



Title	ホスフィンおよびホスファイト類の陽極酸化における反応性の研究
Author(s)	中井, 史郎
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32552
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	中井史郎
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第4920号
学位授与の日付	昭和55年3月25日
学位授与の要件	薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ホスフィンおよびホスファイト類の陽極酸化における反応性の研究
論文審査委員	(主査) 教授 枝井雅一郎 (副査) 教授 富田研一 教授 北川勲 教授 田村恭光

論文内容の要旨

緒論

有機電極反応の研究の目的の1つは、電気エネルギーを用い電極表面上において有機化合物と電極間の電子移動により、活性種(ラジカル、イオン、イオンラジカル等)を生成させ、これを出発点とした化学反応により、新しい有機反応を見い出すことである。陽極酸化は、種々の酸化剤を使用する方法に比較して、酸化電位すなわち酸化反応速度の規制が任意に行える利点がある。

ヘテロ原子の関与する電極反応¹⁾では、一般にヘテロ原子のα炭素上で、あるいは芳香族化合物であれば芳香環の炭素上で後続反応が起ることが多い。また近年、有機硫黄およびリン化合物を用いる合成研究が隆盛をきわめているが、有機電解においても、硫黄原子の特異性に着目し、電極反応機構 合成両面からの研究²⁾が活発になりつつある。しかし、有機リン化合物を対象とした研究例は未だ少なく、電解により生ずる活性種の反応点がリン原子そのものである例は非常に少ない。

そこで演者はこの様な反応例を見い出す事に興味を持ち、本研究に着手した。そしてホスフィンおよびホスファイト類の陽極付加反応では、難酸化性のホスホニウム塩を生ずる点で、これ迄報告³⁾された陽極付加反応とは異ったタイプの電極反応が起こること、また電解を用いることにより、有機化学反応が緩和な条件で進行することを利用して、幾つかの新しい有機電極反応を開発すると共に、これらの反応の機構についての研究を行った。

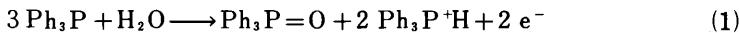
本論

第一章 トリフェニルホスフィン(TPP)の陽極アルキルアミノ化反応⁴⁾

これ迄TPPの陽極酸化はアセトニトリル(MeCN)中、白金^{5,6)}やカーボンペースト電極⁷⁾を用い

た研究があるが、いずれも TPP カチオンラジカルの生成と、これの溶媒中の痕跡の水との反応による TPP オキサイドの生成を報告しているのみであった。

演者も MeCN 中グラシーカーボン電極を用いて TPP の陽極酸化を試みたが、TPP の 1.0V vs. S. C. E. での定電位電解 (CPE) では $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ と $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}$ の生成を認めたに過ぎない。



次に様々な第一級アミン存在下での TPP の酸化的挙動を、サイクリックボルタムメトリー (CV) や定電位電解 (CPE) を用いて研究した。CVにおいて酸化電流値 (i_p) は共存するアミンの濃度と共に増加し、しだいに極限値に到達した。アミン存在下での極限 i_p 値は掃引速度 0.05 V s^{-1} でアミンの存在しない時のそれの約 3 倍となった。(Fig. 1) 掃引速度の平方根 ($\text{V}^{1/2}$) に対する i_p 値のプロットは上に凸な曲線を与え、化学反応が二つの電子移行の間に関与していることが示唆された。

第一級アミン共存下 TPP の CPE ではモノアルキルアミノトリフェニルホスホニウム塩が好収率 (50~70%) で得られた。(Table I)。

Table I
Results of CPE of TPP in MeCN

Run No.	Additions	n-Value	Products (yield/%)
1	None	0.95	Ph_3PO , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}$.
2	10% (w/v) water	2.05	Ph_3PO (96.6)
3	n-Propylamine	3.92	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NHPr}^+\text{ClO}_4^-$ (57.6)
4	Isopropylamine	3.08	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NHPr}^+\text{ClO}_4^-$ (50.1)
5	Isobutylamine	3.61	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NHBu}^+\text{ClO}_4^-$ (56.2)
6	t-Butylamine	3.95	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NHBu}^+\text{ClO}_4^-$ (67.8)
7	Cyclohexylamine	2.50	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NH}\langle\text{H}\rangle\text{ClO}_4^-$ (60.5)

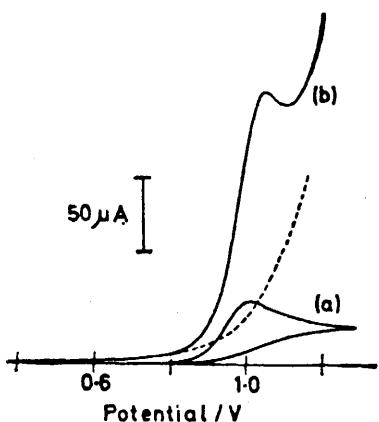


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Ph_3P (5 mM)
(a) in acetonitrile, (b) in acetonitrile
containing 1% n-propylamine; 0.1M-
 NaClO_4 , 0.05 V s^{-1} . Dashed line represents
the background current of acetonitrile
containing 1% n-propylamine.

これらの結果より次式が導かれる。



これ迄モノアルキルアミノトリフェニルホスホニウム塩は、数々の方法^{8,9)}によって合成されてきたが、演者の開発した電解法⁴⁾は従来最も良いとされているAppel等⁹⁾の方法に匹敵する方法だと考えられる。

第二章 TPP の陽極アリール化反応

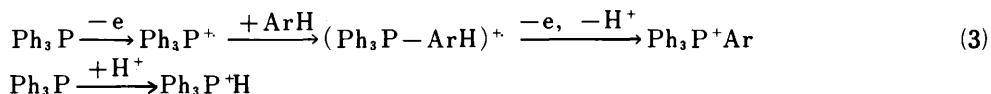
第一級アミンの代りに π 塩基である置換ベンゼン類を共存させたならば、リン原子上で陽極付加反応が生ずる可能性が考えられた為、置換ベンゼン共存下、TPPのCPEを行なった。その結果、対応するアリールトリフェニルホスホニウム塩が得られた。(Table II)。

また、トリアルキルホスフィンであるトリn-ブチルホスフィンのベンゼン共存下での電解も試み、フェニルトリn-ブチルホスホニウム塩を得た。(Table II)。

Table II. Results of CPE of TPP in MeCN containing ArH

Compound	Additions	n-Value	Yield of Arylation Products (%)
Ph ₃ P	Benzene	1.01	31.0
Ph ₃ P	Toluene	0.93	26.8
Ph ₃ P	Anisole	1.22	30.8
Ph ₃ P	o-Xylene	0.95	31.2
n-Bu ₃ P	Benzene	1.03	37.5

この反応に対して(3)式が与えられる。



第三章 TPP の陽極アルコキシ化反応およびチオアルコキシ化反応¹⁰⁾

第一章および第二章では、陽極酸化によって発生させたTPPカチオンラジカルに第一級アミンおよび置換ベンゼンが親核攻撃して対応するホスホニウム塩が生ずる事を明らかにした。第一級アミンや芳香族炭化水素の親核性にはかなりの相異があると考えられる為、上記の結果は陽極付加反応によって様々なホスホニウム塩の合成が可能であることを示唆している。

アルコキシ基を少なくとも1個以上持つホスホニウム塩は、Arbuzov タイプの反応¹¹⁾において知られているように不安定であり、容易に単離できない。しかし、そのホスホニウム塩は有効なアルキル化剤となりうることも報告¹²⁾されている。電解酸化において用いる支持電解質のアニオンの親核性は一般に比較的弱い。それ故電極で形成されるアルコキシホスホニウム塩は、単離できる可能性があると考えられた。

アルコール共存下MeCN中TPPをCPEすることによりアルコキシホスホニウム塩を、またメルカ

プタンあるいはジスルフィド共存下ではチオアルコキシホスホニウム塩を単離することに成功した。電解結果をTable-IIIに示す。

Table III. Results of CPE of TPP in MeCN containing ROH

Run No.	Additions	n-Value	Products identified (yield/%)
1	MeOH	1.26	YOMe(33), YM(6), YH(32), PO (trace)
2	MeOH, Lut	1.17	YMe(26), PO(30)
3	EtOH	1.30	YOEt(37), YH.
4	EtOH, Lut	1.49	YOEt(46), PO.
5	Pr ⁿ OH, Lut	1.56	YOPr ⁿ (49), PO.
6	Bu ^t OH	0.71	YBu ^t (14), YOBu ^t , YH, PO.
7	PhCH ₂ OH	0.66	YCH ₂ Ph(22), YH(28), PO(31)
8	EtSH	1.53	YSEt(34)
9	Me ₂ S ₂	1.22	YSMe(70)
10	Et ₂ S ₂	0.88	YSEt(71)
11	Pr ₂ S ₂	0.82	YSPr ⁿ (72)
12	PhOH	1.03	YOPh(28), YH.
13	2,6-Bu ^t -C ₆ H ₅ OH	0.94	YC ₆ H ₅ -3,5-Bu ^t -4-OH(39), YH

[Y: Ph₃P⁺⁻ PO: Ph₃P=O Lut: 2,6-lutidine]

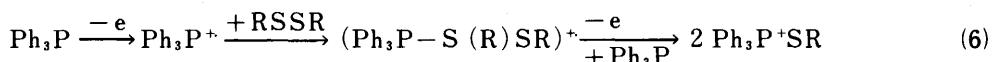
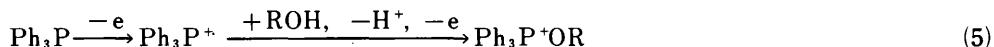
t-ブタノール共存下での電解では Ph₃P⁺Bu^t が主生成物となり (No. 6), ベンジルアルコール共存下では Ph₃P⁺OCH₂Ph の生成は全く認められなかった (No. 7)。それは以下の反応によるものと考えられる。



式(4)における Ph₃P⁺OR の反応性の順は、Table-IIIの結果より、R=PhCH₂>Bu^t>Me>Et~Prⁿとなることがわかった。2,6-ジ-t-ブチルフェノール共存下での電解において (No. 13), 置換がベンゼン核上水酸基のパラ位で起こったのは t-ブチル基による立体障害の為であると考えられる。

CVにおいては以下の知見が得られた。MeCN中TPPの*i*_p値は共存するアルコール量と共に増加した。しかしその増加はアルコールの共存しない時の*i*_p値の1.5倍を越えなかった。過剰のアルコールを含むMeCNにTPPを溶さした溶液に2,6-ルチジンを添加すると*i*_p値は塩基の量と共に増大し、しだいに極限値となる。そしてその値は塩基の存在しない時に見られた*i*_p値の約2倍となった。同様な結果がエチルメルカプタンおよびフェノール共存時にも得られた。(Fig. 2)。

これらの反応は(5), (6)式で示される。



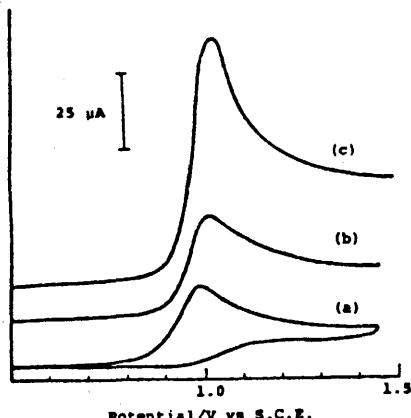
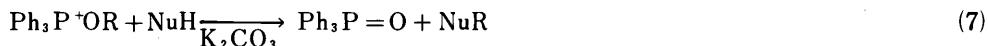


Fig. 2 Cyclic Voltammogram of TPP (5 mM)

(a) In acetonitrile, (b) in acetonitrile containing 1% methanol, and (c) in acetonitrile containing 1% methanol and 1% 2,6,-lutidine; 0.1 M NaClO₄, at a glassy carbon electrode (area 0.071 cm²), 0.05 V s⁻¹

次に陽極付加反応によって得られたアルコキシホスホニウム塩と幾つかの親核体との反応を試みた。反応はMeCN中K₂CO₃懸濁下、両者を室温で攪拌する操作によって行なった。その結果チオフェノールおよびイミダゾールのアルキル化は定量的に進行することがわかった。(式(7))

さらに陽極付加反応によって得られたチオアルコキシホスホニウム塩とアルコール類との反応を試みスルフィドが定量的に帰されることを明らかにした(式(8))。なお反応はベンゼン中K₂CO₃懸濁下アルコールを過剰のチオアルコキシホスホニウム塩と還流する操作によって行なった。



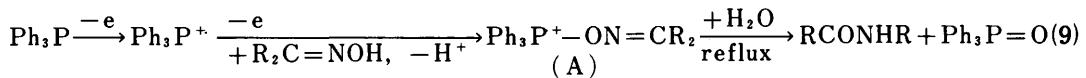
第四章 TPPの陽極置換反応によるN-ヒドロキシ化合物の陽極活性化反応¹³⁾

第三章ではTPPの陽極アルコキシ化学反応について研究した。そこで演者はこの反応をさらに拡張する意味からN-ヒドロキシ化合物存在化でのTPPのCPEを試みた。

最近有機リン化合物^{14,15)}を用いたベックマン転位の修飾反応が報告されている。その際ケトキシムはP-O結合の形成を通じて活性化され転位反応が比較的緩和な条件で進行する利点が強調されているTPPの陽極付加反応におけるアルコキシホスホニウム塩の形成¹⁰⁾は転位反応を電気化学的に修飾できる可能性があることを示唆している。

CVにおいてTPPのピーク電流値はオキシムの添加により増加する。(Fig. 3) 陽極付加反応により生成するホスホニウム塩は不安定であることが予測されるので、それを単離することは試みなかった。ケトキシムからのベックマン転位生成物の形成はホスホニウムイオン(A)が、電解生成物であることを示している。この場合反応経路はTPPの他の陽極付加反応^{4,10)}との類似によって(9)式のように示す

ことができる。



電解中発生するプロトンがTPP¹⁰⁾ 又はケトキシム⁴⁾ のいずれによって受容されるかは、ケトキシムの塩基性および量によって決り、消費電子数やCVのピーク電流値に反映される。(Table-IV, Fig. 3)

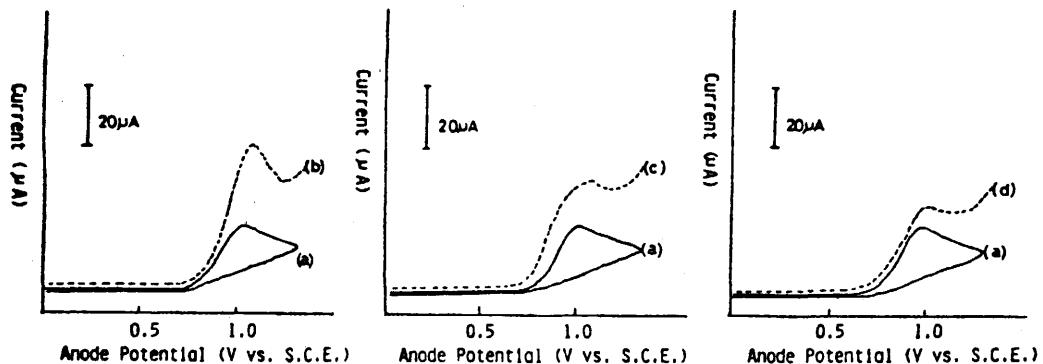


Fig. 3 Cyclic Voltammograms of Ph_3P (2.5 mM)

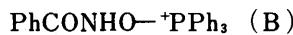
- (a) In acetonitrile.
 - (b) In acetonitrile containing $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$ (5 mM).
 - (c) In acetonitrile containing $\text{MePhC}=\text{NOH}$ (5 mM).
 - (d) In acetonitrile containing $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NOH}$ (5 mM).
- $0.1 \text{ M-NaClO}_4, 0.05 \text{ V s}^{-1}$.

Table IV. Results of CPE of TPP in MeCN containing N-Hydroxy Compound

Run No.	Additions	n-Value	Products identified (Yield/%)
1	$\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$	2.11	MeCONHMe (81.9).
2	$\text{C}_6\text{H}_5=\text{NOH}$	2.26	E-Caprolactam (33.6).
3	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NOH}$	1.14	PhCONHPh (49.1), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H ClO}_4^-$ (18.7).
4	$\text{MePhC}=\text{NOH}$	1.90	MeCOMHPh (69.4).
5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{NOH}$	2.63	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ (99.0).
6	$\text{PhCH}=\text{NOH}$	1.28	PhCN (99.0).
7	PhCONHOH	1.99	PhNHCONHPh (22.4), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H ClO}_4^-$ (32.4).
8	MeCONHOH	2.18	MeNHCONHMe , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H ClO}_4^-$.

またアルドキシム共存下での電解も、ケトキシム共存下でのそれと同様な結果を示したが、ベンズアルドキシム共存下での電解においてベンゾニトリルの収率の増加は電気化学的反応と共に生成していく $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}$ による触媒反応で脱水が進行したものと考えられる (No. 6)。

ヒドロキサム酸共存下の電解結果は、弱い塩基性ケトキシム共存下での電解と同様に説明できる。最終生成物であるウレアは、フェニルヒドロキサム酸の転位を誘起する μ -オキソ-ビス-(トリス-(ジメチルアミノ)-ホスホニウム)-ビス-テトラフルオロボレートにおいて示されたの¹⁵⁾ と同様の経路で対応するホスホニウム塩 (B) から形成されると考えられる。



Scheme-1

The Activation of N-Hydroxy Compound by
Anodic Substitution of Triphenylphosphine

- (1) $\text{R}_2\text{C}=\text{NOH} \longrightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{NO}-\text{P}^+\text{Ph}_3 \longrightarrow \text{RCOHR}$
- (2) $\text{RCH}=\text{NOH} \longrightarrow \text{RCH}=\text{NO}-\text{P}^+\text{Ph}_3 \longrightarrow \text{RCN}$
- (3) $\text{RCONHOH} \longrightarrow \text{RCONHO}-\text{P}^+\text{Ph}_3 \longrightarrow \text{RNHCOR}$

第五章 トリアルキルホスファイト (TAP) の陽極アリール化反応によるアリールホスホン酸ジアルキルの合成¹⁶⁾

第二章で述べた陽極アリール化反応をさらに拡張する為に基質としてホスフィンの代りにTAPを用いて研究した。現在、様々な合成法がアリールホスホン酸エステルについても報告¹⁷⁾されている。しかし、芳香族炭化水素とTAPとからの直接反応による合成例はみあたらない。もしTAPにおいても陽極アリール化反応が起つたならば得られるホスホニウム塩は、続くヨウ化ナトリウムとの処理により容易にアリールホスホン酸エステルに変換できると考えられる。(式10)。結果をTable-V-1に示す。

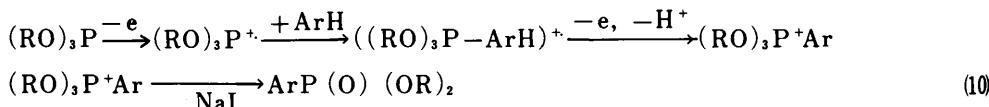
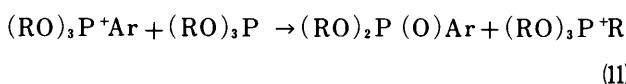


Table V-1. Results of CPE of TAP in MeCN in the presence of ArH

Compound	Additives	K_2CO_3	Applied Potential (V)	n-Value	Yield (%) of $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{Ar}$	Other products identified (%)
$(\text{EtO})_3\text{P}$	Benzene	—	1.70	0.96	34	$(\text{EtO})_3\text{P}^+\text{H}$ (37)
	Benzene	○	1.70	1.60	59	
	PhMe	○	1.60	1.69	64	
	PhEt	○	1.60	1.69	53	
	PhPr ^t	○	1.55	1.81	50	
	PhBu ^t	○	1.60	1.94	66	
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2-\text{o}$	○	1.55	1.80	53	
$(\text{MeO})_3\text{P}$	Benzene	○	1.70	0.48	16	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$ (48)
	PhMe	○	1.60	0.46	14	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$ (45)
	PhEt	○	1.55	0.44	14	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$ (46)
$(\text{Pr}^{\text{t}}\text{O})_3\text{P}$	Benzene	○	1.70	1.10	41	$(\text{Pr}^{\text{t}}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Pr}^{\text{t}}$
	PhMe	○	1.50	0.86	38	$(\text{Pr}^{\text{t}}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Pr}^{\text{t}}$ (34)
	PhEt	○	1.55	0.85	36	$(\text{Pr}^{\text{t}}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Pr}^{\text{t}}$ (35)

アルキルベンゼン共存下、TAPのCPEを経て生成するアリールホスホン酸エステルは、異性体を生じる。トルエン、エチルベンゼン、およびO-キシレン共存下で得られる生成物の異性体比は、¹H-NMRスペクトルによって決定した。(Table V-2)

$(EtO)_3P$ の代りに $(MeO)_3P$ や $(Pr^1O)_3P$ を用いた場合に対応するホスホン酸エステルの他に $RP(O)(OR)_2$ が生成するのは(11)および(12)式の反応によるものである。しかしながら $(MeO)_3P$ および $(Pr^1O)_3P$ がこの反応に関与し、 $(EtO)_3P$ が関与しないかは明らかでない。



本章で述べた Michaelis-Arbuzov 反応の電気化学的修飾反応は異性体が生成してくるという欠点を避けるわけにはいかない。しかしながら簡単な出発物質を使用するという点でフェニルホスホン酸エステルの合成に対しては価値があると考えられる。

第六章 アントラセンの陽極ホスホニル化反応¹⁸⁾

前章で述べたホスホニル化反応は陽極上で発生した TAP カチオンラジカルへのアルキルベンゼンの親核的攻撃によって起るものであるが、TAP の陽極酸化はかなり高い電位で起るため、同じ反応経路をとることの出来る芳香族化合物には限界がある。逆に芳香族化合物から誘導されるカチオンラジカル、カチオン、又はジカチオン上で TAP の親核攻撃が起ったならばこれらの利用価値は、大きく

Table VI. Anodic Phosphonylation of Anthracene and Carboxamide.

Compound	Additives	Applied Potential (V)	n-value	Products identified (yield %)
Anthracene	$P(EtO)_3$	1.0	2.2	9,10-bis(diethylphosphonyl)-9,10-dihydroanthracene (49)
4'-Methoxybenzanilide	$P(EtO)_3$	1.2	2.1	2'-diethylphosphonyl-4'-methoxybenzanilide (38)

Scheme - 2

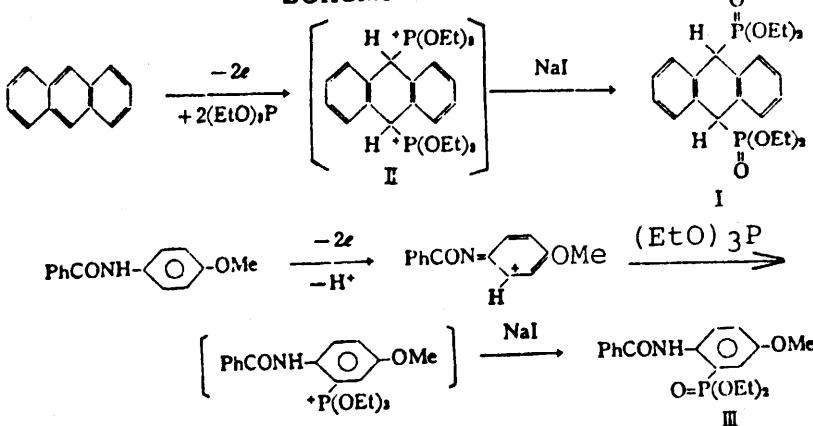


Table V-2. Isomer ratio of $(RO)_2P(O)Ar$ obtained on CPE.

Compound	Isomer ratio (Ortho: Para)
R=Et	
Ar= MeC_6H_5	3 : 5
Ar= EtC_6H_5	1 : 5
Ar= $Me_2C_6H_3$	2 : 9 ¹¹⁾
Ar= $Et_2C_6H_3$	
R=Me	
Ar= MeC_6H_5	3 : 7
Ar= EtC_6H_5	1 : 5
Ar= $Et_2C_6H_3$	
R= Pr^1	
Ar= MeC_6H_5	1 : 2
Ar= EtC_6H_5	1 : 7

1) 2, 3-Dimethyl: 3, 4-Dimethyl

なると考えられる。そこで基質としてアントラセン及び4'-メトキシベンズアニリドを選び、(EtO)₃P共存下MeCN中CPEを行ない、続くヨウ化ナトリウムとの反応により陽極ホスホニル化生成物を得た。(Table VII. scheme 2)

第七章 ジアルキルホスファイトの陽極P-ハロゲン化反応によるアルコールのホスホリル化反応¹⁹⁾

第五章および第六章では陽極ホスホニル化反応について研究した。そこで著者は正リン酸エステルを合成する反応であるホスホリル化反応に興味を持ち、陽極ハロゲン化反応によるホスホリル化反応を考え、種々のリン酸エ斯特ルの電解合成を試みた。

陽極P-ハロゲン化反応²⁰⁾は、これ迄の広範囲にわたる陽極C-ハロゲン化反応²¹⁾の研究並びに最近の陽極N-ハロゲン化反応²²⁾に対する報告があるにもかかわらず、あまり研究されていないのが現状である。

LiClおよび亜リン酸ジアルキルのアルコール溶液を定電流電解することにより種々のリン酸エ斯特ルが得られた。結果をTable VII-1. に示す。

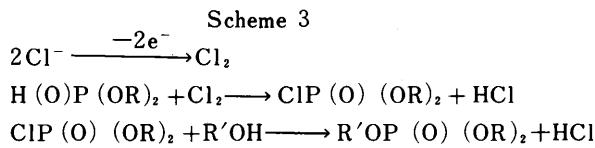


Table VII-1. Results of Anodic Phosphorylation

Phosphites	Alcohol	Yield of Phosphate (%)
(MeO) ₂ P(O)H	MeOH	(MeO) ₂ P(O)OMe (46)
	EtOH	(MeO) ₂ P(O)OEt (57)
	n-PrOH	(MeO) ₂ P(O)OPr (63)
(EtO) ₂ P(O)H	MeOH	(EtO) ₂ P(O)OMe (48)
	EtOH	(EtO) ₂ P(O)OEt (70)
	n-PrOH	(EtO) ₂ P(O)OPr (64)
(Pr ^t O) ₂ P(O)H	MeOH	(n-Pr ^t O) ₂ P(O)OMe (57)
	EtOH	(n-Pr ^t O) ₂ P(O)OEt (72)

電解条件による収率の検討を行なった結果、大きな電極面積を持つ陽極を用い、低い電流密度で電解することによって生成物の収量が増加することが明らかとなった。(Table VI-2)

次に溶媒にアセトンおよびMeCNを用いたホスホリル化反応を検討した。ジエチルホスファイト(DEP), 塩化リチウム, および約2%のMeOHを含むアセトン溶液を電解し,(電流密度0.75Adm⁻², 4F/mole of DEP, at 0°C), 対応するリン酸エ斯特ルの生成を認めたが低収率(17%)であった。同様の結果がMeCNを溶媒として用いた時にも得られた。しかし溶媒にアセトン又は, MeCNを用い塩化リチウムの代りにヨウ化ナトリウムを用いた場合には、得られるリン酸エ斯特ルの収率は、それぞれ39%および42%に増大した。同様にシクロヘキサンノールをアセトン中, ジメチルホスファイトおよびヨウ化ナトリウムを用いてホスホリル化し, 対応するリン酸エ斯特ルを30%の収率で単離した。

Table VII-2. Effects of Current Density, Total Electricity Passed, and Temperature on the Yield of $(Pr^1O)_2P(O)Me$ from $(Pr^1O)_2P(O)H$ and MeOH.^{a)}

Run No.	Current density (A dm ⁻²)	Amount of electricity (F/mol of Phosphite.)	Temp. (°C)	Current efficiency ^{b)}	Chemical yield ^{c)} (%)
1	1.88 ^{d)}	2	0	38	14
2	0.25 ^{e)}	2	0	74	32
3	0.5 ^{f)}	2	0	64	27
4	1.0 ^{g)}	2	0	64	23
5	0.75	2	0	68	27
6	0.75	4	0	50	66
7	0.75	6	0	33	87
8	0.75	8	0	25	92
9	0.75	2	20	100	88
10	0.75	2	34	100	79

a) Five mmol of Phosphite and LiCl in 40 ml of MeOH; glassy carbon plate anode (2.5×4 cm).

b) Based on the amount of Phosphite.

c) Based on the amount of Phosphate.

d) Size of anode 1×4 cm; the amount of current is the same as that in run Nos. 5—10 (150 mA).

e) Amount of current 50 mA.

f) 100 mA

g) 200 mA

結論

TPPを親核剤共存下で陽極酸化することにより種々のホスホニウム塩が得られることを明らかにした。すなわちTPPを第一級アミン共存下でCPEすることにより、P-N結合を形成するアルキルアミノ化反応が、置換ベンゼン共存下ではP-C結合を形成するアリール化反応が、アルコール共存下ではP-O結合が形成するアルコキシ反応が、メルカプタンまたは、ジスルフィド共存下ではP-S結合が形成するチオアルコキシ化反応がそれぞれ起ることを明らかにした。陽極アルコキシ化反応により得られたアルコキシホスホニウム塩は、チオフェノールおよびイミダゾールに対して緩和な条件下での良いアルキル化剤となることがわかった。また、チオアルコキシホスホニウム塩は、アルコールを出発物質とした反応でスルフィドを合成できる便利な試薬となることを明らかにした。

TPPの陽極置換反応を利用することによりケトキシムを活性化させベックマン転位を、アルドキシムを活性化させ脱水反応を、ヒドロキサム酸を活性化させLossen-タイプ転位を、それぞれ緩和な条件下で進行させることが出来ることを見い出した。

陽極ホスホニル化反応および陽極ホスホリル化反応を研究し、簡単な試薬、簡便な操作、緩和な条件で様々なホスホン酸エステルおよび、リン酸エステルが電解合成できることを明らかにした。

引用文献

- 1) R. F. Nelson "The Technique of Electroorganic Synthesis" ed. by N. L. Weinberg, John Wiley and Sons Inc., New York London. 1974, pp. 535—792 and 1975, pp. 269—395.
- 2) C. K. Mann and K. K. Barnes "Electrochemical Reaction in Non-aqueous System". ed. by A. J. Bard Marcel Dekker, Inc., New York, 1970. pp. 381—402.
- 3) L. Eberson and K. Nyberg Tetrahedron **32**, 2185 (1976)
- 4) H. Ohmori, S. Nakai, and M. Masui. J. C. S. Perkin I 1333, **1978**
- 5) G. Schiavon, S. Zecchin, G. Cogoni, and G. Bontempelli. J. Electroanal. Chem. **48**, 425 (1973)
- 6) Yu. M. Kargin, E. V. Nikitin, G. V. Romanov, O. V. Parakin, B. S. Mironov, and A. N. Pudovic. Doklady Akad. Nauk S. S. S. R., **226**, 1101 (1976)
- 7) H. Matschiner, L. Krause, and F. Krech. Z. Anorg. Chem., **373**, 1 (1970)
- 8) H. H. Sisler, A. Sarkis, H. S. Ahuja, R. J. Drago and N. L. Smith J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2982 (1959)
L. Horner and H. Oediger Ann. **627**, 142 (1959)
H. Zimmer and G. Singh J. Org. Chem. **28**, 483 (1963)
- 9) R. Appel, R. Kleinstuck, K. D. Ziehn, and F. Knoll. Chem. Ber. **103**, 3631 (1970)
- 10) H. Ohmori, S. Nakai, M. Sekiguchi, and M. Masui. Chem. Pharm. Bull (Tokyo) accepted.
- 11) R. F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry" Academic Press, London and New York 1965 Ch 5.
- 12) K. S. Colle and E. S. Lewis. J. Org. Chem. **43**, 571 (1978) and references cited therein.
E. S. Lewis, B. J. Walker, and L. M. Ziurys. J. C. S. Chem. Comm. 424, **1978**
- 13) H. Ohmori, S. Nakai, and M. Masui. Chem. Pharm. Bull (Tokyo) submitted.
- 14) N. O. Vesterager, E. B. Pedersen, and S. O. Lawesson. Tetrahedron **30**, 2509 (1974)
R. S. Monson and B. M. Broline. Cand. J. Chem. **51**, 942 (1973)
- 15) I. J. Galpin, P. F. Gordon, R. Ramage, and W. D. Thorpe. Tetrahedron **32**, 2417 (1976)
- 16) H. Ohmori, S. Nakai, and M. Masui. J. C. S. Perkin I, 2023, **1979**
- 17) K. H. Worms, and M. Schmidt-Dunker, "Organic Phosphorus Compounds" eds. G. M. Kosolapoff and L. Maier, Wiley, New York and London, 1976, Vol. 7, pp. 1-486 and references cited therein.
- 18) H. Ohmori, S. Nakai, and M. Masui. Chem. Pharm. Bull (Tokyo) **27**, 1271 (1979)
- 19) H. Ohmori, S. Nakai, M. Sekiguchi, and M. Masui. Chem. Pharm. Bull (Tokyo) **27**, 1700 (1979)
- 20) S. Tori, H. Tanaka, and N. Sayo. J. Org. Chem. **44**, 2938 (1979)
- 21) N. L. Weinberg "Technique of Electroorganic Synthesis" ed. by N. L. Weinberg, John

- wiley and Sons Inc., New York and London, 1974 pp. 235-533 and 1975 pp. 1-82.
- 22) H. Miyazaki, Denki Kagaku, **44**, 409 (1976); *idem*, *ibid.* **45**, 244, 475, and 553 (1977);
idem, *ibid.* **46**, 270 (1978)

論文の審査結果の要旨

陽極における有機電極反応の分野において、有機リン化合物を対象とした研究例はこれ迄数少く、ことに電解により生ずる活性種の反応点が、電子授受を行ったリン原子そのものであるということは極めて珍らしい例である。

中井君はホスフィンおよびホスファイト類の非水溶液中の陽極酸化反応を研究し、新しいタイプの有機電極反応として、陽極アルキルアミノ化反応、陽極アリール化反応、陽極アルコキシ化反応、陽極チオアルコキシ化反応、陽極活性化反応、陽極ホスホニル化反応、および陽極ホスホリル化反応を新に見出し、これらについて詳しい検討を行った。これらの結果はリンの電気化学に対して重要な新知見を加えるものであり、又有機リン化合物の合成法としても意義あるものである。よって博士論文としての価値あるものと認めた。