

有機スズ化合物

ジアルキルスズジハライドの合成

浅原 照三・榎場 逸志

有機スズ化合物合成の出発材料として注目されるジアルキルスズジハライドの合成法についての総説である。文献に報告されている各種の方法を分類整理し、分りやすく簡単に解説し、できるだけ新しい方法を加えた。

有機金属化合物 (organo-metallic compounds) とは分子中に炭素と金属との結合 (C-M) を含む有機化合物を称し*, 有機スズ化合物とはその分子中に C-Sn 結合を有する有機化合物をいう。原子番号 50 の元素 Sn は第 IV 族 A に属する。二つの共有状態の構造は下に示す I, II で表わされる。構造 II の方が中心原子 Sn の周囲に完全な Octet をもつために存在しやすいと考えられている。この構造のものは sp^3 混成軌道のため比較的安定であると説明されている。



有機スズ化合物のおもなる四つの型は下式に示すとおりである。ここに R は脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素の基を表わす。



X は C を通して Sn と結合していない基を表わす。

R_4Sn 型の化合物では、R がことごとく異なっている化合物も知らされている。

有機スズ化合物には二つの命名法がある⁶⁾。異なる基が結合しているときは、その基をアルファベット順にならべる。

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ Tetraethyl tin, Tetraethyl stannane.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$ Ethoxytriphenyl tin, Ethoxytriphenyl stannane, Triphenyl tin ethoxide.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Hexaphenylditin, Hexaphenyldistannane.

$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ Dimethyl tin dihydride, Dimethyl stannane.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ Triphenyl tin chloride, Chlorotriphenyl stannane.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ Triethyl tin hydroxide, Triethyl stannol.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$ Diphenyl tin oxide, Diphenyl stannone.

CH_3SnOOH Methane stannic acid, Methyl stannic acid.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Sn}$ Benzylphenyl di-p-tolyl

* 金属有機化合物 (metallo-organic compounds) は Na-O-CH_3 のような化合物を称し、有機金属化合物とは異なっている¹⁾。

tin

この二つの命名法のうち後者の方はスズを stann (塩化スズを stannous chloride (2価) stannic chloride (4価) と表わすように) で表わして、あたかも飽和炭化水素の語尾に ane をつけるように stannane とする表わし方は C 鎖を骨格とする炭素化合物の化学に相当する Sn 鎖化合物の存在を暗示しており非常に興味がある。

Sn は多くの点で C や Si と同様に反応するが Sn 独特の性質も示し化学的に興味をもたれている²⁾。

有機スズ化合物の用途 有機スズ化合物に対する工業的な興味、利用はますます増大する傾向にあり、つぎのような応用が各種の書物、文献に記されている^{3)~6)}。

殺菌、防ばい(黴)、防腐、防虫剤、パルプ製造の際の粘液バクテリア抑制剤、農業、駆虫剤、ポリ塩化ビニルおよびポリアミドの安定剤、ハロゲン含有合成物質の安定剤、ゴム老化防止剤、潤滑油添加剤、エンジン用アンチノック剤、オレフィン重合触媒など。

ジアルキルスズジハライド

有機スズ化合物を合成樹脂の安定剤として応用することは、アメリカにおいて非常な発展をとげたといわれ、透明塩化ビニル樹脂の安定剤としてジアルキルスズ誘導体が用いられると報告されている。各種の雑誌、文献中にあげられている安定剤としてのジアルキルスズ誘導体にはつぎのようなものがある。

Dibutyltin oxide, Dibutyltin dilaurate, Dibutyltin diacetate そのほか R_4Sn 型安定剤も提案されている。

現在知られている最も有力な安定剤、あるいは最も耐熱性のすぐれた安定剤は Sn-S 結合をもつジブチルスズ誘導体であると報告されている ($\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{S-CH}_2\text{-COOR}')_2$ など)。これらの化合物が有効なのは、それらの化合物から遊離されるラジカルが塩化ビニルポリマーから HCl が脱離して生ずる不飽和部分に付加して交差結合や酸化のような老化反応を阻止するためというラジカル説と、生成する HCl を除去するいわゆる Scavenger の作用をするためという説が報告されている。

これらのジアルキルスズ誘導体を合成するのに必要なジアルキルスズジハライドの製法がこれまでかなり研究された。当研究室でもこれらの化合物の合成法について検討したので、その結果を簡単に報告する。この報告を詳読すれば解るようにこの分野においても、まだ解明解

第 1 表 ジブチルスズジハライドの物理的性質

化 学 式	mp	bp	そ の 他 の 性 質	文 献
(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	43	153~156/5 135/10		6)
"	43	—	d = 1.36 ⁵⁰ n _D ⁵⁰ = 1.499 白色結晶性固体	7)
"	43	—		8) 9) 10)
"	39.5~40	130~140/10		11)
(n-C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	40.0~41.5	131~134/5	白色結晶	12)
(t-C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	42	117/14	241° で Sn を分離して分解	13)
(C ₄ H ₉) ₂ SnBr ₂	20			10)
(n-C ₄ H ₉) ₂ SnBr ₂	23.5~24.5	145~146/8	d ₄ ²⁰ = 1.7581 n _D ²⁰ = 1.5440	12)
(t-C ₄ H ₉) ₂ SnBr ₂		128/14	無色液体	13) 14)
"		157/5.5	橙色液体	14)
(n-C ₄ H ₉) ₂ SnI ₂		143~145/3	d ₄ ²⁰ = 2.0198 n _D ²⁰ = 1.6054 淡黄色液体	12)
(i-C ₄ H ₉) ₂ SnI ₂		124~126/3	d ₄ ²⁰ = 2.0738 n _D ²⁰ = 1.6127 淡黄色液体	12)
(sec-C ₄ H ₉) ₂ SnI ₂		113.5/3	d ₄ ²⁰ = 2.0999 n _D ²⁰ = 1.6294 淡黄色液体	12)
(t-C ₄ H ₉) ₂ SnF ₂			254° で Sn を分離して分解	13)

決されていない点が多いが化学の分野には今なお研究開発すべき課題が山積していることの 1 例として理解していただければ、まことに幸いである。

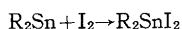
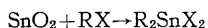
ジアルキルスズジハライドの合成

ジアルキルスズジハライドの合成法のおもなるものは、つぎのような方法がある。

- (1) テトラアルキルスズ (R₄Sn) とハロゲン (あるいはハロゲン化物) との反応による方法
- (2) 他種金属の有機誘導體 (R_nM) と SnCl₂ または SnCl₄ との反応による方法
- (3) グリニャール型試薬を利用する方法
- (4) ウルツ反応を利用する方法
- (5) ハロゲンアルキルとスズ (あるいはスズ合金) との直接反応による方法 この方法には融解法と湿式法とがある。

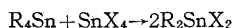
(6) ガッターマン反応を利用する方法 アリール誘導體についての報告がある。

そのほかつぎに示すような反応によって合成するという報告が文献に記されている。

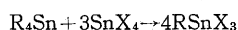
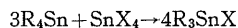


1. テトラアルキルスズとハロゲン (またはスズハロゲン化物) との反応による R₂SnX₂ の合成

この反応は Kozeschkow 反応¹⁵⁾とよばれ、一見次式のような均斉化反応と考えられるが、そのような簡単な



ものではなくて、つぎのような副生成物をも生ずるゆえ不均斉化反応というべきものである。

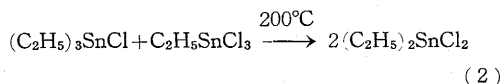
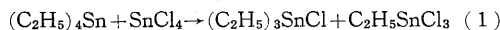


ふつう、適当な温度に加熱することによって反応を進ませるが、一般に生成物は各種のアルキル化度の化合物を含む混合物である。希望のアルキル化度のものは出発

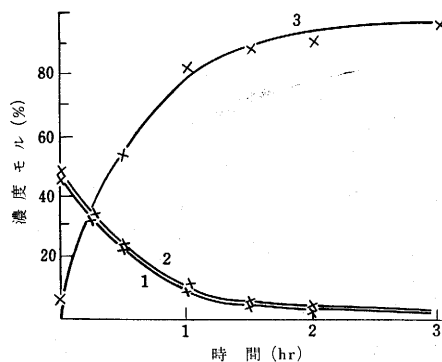
原料の適当な比と適当な温度範囲の使用によって優秀な収率で合成できるといわれる。反応生成物をふつう、蒸留によって分離精製するが、場合によっては加熱によりアルキル基の再交換が起こり¹⁶⁾、希望の生成物が得られないこともあるので注意しなければならない。第 2 表はこの型の反応条件とその結果を示したものである。

Bu₂SnCl₂ の製造はこの方法によることが最も適当であると主張されている⁸⁾。

R₄Sn と SnCl₄ との反応をガスクロマトグラフィーで追せきし³⁾第 1 図のような結果を得ており、これを式で示すと (1) 式, (2) 式のようなになる。時間の経過とともにジクロリドの量が増加している。



等モル量ずつの反応の場合には、高い温度ではその反応速度が非常に早いためこれまで C₂H₅SnCl₃ がとらえられなかった³⁾。また (3) 式のような反応も生じて三塩化物もできる。



第 1 図 (C₂H₅)₄Sn と SnCl₄ の反応
 曲線—1 (C₂H₅)₃SnCl 濃度、曲線—2 (C₂H₅)₂SnCl₂ 濃度、曲線—3 (C₂H₅)₃SnCl₃ 濃度を表わす

第2表 有機スズ化合物と SnX₄ その他の反応

R ₁ Sn 化 学 式	SnX ₄		反 応 条 件		主 生 成 物		副生成物化学式	文献	
	使用量* (g)	化学式	温 度	時 間 (hr)	化 学 式	収 量			mp
(CH ₃) ₂ Sn	0.9 (0.005)	CH ₃ SnBr ₃	200°	2	(CH ₃) ₂ SnBr ₂	—	47°	—	15)
(CH ₃) ₂ Sn	1.0	SnBr ₄	常温~185°	185°で1hr	(CH ₃) ₂ SnBr ₂	定量的	74°	—	15)
(CH ₃) ₂ SnBr	2.4 (0.01)	CH ₃ SnBr ₃	—	—	(CH ₃) ₂ SnBr ₂	定量的	74°	—	15)
(C ₂ H ₅) ₂ Sn	21.1 (0.09)	SnCl ₄	湯浴上 油浴(190~210°)	3/4 2	(C ₂ H ₅) ₂ SnCl	86%	—	209~211/753 100~101/16	15)
"	4.7 (0.02)	"	200~210°	1.5	(C ₂ H ₅) ₂ SnCl ₂	定量的	84°	—	15)
"	23.51 (0.1)	"	210~220°	2	(C ₂ H ₅) ₂ SnCl ₂	—	84°	—	15)
(C ₂ H ₅) ₂ SnCl	48.3 (0.2)	"	190~195°	2	"	定量的	84°	—	15)
(C ₂ H ₅) ₂ Sn	21.1 (0.09)	SnBr ₄	200~205°	2	(C ₂ H ₅) ₂ SnBr	91%	—	223~225/754 109~110/20	15)
(C ₂ H ₅) ₂ Sn	4.7 (0.02)	"	200~210°(?)	1.5(?)	(C ₂ H ₅) ₂ SnBr ₂	90%	63~64°	—	15)
(C ₂ H ₅) ₂ SnBr	8.0 (0.028)	"	215~220°	2	"	定量的	63°	—	15)
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn	5.8 (0.02)	SnCl ₄	190~200°	1.5	(n-C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	85%	81°	—	15)
"	2.0 (0.01)	SnBr ₄	190~200°(?)	1.5(?)	結晶性物質	nicht gross	47~48°	—	15)
粗 Bu ₄ Sn	187.5	SnCl ₄	240°	3	Bu ₃ SnCl ₂	95%	40.5°	—	8)
Bu ₄ Sn	174.0	"	200~215°	3	"	74%	40.5°	—	9)
Bu ₃ Sn-Bu ₂ SnCl混合物***	25.0	"	160~207°	1.5	"	94%	—	130~140/10	11)
(CH ₂ =CH)Sn	340.5	"	30°	4.25	(CH ₂ =CH) ₂ SnCl ₂	98%	—	54~56/3.0	16)
"	30.0	"	蒸気浴上	3.5	粗 (CH ₂ =CH) ₂ SnCl ₂	70%	74.5~75.5°	—	17)
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn	23.0	"	100°	1.5	(n-C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	87.5%	44~46°	134~148/1.5	18)
粗 (n-C ₄ H ₉) ₂ Sn	1000.	"	220~225°	3.0	(n-C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	81.5~83.5%	45.5~46.5°	—	18)
			110°	1.5					
			230~240°	2.0					

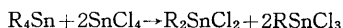
* ()内はモル数

** 留出温度または沸点

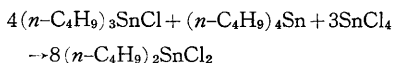
*** Bu₃Sn : Bu₂SnCl = 0.0054 : 0.0711 (モル比)



(1)式, (2)式, (3)式の反応を結びつけると次式のように, 一段階で加えた Sn の 2/3 が RSnCl₃ として, 1/3 が R₂SnCl₂ として得られる³⁾.



Zietz ら¹¹⁾は Bu₄Sn-Bu₃SnCl 混合物に計算量の SnCl₄ を加え加熱して定量的に Bu₂SnCl₂ を得ている. この反応は Bu₃SnCl を 80 モル % 含む混合物の場合には次式のように表わされる.



最適温度は 180°C で, Bu₃SnCl 含量の多い混合物の場合には 210°C を超える温度では分解と望ましくない副生成物の生成を促進する¹¹⁾.

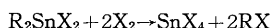
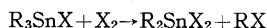
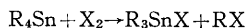
これに対して Kerk および Luijten⁸⁾は Bu₄Sn (Zietz ら¹¹⁾はこれを Bu₄Sn の含量の多い混合物と指摘している)と SnCl₄ との反応では 230~240°C の温度を推奨している. 加熱温度が高すぎたり長すぎると分解が起こり, 温度が低すぎたり短かすぎるときはブチル基の数が 1~4 のすべてを含むブチルスズクロリドの混合物を得る. 条件が適当なときは純粋な Bu₂SnCl₂ を 95% 以上得るが, 5% 程度のロスが BuSnCl₃, 加水分解によるスズ酸化物およびスズ塩化物 (2 価) の生成による.

SnX₄ 以外のハロゲン化物を用いる反応では S. Papezzi および H. W. Post¹⁹⁾が HgCl₂ をもちいて次式のように R₂SnCl₂ を 81% 収率で合成している.

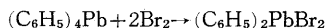


ハロゲン化水素を用いる反応では, たとえば D. Seyferth²⁰⁾は (CH₃SiCH₂)₂Sn(C₆H₅)₂ のジクロロメタン溶液を反応させ (はげしい反応が始まり 5 min 以内に反応混合物は結晶泥となる) (CH₃SiCH₂)₂SnBr₂ を得ている. また G. Bähr および R. Geleius²¹⁾は Tetrakisbiphenyl-(2)-zinn の CHCl₃ 溶液に, 乾燥 HCl を通じて 83.4% 収率で (C₆H₅-C₆H₅)₂SnCl₂ を得ている. F. B. Kipping²²⁾は (C₆H₅)₃SnCl と n-BuMgBr から (C₆H₅)₃Sn(n-Bu) を合成し, HCl で処理して (C₆H₅)(n-Bu)SnCl₂ を得ている.

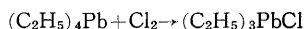
また R₄Sn をハロゲンで分解すれば, その反応条件と使用原料の相対量によって R₃SnX, R₂SnX₂, あるいは SnX₄ となる.



同様な反応は, Pb 化合物の場合にも起こり, (C₆H₅)₄Pb に室温で過剰のハロゲンを作用させるとつきに示すように二つの基がハロゲンで置換してジハライドを生ずる⁷⁾.



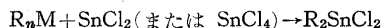
もっと低い温度では, この反応は次式のように最初の段階で停止する⁷⁾.



R₄Sn 化合物のハロゲンによる分解反応の 1 例は, 第 3 表のようである.

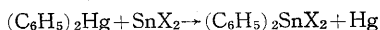
2. 他種金属の有機誘導体と SnCl₂ または SnCl₄ との反応による R₂SnCl₂ の合成

他種金属の有機誘導体を合成原料として用いれば, 下式のようにジアルキルスズジハライドを得る.



反応生成物は通例各種のアルキル化度の混合物であるとされている. したがって希望のアルキル化度のものを選択的に得るには反応条件, 方法などを研究工夫する必要がある. その反応がどのような方向に, どのような割合で進むかは, その金属の種類, アルキル基の種類, ハロゲンの性質などによって, 左右されるものと考えられる.

A. N. Nesmejanow および K. A. Kozeschkow²⁷⁾は 1930年に, 有機水銀化合物が水銀塩と同様に 2 価のスズ塩によって還元され, アルコール中ではつきに示す式のように Hg を定量的に分離することを発表している.



アセトン中では, (C₆H₅)₂Hg, (C₆H₅CH₂)₂Hg, (p-CH₃C₆H₄)₂Hg, (α-or β-C₁₀H₇)₂Hg と SnCl₂ または SnBr₂ は上式のように反応するが, アルコールを溶媒とするときはその影響をうける. この反応は芳香族水銀化

第 3 表 R₄Sn のハロゲン分解による R₂SnX₂ の合成

原料化合物		ハロゲン		溶媒	反応温度	生成物				文献
化学式	量	化学式	量			化学式	量	収率	mp	
(C ₂ H ₅) ₂ Sn	50 g	Br ₂	68 g	—	流水温度	Diethyltin bromide	67 g	93%	63°C	23)
(n-C ₃ H ₇) ₂ Sn	18 g	"	12.4 cc	CCl ₄	水中	(n-C ₃ H ₇) ₂ SnBr ₂	—	—	53°C	24)
(p-ClC ₆ H ₄) ₂ Sn	10 g	"	計算量	CCl ₄	mild な加熱	{ p-ClC ₆ H ₄ Br	—	—	73°	25)
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ SnCl	1 モル	I ₂	1 モル	CCl ₄	反応終点で加熱	(p-ClC ₆ H ₄) ₂ SnBr ₂	6.5 g	72.6%	73°	26)
(Me ₃ SiCH ₂) ₂ Sn	30 g	I ₂	34.2 g	C ₆ H ₆	12 hrs reflux	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ SnCl ₂	理論的	"	163~164°	26)
(C ₆ H ₅) ₂ Sn	30 g	I ₂	34.2 g	C ₆ H ₆	12 hrs reflux	{ C ₂ H ₅ J	26.1 g	96%	—	20)
						{ (Me ₃ SiCH ₂) ₂ SnI ₂	30.5 g	83%	34.6~35.4	

第4表 $R_2Hg + SnX_2 \rightarrow R_2SnX_2 + Hg^{27)}$

R ₂ Hg		SnX ₂		溶媒		煮沸時間 (hr)	分離した Hg 量 (g)	生成物			
R	量 (g)*	X	量 (g)*	名	量 (cc)			量 (g)	収率 (%)	mp	分析値**
(C ₆ H ₅) ₂	5	Cl	—	アルコール	80	1/2	—	3.7	80	42	R ₂ SnCl ₂ として Sn 34.47, 34.64 (34.59) Cl 20.64, 20.78 (20.62)
"	5 (0.01)	Br	4.15 (0.015)	アセトン アルコール	25 80	"	2 (2)	4	92	—	R ₂ SnO にかえて分析 Sn 41.09 (41.16)
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂	3.82 (0.01)	Br	4.19 (0.015)	アルコール	25	"	1.84 (2)	4.1	88	130	R ₂ SnBr ₂ として Sn 23.9 (25.8)
"	5.7 (0.015)	Cl	4.5 (0.0225)	"	"	"	2.92 (3)	5.56	定量的	160	R ₂ SnCl ₂ として Sn 31.61 (31.99) Cl 19.11 (19.06)
(CH ₃ C ₆ H ₄) ₂	3.82 (0.01)	"	2.85 (0.015)	アセトン	"	"	定量的	3.6	—	—	R ₂ SnO にかえて Sn 37.76 (37.53)
"	"	"	"	アルコール	"	"	"	1.5	85		トルエンを生ず. 有機スズ化合物は生成しない
(α-C ₁₀ H ₇) ₂	5.54 (0.01)	"	"	アセトン	50	"	2	2.95	66	137~ 137.5	R ₂ SnCl ₂ として Sn 26.77 (26.80) Cl 16.21 (15.97)
"	"	"	"	アルコール	—	—	—	有機スズ化合物とナフタリン			
(β-C ₁₀ H ₇) ₂	4.54 (0.01)	"	"	アセトン	75	3/4	定量的	3	66	110~ 111	R ₂ SnCl ₂ として Sn 26.63 (26.80) Cl 15.73 (15.79)
"	"	Br	4.19 (0.015)	"	50	1/2	"	3.15	60	114~ 114.5	R ₂ SnCl ₂ として Sn 22.17 (22.33) Br 29.68 (29.99)
(C ₂ H ₅) ₂	5.16 (0.02)	Cl	7.6 (0.04)	アルコール	25	40	2.45 (60%)	1.4g C ₂ H ₅ HgCl と 3.17g 液体 (mp 82~84° の結晶物を分離 (C ₂ H ₅) ₂ SnCl ₂ として Sn 47.79 (47.98)) (主生成物 R ₂ SnCl ₂)			
"	3.87 (0.015)	Br	6.4 (0.03)	"	"	15	HgBr ₂ ^{***}	0.8g C ₂ H ₅ HgBr と 4.2g 有機スズ化合物 (mp 60~62° のものを分離した (C ₂ H ₅) ₂ SnBr ₂)			

* () 内はモル数

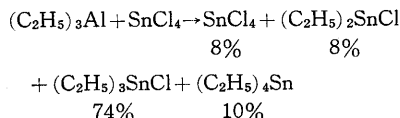
** () 内は理論量

*** HgBr₂ が分離

合物の場合には非常に急速に進むが、ジエチル水銀 (C₂H₅)₂Hg の場合には数時間の煮沸を必要とし、反応速度の遅いため、副反応たとえばに示すような反応や複分解が起こり、反応は複雑になる²⁷⁾。実験結果を示せば第4表のようである。

SnCl₄ と R₃Al との反応によって R₂SnCl₂ を合成する報告には、1962年 W. P. Neumann²⁸⁾ のものがある。かれは SnCl₄ に (C₂H₅)₃Al と無水トリエチルアミンを滴加して、加熱後、減圧分留して (C₂H₅)₂SnCl₂ を得ている。

その後の研究³⁾では、(C₂H₅)₃Al : SnCl₄ = 4 : 3 (モル比) の場合には反応が平衡に到達した後でも、C₂H₅-基は 30% が Al にあり (Alkolyse によってエタンを発生する)、この場合の生成物の生成割合はつぎのようである。



SnCl₄ と R₃Al との反応については、G. M. van der Want²⁹⁾, W. K. Johnson³⁰⁾, W. P. Neumann²⁸⁾³¹⁾ の研究が参考になる (第2図, 第5表~第7表)。

G. M. van der Want²⁹⁾ は、*i*-Bu₃Al : SnCl₄ = 4 : 3 (モル比) で反応させ、有機アルミ化合物から有機スズ化合物への *i*-Bu 基の移動がつぎの式に示すように完全なものではなくて、ある点で平衡に達することを示してい

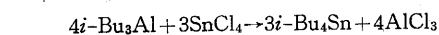
第5表 *i*-Bu_nSnCl_{4-n} と *i*-Bu_mAlCl_{3-m} それぞれ1モルずつを反応させたときの生成スズ化合物のアルキル化度と収率²⁹⁾

<i>i</i> -Bu _n SnCl _{4-n} + <i>i</i> -Bu _m AlCl _{3-m}	Bu 基の合計数	生成スズ化合物	
		アルキル化度	収率 (%)
<i>i</i> -Bu ₄ Sn + <i>i</i> -Bu ₂ AlCl	6	3.98	83.7
<i>i</i> -Bu ₃ SnCl + <i>i</i> -Bu ₂ AlCl	5	3.79	87.7
<i>i</i> -Bu ₄ Sn + <i>i</i> -BuAlCl ₂	5	3.80	84.7
<i>i</i> -Bu ₃ SnCl + <i>i</i> -BuAlCl ₂	4	3.35	90.2
<i>i</i> -Bu ₄ Sn + AlCl ₃	4	3.34	92.0
SnCl ₄ + <i>i</i> -Bu ₃ Al	3	2.70	92.0
<i>i</i> -Bu ₂ SnCl ₂ + AlCl ₃	2	1.83	88.9

第6表 *i*-Bu_nSnCl_{4-n} と *i*-Bu_mAlCl_{3-m} 反応後のスズ最終生成物のアルキル化度²⁹⁾

<i>Xi</i> -Bu _n SnCl _{4-n} + <i>Yi</i> -Bu _m AlCl _{3-m}	Bu 基の合計数	生成スズ化合物	
		アルキル化度	収率 (%)
3 <i>i</i> -Bu ₄ Sn + AlCl ₃	12	3.69	88.2
3 <i>i</i> -Bu ₃ SnCl ₂ + <i>i</i> -Bu ₂ AlCl	8	2.63	85.4
3 <i>i</i> -Bu ₂ SnCl ₂ + AlCl ₃	6	1.87	91.4
SnCl ₄ + 3 <i>i</i> -Bu ₃ Al	9	3.91	91.9
<i>i</i> -Bu ₂ SnCl ₂ + 3 <i>i</i> -Bu ₂ AlCl	8	3.90	91.0
<i>i</i> -Bu ₄ Sn + 3 AlCl ₃	4	2.96	86.3
<i>i</i> -Bu ₂ SnCl ₂ + 3 AlCl ₃	2	1.74	90.6

る。この平衡混合物の組成は存在する *i*-Bu-基の合計数と Al/Sn の比によるとしている。

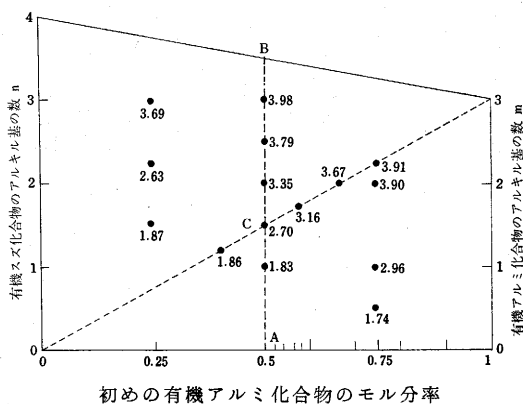


かれら²⁹⁾ は必要量の SnCl₄ あるいは (*i*-Bu)₃Al をそ

第 7 表 アルミ化合物とスズ化合物の反応⁽²⁸⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾

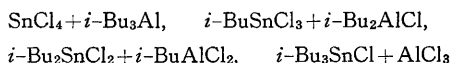
スズ化合物		アルミ化合物		溶 劑		反 応 条 件**		生 成 物		
化学式	使用量* (g)	化学式	使用量* (g)	化学式	量	温 度	時 間	化 学 式	収 量	そ の 他
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	62.8 (0.285)	Methyl aluminium sesquichloride	20.9 (0.095)	(C ₂ H ₅) ₂ O	200cc	室温	85 min	(CH ₃) ₂ SnCl	39 g (69%)	(CH ₃) ₂ Sn 0 g (CH ₃) ₂ SnCl ₂ 6 g n _D ²⁰ =1.4758
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	120 (0.29)	(<i>n</i> -C ₆ H ₁₇) ₂ Al	74 (0.20)	—	—	24→55° 100° 150°	15min 添加 3 hr 6 hr	R ₃ SnCl と R ₄ Sn の混合物 (?)	14.9 g	n _D ²⁵ =1.4692
(C ₂ H ₅) ₂ SnCl	24.1 (0.1)	(C ₂ H ₅) ₂ Al	11.4 (0.1)	—	—	20→54° 100°	20min 内添加 3 hr	(C ₂ H ₅) ₂ Sn	21 g (89%)	n _D ²⁵ =1.4711
<i>n</i> -Bu ₃ SnCl	81.4 (0.25)	<i>n</i> -Bu ₂ Al	53 (0.27)	—	—	25→46° 100°	30min 内添加 2 hr	Bu ₄ Sn	76 g (87%)	n _D ²⁵ =1.4735
<i>n</i> -Bu ₄ Sn	(0.096)	AlCl ₃	(0.096)	—	—	130°	3 hr	Bu ₄ Sn	91% 回収	n _D ²⁵ =1.4880
<i>n</i> -BuSnCl ₃	84.6 (0.3)	<i>n</i> -Bu ₂ Al	64 (0.32)	—	—	30→52° 140→145°	35min 内添加 4 hr	Bu ₃ SnCl と Bu ₄ Sn 混合物	86 g	n _D ²⁵ =1.5042
SnCl ₄	75 (0.29)	Ethyl aluminium sesquichloride	77 (0.31)	—	—	25→70°	90min 内に添加	(C ₂ H ₅) ₃ SnCl	74%	主生成物
"	(0.29)	"	(0.39)	—	—	100°	2 hr	(C ₂ H ₅) ₃ SnCl		n _D ²⁰ =1.4747
"	52 (0.2)	<i>i</i> -Bu ₃ Al	55.8 (0.28)	<i>n</i> -Bu ₂ O	—	60→70°	1 hr	<i>i</i> -Bu ₄ Sn	58.7 g (84%)	n _D ²⁰ =1.4747
"	130.2 (0.5)	"	139 (0.7)	NaCl	70 g (1.2モル)	100→110° 油浴上	1 hr	<i>i</i> -Bu ₄ Sn	151.3 g (87%)	n _D ²⁰ =1.4719
"	78.2 (0.3)	(C ₂ H ₅) ₂ Al	46 (0.4)	(C ₂ H ₅) ₂ O	45cc	80°	30 min	(C ₂ H ₅) ₂ Sn	68.1 g (97%)	n _D ²⁰ =1.4739
"	39.1 (0.15)	<i>n</i> -Bu ₂ Al	39.6 (0.2)	<i>n</i> -Bu ₂ O	30 g (0.23モル)	—	—	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	46.7 g (90%)	n _D ²⁰ =1.4742
"	51.8 (0.2)	<i>i</i> -Bu ₂ Al	53 (0.27)	(C ₂ H ₅) ₂ O	28cc	—	—	<i>i</i> -Bu ₄ Sn	66.1 g (95.4%)	n _D ²⁰ =1.4709
"	78 (0.3)	(<i>n</i> -C ₆ H ₁₇) ₂ Al	145 (0.4)	<i>n</i> -Bu ₂ O	67cc	常温→60° ~70°	—	(<i>n</i> -C ₆ H ₁₇) ₂ Sn	168 g (98%)	n _D ²⁰ =1.5055
"	52 (0.2)	(C ₂ H ₅) ₂ Al	22.8 (0.2)	(C ₂ H ₅) ₂ O	25cc	60→70°	1 hr	(C ₂ H ₅) ₂ SnCl	45.1 g (93.5%)	mp 85°
"	80 (0.3)	"	22.8 (0.2)	(C ₂ H ₅) ₂ N	22 g	80°	1 hr	(C ₂ H ₅) ₂ SnCl ₂	65.4 g (88%)	n _D ²⁰ =1.5240
SnBr ₄	43.8 (0.1)	"	11.4 (0.1)	(C ₂ H ₅) ₂ O	40cc	80°	30 min	(C ₂ H ₅) ₂ SnBr	23.2 g (82%)	n _D ²⁰ =1.5687
SnJ ₄	62.6 (0.1)	"	"	"	—	—	—	(C ₂ H ₅) ₂ SnJ	28.9 g (87%)	

* () 内はモル数
** 反応条件 24→55° 15 min 添加 は 15 min で添加し温度が 24° より 55° に上昇したことを示す。



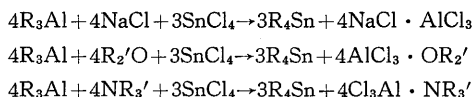
第2図 $(1-X)i\text{-Bu}_n\text{SnCl}_{4-n} + Xi\text{-Bu}_m\text{Al}_{3-m}$ 反応より生ずる有機スズ最終生成物のアルキル化度

それぞれ塩化メチレンにとした溶液を混合し、加熱還流して(かれらは 10 min の還流煮沸で平衡点に達すると推定している)有機スズ化合物を合成し、Sn 原子当たりの *i*-Bu 基の平均数(アルキル化度)を求め、 $\text{SnCl}_4 : i\text{-Bu}_3\text{Al} = 3 : 4$ (モル比)の場合は、生成有機スズ化合物のアルキル化度は 3.16 であるとしている。第2図の C 点は、Sn 原子と Al 原子に対して両原料の *i*-Bu-基の合計数が 3 であるすべての出発材料の反応混合物がその平衡点では有機スズ化合物のアルキル化度が 2.70 となることを示している。したがって、つぎのような出発原料の反応によって得られる生成物が C 点で表わされそのスズ化合物のアルキル化度は 2.70 となる。



一般にこれらの反応でも、その生成有機スズ化合物は各種アルキル化度の混合物である。したがって、それぞれ適当な方法(本文中別項目)によって R_2SnCl_2 に変えれば R_2SnCl_2 を良収率で得ることが可能である。

また、なんらかの手段によって、希望の化合物のみを高収率で得ようとする研究が行なわれている。 R_4Sn の合成ではつぎに示すように NaCl , R_2O , NR_3 のようなハロゲン化アルミとの間に Complex をつくる化合物を添加して次式のように R_4Sn を定量的に合成している³⁾ 28)31)



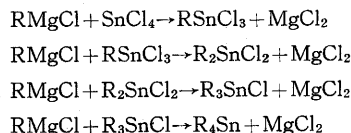
したがって、特殊な化合物の添加などの化学的手段によって、あるいはなんらかの方法によって、同様に $\text{R}_3\text{Al} + \text{SnCl}_4$ から直接に R_2SnCl_2 を収率よく合成することも可能であるだろうと考えることは不当ではないだろう。

3. グリニャール型試薬を用いる R_2SnX_2 の合成

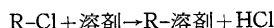
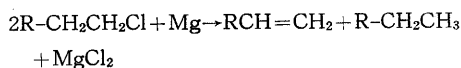
有機スズ化合物の合成に、古く用いられた方法である

が、グリニャール反応に固有の欠点のため改良法によって欠点が除かれるまで工業的には問題の多い合成法であったといわれる。

基礎的な反応はつぎに示す式のようなものである。この場合にも混合物が得られる。



副反応にはつぎのようなものが考えられている³²⁾。

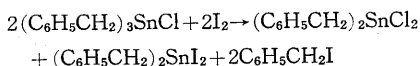


最近の報告によるとグリニャール試薬そのものの構造が従来いわれてきているような RMgX の形ではなくて $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$ の Complex の形として存在することが電解実験と ^{26}Mg と ^{25}Mg を用いる交換反応の追求によって推定されている³³⁾。この推定が正しいとすれば、この合成法は他の項目であげた合成法の一つとまったく同じであることになる。

グリニャール試薬による方法では、前もってグリニャール試薬を作っておくよりも、Mg と SnX_4 の混合物に有機ハライドを加えた方が、有機スズ化合物の収率がます。すなわち T. A. Smith および F. S. Kipping²⁶⁾ は $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ をつくり SnCl_4 と反応させて(冷エーテル中)、固状物を 20%、 $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{SnCl}$ 純物質を 8% 得ている。これに対してエーテルと SnCl_4 の付加物を、まずつくり、Mg 粉を加え、これに $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ を反応させて $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnCl}$ を分離し、mp 143~145° の純物質約 60% を得ている。

グリニャール試薬が $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$ のような Complex であるとする説からは、上の事実を説明するのに都合のよい反応機構が考えられるのではないだろうか。

T. A. Smith および F. S. Kipping²⁶⁾ は前記の実験で $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ を 3 モルの代わりに 2 モルにすれば $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ の収率は増すが、最適条件下でも反応主生成物は $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnCl}$ で、かなりの量の SnCl_4 が未変化で残ると報告している。したがって R_2SnCl_2 の合成にはまず R_3SnCl を合成し、これを I_2 で分解し、生ずるヨウ化物は NH_4OH 処理により R_2SnO にかえ、



HCl 処理によって R_2SnCl_2 とすれば、合計して R_2SnCl_2 収率は定量的になるとしている²⁶⁾。

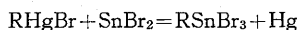
Nesmejanow および Kozeschkow²⁷⁾ は芳香族アミンのジアゾニウム塩と HgCl_2 との複塩を Cu 粉を加えて分解し RHgCl を合成し(Nesmejanow 法³⁴⁾)、これに

第 8 表 $RHgX + SnX_2 \rightarrow R_2SnX_2 + Hg + SnX_4$ ²⁷⁾

RHgX		SnX ₂		溶 媒		反応条件	分離した Hg ^{**} 量(g)	生 成 物		
化 学 式	量(g)*	化学式	量(g)*	名	量(cc)				収 量	分 析 値**
C ₆ H ₅ HgCl	6.26 (0.02)	SnCl ₂	5.7 (0.03)	アセトン	50	1/2hr 煮沸まで	3.86	(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂	75%	Sn 34.69 (34.59)
C ₆ H ₅ HgBr	7.14 (0.02)	SnBr ₂	8.4 (0.03)	アセトン	70	2 hr "	HgBr ₂ 5.6 g	"	4.13 g 液体	(C ₆ H ₅) ₂ SnO にかえて分 析 Sn 38.95(41.16)
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ HgCl	4.89 (0.015)	SnCl ₂	4.2 (0.0225)	アセトン	30	1/2hr 煮沸	2.7 (3)	有機スズ化合物	1.82 g (定量的)	(CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ SnO として Sn 37.7(37.53)
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ HgBr	1.85 (0.005)	SnBr ₂	2.1 (0.0075)	アセトン	25	1 hr "	Hg+HgBr ₂ 1.06	"	1.9 g	(CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ SnO として Sn 37.7(37.53)
C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl	9.78 (0.03)	SnCl ₂	8.55 (0.045)	アルコール	50	3 hr "	5.83	有機スズ混合物	3.83 g	再結くりかえて R ₂ SnCl ₂ mp 158° を得
C ₂ H ₅ HgCl	—	SnCl ₂	—	—	—	15hr "	—	反応せず	—	—

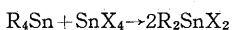
* () 内はモル数 ** () 内は理論量

SnCl₂ を加えて分解し R₂SnX₂ を合成している (第 8
C₆H₅N₂Cl · HgCl₂ + 2Cu = C₆H₅HgCl + N₂ + 2CuCl
2RHgCl + 2SnCl₂ = R₂SnCl₂ + 2Hg + SnCl₄
表). RHgBr を用いた場合に, HgBr₂ が生成し Hg が分
離するのはつぎに示す副反応のためであるとしている.

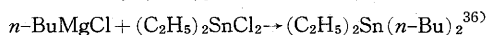
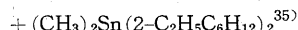
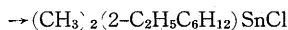
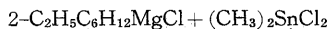
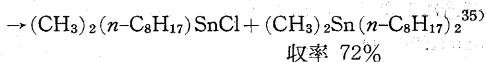
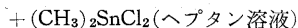
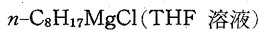


つぎにグリニャール試薬を用いてのサイクル法による
R₂SnX₂ の合成をのべよう.

このサイクル法では R₄Sn を R₂SnX₂ の製造中間体
としてまず合成し, この R₄Sn と SnX₄ との間に Koz-
eschkow 反応を行なわせて R₂SnX₂ を合成し, この
R₂SnX₂ の一部をふたたび RMgX と処理して R₄Sn を
合成する方法である.

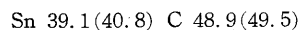
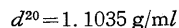
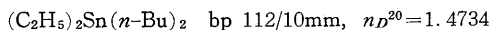


この方法による R₄Sn の合成例はつぎのようであり,
この方法によるときは次式のように対称有機スズ化合
物(R₄Sn 化合物の R 基全部が同じではないもの)を合
成することができる.



C. R. Dillard ら³⁶⁾ の (C₂H₅)₂Sn(n-Bu)₂ の合成条件
はつぎのようである. 0.37 モルの n-BuMgCl のエー
テル溶液 500 ml に 0.185 モルの (C₂H₅)₂SnCl₂ ベンゼ
ン-エーテル溶液 250 ml を滴加し, その反応混合物を 3
hr reflux し, グリニャール試薬の過剰のものは 3:5 モ
ル NH₄Cl 溶液 1 l を用いて加水分解し, エーテル層を
分離して CaCl₂ で乾燥後, 溶剤を留去し 10 mm 圧で蒸

留し, 110~115° で boil する留分を 18.36 g 得ている.
これを Podbielniak 精留塔で蒸留精製したものの性質を
つぎのように発表している.

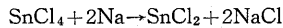
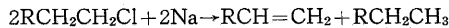
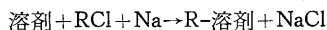
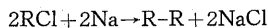
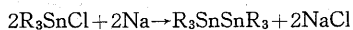
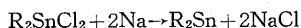


4. ウルツ反応による R₂SnX₂ の合成

グリニャール型試薬法に比較して簡単で, 時間を要し
ない利点をもつといわれる. RX (ハロゲンアルキル),
Na および SnX₄ は反応すると R_nSnX_{4-n} (n=1, 2, 3, 4)
の構造を有する一連の化合物が生ずる³²⁾.

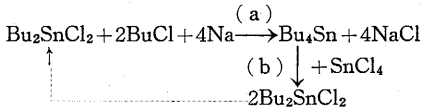


副反応としてはつぎのようなものが考えられている.



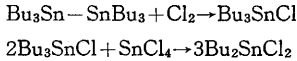
このウルツ反応は普通 R₄Sn 化合物の製造に用いるが
R₄Sn 化合物を経るサイクル法を用いれば R₂SnX₂ を有
利に合成することができる. ウルツ反応では 2°C 程度
の反応温度の変化が, 生成する副生成物の量をかなり変
えるといわれる.

ウルツ型反応では, たとえば Bu₄Sn の合成の場合に,
収率が 65% 程度であるのは SnCl₄ が一部 Na によ
って SnCl₂ に, さらに Sn にさえも還元されるためであ
るといわれる⁸⁾. この型の反応では前記のように R₂SnX₂
の収量は少ない. しかし, Bu₂SnCl₂ は Bu₄Sn と SnCl₄
とから Kozeschkow 反応¹⁵⁾によって合成できるので, も
し (a) と (b) の反応 (次頁) がそれぞれ 80% 収率
であるとすれば, 1 モルの Bu₂SnCl₂ は 0.8 モルの Bu₄-
Sn を生ずる. これを 0.8 モルの SnCl₄ と処理すれば

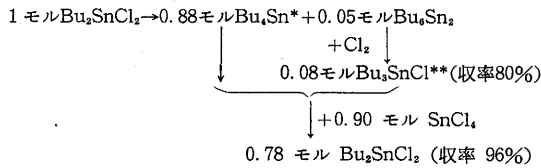


0.8 × (0.8 × 2) = 1.28 モルの Bu₂SnCl₂ を生ずる。1 モルの Bu₂SnCl₂ を再使用すれば、SnCl₄ の Bu₂SnCl₂ への変化は 0.28 + 0.8 = 0.35 (すなわち 35%) となる。(a), (b) の反応がそれぞれ 90% 収率であるとすればこの値は 69% となる⁸⁾。

Bu₂SnCl₂, BuCl, および Na を用いるウルツ反応の実験結果の 1 例を示すと第 9 表のようである⁸⁾。この方法によるときは Bu₄Sn の良収率に加えて、少量の Hexabutyl distannane (Bu₃Sn-SnBu₃) を副生成物として得る。この Bu₃Sn₂ を -30~-40° で塩素化すれば 83.4% の Bu₃SnCl を得る⁸⁾。この Bu₃SnCl をさらに、Bu₂SnCl₂ により Bu₄Sn にかえるか、SnCl₄ との間の Kozeschkow 反応を行えば良収率で Bu₂SnCl₂ を得ることができる。



したがって、ウルツ反応を利用するサイクル法によって SnCl₄ から Bu₂SnCl₂ を合成すれば、つぎに記すように SnCl₄ の Bu₂SnCl₂ への変化は 0.78 + 0.9 = 0.87 (87%) となる⁸⁾。



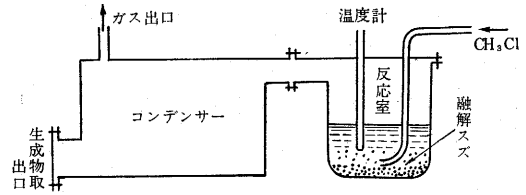
* アルキル化度 3.97
** " 2.90

5. スズ (またはスズ合金) とハロゲンアルキルとの直接反応による R₂SnX₂ の合成

融解スズ中に RX を送入して反応させる融解法と、溶剤を用い Sn 箔 (そのほか Sn 粉末など) と RX とを反応させる湿式法とがある。

融解スズとハロゲンアルキルとの直接反応による有機スズハライドの合成は低級アルキルに局限されるように第 9 表 Bu₂SnCl₂, BuCl および Na を用いるウルツ反応⁸⁾ (溶剤 ℓ 当たり Bu₂SnCl₂ 0.74 モル使用)

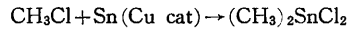
溶 剤	BuCl 過剰 %	反応時間 (hr)	Bu ₄ Sn		Bu ₃ Sn ₂ の収率 %	Sn のロス
			収率 %	アルキル化度		
軽油 (60~80°)	10	3 ¹ / ₄	79.0	3.93	14.1	6.9
軽油 (40~60°)	—	3 ¹ / ₂	81.0	3.89	11.0	8.0
"	10	3 ¹ / ₄	88.8	3.67	4.2	7.0
"	"	4	84.4	3.80	7.7	7.9
"	"	6	87.1	3.88	4.6	8.3
"	"	7	87.9	3.97	9.4	2.7
"	"	7	86.2	3.94	9.4	4.4



反応室 65φ×200mm
コンデンサー 80φ×200mm
第 3 図 Sn+CH₃Cl 反応装置略図

思われる⁸⁾。(CH₃)₂SnI₂, (CH₃)₂SnCl₂ および (C₂H₅)₂SnI₂, (C₂H₅)₂SnBr₂ はこの方法で作られている⁸⁾。

Sn と CH₃Cl との直接反応の 1 例³⁷⁾では、融解スズ中に CH₃Cl を通している。Sn の mp 232° と 450° との間で反応が起こるが、300~350° が最適で、各種金属の触媒作用 (?) のうちでは Cu が最も有効である³⁷⁾。



主生成物は (CH₃)₂SnCl₂ で、きわめて少量の (CH₃)₃SnCl と CH₃SnCl₃ を伴う。最適条件では 1 min 当たり CH₃Cl 10 cc (1 hr 当たり 1 g) を第 3 図のような装置に送入して 1 hr 当たり 0.3 g の (CH₃)₂SnCl₂ を得る。過剰の CH₃Cl は大部分回収される。

溶剤を用いる湿式法については第 10 表、第 11 表のような結果が報告されている。第 10 表の Sn 箔を用いての BuJ との反応では溶剤の影響が大きい¹²⁾。この実験では Sn 箔に各種金属粉末 (対 Sn 0.1~1%) を加え、BuJ と 2~3% (対 BuJ) の各種の溶剤を加え、反応させ Bu₂SnJ₂ を合成した結果が第 10 表である。

この湿式法で 2-Ethyl-n-hexyl iodide を原料として用いた場合に¹²⁾、未反応物の前留から bp 119.8~120.3 °C の無色液体を得るが、この物質は 2-Ethyl-n-hexyl iodide から生じたオレフィンを含む炭化水素類であるらしい¹²⁾。

スズ合金とハロゲンアルキルとの反応による R₂SnX₂ の合成 Pb-Na 合金を用いる同様な反応は (C₂H₅)₄Pb の製造に工業的に利用されている反応である⁷⁾⁴¹⁾。

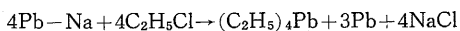
(C₂H₅)₄Pb の製造フローシートは第 4 図のようである。

第 10 表 Sn+BuJ→Bu₂SnJ₂¹²⁾ (Bu/Sn モル比=2.4)

スズ使用量 (g)	触 媒 添加量 (%)	反応条件		添加溶剤 名	添加量 (%)	反応スズ (%)	収率 (%)
		温度 (°C)	時間 (hr)				
100	—	130~135	3	ブタノール	3	71.1	64.7
100	Mg 0.3	"	"	"	"	98.0	92.8
35	Zn 0.1	"	"	"	"	95.8	91.2
75	Mg 0.5	130	10	—	—	—	12.9
50	Mg 0.3	130~135	3	シクロヘキサノール	3	98.0	93.3
100	Mg 0.2	100~115	3	エタノール	"	89.5	79.8
50	Mg 0.3	130~140	6	酢酸ブチル	"	94.1	87.3
50	Mg 0.5	125~130	7.5	トルエン	"	32.2	22.4
50	Mg 0.5	132	6	ガソリン	"	25.0	20.5

第 11 表 RX と Sn との反応

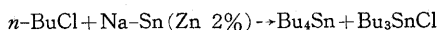
スズ箔 (g)	R・X		添加金属		溶 剤		添加剤		反応条件		生 成 物					文 献			
	式	量(g)	量(g)	名	量	RX	量 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	反応スズ %	留分-1		留分-2		留分-3		その他		
											式	量 (g)	式	量 (g)	式			量 (g)	
30	BuBr	83.1	Mg	0.12	1-ブタノール	2.5g	BuJ	5g	160	8	100	BuSnBr ₂	27.1	Bu ₂ SnBr ₂ (90%) Bu ₄ SnBr (10%)	65.7	—	—	—	38)
30	EtBr	82.7	"	0.12	"	2.5g	BuJ	5g	160	8	"	EtSnBr ₂ Et ₃ SnBr	32.3	Et ₂ SnBr ₂	34.3	—	—	—	38)
20	MtJ	RX/Sn モル比 4.0	"	0.06	"	1.15g	—	—	135	2	"	Mt ₂ SnJ	14.7	Mt ₂ SnJ ₂	30.7	MtSnJ ₃	17.6	—	39)
20	MtJ	57.4	"	0.06	"	2%	—	—	135	2	"	Mt ₂ SnJ	14.0	Mt ₂ SnJ ₂	44.2	MtSnJ ₃	16.8	オート クレー プ使用	39)
20	MtJ	57.4	"	0.3%	"	3%	—	—	135 or 155	2	"	Mt ₂ SnJ	12.7	Mt ₂ SnJ ₂	26.7	MtSnJ ₃	23.3	—	39)
20	MtJ	57.4	"	0.06	"	1.72g	—	—	135	7	"	Mt ₂ SnJ	11.8	Mt ₂ SnJ ₂	31.5	MtSnJ ₃	19.4	—	39)
20	EtJ	63.2	"	0.3%	"	3%	—	—	155	"	"	Et ₂ SnJ	8.2	Et ₂ SnJ ₂	48.6	EtSnJ ₃	2.7	—	39)
30	BuCl	RX/Sn モル比 3.0	"	0.3	THF 1-ブタノール	20g 2.5g	BuJ	5g	160	8	94.7	—	—	—	—	—	—	粗生成物 22.8g	40)
20	MtCl	50~60	"	0.06	"	14g 1.7g	BuJ	3.4g	190	6	100	—	—	—	—	—	—	粗生成物 34.3g	40)
20	MtCl	"	"	"	"	"	BuJ	3.4g	160	6	36.0	—	—	—	—	—	—	—	40)
20	MtCl	"	"	"	1-ブタノール	1.7g	BuJ	3.4g	190	6	100	—	—	—	—	—	—	粗生成物 33.5g	40)



Sn 合金を用いる有機スズ化合物の合成でも R₄Sn, R₃SnX, R₂SnX₂, R₆Sn₂ が生ずる。この合金法には合金を粉末として反応させる方法(粉末を製造するときにはその変化を最小にするような手段を用いることが重要である)と反応器中に銅球をとともに仕込んで回転させ粉末化と同時に反応させる方法などがある。

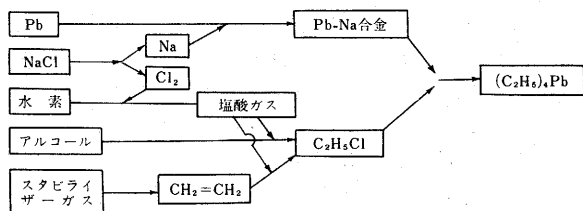
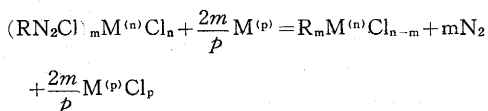
T. Harada²³⁾は C₂H₅Br と Na-Sn 合金との反応で, Zn の添加により良収率で (C₂H₅)₄Sn を得ている。(C₂H₅)₂SnCl₂ は分離確認していない。

Zietz ら¹¹⁾は n-BuCl と Na-Sn 合金を反応させてつぎのような結果を得ている。

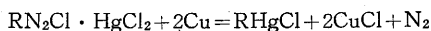


6. ガッターマン反応による R₂SnCl₂ の合成

A. N. Nesmejanov³⁴⁾ のみつけた方法で, 一般式で示せばつぎようになる。ジアゾニウム塩と重金属塩化物

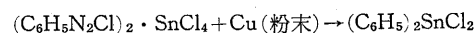
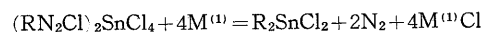


第 4 図 (C₂H₅)₄Pb の構造



との複塩を金属粉末により分解してジクロリドを作る方法である。

有機スズ化合物の合成の場合にはつぎのようになる⁴²⁾。



Cu 粉末を用い酢酸エステルを反応溶媒として用いた場合はジクロリドの収率が 10% にすぎないが, Sn 粉末を用いた場合は, 理論の 25% の (C₆H₅)₂SnCl₂ を得る⁴²⁾。

この報告の作製に当たりご協力をいただいた東京大学生産技術研究所 助教授 早野茂夫氏に対して, 深謝する。(1964 年 1 月 28 日受理)

文 献

- 1) 筒井, 有機合成化学協会誌 21, 101 (1963)
- 2) T. M. Andrews, et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 4102 (1958)
- 3) W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225~256 (1963)
- 4) 高味, 化学工業資料 30, No. 1, 2~10 (1962)
- 5) 三宅, 化学工業, 13 (No. 11) 985 (1962)
- 6) R. K. Ingham et al., Chem. Revs., 60, 459 (1960)
- 7) Kirk Othmer, Encyclopedia Chem. Technology 9 633, Interscience Encyclopedia, Inc., New York (1952)
- 8) G. J. M. van der Kerk and J. G. A. Luijten, J. appl. Chem. 4, 301 (1954)

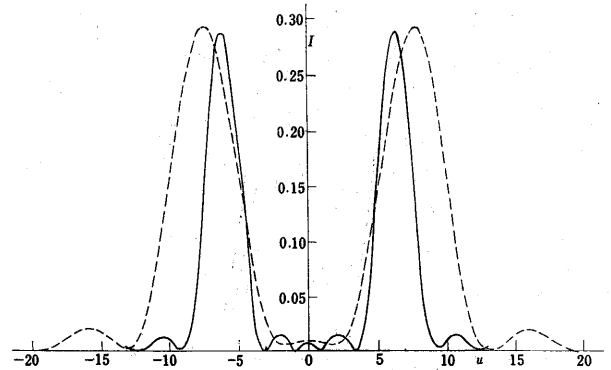
研究速報

るのを鏡 M_2 で行なった. レンズ f_3 (焦点距離=600 mm) の焦点位置にカメラ C をセットして, 開口 S_4 の回折像を撮った. この実験で鏡 M_2 を傾けて α を与えて得られた回折像は, 第 2~4 図で求めた理論値と一致した.

4. 結 言

Mahan-縄田らの研究における 開口の半分に一樣な位相差を与えた場合は, 位相差 $\phi=n\pi$ (n : 整数) の時の外は総て回折像中央に非対称になる. ここでの研究は位相差一定の場合と比較して, 回折像が大いに異なることがわかる. 開口の大きさの二つの波面を α の傾きの位相変化をもたせた場合 (たとえば Jamin 干渉計を用いて行ない得る) の回折像と, 今回の開口の半分で α の傾きの位相差を与えた時の回折像を比較するため, $\alpha=7\frac{\alpha}{\pi}$ の場合の両者の回折像を第 7 図に示す. この図で点線が開口の半分で α の位相差をもった時, 実線が開口の大きさの二つの波面が α の傾きをもった時に対応する.

ここで求めた回折像は, レーザ光を使つての回折および干渉実験における far-field pattern や干渉縞の異常性の解析に直接役に立つ. すなわち GaAs ダイオード・レーザ⁴⁾の如き開口の小さい時や, 気体および固体レーザの単一モード発振における far-field patterns の解析には, ここでの研究のような考察が必要である. また二つのレーザ光の干渉で両方の波面の間にある傾きをもつ場



第 7 図

合には, 当然ここで解析したような干渉縞のコントラストの低下や干渉縞自体が二重に分裂するような異常性が見られる.

本研究は著者の一人(松田)が, 卒業研究の一部として久保田研究室で行なったもので, 同教授ならびに研究室の方々に厚くお礼申し上げる. (1964年3月26日受理)

文 献

- 1) F. H. Talbot: Phil. Mag. **10**, 364 (1837)
- 2) A. I. Mahan: J. Opt. Soc. Am. **37**, 852 (1947)
- 3) 縄田滋則: 東北大科研報告 **9**, 127 (1960)
- 4) G. E. Fenner and T. D. Kingsley: J. Appl. Phys. **34** 3204 (1963)

(23 ページよりつづく)

- 9) O. H. Johnson and H. E. Fritz, J. org. Chem. **19** 74~76 (1954)
- 10) P. Pfeiffer, et al., Z. anorg. Chem. **68**, 102(1910)
- 11) J. R. Zietz, et al., J. org. Chem. **22**, 60~62(1957)
- 12) 松田, 松田, 工化, **63**, 114 (1960)
- 13) E. Krause und K. Weinberg, Ber. **63**, 381 (1930)
- 14) H. Gilmann, PB report, 6004, p. 9
- 15) K. A. Kozeschkow, Ber. **66**, 1661 (1933)
- 16) S. D. Rosenberg and A. J. Gibbons, Jr., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2138~2140 (1957)
- 17) D. Seyferth and F. G. A. Stone, ibid., **79**, 515 (1957)
- 18) G. J. M. van der Kerk and J. G. A. Luijten, J. appl. Chem. **7**, 371 (1957)
- 19) S. Papetti and H. W. Post, J. org. Chem. **22**, 526 (1957)
- 20) D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5881 (1957)
- 21) G. Bähr und R. Gelius, Chem. Ber. **91**, 813(1958)
- 22) F. B. Kipping, J. Chem. Soc. 1928, 2365
- 23) T. Harada, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research **35**, 290~329 (1938)
- 24) W. J. Jones, et al., J. Chem. Soc. 1935, 39
- 25) E. Krause und K. Weinberg, Ber. **62**, 2235(1929)
- 26) T. A. Smith and F. S. Kipping, J. Chem. Soc. **101**, 2553 (1912)
- 27) A. N. Nesmejanow und K. A. Kozeschkow, Ber.

- 63**, 2496 (1930)
- 28) W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. **653**, 157 (1962)
- 29) G. M. van der Want, et al., J. appl. Chem. **12**, Jan. 17~24 (1962)
- 30) W. K. Johnson, J. org. Chem. **25**, 2253~2254 (1960)
- 31) W. P. Neumann, et al., Liebigs Ann. Chem. **659** 27 (1962)
- 32) H. E. Hirschland and C. K. Bands, "Organotin Compds.," Metal & Thermit Corp., New York, N. Y.
- 33) R. E. Dessy and G. S. Handler, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5824 (1958)
- 34) A. N. Nesmejanow, Ber. **62**, 1010, 1018 (1929)
- 35) S. D. Rosenberg, et al., J. Am. Chem. Soc. **81**, 973 (1959)
- 36) C. R. Dillard, et al., ibid., **80**, 3607~3609 (1958)
- 37) A. C. Smith, Jr. and E. G. Rochow, ibid., **75**, 4103~4105 (1953)
- 38) 松田, 松田, 工化, **63**, 1965 (1960)
- 39) " " " **63**, 1958 (1960)
- 40) 松田, 谷口, 松田, 工化, **64**, 541 (1961)
- 41) Edgar Graham, Ind. Eng. Chem. **31**, 1439 (1939)
- 42) A. N. Nesmejanow et al., Ber. **68**, 1877~1883 (1935)