チオエステルの加水分解により生じたメルカプタンは塩基の存在下では、空気中の酸素²⁹⁾およびイオウ³⁰⁾（この場合は未反応のイオウ）により速やかに酸化されジスルフィドに変化するが、この酸化は反応生成物の直接加水分解と水蒸気蒸留の操作中に起ったと考えられる。

トリアルル (triallyl) ホウ素の場合はジスルフィドの収率が低く、生成物中に樹脂状物が存在するから、イオウが β -アシル水素を引抜き、ポリスルフィドを生じる反応が優先したためと考えられる。

アルキルホウ素はオレフィンより、ハイドロボレーション⁴⁾に

より容易に得られるから、イオウとの反応を組み合わせることにより、オレフィンから、いわゆる in situ でジスルフィドを製造することができる。

29) 文献 26, p. 79.

30) たとえば, F. H. McMillan, J. A. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 4148 (1948).

(昭和 44 年 3 月, 日本化学会第 22 年会発表)

実験に協力された松本 修君に感謝する。

アルキルスズメルカプチドおよびその誘導体の熱分解^{*1}

(昭和 45 年 3 月 14 日 受理)

山地 安夫^{*2}・中川 善雄^{*2}・松田 治和^{*3}・松田 住雄^{*3}

三つの型の有機スズ硫化物の熱安定性および熱的挙動について検討した。熱安定性は $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2 > \text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}')_2 > \text{R}_2\text{Sn}(\text{SCHR}''\text{COOR}')_2$ の順であった。

$\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$, R_2SnS の熱分解においては炭素骨格を保持した炭化水素, メルカプタン, 硫化ジアルキル, 硫化第一スズなどを生成した。 $\text{R}=\text{Me}$ ではさらに不均化による生成物が得られた。一方, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}')_2$, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCHR}''\text{COOR}')_2$ においては分解生成物の間に顕著な差が認められ, 主として次式で示されるような生成物を与えた。

以上の結果よりそれぞれの熱分解過程について考察を行なった。

1 緒 言

すでに著者らは塩化ビニル樹脂 (PVC) の安定剤として使用されている種々の有機スズ化合物の熱分解を行なってきたが, そのさい $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$ 型の化合物では 83~99% の収率で不均化によるトリアルキルスズ型化合物が得られ¹⁾, また $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_2\cdot$

$\text{CH}_2\text{COOR}')_2$, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{OR}')_2$ 型の化合物では不均化生成物よりも $\text{R}'\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}'$, $\text{R}'\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$ あるいは $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}'$ などを多く生成することを報告した²⁾。

そこで本報においてはやはり PVC の安定剤として卓越した熱安定性を示す $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$ (I 型), $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}')_2$ (N 型) および $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCHR}''\text{COOR}')_2$ (V 型) をとりあげ, これら自体の熱安定性および熱的挙動などについて検討した。その結果熱安定性は I 型 > N 型 > V 型の順であり, これらの熱分解生成物の間にはかなりの差が認められた。I 型では既報¹⁾ の $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$ 型化合物と比べ, 不均化は $\text{R}=\text{Me}$ のときなどにおいてもおこりにくく, むしろ Sn-S 結合の切断による生成物を多く与えた。N 型, V 型においてもこの傾向は同様であるが, その生成物には顕著な差が認められ, V 型においては非対称スルフィド $\text{R}'\text{SCHR}''\cdot$

*1 本報告を「有機金属化合物に関する研究 (第 37 報)」とする。第 36 報, I. Omae, K. Yamaguchi, S. Matsuda, *J. Organometal. Chem.*, 投稿中; 関連する既報 (第 35 報), 山地安夫, 森口十三, 松田 治和, 松田 住雄, 工化, 73, 1013 (1970)。

*2 Yasuo YAMAJI, Yoshio NAKAGAWA 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。

*3 Haruo MATSUDA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部石油化学科: 吹田市山田上。

1) 森 文男, 佐野公彦, 松田 治和, 松田 住雄, 工化, 72, 1543 (1969)。

2) 山地安夫, 森口十三, 松田 治和, 松田 住雄, 工化, 73, 1013 (1970)。

COOR' を好収率で生成したが, N 型においては対称スルフィド $S(CH_2CH_2COOR')_2$ を与えた。本報ではこれら熱分解生成物および示差熱分析による熱分解温度より, これら化合物の熱安定性および熱的挙動について検討した。

2 実験と結果

熱分解に使用した原料の性状および略記法を表 1 に示す。

表 1 熱分解試料の性状および略記法

試 料 名	bp(°C/mmHg)		元素分析値 ^{b)}		略 記 法 ^{a)}
	実測値	文献値 ³⁾	Sn%	S % ^{c)}	
$(C_4H_9)_2Sn(SC_2H_5)_2$	100~103 /0.06		33.50 (33.42)	17.63 (18.06)	I b 2
$(C_4H_9)_2Sn(SC_4H_9)_2$	105~107 /0.06		28.48 (28.86)		I b 4'
$(C_4H_9)_2Sn(SC_4H_9)_2$	112~114 /0.002	158~ 160/2.5	28.60 (28.86)	15.31 (15.59)	I b 4
$(C_4H_9)_2Sn(SC_6H_{13})_2$	152~155 /0.006		25.01 (25.40)	13.35 (13.72)	I b 6
$(CH_3)_2Sn(SC_4H_9)_2$	81~84 /0.06	81/0.1	36.30 (36.28)	19.15 (19.60)	I m 4
$(C_4H_9)_2SnS$	178~180 /0.002	210~ 214/1	45.18 (44.79)		II b
$[(CH_3)_2SnS]_3$	mp 151.4	mp 149	65.77 (65.64)		II m
$(C_4H_9)_3SnSC_4H_9$	138~ 140/1	160~ 162/2	31.65 (31.30)	8.59 (8.45)	III b 4
試 料 名	元 素 分 析 値				略 記 法
	C%	H%	Sn%	S%	
$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2 \cdot CH_2CO_2C_4H_9)_2$	47.02 (47.57)	8.14 (7.79)	21.75 (21.37)	11.50 (11.55)	IV b 4
$(CH_3)_2Sn(SCH_2 \cdot CH_2CO_2C_4H_9)_2$			25.40 (25.19)	13.51 (13.61)	IV m 4
$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2 \cdot CO_2CH_3)_2$	37.98 (37.94)	6.52 (6.37)	26.90 (26.78)	14.49 (14.47)	V b 1
$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2 \cdot CO_2C_4H_9)_2$	46.03 (45.55)	7.82 (7.65)		12.12 (12.16)	V b 4
$(C_4H_9)_2Sn \cdot (SCH_2CO_2 \cdot \langle H \rangle)_2$			20.45 (20.48)	11.37 (11.07)	V b 6
$(CH_3)_2Sn(SCH_2 \cdot CO_2C_4H_9)_2$	38.41 (37.94)	6.33 (6.37)	26.53 (26.78)	14.34 (14.47)	V m 4
$(C_4H_9)_2Sn(SCH \cdot CH_2CO_2CH_3)_2$			25.75 (25.19)	13.46 (13.61)	V' b 1
$(C_4H_9)_2Sn(SCH \cdot CH_2CO_2C_4H_9)_2$				11.27 (11.54)	V' b 4
$(C_4H_9)_3SnSCH_2 \cdot CO_2C_4H_9$			27.32 (27.14)	7.41 (7.33)	VI b 4

a) ローマ数字は含硫有機スズの型を, m はメチルスズ, b はブチルスズを示し, 最後の数字はメルカプト残基またはエステル鎖の炭素数を示す。
b) カッコ内は計算値。
c) 試料 0.15~0.2 g に 1 N アルコール性塩酸 20 ml を加え, 0.1 N ヨード溶液で滴定した。

2.1 試料の合成および熱分解方法

I 型はベンゼンまたはトルエン中で酸化ジアルキルスズとアルキルメルカプタン⁴⁾をモル比 1 : 2.1~2.2 の割合で反応させ, 生成する水を共沸で除いたのち高真空蒸留により精製した。II 型は酸化ジアルキルスズと硫化水素から⁵⁾, III b 4 はピストリブチルスズオキシドとブチルメルカプタンから合成した。いずれもの収率は 90~99% である。

また, N, V, V' 型および VI b 4 はまず市販の β - または α -メルカプトプロピオン酸またはチオグリコール酸を過剰のアルコール類と常法どおりエステル化し, 減圧下ウイダー精留器で蒸留し, ガスクロマトグラフィー(GLC)で不純物を含まないことを

確認した。つぎに酸化ジアルキルスズと上記のエステルをモル比 1 : 2.2~2.4 の割合で仕込み, ベンゼン中で反応させて水を除き, 10^{-3} mmHg の減圧, 120°C 以下で未反応物を除去しさらに固型物を分別した。

熱分解方法は前報²⁾と同様で熱分解生成物を水冷およびアセトンドライアイス浴で捕集し, 残分はベンゼンで抽出し抽出物をさらに減圧蒸留で分離して適当な沸点範囲にわけ, 標品⁶⁾を用いて GLC で確認, 定量した。なお GLC で確認しがたい高沸点留分は元素分析, 赤外線吸収スペクトル(IR)で確認した。GLC には柳本製 GCG 550 TFP 型を用い, 低級炭化水素の分析にはシリカゲルとアルミナを直結したカラム⁷⁾および検量線付きの市販プロパンガス分析用カラムを用い, その他の留分は高真空シリコーングリース (5%) カラム, スクアラン (7.5%) カラム⁸⁾およびポリエチレングリコール 6000 (10%) カラム等を用いて分析した。

2.2 Ib および IIb の熱分解

まず Ib 型の熱的な性質を知り, 分解温度を決定するために Ib 4 について示差熱重量分析(理学電機製 DG-CIS 型, 熱電対:クロメル-アロメル)を行なった。その結果 Ib 4 は 240°C 付近から重量減少がみられ, 270°C に分解反応によると思われる小さな発熱ピークが認められた。280~310°C では重量減少が顕著になると同時に大きな吸熱ピークを示したので, このピークは

表 2 Ib 型および IIb の熱分解結果^{*1}
(分解温度: 270°C)

試 料 名	I b 4	I b 6 ^{*2}	I b 4t ^{*3}	II b ^{*4}
仕 込 量 (g)	120	100	40	40
分 解 時 間 (hr)	3	3	0.7	1
分 解 率 (%)	64	62	82	96
イソブタン			13	
n-ブタン	127	103	96	100
1-ブテン	45	33		85
1-ブテンとイソブテン			155	
n-ヘキサン		44		
1-ヘキセン		20		
t-ブチルメルカプタン			41	
ブチルメルカプタン	23			
ヘキシルメルカプタン		36		
硫化ジ t-ブチル			8	
硫化ジブチル	55			
硫化ジヘキシル		34		
硫化 t-ブチル・ブチル			0	
硫化 t-ブチル・イソブチル			13	
硫化ブチル・ヘキシル		15		
硫化ブチル・2-エチルヘキシル	4			
二硫化ジ t-ブチル			7	
二硫化ジブチル	2			
二硫化ジヘキシル		3		
硫化第一スズ	100	99	100	100
蒸 留 残 分	(4)	(2)	(2)	(1)

*1 いずれも分解物モル% = $\frac{\text{生成物モル}}{\text{試料モル}(1-\text{分解率}/100)} \times 100$ ですが, 蒸留残分のみ分解物重量%で示す。

*2 次の標品を用いて GLC で検出した結果, 分解生成物中には含まれていないことを確認した(*3, *4 についても同様)。n-オクタン, 1-オクテン, 三硫化ジブチル, $CH_3CH_2CHCH_2SC_4H_9$

*3 2-ヘキセン, 硫化ヘキシル・2-エチルヘキシル, 二硫化ブチル・ヘキシル。

*4 二硫化 t-ブチル・ブチル。

- E. W. Abel, D. A. Armitage, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 59 (1967); N. N. Zemlyanskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **175**(4), 836 (1967).
- R. L. Frank, P. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2103 (1946).
- T. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **17**, 281 (1942).

- T. V. Cullum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3629 (1951); D. M. Oaks, *Anal. Chem.*, **36**, 1561 (1964); 松田住雄, 山地安夫ら, 石油学会誌, **9**, 210 (1966).
- “実験化学講座, 続 9, ガスクロマトグラフィー”(1965) p. 208.
- J. H. Sullivan, *Anal. Chem.*, **31**, 1826 (1959).

熱分解生成物の気化または再分解によるものであると推定した。これより高い温度では重量減少および熱収支は完全になくなった。このような結果を考慮して I b 4 の熱分解温度を 270°C とし I b 4⁹, I b 6 および II b についても比較した。

I b 型および II b の熱分解条件, 分解率, 生成物組成を表 2 に示す。I b 型の熱分解では 20~40% の試料が回収されたが, 分解した試料については硫化第一スズが定量的にえられ, 炭素骨格を保持した低級炭化水素, メルカプタン, 硫化ジアルキル等が得られた。なお, べつに I b 2 を 250°C で 13 時間熱分解したのち高真空蒸留を行なって II b を少量単離したが, 270°C では II b を得ることはできなかった。また, 熱分解ピベッター (柳本製 GP-1000) を GLC に直結して I b 6, II b を 300°C で熱分解したところ, C₃ 以下の炭化水素は生成していないことを認めた。

2.3 Im 4, IIm および IIb 4 の熱分解

2.1 と同様な方法で Im 4 の熱分解を行なった。結果を表 3 に示す。I b 型化合物では硫化ジアルキルが主成分であり, I b 2 においてわずかに II b を得たが, Im 4 の場合は II b に相当する IIm のほかに不均化反応による (CH₃)₃SnSC₄H₉ が生成し, その収率は後者の方が幾分高い結果を示した。一方, 環状トリマー⁹⁾である IIm を 280°C (270°C では分解率が低かった) で熱分解すると表 4 に示すように硫化ジメチル, テトラメチルスズ, (CH₃)₃SnSCH₃ (III m 1), ヘキサメチルジチンスルフィド等が得られ, II b の熱分解とはまったく異なった化合物を与えた。この場合, III m 1 は沸点が低いので再分解されず留出したが, 封管中 270°C, 24 時間の条件で III m 1 を熱分解するとテトラメチルスズ, 硫化第一スズ, 硫化ジメチルが得られることを Abel ら⁹⁾は報告している。一方, I b 4 の熱分解から III b 4 はまったく得られなかったが, III b 4 を別に合成して 270°C で熱分解したところ表 3 に示すように不均化による生成物はわずかであり, 不均化をとまわらないヘキサブチルジチンスルフィドが得られることから, IIm の熱分解生成物中にみられるヘキサメチルジチンスルフィドは III m 1 から生成したものであると考えられる。

R₂Sn(OR')₂, R₂Sn(O₂CR')₂¹⁰⁾ の熱分解ではアルキル基の鎖長

表 3 Im 4 および III b 4 の熱分解結果

(対分解試料モル%で示す)

試料名	Im 4	III b 4
仕込量 (g)	94	52
分解温度 (°C)	255 ^{a)}	270
分解時間 (hr)	3	2
分解率 (%)	49	93
n-C ₄ H ₁₀	27	136
1-C ₄ H ₈	8	131
C ₄ H ₉ SH	57	2
(C ₄ H ₉) ₂ S	29	8
(CH ₃) ₃ SnSC ₄ H ₉	29	
(C ₄ H ₉) ₂ S ₂	2	
(C ₄ H ₉) ₄ Sn		2
(C ₄ H ₉) ₂ Sn(SC ₄ H ₉) ₂		1
[(C ₄ H ₉) ₃ Sn] ₂ S		8
(CH ₃) ₂ SnS	14	
SnS	20	79
蒸留残分	(17.1)	(5)

a) 分解によって生じた低沸点物が還流をはじめたので, フラスコ内温を 270°C に上げることができなかった。

9) E. W. Abel, D. B. Brady, *J. Chem. Soc.* 1965, 1192.

10) 松田(住), 松田(治), 山地, 二宮, 工化, 73, 1007 (1970).

には影響されずほぼ同収率でトリアルキルスズ型が生成した。Im 4, IIm の熱分解においても同様にトリメチルスズ型が生成したが, ジブチルスズ系ではトリブチルスズ型はまったく得られず, 不均化による生成物は III b

表 4 IIm の熱分解結果

(対分解試料モル%で示す)

仕込量 (g)	59
分解温度 (°C)	280
分解時間 (hr)	2
分解率 (%)	99
CH ₃) ₂ S	23
(CH ₃) ₄ Sn	10
(CH ₃) ₃ SnSCH ₃	22
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ S	2
SnS	64.8
蒸留残分	(0.3)

4 の分解においてテトラブチルスズおよび I b 4 がわずかに得られた程度であった。

2.4 IV, V, V' b 型および VI b 4 の熱分解

2.2 で述べたように, I b 4 はその示差熱重量分析から 270°C に熱分解によると思われる小さな発熱ピークを示したが, Nb 4 および Nm 4 においてもこれと同等の発熱ピークがそれぞれ 240°C と 258°C にみられた。一方, Vb 4 および Vm 4 では 220°C と 231°C から大きな発熱ピークを示したので, 一応これらの温度で熱分解を行なった。しかし, Nb 4 と Vb 4 については, 熱分解過程をさらに詳しく検討するために異なった条件での熱分解も試みた。

メルカプト残基の末端に電子吸引性の置換基をもつ Nb 4 および Nm 4 を熱分解した場合について, 生成物の種類および収率を調べ表 5 に示した。まず Nb 4 を 240°C で熱分解すると, I b 型を 270°C で熱分解した場合の生成物から推定される化合物のほかに, I b 型ではほとんど認めることができなかった II b がかなりの収率で生成した。分解温度を 260°C に上げた場合には, II b およびアクリル酸ブチル, ブチル β-メルカプトプロピオナートの収量が減少し, 表 2 に示した II b の分解物およびジブチルチオジプロピオナートが増加した。一方, ジメチルスズ系 Nm 4 の熱分解では Im 4 でみられたような不均化による生成物を与えず Nb 4 と類似の化合物が得られた。

N 型と比較するため V 型および Vb 4 について検討し, まず V 型の熱分解結果について表 6 に示した。これらの化合物は 2.2 の場合よりもかなり低い温度で分解がおこるが, Vb 4 を 240°C で熱分解した場合には N 型に対応する生成物のほかに S-ブチルブチルチオグリコラート (G 4) が得られ, 分解温度を 220°C, 180°C

表 5 Nb 4 および Nm 4 の熱分解結果^{a)}

試料名	IVb 4		IVm 4
仕込量 (g)	82.0	83.9	98.2
分解温度 (°C)	240	260	260
分解時間 (hr)	8	4	4
分解率 (%)	—	—	88.3
n-C ₄ H ₁₀	13.4	95.6	
1-C ₄ H ₈	7.9	42.6	
C ₄ H ₉ OH	17.2	15.7	4.5
CH ₂ CHCO ₂ C ₄ H ₉	58.5	29.9	27.2
CH ₃ CH ₂ CO ₂ C ₄ H ₉	2.6	6.0	9.0
HSCH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₄ H ₉	24.0	14.7	3.2
S(CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₄ H ₉) ₂	24.9	30.8	42.4
S ₂ (CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₄ H ₉) ₂	7.4	9.0	4.5
(C ₄ H ₉) ₂ SnS	58.3	5.0	
(CH ₃) ₂ SnS			69.3
蒸留残分	(11.3)	(14.5)	(7.4)
SnS	40.2	92.4	5.0

テトラブチルスズ, プロピオン酸, β-メルカプトプロピオン酸, ジブチルアジペートは生成していないことを標品を用いて GLC で確認した。

a) IVb 4 は対仕込みモル%で, IVm 4 では対分解試料モル%で, また蒸留残分は重量%で示す。

表 6 Vb4, Vb1 および Vm4 の熱分解結果

(対分解試料モル%で示す)

試料名	Vb4			Vb1	Vm4
	91.9	61	80	74.4	82.6
仕込量 (g)	180	220	240	200	230
分解温度 (°C)	10	4	4	0.5	4
分解時間 (hr)	0	22.7	112.5	9.2	0
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0	2.8	11.3	0.8	1.6
$1\text{-C}_4\text{H}_8$					7.1
$\text{S}(\text{CH}_3)_2$					9.9
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	5.6	5.7	37.7		34.7
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	4.2	5.9	26.8		25.9
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	0	17.4	15.7		14.1
$\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$				69.0	
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$					42.1
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	73.6	54.5	26.8		4.0
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOOCCH}_3$					(3.2)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$					(6.4)
蒸留残分 ^{a)}	(64.7)	(50.0)	(19.6)	(77.0)	(32.1)
抽出残分	(0)	(4.6)	(25.9)	(0)	

ジブチルチオジグリコラート, ジブチルマレート, ジブチルマレート, 酢酸ジブチルチオシネート, ブチルエーテル, メチルアセテート, メチルチオグリコラートは生成していない。

a) いずれもカッコ内は仕込み重量%で示す。

と低下させると G4 の収率は著しく増加し、蒸留残分もこれに比例して増加したが、抽出残分は減少し 180°C ではほとんど得られなかった。同様に Vb1 を 200°C で熱分解して S-メチル・メチルチオグリコラートを好収率で得た。しかし Vb6 では S-シクロヘキシル・シクロヘキシルチオグリコラートがほとんど得られず (収率: 10.3%), 原料のシクロヘキシルチオグリコラートが回収された。一方、ジメチルスズ系 Vm4 の場合では Vb4 と同じ生成物 G4 を与えたが、不均化によると考えられる硫化ジメチル, テトラメチルスズ, トリメチルスズアセテート, $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ も副生し、ジブチルスズ系 Vb4 と異なった生成物を与えた。しかし Vm4 を減圧下 (10 mmHg), 同温度で熱分解した場合には不均化反応が幾分抑えられ G4 の収率が上昇した。

次に α 位の水素をメチルに置換した V'b4 および V'b1 は Vb 型と同様に S-ブチルブチル α -メルカプトプロピオナートおよび S-メチル・メチル α -メルカプトプロピオナートを与えた。エステル鎖長, 反応温度, 反応時間をかえた場合について R'S·CHR''CO₂R' の収率および蒸留残分の収量を求め表 7 に示した。

Vb4 の蒸留残分の IR は、試料 Vb4 にみられた 1715 cm⁻¹ 付近にある ν_{CO} が減少し、1550 cm⁻¹ および 1400 cm⁻¹ 付近に

表 7 R'SCHR''CO₂R' の収率

(対分解試料モル%)

試料名略号	分解条件		R'SCHR''CO ₂ R'			残分の収率 (%) ^{c)}
	温度 (°C)	時間 (hr)	R'	R''	収率 (%)	
Vb4	240	4	C ₄ H ₉	H	26.8	45.5
"	220	"			54.5	54.6
"	180	10			73.6	64.7
Vm4	240	1.5			42.6	38.1
"	220	4			42.1	38.5
" ^{a)}	"	0.5			55.3	—
SnO ^{b)}	"	1			28.5	—
"	180	8			35.6	—
Vb1	200	0.5	CH ₃		69.0	77
"	180	4			80.4	—
V'b4	220	"	C ₄ H ₉	CH ₃	53.5	64.4
V'b1	180	"	CH ₃		73.1	—
Vb6	220	"	C ₆ H ₁₁	H	10.3	—

a) 減圧下 (10 mmHg) で熱分解した。

b) SnO と HSCH₂CO₂C₄H₉ をモル比 1:2 で反応させた。

c) 蒸留残分と抽出残分を合わせた値で対仕込み重量%で示す。

$\nu_{\text{CO}_2\text{asym}}$ および $\nu_{\text{CO}_2\text{sym}}$ によるピークが強く現われた。そこでこの蒸留残分に氷酢酸を加え放置したところ少量の白色結晶が析出した。このものは mp: 182.8°C, Sn%: 36.23, S%: 9.56 で $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^+\text{SCH}_2\text{CO}_2^-$ の性状 (mp 文献値¹¹⁾: 185~187°C, Sn%: 36.74, S%: 9.93) および標品の IR と一致した。蒸留残分にみられる ν_{CO_2} の振動は V'b 型の場合にも同様にみられたが、IV 型ではほとんど認められなかった。

Vb4 または Vm4 を熱分解した際に得られる G4 は、酸化第一スズとブチルチオグリコラートを単に混合し、Vb4 のときと同じ条件で熱分解した場合でも得られたが、酸化第一スズを酸化第二スズ, スズ粉, 二酸化ケイ素にかえた場合には G4 はまったく得られなかった。また、Vb4 を 240°C で熱分解した場合には不均化によるテトラブチルスズが主成分となり、G4 は少量しか得られなかった。

以上の実験から得られた生成物の性状および元素分析値を一括して表 8 に示す。

表 8 生成物の性状および元素分析値

(カッコ内は計算値または文献値を示す)

生成物名	生成経路	bp (°C/mmHg)		元素分析値	
		実測値	文献値 ¹²⁾	C%	H%
$(\text{CH}_3)_3\text{SnSC}_4\text{H}_9$	I m 4			33.27 (33.23)	7.32 (7.17)
$[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$	"	mp 152	mp 149	13.13 (13.28)	3.41 (3.34)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_3$	II m	163~ 164/760	163/760	22.96 (22.78)	5.83 (5.74)
$\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$	IV b 4	192/11	195/ 11~12	58.19 (57.90)	8.93 (9.02)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOOCCH}_3$	V m 4			26.72 (26.95)	5.45 (5.43)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	"	110~ 112/2		35.13 (34.76)	6.67 (6.48)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	V b 4	215.2 /760	218/760	58.78 (58.78)	9.83 (9.87)
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	V b 1	163/760		40.45 (39.98)	6.76 (6.71)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SCHCH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	V'b 4	255~ 257/760		60.67 (60.48)	10.21 (10.15)
$\text{CH}_3\text{SCHCH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	V'b 1	168/760		44.47 (44.75)	7.70 (7.50)

生成物名	生成経路	bp (°C/mmHg)		Sn%	n_D^{20}
		実測値	文献値 ¹³⁾		
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{S}$	III b 4	170~172 /0.01	208/1	38.90 (38.77)	
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$	II m	231~234 /760	233/760	64.84 (66.00)	1.5597 (1.5600)
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnS}$	I b 2	178~180 /0.002	210~214/1	78.63 (78.73)	

3 考 察

$\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$ の Sn-C 結合の開裂を検討するために R_2SnS の熱分解を行なったが、 $\text{R}=\text{nBu}$ では (表 2) はほぼ定量的に次式に従う生成物を与えた。このさいの Sn-C 結合の開裂でブチルラジカルができれば、これが不均化反応を行なうことにより (1) 式の

1-ブテン, ブタンを生成することができるが、表 2 を通じてこのようなラジカルの二量化生成物, 例えば n -オクタンは認めることができず、また熱分解時窒素導入の有無にかかわらず生成物組成はほとんど変化しなかった。それゆえラジカル的な開裂よりも

11) W. A. Gregroy, U. S. P. 2636891 (1953); *Chem. Abst.*, 48, 3397 i (1954).

12) A. N. Kost, I. A. Lebedev, *Chem. Abst.*, 49, 3862 (1955); Y. Uyeda, E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 2387 (1920).

むしろ四中心的な遷移状態

を経るのではないかと考えることもできる。

R=Me では (表 4), $\text{Me}_2\text{SnO}^{13)}$, II b の場合には認められないトリメチルスズ型が多く生成した。ところで $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$ の熱分解においては (表 2, 3), R= n Bu では Sn-C 結合の開裂によるブテン, プタンのほかに Sn-S 結合の開裂によるスルフィド $\text{R}_2\text{S}'$, メルカプタン $\text{R}'\text{SH}$, さらに $\text{R}'(-\text{H})$ 型のオレフィンなどを生成した。これらの物質は四中心的な反応と考えると, 次の (2), (3) のような反応式に従って分解し, 表 2 の生成物はこれらと (1)

式とがあいついでおこって得られたものと考えられ, このため中間生成物として R_2SnS は単離されがたく, わずかに I b 2 において少量得られたのみである。また一方, Sn-S 結合のラジカル的な切断も考えられ, この $\text{R}'\text{S}\cdot$ ラジカルの Sn-C あるいは S-C への攻撃, またオレフィンへの付加あるいは水素引きぬき反応などにより生成したとも推定される。さらに I b 4 の場合の 2-エチルヘキシル化合物は (1) あるいは (2) 式により生成したブテンに n BuS $\cdot$ ラジカルが付加し $\text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}-n\text{Bu}$ を生成し, さらにブチル化されたものと推定される。また I b 4' のさいの硫化イブチル・イソブチルは $t\text{BuS}\cdot$ ラジカルが (2) 式によるイソブテンへの付加により生成することができる。ここで I b 4' の分解生成物中に $t\text{BuS}\cdot$ ラジカルの 1-ブテンへの付加あるいは Sn-C 結合への攻撃による硫化イブチル・ n ブチルは認められていない。これは $\text{R}'\text{S}\cdot$ は電子受容性のラジカルでオレフィンへの付加のさいつぎのような遷移状態を取り, それゆえ 1-ブテン

よりもイソブテンの方へ付加しやすく, また $\text{R}'\text{S}\cdot$ ラジカルの Sn-C 結合への攻撃よりもオレフィン, すなわちイソブテンへの付加の方がおこりやすいことによるものと考えられる。また 2 硫化ジアルキルの生成は $\text{R}'\text{S}\cdot$ ラジカルのカップリングによるものと考えられる。

なお既報¹⁾の $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$ の熱分解では, トリアルキルスズ型化合物を 83~99% の高収率で生成し, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}^n\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ においても $\text{Bu}_3\text{SnO}^n\text{C}_8\text{H}_{17}$ は 83% 収率であり, $(n\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{O}$ の生成は認められなかった。このときの不均化は OR' 基の酸素原子が他の分子のスズ原子へ配位¹⁴⁾しやすく, そのような遷移状態を経ることによりイオンの不均化が容易となるものと考えられるが, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$ との生成物の差は OR' 基と SR' 基のスズ原子への配位能力にも一因があらうと考えられる。

表 5 の I b 4 の熱分解では中間に R_2SnS を経ていることが推察される。すなわちこの反応は主として次式 (4) のとおり脱離が $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}')_2$

優先的におこり, 温度の上昇とともに R_2SnS も (1) 式に従いさらに熱分解を受けるものと考えられる。Nm 4 においても (表 5), $(\text{CH}_3)_2\text{SnS}$ がかなりの収率で生成し, この場合はさらに高

い温度で熱分解すると表 4 のときと同様不均化生成物を与えるであろう。表 5 にみられるように N 型では対称スルフィド $\text{S}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COOR}')_2$ が多く生成しているが, V 型においてはこの対称型のスルフィドは 180~240°C の熱分解温度でも認められないので, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$ のとき (3) 式のように一段で生成する過程を考えるよりも, むしろ次式 (5) のとおり (4) 式による生成物がさらに

$$\text{CH}_2=\text{CHCOOR}' + \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}' \longrightarrow \text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}')_2 \quad (5)$$

に付加反応を行なうことによると考える方が妥当であろう。

つぎに V 型の熱分解 (表 6) においては N 型に比べ 180°C 程度の低い温度でも容易に分解され, 前述のようにおもに非対称スルフィド $\text{R}'\text{SCHR}''\text{COOR}'$ を生成し, N 型でみられた対称型は認められない。V b 4 の場合の非対称スルフィド G 4 は分解温度が低くなるに伴いその収率は著しく増加し, 蒸留残分もこれに比例して増加したが抽出残分は減少し, 180°C ではほとんど得られなかった。これは分解温度の上昇につれ生成物がさらに分解され, 複雑な反応をおこすものと考えられ, 事実 V m 4 においては 10 mmHg 下で生成物を連続的に系外へ取り出すことにより G 4 の収率は上昇したことからもうなずける。この V 型の蒸留残分の IR より残分中にはかなりの量の $\text{R}_2\text{SnSCH}_2\text{COO}^-$ を含むものと考えられ, 結局この熱分解は主として次式 (6) のような反応に従うものと考えられる。

すなわち V 型では N 型のような脱離はおこりえず, van der Kerk らの $\text{Et}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{COOEt}$ ($n=1, 2, 3$) の加水分解のさいの理論¹⁵⁾と同様にこの熱分解の遷移状態においては, 一方の $-\text{SCH}\cdot\text{R}''\text{COOR}'$ 基のカルボニル酸素がスズ原子へ配位し 5 員環を形成し, そのためもう一つの基は $-\dot{\text{S}}-\text{CHR}''\text{COOR}'$ に, 同時に配位した基ではさらに

のように分極が進み, 結局 $\text{R}^{+\delta}$ と $\delta^-\text{SCHR}''\text{COOR}'$ とが結合するものと推察される。ところで N 型の蒸留残分からは CO_2 の吸収は認められず, かつ非対称ではなく対称型のスルフィドを生成した。それゆえ N 型においては V 型のような遷移状態 (この場合 6 員環)^{*4}を経るよりも (4) 式のような脱離の方がおこりやすいものと考えられる。V 型においては N 型よりも低い温度で同時に不均化 (R=Me の時) がおこるが, N 型においては (4) 式の反応が優先的におこり, 不均化 (R=Me の時) をおこすためには R_2SnS によらねばならず, そのためには表 4 に示されるとおり, さらに高い温度を必要とするのであろう。

以上のように I 型では 270°C 程度の温度で (1) 式および Sn-S 結合の開裂をおこし, N 型では 220~260°C で (4) 式に, V 型では 180°C 程度の温度で (6) 式に主として従うものと考えられ, これらの示差熱重量分析の結果からも熱安定性は I 型 > N 型 > V 型であることが認められた。

15) G. J. M. van der Kerk, F. Rijkens, *J. Organometal. Chem.*, **2**, 347 (1964); G. J. M. van der Kerk, J. G. Naltes, *J. Appl. Chem.*, **9**, 113 (1959).

*4 N 型と V 型の環形成の難易さについて, スズに結合したアルキル基をハロゲンに置換して目下 IR で検討中である。

13) C. A. Kraus, R. H. Bullard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 3607 (1929).

14) 和田, 化学, **25**, 149 (1970).