官能基をもつ有機スズ化合物**

松田 住雄*・吉川 彰一*

Carbon-functional Organotin Compounds.

Sumio MATSUDA* and Shoichi KIKKAWA*

I. はじめに

最近の有機金属化学の発展は目ざましいものがあるが有機スズの化学もその例にもれない。ことに最近塩化ビニル樹脂の安定剤をはじめ、各種の用途開発にともなう生産量も増大し、その応用面、合成面をはじめ構造化学的な基礎研究もいちじるしい発展をとげた。しかしながら、官能基をもつ有機スズ化合物については、現在までに発表された化合物の数も数百（多分有機スズ化合物の10%程度と思われる）にすぎず、その応用面については、未だ模索の域を出ない現状である。

官能基をもつ有機スズ化合物の研究における最大の難点は、アルキルスズに官能基を導入すると、一般に不安定となり、安定な化合物として存在しうる官能基の種類が限定されてしまううえに、その合成法も相当に複雑かつ困難なためであると考えられる。

たとえばつぎのような問題点が指摘される。

1. 有機スズの合成に通常利用されているグリニャール法やウルツ法などでは、活性金属が、目的とするハロゲン原子と反応するよりも、より活性な官能基と優先的に反応し、目的物をえがたいので、敏感な官能基をもつものの合成に利用することは困難である。

2. 不安定な化合物が多く、生成物が分解しやすい上に、アルキルスズに比べると沸点が相当に高いので、とくに低沸点の物質か、良結晶性のもの以外は、蒸留、クロマトグラフィー、付加物の利用など、通常有機化学的な精製法を利用することがむづかしく、生成物がえられても、単離、精製して、物性を明かにすることがむづかしい場合が多い。

3. 有機スズ化合物を出発物質として、ニトロ化、スルホン化、ジエン反応、付加反応などの官能基導入法を

用いることは、化合物が不安定なために適用することは通常困難である。

以上のような理由で、官能基をもつ有機スズ化合物はじめて合成されてから $[I_2Sn(CH_2COOCH_3)_2]$; B. Emmert, W. Eller; *Ber.* **44** 2328 (1911)] すでに50年以上をへた現在でもなお、十分な系統だった研究の蓄積がなされていないものと考えられる。

1959年頃までの研究については、Ingham ら¹⁾のすぐれた総説をはじめ、多くの成書もあってくわしい解説がなされており、その後の動向についても、Neumannら²⁾の総説などに紹介されているので、今回は、Van der Kerk らの、Hydrostannation 法と、私達の行っている直接合成法を主体として、述べることにした。

ここにいる官能基をもつ有機スズ化合物とは、分子中に少なくとも一つの Sn-C 結合をもった有機スズ化合物、 $Rn-Sn-X_{4-n}$ ($1 \leq n \leq 4$) において、少なくとも一つの R (アルキルまたは、アリール基) が、O, N, S などの原子を含む、官能基 (-COOH, -COOR, =C=O, -CN, -CONR₂, -CH₂OH, -NO₂, -NH₂ など) をもつものを指し、R は官能基を含まないが、分子中には Sn 原子とヘテロ原子とが直接結合した Sn-O 結合のような（または、Sn-CN, Sn-S など）形で官能基を含むものは除外してある（例えば R_3SnCN , R_2SnO , R_3SnOR など）。

官能基を含んでいるアルキル基は、今回とくに、R' として示し一般形としては、

であらわすこととする。

II. 対称型の有機スズ化合物* (R'_4Sn 型)

R'_4Sn で示される化合物は、テトラアルキルスズとちがって合成は相当に困難で現在のところでは、あまり活

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田町9)

* Faculty of Engineering, Osaka University
(9, Higashinoda-Cho, Miyakojima-ku, Osaka)

* *Chem. Review* **60** 463 (1960) 表 2 に、約 10 種類の化合物が、記載されている。

性でない官能基をもちグリニャール法 (式〔1〕) や、ウルツ法 (式〔2〕) を用いて合成できる化合物しか知られていないようで、その数はきわめて少ない。

式〔1〕および〔2〕の方法で、合成されたものはほとんど ($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4$)₃Sn 型 (X : *p*-ジメチルアミノ, *p*-エトキシ, *p*-メトキシ, *p*-ニトロ, *p*-フェノキシ, *p*-ヒドロキシル基) に属し、比較的安定で、結晶性よく、融点も高い。

テトラフェニルスズは、ニトロ化に対しても安定で、Sn-C 結合が切断されないで混酸を用いたニトロ化法によって (*p*-NO₂-C₆H₄)₃Sn⁹⁾ が、合成されている。

III. 非対称性の有機スズ化合物

R'*n*-Sn-R*m* 型 (R, R' はそれぞれが、同一のものでなくてもよい。n+m=4, n, m≤3) の化合物は、不安定で、R, R' を脱離しやすい。有機溶媒への溶解度が高く、融点の低いものが多いが、R を適当に選べば、減圧蒸留によって精製できるので、合成された化合物の種類*も多い。

合成法は、種々雑多の例が紹介されているが Van der Kerk らの Hydrostannation 法の発見以後、この方法が主体をなしているので、これについては特別の節を設けた。

1. 非対称型化合物の合成法

i. 金属化合物を利用する方法

5.

ii. グリニャール型の反応を利用する方法

たとえば (C_2H_5)₂Sn(CH₂OC₂H₅)₂ など

iii. ジアゾ化合物を利用する方法¹⁴⁾

iv. 脱炭酸反応を利用する方法¹⁵⁾

v. 不飽和化合物への付加反応

* Chem. Review 60 468 (1960) 表 3 に R₂R'Sn; p 474, 表 4 に R₂R'₂Sn; p 475, 表 5 に R₂R'R'Sn 型の化合物が、150 余り記載されており、その後合成されたものは Hydrostannation 法に関する Newmann らの文献^{2,3)}に、100 近くが記載されている。

3.

vi. ケテンとの反応²¹⁾ vii. 有機スズ化合物の酸化²²⁾ viii. アセチレンとスタノールとの反応²³⁾

ix. 不飽和有機スズを光酸化し、えられた過酸化物から、アルコールを合成する方法²⁴⁾

x. Hydrostannation 法

以上 i~x の各種の合成法を簡単に紹介したが、これらのうち ix まではいずれも普遍性に乏しく、対象とする

有機スズ化合物の、安定性や反応性に依存するところが多い。これに対して x の Hydrostannation 法は、ほとんどすべての不飽和化合物に適用でき、合成法の主体をなすものと思われるので次節に詳しく述べることにする。

2. Hydrostannation 法

1956 年に Van der Kerk ら²⁵⁾は、有機スズヒドライド (R_3SnH , R_2SnH_2 など) をオレフィンやアセチレン系化合物に付加させると、Sn-C 結合が容易に生成することを認めたが、不飽和化合物として、官能基をもったオレフィンやアセチレン系化合物を用いると、たとえば次式 [3]~[6] のようにして、比較的簡単に、かつ収量よく官能基をもった有機スズ化合物が合成できることを発表した。

従来アルキルスズの合成法として主に利用されていた活性な有機金属を利用する方法 (グリニヤール法、ウルツ法など) は、活性な官能基が優先的に反応する傾向がつよく、官能基の選択を大きくそくばくしていたのであるから、反応方法が簡単で、収量よく副反応物の生成も少ないという、この便利な合成法は、とくに、“官能基をもった有機スズ化合物” の代表的な合成法として注目を集め、急速な発展を示した。

その一般反応式は

などで示され、 R' としては、 $R' = -CN$, $-CH_2OH$, $-CH_2CN$, $-CH_2OCH_2CH_2CN$, $-CH_2NHCOCH_3$, $-CH_2CH_2COCH_3$, $-CH_2OCOCH_3$, $-CH(OC_2H_5)_2$, $-CH_2COOC_2H_5$, $-C_2H_4N$,

表 1

反応形式	化 合 物	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	収 率 (%)	m.p. (bp) (°C)
式 [3]	$(C_6H_5)_3SnCH_2CH(CH_3)CO_2CH_3$	6	100	56	(173~176/0.0002)
"	$(C_6H_5)_3SnCH_2CH(CH_3)CH_2OH$	5	100	41	100~102
"	$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_3SnCH_2CH_2CH_2CO_2C_2H_5$	6	100	30	(117~119/0.7)
"	$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_3SnCH_2CH_2CH_2CN$	15	100	53	(78~79/0.001)
式 [3]	$(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2COOCH_2OCOCH_2CH_2Sn(C_6H_5)_3$	1	100	90	93~96
ジオレフィン	$(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2CO \cdot O \cdot COCH_2CH_2Sn(C_6H_5)_3$	2	100	60	182~186
式 [6]	$n\text{-C}_8\text{H}_7SnCH=CH-CH_2OH$	6	r-temp	34	(120~122/0.006)
式 [4]	$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_2Sn(CH_2CH_2CO_2CH_3)_2$	6	80	60	(119~121/0.001)
"	$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_2Sn(CH_2CH_2CN)_2$	6	80	43	(113~117/0.0004)
式 [5]	$n\text{-C}_8\text{H}_7Sn(CH_2CH_2CO_2CH_3)_3$	2	80	82	(139~141/0.0004)

$-C_{12}H_9N$, $-C_6H_4NHCOCCH_3$, $-CONH_2$, $-OC_6H_5$, $-OCOC$
 H_3 , $-COOH$, $-COOCH_3$, $-COOC_2H_5$ などの例がある。

この方法に関する初期の業績は、文献^{25,26)}にくわしく記載されているが、若干の代表例を表1に示した。

この方法では、アルキルスズハイドライドの活性が比較的にぶいために、反応温度が高く、反応時間も長くなり、二次反応*に基づく副生成物の生成がさけられず、また1-オクテンやアリルアルコール**のような活性の低いオレフィンとの付加反応はおこらないという欠陥もあったため、その利用面が限られ、本方法によって合成された化合物***はそれ程多くはなかった。

したがって適当な溶媒を加えて、反応温度を低下させ反応時間を短縮することが望まれながらも、たとえば、トリフェニルスズハイドライドとスチレンとの反応において、ヒドロキノンを加えてもその影響がなく、BPOやフェニルアゾトリフェニルメタンを加えたり、あるいは紫外線を照射しても促進効果が認められなかったという実験例²⁷⁾から判断して、この反応は polar な 4-center mechanism に従うイオン反応であると従来は考えられていた。

1961年に Neumann²⁸⁾ らが、本反応で、アゾイソブチロニトリルやベンジルハイポナイトライドのような低温で分解するラジカル触媒を用いると、容易に反応を開始***しラジカル捕捉剤の効果もいちじるしいことを報告して以来、本反応が、ラジカル反応であることが、一般に認められるようになってきた。さらに、ラジカル触媒を用いても、オレフィンの重合はおこらず、ハイドライドはラジカル捕捉剤として働くという特長をもち、ラジカル触媒の効果によって、反応温度の低下、反応時間の減少などの利点をもたらし、従来は容易に反応しなかった内部オレフィンや官能基とは共役していないオレフィンなど、ほとんどすべての不飽和化合物との反応も容易に行えるようになったため、その領域はいちじるしく拡張された。この方法によってあらたに合成された化合物の代表例を表2****に示した。

また、1963年には Neumann²⁹⁾ らが、アルキルアルミニウム R_3Al (または、そのハイドライド R_2AlH) を触媒に用いる新しい型の Hydrostannation 法を提案し

* この方法では、トリプロピルスズハイドライドとアリルアルコールとの付加反応に成功していない。

** たとえば、 $2R_3SnH + CH_2=CHCO-R \rightarrow R_2Sn \cdot SnR_2 + CH_2=CH(OH)R$ のような、還元反応のため、ビニルケトン、ジビニルスルホン、ジビニルスルホキシド、 α -ニトロスチレンなどは、ハイドライドの付加反応をうけないで還元作用を受けている。

*** Chem. Review 60 459 (1960) 表 2-5

**** たとえば、触媒なしでは反応しなかったトリプロピルスズハイドライドと1-オクテンまたは、アリルアルコールとの反応は、ラジカル触媒の添加によって容易に Hydrostannation 反応を行う。

***** W.P. Neumann, Angew. Chem. 75 231 (1963) による。

表 2

化 合 物	触媒	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (hr)	収 率 (%)
$(C_2H_5)_3Sn(CH_2)_{10}COOC_2H_5$	a	40~50	50	78
$(C_2H_5)_3Sn(CH_2)_2NC_{12}H_9$	a	70~80	20	82
$(C_2H_5)_3Sn(CH_2)_2OOCCH_3$	a	30~40	2	65
$(C_2H_5)_3Sn(CH_2)_2COOCH_3$	b	40	2.5	93
$(C_2H_5)_3SnCH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CONH_2$	a	40~50	15	67
$(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2CN$	c	40~50	1.5	79
$(C_2H_5)_3Sn-(CH_2)_2OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	a	50~60	29	87
$(C_2H_5)_3Sn-(CH_2)_3-OH$	a	50~60	2	89
$(C_2H_5)_3Sn-[(CH_2)_3O(CH_2)_2OH]_2$	a	50~60	11	55
$C_4H_9Sn-[\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH-COOCH_3]_2$	a	50	5	75

a: アゾイソ酪酸ジエチル

b: ベンジルハイポナイトライド

c: アゾイソブチロニトリル

た。この方法は、イオン反応機構に従い、従来の Hydrostannation 法では、困難であった反応試薬に対して、比較的低温で(官能基をもたぬ α -オレフィンやジェンなどとは、70~80°C で、3 hr 以内の短時間に付加反応を完結する)円滑に反応が進行するという特長をもち、官能基をもつ不飽和化合物に対しては、官能基と R_3Al との付加反応のために、Hydrostannation がさまたげられ、“官能基をもつ有機スズ化合物”の合成には利用できないが、内部オレフィンや環状オレフィンをもつ有機スズ化合物の合成が容易に行えるので、ひきつづきエポキシ化や Diels Alder 反応など通常のオレフィンへの官能基導入法を適用すれば、官能基をもつ有機スズ化合物の合成に利用できる可能性があると思われる。

3. 官能基をもつ非対称性有機スズの特性 非対称性の有機スズ化合物の特性は、本質的には対称性のものと変るところはないが、その安定性はやや低く、官能基の種類や導入位置によっても、安定性は大きく左右され、アルカリによるオキシドの生成など、試薬に対する挙動も、官能基の導入によって、アルキルスズの場合とは相当にことになってくる。

i. $LiAlH_4$ による還元反応³⁰⁾

式 [1]~[4] に、示したように、Sn に対して α -位置

に CN または、エステル基をもつアルキルスズ誘導体を LiAlH_4 で還元すると、官能基をもつアルキル基の Sn-C 結合が、切断されて、 R_3SnH を生じるが、〔1〕, 〔3〕, β -位置に官能基をもつ 2-シアンエチル-(またはアルコキシエチル-) トリアルキルスズは、官能基が還元されて、3-アミノプロピル-(または、3-オキシプロピル-) トリアルキルスズを生じる〔2〕, 〔4〕。同様にして 4-オキシブチル-, あるいは 5-オキシペンチル-トリアルキルスズも好収量でえられるので、この方法によって、アミノ基 ($-\text{NH}_2$) またはヒドロキシル基 ($-\text{OH}$) をもつ有機スズ化合物の合成を行うことができる。

ii. グリニヤール試薬との反応³⁰⁾

β -位置に置換基として $-\text{CN}$, または $-\text{COOR}$ をもつ場合には、予想されるケトンまたはアルコールが得られる〔5〕, 〔7〕, 〔8〕が、同様の条件下でも〔6〕のような脱離反応が同時におこっていることをみると、官能基をもつアルキル基はグリニヤール試薬に対して相当に不安定であると考えられる。

iii. ハロゲンに対する反応³¹⁾

不活性溶媒中、低温で Br_2 (または I_2) を作用させると、 α -位置に官能基をもつ有機スズ化合物は、前例と同様に不安定なため、官能基をもったアルキル基が脱離し〔9〕, 〔10〕, 〔11〕, β -や γ -位置に官能基がある場合には、“官能基のあるアルキル基”の方が安定で、むしろ官能基をもたないアルキル基の方が脱離しやすい〔10〕, 〔13〕, 〔14〕。

また、次式のように、2つのアルキル基を2個のハロゲン原子とおきかえることも可能で〔15〕~〔17〕, この方法は官能基をもつ有機スズハライドの有力な合成法となっている。

iv. アルカリの作用³²⁾ (加水分解)

官能基が α -位置にあるシアンメチルまたは、カルボキシメチル-化合物では、アルカリ水溶液の作用によって官能基をもつアルキル基の Sn-C 結合が、容易に切断され、 R_3SnOH となるが〔18〕, 〔19〕, β -位置にエステル基をもつものたとえば、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ では、 NaOH で処理すると〔20〕式のように Na^- 塩となつてとけ、 HCl を加えて酸性にしてやると不安定な $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ の白色沈殿を生じ、速やかに C_6H_6 を脱離して $\text{m.p. } 320^\circ\text{C}$ 以上、通常の有機溶媒には不溶で、きわめて安定な分子内塩を生じる。分子量測定の結果などから判断すると、必ずしも分子内塩であるとは断定できず、分子間において配位している可能性も大きいといわれている。

γ -以遠のものでは、このような分子内塩を形成することが、立体的に困難なために、アルキル基の脱離はおこらないで、たとえば〔21〕式のように、安定な、トリフェニル-(カルボキシブチル)-スズがえられている。

これら一連の化合物の加水分解速度を測定した結果、 β -位置に $>\text{C}=\text{O}$ をもつアルコキシカルボニルトリアルキルスズが、 γ -以遠に $>\text{C}=\text{O}$ をもつ ω -カルボキシア

ルキルトリアルキルスズの系列に比べ特に早い加水分解速度を示すことを認めた。Van der Kerk³²⁾ らは、その原因が、下図のような β -化合物の特異な分子内配位構造に基因するものであろうと解釈している。

シアンエチルトリフェニルスズの場合³²⁾は、CN 基が加水分解されて NH_4OH を発生し、エステルをケン化した場合と同様の生成物を生じる。

また、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})$

のように5員環を形成しうるオルト体は、前記の分子内塩と同様の分子内塩を作って安定化し、パラ体は、 C_6H_5 は脱離することなく、酸の形で安定化していることが、Gilman³⁴⁾ らによって報告されている。

官能基が α -位置にある場合の不安定性について、Van der Kerk³²⁾ らは、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ のような $-I$ 効果

をもつ置換基の影響で遷移状態における $\text{Sn}-\text{C}$ 結合に分極が生じ、 $-\text{OH}$ による Sn 原子への親核的な攻撃をうけやすくなるためであると説明している。

彼らはまた $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ の加水分解において、その 60% は $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ に変化し、25% の $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ しかえられなかったことも、 $-\text{OC}-\text{CH}_3$ の $-I$ 効果によるとのべている。

また、ケトエステルを含む有機スズ化合物を加水分解すると、エステル結合がぎれて、(5-ケトヘキシル)トリフェニルスズが生成する³²⁾。

IV. 官能基をもつ有機スズハライド

$\text{R}'_n\text{SnX}_{4-n}$; $\text{R}_m\text{R}'_n\text{SnX}_{4-n-m}$ などに相当する化合物の性質は、アルキルスズハライドと本質的には異ならないはずであるが、官能基をもつために、その性質は後者とは相当異なっている。高沸点のものが多く、また、ハロゲン化ジアルキルスズの主要な合成法である再配分法 (たとえば $\text{R}_4\text{Sn} + \text{SnCl}_4 \longrightarrow 2\text{R}_2\text{SnCl}_2$) などが、利用できないなどの原因のためか、Ingham らの総説¹⁾ に記載されている化合物*の種類も多くはない。

現在までに知られている合成法は、概略つぎの4種に大別される。

1) 官能基をもつ有機スズ化合物のハロゲン処理

2) Hydrostannation 法

3) 直接反応法

4) その他

2), 3) などの合成法の進歩開発によって、新しく合成された化合物の種類は、最近いじりく増加した。

1. 官能基をもつ有機スズハライドの合成法

i. 官能基をもつ有機スズ化合物のハロゲン処理

$\text{R}'\text{SnR}_3$, $\text{R}'_2\text{SnR}_2$ などをヨウ素、臭素などのハロゲンと低温で処理し、アルキル (またはアリール) 基 R を脱離させてハライドとする方法で Van der Kerk ら³⁵⁾ は、 $\text{R}'\text{SnRX}_2$, $\text{R}'_2\text{SnX}_3$, $\text{R}'\text{Sn}(\text{R})\text{X}$, $\text{R}'_2\text{Sn}(\text{R})\text{X}$, $\text{R}'\text{SnX}_3$ などの形のハライドを合成するのに利用し、官能基をもつ有機スズハライドの相当数を合成した。

アルキル基 R の脱離しやすさは、テトラアルキルスズの場合にはつぎの順序に従うが、官能基のある場合に

* Chem. Review 60 480, 482, 484, 486, 487 (1960) の表 6~10 に約 50 の化合物が記載されている。

は、R' の性質や官能基の付着位置、立体因子反応条件などにも依存し、R' の方がRよりも脱離しやすいという場合も少なくない。

たとえば、置換エステル基を含む有機スズ化合物では、エステル基が α -位置の場合は置換基のある基の方が優先的に脱離し、

のようになるが、 β -以遠の場合は、アルキル基の方が脱離しやすい。

-CN を含む化合物の場合にもこの関係が成立している。

ii. ジアルキル (またはジフェニル) スズハロゲンハイドライド ($\text{R}_2\text{Sn}(\text{X})\text{H}$) を用いる Hydrostannation 法³²⁾ ジアルキルスズジハイドライドと、 R_2SnX_2 とから、定量的に $\text{R}_2\text{Sn}(\text{X})\text{H}$ がえられるが、ハロゲンハイドライドは R_2SnH_2 や R_3SnH よりも活性が高く、ラジカル触媒を用いて不飽和化合物への付加反応を行

$$\text{R}_2\text{SnH}_2+\text{R}_2\text{SnCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{R}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{H}^{36,37)} \cdots [1]$$

わせると、前節に述べたハイドライドによる Hydrostannation と同様の付加反応を、さらに容易に行えることが Neumann ら³⁷⁾によって報告された。

のような反応式にしたがって、官能基をもつ有機スズハイドライドが収量よく合成される。

不飽和化合物としては、従来から Hydrostannation に利用されていたほとんどすべての型式のものに応用でき、反応温度は室温でよく、ときには相当の発熱を伴う反応であることは、ハロゲンハイドライドの反応性の高いことを示すものである。

$\text{R}_2\text{Sn}(\text{X})\text{H}$ の代りに、 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{X})_2\text{H}$ を用いると官能基をもつ有機スズジハイドライドが合成でき今後一層の発展を期待させる。

この方法によって合成された化合物の代表的なものを表 3 に示す。

iii. 官能基をもつハロゲン化アルキル ($\text{R}'\text{X}$) とスズとの直接反応^{42~46)} 金属スズから直接目的物を合成する方法は、経済的にみて最も魅力的であり、その歴史も古い。Emmert³⁸⁾ らが直接合成法でえた $\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ もあまり関心をひくこともなく長らく放置されていた。それには、生成物の不安定性、分離精製の困難さなど、それ相当の理由が存在したためと思われる。後に Gilman ら³⁹⁾が、 $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ の直接合成を行った場合もその例にもれないものと思われる。

京大の矢野教授⁴⁰⁾らは、触媒あるいは分散剤を利用して、 $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{X}$ 型のハロゲン化物を用いる直接合成に立派な業績を示している。

すなわち、

(X: ハロゲン, Y: 主として *p*-ハロゲンまたは、*p*-OCH₃) をトルエン中で、反応させると、(*p*-CH₃O-C₆H₄CH₂)₂SnCl₂ のようなジハライド型の生成物が、また水を分散剤として、100°C で反応させると (*p*-CH₃OC₆H₄CH₂)₂SnCl のようなモノハライド型の生成物が好収率でえられた。

これは、触媒の利用によって反応温度を低下させることに成功し、また分散剤 (あるいは溶媒) を利用することによって反応熱にもとづく local heating を防止し、副反応物の生成をおさえることができたためであろうと思われるが、その反応機構については、現在もなお検討

表 3

オレフィン	ハイドライド	生 成 物	bp (°C/mmHg)	収率 (%)
アリルアルコール	(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ SnClH	HO(CH ₂) ₃ SnCl(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂	152/0.4	81
アクリロニトリル	同 上	NC(CH ₂) ₃ SnCl(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂	107/0.06	89
アクリル酸メチル	同 上	CH ₃ OCO(CH ₂) ₃ SnCl(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂	111/0.3	71
エチレンジグリコール				
モノアリルエステル	(C ₆ H ₅) ₂ SnClH	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₃ SnCl(C ₆ H ₅) ₂	151/0.3	91
アクリロニトリル	(C ₂ H ₅) ₂ SnBrH	NC(CH ₂) ₃ SnBr(C ₂ H ₅) ₂	119/0.7	89
クロトン酸エチル	(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ SnClH	C ₂ H ₅ OCOCH ₂ CH(CH ₃)SnCl(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂	118/0.05	99

(註) 触媒: アゾイソプロチロジニトリル
反応温度: 20~45°C

が続けられている。

以上の諸例が、官能基に対して α -位置にXをもつか、あるいはベンジル基に付着する活性なハロゲンとスズとの直接反応に限られていることからみても、あまり活性でない $R'X$ を利用するためには、より活性な触媒を用いることが必要であると考えられる。このような見地から、著者らはスズはくとハロゲン化アルキルからのジアルキルスズジハライドの直接合成⁴¹⁾に用いたと同様な添加剤を用いて“官能基をもつ有機スズジハライド”の合成を試み⁴²⁻⁴⁶⁾、表5に示すような種々の化合物の合成に効果をあげることができた。

添加剤としては、少量のマグネシウム、ヨウ化ブチルおよび THF などの含O化合物が必要であるが、ハロゲン化エステルあるいは-ケトンなどのように、 $R'X$ それ自体にO原子を含む場合には、THF、ブタノールなどを使用しなくても、相当の反応性が期待できる場合もあり、ヨウ化ブチルは比較的活性の低い $R'X$ の場合に用いれば有効である。

添加剤の機作は、現在のところでは未だ明確ではないが、スズの減少率が目的とする有機スズジハライドの収率とほぼ平行関係にあるという前提*のもとに、表4を見て頂くと、前記の添加剤の効果やハロゲン種による反応性の相違などは、ほぼ明らかである。

表4 $XCH_2CH_2COOCH_3$ とスズとの反応における添加剤の効果 (反応温度 100°C 反応時間 3hr)

X	スズ (g)	1-ブタノール	ヨウ化ブチル	Mg	スズ反応率 (%) [*]
Cl	10.0	0	0	0	≒0
"	"	0	0	0	≒0
Br	"	0	0	0	68
"	"	THF	0	0	71
"	"	—	0	0	60
"	"	—	—	0	55
"	"	—	—	—	6
"	"	—	0	—	5
I	"	—	—	—	100

* スズの減少率 (%) で示した。

ハロゲン化物 $X(CH_2)_nY$ ($X: I, Br, Cl; Y = -COOR, >C=O, -CN$) の反応性は $I > Br > Cl$ の順に低下し、官能基YがXに対して、 α -位置にある場合は異常に活性であり、 ICH_2COOCH_3 , $ClCH_2C\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{C}}H_3$, $BrCH_2COOCH_3$,

* とり上げた反応条件の下では、定性的になりつつある。

$BrCH_2CN$ などは、低温でも反応を開始し、反応熱の除去に相当のくふうが必要なことは前述の通りである。

官能基の位置が、 β, γ, δ とXから遠くなるにつれて官能基の効果はしだいに減少し、ついには、官能基をもたぬハロゲン化アルキルの反応性に近づいてゆく。また官能基として用いた $-COOR, -C=O, -CN$ の中では、 $-C=O$ がとくに反応性にとみ、(β -クロルケトンの場合でも 100°C 程度で反応する。) $-COOR$ はこれにつぎ、 $-CN$ は反応性が低く、 β -ハロニトリルでは、ヨウ化物のほかは、上記のような直接反応が行いがたい。また二塩基性酸エステル $Br-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_2COOR}{|}}-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_2COOR}{|}}$ は、($R: CH_3, C_2H_5, C_3H_7$)

100°C 近くで、スズと反応し、その反応性は α -酸のエステルの場合にやや近い。

この直接合成法でえられた純粋化合物を表5に示し

表5

$X_2Sn(CH_2CH_2CO_2R)_2^{45)}$ (160°C)*		
X	R	mp (°C)
Br	CH_3	139~141
"	C_2H_5	99~101.5
"	$n-C_3H_7$	98.5~99.5
"	$n-C_4H_9$	42~44
I	CH_3	120.5~122
"	C_2H_5	91.5~92.5
"	$n-C_3H_7$	91~92
"	$n-C_4H_9$	56.5~58
"	$CH_2C_6H_5$	145~146.5
$X_2Sn(CH_2CH_2COR)_2^{46-a)}$ (90~100°C)*		
X	R	mp (°C)
Cl	CH_3	112~113
"	C_2H_5	91~93
"	$n-C_3H_7$	31~32
"	C_6H_5	140~141
Br	CH_3	122~123
"	C_2H_5	108~109
"	C_6H_5	171~173
I	CH_3	116~118
"	C_2H_5	107~108
"	C_6H_5	184~186
$[CH_3COCH_2C(CH_3)_2]_2SnCl_2$		155~156
$[\quad \quad \quad]_2SnCl_2$		156~157
$[\quad \quad \quad]_2SnI_2$		160 度分解

* 反応温度を示す (添加剤使用)

** A, B 2種の異性体がえられている。

た。ここに示した化合物は、いずれも粗反応生成物から結晶として単離したものばかりで、相当数のハライド

HX' の X' が X と、ことなる時は、ハロゲン交換 (たとえばヨウ化物から塩化物の合成) に利用できる。

は、同様の条件下でスズとの十分の反応性を示しながらも、結晶化せず、単離できなかった。

また、反応性の低い、たとえばクロライドなどでも、後節に述べる相互変換法 (図1) によれば、純粋な化合物として得ることが可能である。

iv. その他の合成法 アルキルスズハライドからオキシドをへて、ハロゲン交換を行なう方法は周知の事実

であるが、エステル基や CN 基を含む有機スズハライドの場合にも、これとほぼ同様に図1に示したような各種の系路にしたがって種々の誘導体へ導くことができる。詳細は次節で述べるが、この方法によって得られた化合物⁽⁵⁾を 表 6 に示す。

表 6

化 合 物	m.p. (°C)
Cl ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ H) ₂	153~161
Br ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ H) ₂	157~160
Cl ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃) ₂	129~131
Cl ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	89~90.5
Cl ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₆ H _{17-n}) ₂	78~80
Cl ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₁₂ H _{25-n}) ₂	56.5~58.5
Br ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₁₂ H _{25-n}) ₂	59.0~61.0
Br ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₆ H _{17-n}) ₂	40.5~42.0
Cl ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₄ Cl) ₂	82~84
Cl ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ CONHC ₆ H ₅) ₂	235~236

この方法は、反応性が低くて、直接合成法では得られない上記のような化合物の合成には特に有利である。

また Gilman ら⁽⁷⁾は (C₆H₅)₂Sn⁺(O-C₆H₄COO⁻) $\xrightarrow{HCl}$ (C₆H₅)₂Sn⁺(O-C₆H₄COOH) $\xrightarrow{CH_3N_2}$ (C₆H₅)₂Sn(O-C₆H₄COOCH₃)(Cl)+N₂ のようにオキシドをへて、ジアゾメタンの作用により、メチルエステルを合成する方法を発表している。

2. 官能基をもつ有機スズハライドの特性

アルキルスズハライドは、イオンの Sn-X 結合をもち、アルカリによって加水分解をうけ、相当するオキシド (またはヒドロオキシド) を生成するほか、グリニヤール試薬や Na (あるいは Li)-アルキルなどと反応してアルキル化をうけるなどの特性をもっているが、官能基をもつ有機スズハライドの場合は、後者の反応を行うことは、困難である。化合物が安定で、かつ、官能基がアルカリによって作用されない場合は、アルカリの作用によって一般にオキシド (またはヒドロオキシド) を生成するが、エステルがケン化されたり、CN 基が加水分解をうけるような場合も多く、その挙動は相当に複雑であり、また官能基の導入によって、Sn-C 結合が不安定化した α-位置置体の場合などは、一挙に Sn(OH)₄ に変化してしまう。

一般に β-以遠に -COOR、-CN などの置換基をもつ場合には、Sn-C 結合は安定で、相当するオキシドを生じることが多い。

i. X₂Sn(CH₂CH₂COOR)₂ のアルカリに対する性質⁽⁴⁾ ビス-(2-アルコキシカルボニルエチル) スズジハライド (1) をアルカリ水溶液で加水分解すると、図1に示したような興味ある特異な挙動を示す。すなわち、50% の NaOH にと化したのち、濃塩酸で中和すると、エステルの加水分解と同時に脱水し、分子内 (または、分子間) 塩 (2) の白色沈殿を生じる。この塩 (2) は、前述の分子内塩 R₂Sn⁺(CH₂CH₂COO⁻) に対応する分子構造 Sn²⁺(CH₂CH₂COO⁻)₂ をもつものであろうと想像され、有機溶媒に不溶で、280°C 以上の融点をもつ安定な化合物である。その IR スペクトルが、1550 cm⁻¹ に ionic carboxyl の特異な吸収を示すことは、その構造を支持するものと思われる。

この塩 (2) は、濃塩酸を加えると、Cl₂Sn(CH₂CH₂COOH)₂ (3) となり、通常のエステル化法によって、容

Rの一部または全部が官能基をもつ R' とおきかわると、Sn-C 結合が不安定となってアルカリや、H₂S によって切断されたり、R' の官能基が、MOH や H₂S と反応するため、反応生成物は相当複雑で、単離確認された、オキシドやサルファイドはきわめて少ない。分子内塩のような特殊な例については、III-3, IV-3 で、述べたが、Ingham らの総説¹⁾には、そのほかに R₂'SnO, R₃'SnOH, R₂'SnS 型の化合物*の数十例が記載されている。

VI. 官能基をもつ有機スズ化合物の用途

アルキルスズ化合物が、塩化ビニル、ポリオレフィンなどの安定剤、ゴムの老化防止剤、Ziegler 型の触媒、殺菌、防バイ剤として工業的用途⁴⁹⁾をもち、相当の生産量を示しているのに対し、官能基をもつ有機スズ化合物は現在の処ではまだ適当な用途を開拓するには到っていない。

トリアルキルスズ化合物からの類推によって、Van der Kerk⁴⁹⁾らは、官能基を含む数十種の有機スズ化合物の抗菌性 (Anti fugal properties) について調べたが官能基の導入は一般に抗菌性を低下させるという結論に達している。

Gilman⁵⁰⁾らが、化学療法剤としての利用をはかる目的で、水溶性基の導入をはかった報告もあるが、明らかな医薬効果については報告されていない。

また、 $(HO_2C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Sn}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2H)$ (デシルアミン⁵¹⁾)₂ のようなアミン塩が、塩ビの安定剤や潤滑油の添加剤として有効であるという特許もあるが、詳細は不明である。

官能基を利用して、水溶性化したり、ポリエステル、ポリアミドのような高分子物質の合成に利用するなど、いろいろの考案はなされているようであるが、その成果は、いずれも将来に残された課題であって、差当り現在のところは、合成法や化合物の物性などの基礎的研究をより一層充実させるべき段階であると感じる。

(昭和40年11月22日受理)

文 献

- 1) R.K. Ingham, S.D. Rosenberg, H. Gilman,

* Chem. Review 60 492, 493, 494, 495, 499, 503, 504 (1960) 表 14~20 参照

- Ghem. Review 60 459 (1960)
- 2) W.P. Neumann, Angew. Chem. 225 (1963)
- 3) W.P. Neumann, *ibid.* 849 (1964)
- 4) Ber. 58 1893 (1925)
- 5) R.F. Chambers, P.C. Scherer, J. Am. Chem. Soc. 48 1054 (1926)
- 6) H. Gilman, C.E. Arntzen, J. Org. Chem. 15 994 (1950)
- 7) H. Gilman, Wu T.C. J. Am. Chem. Soc. 77 3228 (1955)
- 8) H. Gilman, S.D. Rosenberg, J. Org. Chem. 18 1554 (1953)
- 9) E.J. Kupchik, J.A. Ursino, C.A. 4321 (1965); Chem. & Ind. 794 (1965)
- 10) C. Eaborn, J.A. Waters, J. Chem. Soc. 1131 (1962); I.I. Lapkin, V.A. Sedelnikova, C.A. 1436 (1961)
- 11) R. Poulec, C.A. 62 4052 (1965); FP 1, 371, 324 Spt (1964)
- 12) D. Seybeith, J. Am. Chem. Soc. 81 1844 (1959)
- 13) Koninklijke Industriele Maatschappij voorheen Noury & Van der Lande N.V, BP 787930; C.A. 53 5132 (1959); A.N. Nesmeyanov, K.A. Kocheshkov, V.P. Puzyreva, C.A. 31 4290 (1937)
- 14) N. Lesbre, R. Buisson, Bull. Soc. Chim. France 1204 (1957)
- 15) G.J.M. Van der Kerk, J.G.A. Luijten, J. App Chem. 6 93 (1956)
- 16) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko, S.V. Ponomarev, Doklady Akad. Nauk. SSSR 124 1073 (1959)
- 17) W. Stamm, J. Org. Chem. 3 3264 (1964)
- 18) F. Rykens, M.J. Janssen, W. Drenth, G.J.M. Van der Kerk, J. Org. Metallic Chem. 2 425 (1964)
- 19) B.A. Arbazov, L.A. Shapshinskaya, M.I. Kudryavtseva, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Khim. Nauk. 2160 (1961); C.A. 57 11223
- 20) H. Gilman, LA Jr Gist, J. Org. Chem. 22 250 (1957)
- 21) I.F. Lutsenko, S.V. Ponomarev, Zur Obshchey Khim. 31 2025 (1961); C.A. 27024 (1961)
- 22) E.F. Jason, E.K. Fields, USP 3122576; C.A. 60 12051 (1964)
- 23) M.F. Shostakouskii et al., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 158 918 (1964); C.A. 62 2788 (1965)
- 24) G.O. Schenck, E. Koerner von Gustorf, H. Koeller, Angew. Chem. 73 707 (1961)
- 25) G.J.M. Van der Kerk, J.G.A. Luijten, J.G. Noltes, Chem. & Ind. 352 (1956), 294 (1959); J. App. Chem. 7 356 (1957); 9 106 (1959); Noltes Van der kerk, "Functionally Substituted Org. tin compds" Tin Research Institute, Greenford (England) (1958) など.
- 26) M.C. Henry, J.G. Noltes, J. Am. Chem. Soc.

- 82 558,561 (1960); J.G. Noltes, G.J.M. Van der Kerk, *Recoil Trav. Chim. Pays-Bas* **80** 623(1961); **81** 41 (1962)
- 27) H. Gilman, J. Eisch, *J. Org. Chem.* **20** 763 (1955) R. Fuchs and H. Gilman, *J. Org. Chem.* **22** 1009 (1957)
- 28) W.P. Neumann, H. Niermann, R. Sommer, *Ann.* **659** 27 (1962); *Angew. Chem.* **73** 768 (1961); **75** 225 (1963)
- 29) W.P. Neumann, H. Niermann, B. Schneider, *Angew. Chem.* **75** 790 (1963)
- 30) G.J.M. Van der Kerk, J.G. Noltes, *J. Appl. Chem.* **9** 176 (1959)
- 31) G.J.M. Van der Kerk, J.G. Noltes, *J. Appl. Chem.* **9** 180 (1959); G.J.M. Van der Kerk, J. G.A. Luijten, *ibid.* **6** 93 (1956)
- 32) G.J.M. Van der Kerk, J.G. Noltes, *J. Appl. Chem.* **9** 113 (1959)
- 33) G.J.M. Van der Kerk et al., *J. Organometal. Chem.* **2** 347 (1964)
- 34) H. Gilman, C.E. Arntzene, *J. Org. Chem.* **15** 994 (1950)
- 35) G.J.M. Van der Kerk, J.G. Noltes, *J. Appl. Chem.* **9** 179 (1959)
- 36) A.K. Sawyer, H.G. Kuivila, *Chem. & Ind.* 260 (1961)
- 37) W.P. Neumann, J. Pedain, *Tetrahedron Letters* 2461 (1964); W.P. Neumann, *Angew. Chem.* **76** 849 (1964)
- 38) B. Emmert, W. Eller, *Ber.* **44** 2328 (1911)
- 39) H. Gilman, R.W. Leeper, *J. Org. Chem.* **16** 466 (1951)
- 40) 穴戸, 衣川, 日特公昭 28-6626 Y.K. Shishido, Takeda, Z. Kinugawa, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 538 (1961); *J. Org. Chem.* **26** 2301 (1961); *J. Am. Chem. Soc.* **82** 434 (1960) など
- 41) 松田ら, 工化 **63** 114, 1958, 1965 (1960); **64** 541 1948, 1951 (1961) など
- 42) 松田, 吉川, 工化 **67** 852 (1964)
- 43) 松田, 吉川, 林, 工化誌投稿中
- 44) 松田, 吉川, 大前 "
- 45) 松田, 吉川, 野村 "
- 46 a) 松田, 吉川, 柏 "
- 46 b) 松田, 吉川, 浅岡, 日本化学会第 18 年会講演要旨集 p. 437 (1965)
- 47) H. Gilman, C.E. Arntgen, *J. Org. Chem.* **15** 994 (1950)
- 48) 稲葉, 有合化 **23** 806 (1965); 松田, 松田, 山根 工化 **67** 467 (1964)
- 49) J.G. Noltes, J.G.A. Luitzen, G.J.M. Van der Kerk *J. Appl. Chem.* **11** 38 (1961)
- 50) H. Gilman, C.E. Arntzen, *J. Org. Chem.* **15** 994 (1950)
- 51) E.F. Jason, E.K. Fields, *USP* 3, 122, 576; C.A. **60** 12051 (1964)

次 号 予 定

総 説	
π -配位子の反応	大塚斉之助
ラジカル重合の開始剤について	箕浦 有二ら
報 文	
α -シアノアクリル酸エステルの研究(第1報)	米沢 正次ら
同 上 (第2報)	米沢 正次ら
クロル-s-トリアジンと芳香族化合物のフリーデル・クラフツ反応およびその誘導体の合成(第1報)	石川 俱通ら
資 料	
ヘキサメチルホスホルアミドについて	高岡 恒郎
業 界 情 勢	
ポリウレタン工業の展望	佐藤 久之
文献紹介, 他	