ドライアイス-アセトン浴で捕集したものを、検量線付きの市販プロパンガス分析用カラム (通称 X-26 カラム, 柳本製作所製) を用いてガスクロマトグラフィー (柳本製 GCG 550 TFP 型, 以下 GLC と略記) により分析した。

b) 中, 高沸点分: 水冷却器で捕集される bp 30~200°C 程度の分解生成物は常圧および減圧蒸留により分別し、おのおの GLC, 赤外分光分析 (日本光学製 IR-G 回折格子型, 以下 IR と略記) および通常の化学分析 (Sn%, 酸価, ケン化価) を併用して分析, 確認した。

c) フラスコ内残分: 固化した場合は砕いて取出し, ソックスレー抽出器でエーテルまたはクロロホルムで抽出を行ない, 残分が固体を含む液体の場合はエーテルを加えて希釈し, 遠心口過によりそれぞれ可溶部と不溶部とを分けた。

分別した残分についてはおのおの IR でその組成を推定し, またあるものについては塩酸分解を行ない, GLC でモノ-, ジ-, またはトリブチルスズクロリドの同定, 確認を行なった。

d) 炭酸ガス: 窒素ガス中に存在する場合は, オルザット分析器に接続し分析した。べつに排気を液体窒素浴中で固化させ, これをシリカゲルカラムを用いた GLC で同定確認した (キャリアガスはヘリウム)。ただしいずれも定量的には分析出来なかった。

2・3 熱分解結果

2・3・1 ジアルキルスズビス-β-アルコキシプロピオナートの熱分解 TP 4-4, TP 4-1, TP 1-4 はおのおの分解中期より増粘, 発泡現象が認められ, 最終的には固化してかくはん不能となった。ただしこの場合でも窒素ガスを通すことによって分解物の留出が認められたので, そのまま所定時間分解を行なった。

また, TP 1-1 では分解初期より重合がはげしく, 発泡して内

4) 松田住雄, 松田治和, 山根康彦, 工化, 67, 467 (1948)。

*5 TGA 曲線の変曲点の接線と初期水平線の延長線との交点を分解開始点とした。

容器があふれ出たので分解を中止した。

TP 4-4 および TP 4-1 の分解生成物のうち、ドライアイス-アセトン浴で捕集したものはいずれも *n*-ブタン、1-ブテンのみの混合物であると考えられた。

また TP 4-4 の水冷却器捕集物は、分別蒸留して低沸部と高沸部に分離し、低沸部における成分を IR および GLC で標品と同定することにより、主として、1-ブタノール、アクリル酸 *n*-ブチル、*n*-ブトキシプロピオン酸 *n*-ブチルよりなることが確認出来た。

高沸部分は bp 120~130°C/10⁻³mmHg の白色結晶で、*n*-ヘキサンで再結晶すると mp 69.5~71°C, Sn% 27.89 を与えた。これは IR で Sn-OCO- にもとづく 1580 cm⁻¹ および -CH₂OCH₂- にもとづく 1120 cm⁻¹ の吸収が認められ、トリ-*n*-ブチルスズ *n*-ブトキシプロピオナートと推定された(理論値 Sn% 27.27)。べつに合成した標品 mp 69.7°C と IR を比較して確認した。

溶剤不溶の残渣は淡黄色粉末で、IR 分析の結果 1570 cm⁻¹ に強い吸収が認められたが、-CH₂OCH₂- にもとづく 1120 cm⁻¹ 付近の吸収は認められなかった。また塩酸分解後のエーテル抽出物を GLC 分析したところ、モノ-, ジ- およびトリ-*n*-ブチルスズクロリドを同定することが出来た^{*6}。以上により本残渣ではブトキシ基は消失し、モノ-, ジ- およびトリ-*n*-ブチルスズ型の有機スズアクリレートが重合したような化合物ではないかと推定される。また溶剤可溶の残渣は軟固体で、IR 分析の結果、1580 cm⁻¹ に強い吸収と、1120 cm⁻¹ に微弱な吸収が認められたが、複雑な夾雑物のためか明瞭なチャートではなく組成を推定するに至らなかった。

以上とはほぼ同様な手法で TP 4-1 の水冷捕集物を検索し、メタノール、アクリル酸メチル、メトキシプロピオン酸メチルの各成分を確認した。TP 4-1 では水冷捕集物の高沸点部にテトラ-*n*-ブチルスズが単離され、IR および GLC で同定した(カッコ内は理論値または文献値)。

bp 145~150°C/12mmHg(145°C/10mmHg) ; Sn% 34.68(34.18), C% 55.40 (55.36), H% 10.60 (10.45)。

TP 4-1 の溶剤不溶の残渣は外観および IR が先述の TP 4-4 のものと似ており、また塩酸分解物の GLC よりモノ-*n*-ブチルスズトリクロリド、ジ-*n*-ブチルスズジクロリドを確認出来た。おそらく本残渣もメトキシ基を失って有機スズアクリレートが重合したような形の化合物であろうと思われる。

TP 1-4 の分解生成物では、ドライアイス-アセトン浴による捕集物は微量で、*n*-ブタン、1-ブテンは認められなかった。しかし水冷捕集部の GLC による分析では TP 4-4 のそれと全く同一であることを確めた。また水冷捕集部からトリメチルスズ-*n*-ブトキシプロピオナートが単離された(カッコ内は文献値または計算値)。mp 75°C ; Sn% 37.96 (38.41), C% 38.86 (38.83), H%

表 2 R₂Sn(OCOC₂H₄OR')₂ の熱分解生成物

数字は対仕込原料 %, () 内は対仕込原料モル比					
		TP 4-4	TP 4-1	TP 1-4	TP 1-1
		備 考			
<i>n</i> -ブタン	5.86	(0.58)	6.2	(0.53)	重 合
1-ブテン	0.54		0.8		
メタノール			1.64		
1-ブタノール	7.8			9.5	
アクリル酸メチル			1.64		
アクリル酸ブチル	7.8			21.5	
β-メトキシプロピオン酸メチル			12.7		
β- <i>n</i> -ブトキシプロピオン酸ブチル	12.0			8.7	
トリアルキルスズ化合物	(n-C ₄ H ₉) ₃ Sn·(OCOC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉)	5.7(0.068)		(CH ₃) ₃ SnOCO·C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	
テトラ- <i>n</i> -ブチルスズ			13.5(0.172)		
炭酸ガス	あり		あり	あり	
残渣(溶剤不溶)	49.7		52.5	40.4	
〃(溶剤可溶)	6.1		2.5	2.3	
仕込原料(g)	94		99	51.5	
回収率	95.5		91.43	92.1	

ケン化価 480 (476)
C% : 50.92 (50.84),
H% : 8.37 (8.53)
ケン化価 276 (278)
C% : 65.55 (65.31),
H% : 10.75 (10.96)

6.90 (7.12)。

溶剤不溶残渣は微黄白色粉末で IR 分析の結果、前二者と同様な重合体であると推定される。

以上の分解生成物を表 2 に示す。

2・3・2 ジアルキルスズビスモノアルキルサクシナートの熱分解 2・3・1 と同様に処理した結果、表 3 に示すようにドライアイス-アセトン捕集部から *n*-ブタン、1-ブテンを定量し、水冷捕集部から主としてコハク酸ジエチルまたはジオクチルエステルを単離した。そのほかの成分として、エタノール、オクタノール、さらに微量成分として *n*-オクタン、1-オクテンを確認したのもあった。

TS 4-2 からの残渣は黒色多孔質固体で、TS 4-8 および TS 1-8 からのものは一部エーテルに可溶で、これは沸点が極めて高いアスファルト状のものであった。一般にエーテル不溶の残渣は IR (KBr 錠剤法) で 1530 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹ に -SnOCO- による強い吸収が認められるが、1720 cm⁻¹ 付近のエステルの吸収は弱く、このことからこれらの残渣にはエステル結合はほとんど残っていないと思われる。

なお、本分解においては相当量の分解損失を認めたが、オルザット分析器および GLC で炭酸ガスの発生が認められており、これが 1 つの原因であると思われる。

表 3 R₂Sn(OCOC₂H₄COOR')₂ の熱分解生成物

対仕込原料 %, () 内は対仕込原料モル比					
		TS 4-2	TS 4-8	TS 1-8	備 考
<i>n</i> -ブタン	18.6	(1.77)	14.5	(1.82)	
1-ブテン	0.98		0.38		
エタノール	1.86				
<i>n</i> -オクタノール			4.5	9.6	
1-オクテン			1.3	1.8	
<i>n</i> -オクタン			0.5	0.8	
コハク酸ジエチル	20.0				bp 79~81°C/3 mmHg (81°C/3 mmHg), ケン化価 470(471), C% : 55.04 (55.16), H% : 8.15(8.10)
コハク酸ジオクチル			17.8	16.9	bp 145~149°C/0.1 mmHg (208~211°C/16 mmHg), ケン化価 220.3 (221.5), C% : 70.21 (70.12), H% : 11.29 (11.19)
炭酸ガス	あり	あり	あり	あり	
残渣(溶剤不溶)	45.1		24.7	30.5	
〃(溶剤可溶)	0		25.1	24.5	
仕込原料(g)	114.5		100	68	
回収率	85.56		88.79	84.1	

*6 量的にはモノブチルスズトリクロリドがもっとも多く、ついでジブチルスズジクロリド、トリブチルスズクロリドの順であった。

2・3・3 ジブチルスズジプロピオナート単独 および アルコールまたはエステル共存下の熱分解 表4に示すようにアルコールまたはエステル共存下での熱分解を250°C, 窒素気流中で行なった。表4の実験ではいずれも分解中の増粘, 発泡, 重合等の現象が見られなかったが, TP 4-0 単独の分解では, 所定の3時間の分解時間では留出量が少なく, ために5時間に延長し, TP 4-0+n-ブタノール系では留出速度が速く, 所定の3時間で相当量の留出物を得ることができた。TP 4-0 分解生成物の中, ドライアイス-アセトン浴で捕集される n-ブタン, 1-ブテンは極めて少量であったが, 1-ブタノールが共存するとその量は増加した。

表4 (n-C₄H₉)₂Sn(OCOC₂H₅)₂ の熱分解生成物

対仕込原料%, カッコ内は対仕込原料モル比

	No. 1 TP 4-0	No. 2 TP 4-0+n- ブタノール ^{a)}	No. 3 TP 4-0+酪 酸エチル ^{b,c)}	備 考
n-ブ タ ン	微量	7.25 (0.54)	0.54 (0.047)	
1-ブ テ ン	〃	1.00	0.18	
ジエチルケトン	12.8(0.56)		3.84(0.17)	C%: 69.97(69.72) H%: 11.91(11.70)
プロピオン酸ブチル		50.5(1.47)		
プロピオン酸エチル			14.6(0.54)	
回収ブタノール または酪酸エチル		11.9	50.3	
トリブチルスズ ジプロピオナート	37.4(0.39)	24.8(0.26)	10.8(0.11)	
炭 酸 ガ ス	あり	あり	あり	
残 渣	38.3	44.0	29.3	
原料仕込量 (g)	58.75	54.5	41.7	
回 収 率	88.93	100		
a) n-ブタノール	21.0(g)			
b) 酪酸エチル	31.3(g)			
c) 本実験では主反応原料が 54% 回収された。				

水冷捕集部は TP 4-0 のみの場合, GLC で1つのピークであり, bp 101°C で IR の 1720 cm⁻¹ に C=O にもとづく強い吸収があり, 標品を用いてジエチルケトンであることがわかった。フラスコの残渣は減圧蒸留したのち, n-ヘキサンで再結晶し, 得られた白色結晶を分析すると以下ようになった。

mp 71.0°C (71.5~72°C); Sn%: 31.99 (32.68), C% 49.84 (49.62), H%: 9.07 (8.89) (カッコ内はトリ-n-ブチルスズジプロピオナートとしての計算値または文献値)。以上の結果より本品はトリ-n-ブチルスズジプロピオナートと考えられ, 既報におけるジアルキルスズジカルボキシラートと同じ型の生成物を与えている。蒸留残渣は無定形に固化したがエーテルに完全に溶解し, IR では 1570 cm⁻¹ に -SnOCO- にもとづく強い吸収が認められた (KBr 錠剤法)。

一方, TP 4-0+n-ブタノール系では, 水冷捕集部を分離したのち GLC で 1-ブタノールおよび n-ブチルプロピオナートが同定された。後者の分析値 (カッコ内は文献値または理論値) bp 147~148°C (146.8°C), ケン化価 430 (431)。フラスコ内残渣は蒸留および n-ヘキサンによる再結晶により白色針状結晶を得, mp 70.8°C, Sn%: 31.16 で, 対応する TP 4-0 からの生成物と一致し, トリ-n-ブチルスズジプロピオナートであった。蒸留残渣も IR, 溶解性などの性状が TP 4-0 単独の場合と同様で, 塩酸分解の結果, GLC からモノ-n-ブチルスズトリクロリドおよびジ-n-ブチルスズジクロリドを同定した。前者は後者よりはるかに多量であった。

酪酸エチル共存下の TP 4-0 の熱分解は, 有機スズカルボキシラートとカルボン酸エステルとの間の酸残基交換反応の有無を検討する目的で行なったものである。その結果, 予期した交換反応

の生成物であるプロピオン酸エチルが確認され, さらにジエチルケトンの生成を認めた。両者は沸点差が小さいので (約 20°C), ポリエーテル系カラム (PEG 6000) による分離同定と, ケン化価の測定によって確認した。この実験でカルボン酸残基の交換反応が確かめられたが, それ以外の生成物については TP 4-0 単独の場合と同じ傾向である。すなわち本反応におけるアルコールの存在が, エステルよりも生成物の分布に大きい影響を与えることを示している。

2・3・4 原料酸の熱分解試験 以上の熱分解生成物と比較するため, 原料である置換プロピオン酸を 2・3・1~2・3・3 と同じ分解条件で分解して生成物をしらべた。このときメトキシプロピオン酸は 250°C で留出するので分縮器を付して分解を行なった。

これらの結果を表5に示す。表5では, 置換プロピオナートの分解生成物とはほぼ同じ系列のものが得られているが, 無水コハク酸は表3の実験では見出されていない。

表5 原料酸の熱分解結果 (250°C, 3 時間, 窒素気流中)

原 料 酸	分 解 率 (%)	生 成 物	残 分
メトキシプロピオン酸	23	メタノール, アクリル酸, アクリル酸メチル, メトキシアクリル酸メチル	原 料 酸
n-ブトキシプロピオン酸	11	n-ブタノール, アクリル酸, アクリル酸 n-ブチル, n-ブトキシプロピオン酸 n-ブチル	原 料 酸
コハク酸モノエチル	50~60	エタノール, コハク酸ジエチル	無水コハク酸 原 料 酸

3 考 察

緒言にも述べたように, 既報¹⁾ではジアルキルスズジカルボキシラートを熱分解すると, 対称モノケトンおよびトリアルキルスズ化合物が生成した。本報では置換カルボキシラートの熱分解を行なったが, 原料置換カルボン酸の合成上, β-置換プロピオナートを用いて比較検討を行なった。

置換プロピオナートを熱分解すると分解生成物の種類がカルボキシラートの場合より多くなっており, これは置換基の切断やその他の副反応が起るためであろう。このような複雑な分解内容のため, すべての生成物の量的関係を追求することは極めて困難なので, 主要な 2, 3 の成分をもとにして以下定性的な考察をした。

まず置換カルボキシラートの特徴として, カルボン酸エステルおよびアルコールが生成し, ケトンが認められていない。このアルコールは置換基切断の結果生成したものであり, アルコールの存在がさらにエステルなどを誘導するものと想像される。

(2) 式のようなエステルの生成は, 表4, No.2 におけるブタ

*7 (2) 式の反応はカルボキシラートがアルコールで切断される反応をモデル的に示したもので, (2) 式カッコ内の生成物が安定で単離されるとは限らない。また (2) 式はジアルキルスズジアルコキシドなどの生成も予想される。本報におけるトリアルキルスズ型化合物の生成は (2) 式の生成物から既報⁵⁾と同様スタノキサンを経て生成したものであろう。

5) 森 文男, 糟谷 一郎, 松田治和, 松田住雄, 工化, 71, 339 (1968)。

ノールを用いた TP 4-0 の熱分解反応で、ブチルエステルを生成する事実から容易に推定される。

また興味あることは、既報¹⁾におけるジカルボキシラートの熱分解や、本報表 4, No. 1 の TP 4-0 単独の熱分解では、ブタンまたはブテンが問題にならない程度しか生成していないにもかかわらず、置換プロピオナートになると顕著に増加し、かつその量はブタンが圧倒的に多い。これはアルコキシ基のような電気陰性基の導入によって、スズに結合するカルボキシ基に対して α 位の炭素にある水素がはなれやすくなるために、つぎのような遷移状態を経て (1) 式のアアルコールを生成するか、またはブタンを放出するのではないかと推察される。

この 2 種の開裂は競争的に起こるものと思われるが、TS 系においては、表 3 の結果では Sn-R 結合の切断によるブタンの生成が極めて多く起っており、逆にアルコールの生成は TP 系に比して少なく、アルコキシ基とアルコキシカルボキシ基との間になりの差が認められる。

また表 4, No. 2 で、TP 4-0 でもアルコールを共存させるとブタンの発生が認められ、アルコールの存在がカルボキシラート自体の分解を異なった方向に進行させることがわかる。これについては (I) と類似した (II) の遷移状態を推定することができる。

一方、置換プロピオナートの分解反応で生成するカルボン酸エステルは TP 系よりも TS 系のほうが多い。TP 系では前述のように一度アルコールを生成したのち、(2)式によるエステル交換型の反応でエステルが生成したと推察されるが、TS 系で生成するエステルは前述の遊離アルコールが少ないなどの理由をみても、中間にアルコールを経るものではないように思われる。そこで TS 系についてはつぎのような反応を仮定した。

(3) 式の反応を確かめるために行なった表 4, No. 3 における TP 4-0 とカルボン酸エステルを用いたモデル実験では、新しいエステルが生成しており、このことは一般にジアルキルスズジカルボキシラートが次式のような酸残基交換反応を起しているものと考えられる。

(4) 式の反応に関する報告は現在見当たらないようであるが、容易に想定し得る反応であろう。類似した反応であるトリアルキルスズアルコキシドとカルボン酸エステルとの交換反応については、Valade ら⁶⁾が次式がかなり高収率で進行することを報告している。

本報では、この交換反応がどの程度の速さで進行するかについては検討しなかったが、表 4, No. 3 の実験でみるかぎりそれほど速い反応ではないようで、表 4, No. 1 および No. 3 の実験を比較すると、分解生成物に大きな変りはないことが認められ、アルコールと共存させた No. 2 の場合と対照的である。

トリアルキルスズ型化合物の生成が既報¹⁾よりも減少したのは、TS 系も含めた置換ジプロピオナートにおいてはスズに結合するアルキル基が炭化水素となって系外に出るためと思われる。

また既報¹⁾におけるケトンの生成が置換プロピオナートでは激減しているのも、TP 系における副生アルコールによる $-\text{SnOCO}-$ 結合の切断によるものと推察される。また TS 系でもケトン型の化合物は認められなかったが、これについては生成していないのか、または一部生成して反応中に分解したのか明らかではない。

また TP 系の分解で、メトキシ置換体のみがテトラアルキルスズを生成し、ブトキシ置換体ではトリアルキルスズ化合物を生成している。この理由について推察するため、べつにトリ- n -ブチルスズメトキシプロピオナートの標品を合成し、250°C, 3 時間の条件で処理を行なったところ、テトラ- n -ブチルスズが生成し、トリ- n -ブチルスズ化合物が回収されないことを確認した。

これはおそらくメトキシ基の強い極性のために、ブトキシ基を含むものよりもアルコールを放出しやすく、トリ- n -ブチルスズアクリラートを生成し、熱によって重合する結果、テトラアルキルスズになってしまうものと推察される。

TP 系、TS 系で一般にオレフィンが少量生成しているが、ジアルキルスズジアルコキシドの熱分解でスズに結合するアルキル基に基づくオレフィンが生成することを、べつの実験で確認している⁷⁾。また TS 系で認められるオレフィンの生成も、通常カルボン酸エステルの分解によるオレフィンと脂肪酸の生成反応によるものであろう。

残分についてみると、TP 系では (1) 式で生成した有機スズアクリラートまたはジアクリラートが Shostakovskii ら⁸⁾の報告にみられるようなビニル重合によるポリアクリル酸有機スズ塩を生成することが考えられる。またトリアルキルスズ型化合物を生じた場合の残分にはモノアルキルスズ型化合物が含まれているらしく、残分の塩酸処理によってモノブチルスズトリクロリドが確認されている。また TS 系では (3) 式に示す高沸点化合物の生成を推察したが、この物質はさらに原料と反応してより大きいポリカルボキシラートになる可能性がある。しかし一方では、既述のようにかなりの量のアルキル基が脱離していると考えられ、そのうえ脱離したあとのスズ原子への攻撃剤も種々考えられるし、分解ロスのかかなり多いことから、炭酸ガス以外のガス状生成物なども想定され、反応は極めて複雑となる。従って残分については実際にはどのような構造となっているか本報の実験では明らかでない。ただいづれの原料からの残分もスズカルボキシラートの強い IR 吸収を示してはいるが、両者は外観はもとより塩酸に対する挙動にも差があって、前述のような生成過程の差とともに構造にもかなりの差があるらしいことが想像できる。

6) J. Valade, M. Pereyre, *Compt. Rend.*, 254, 3693 (1962).

7) 森, 松田(治), 松田(住), 未発表.

8) M. F. Shostakovskii, et al., *J. Polym. Sci.*, 52, 223 (1961).