こるためと考えられた。そしてこれらの反応に温度および水分量が著しく影響することを明らかにした。これらの原因の一端を確かめるため、スルフィドの生成量のもっとも多かった Fig.-7 の水の添加量なしの条件で、Fig.-9 と同様に反応液の温度が 85°C に達したときあらかじめ同温度に加熱した塩化ラウリルを一度に加えて一定時間反応させたのち全量を氷水で冷却して 3・2・1 の方法で蒸留し、分析および計算して Fig.-10 を得た。反応系には未反応の塩化ラウリルが存在していることを考慮すれば、スルフィドの生成率は反応初期において高く、のちに一定になったことから、1) と 2) がスルフィド生成の原因であることはほぼ確かである。

終わりに本報告の発表をご許可くださいました日本油脂株式会社村田 勉社長に感謝致します。

昭和 42 年 4 月、日本化学会第 20 年会(東京)において一部を発表した。

(昭和 45 年 5 月 8 日受理)

文 献

- 1) A.J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962)
- 2) 浅原, 妹尾, 新井, 有合化, **25**, 790 (1967)
- 3) J.A. Riddick, E.E. Toops "Organic Solvents—Physical Properties and Methods of Purification" 2nd Ed., Interscience Publishers, Inc., New York (1955)
- 4) C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30 (1965)
- 5) 浅原, 妹尾, 新井, 生産研究, **19**, 156 (1967)

黄リンのエタノール中での酸化反応による 亜リン酸ジエチルの合成反応

岡 本 能 樹・桜 井 洸

大阪大学産業科学研究所(大阪府吹田市山田上)

Preparation of Diethyl Phosphite by Oxidation of White Phosphorus in Ethyl Alcohol

Yoshiki OKAMOTO and Hiroshi SAKURAI

The Scientific and Industrial Research Osaka University
(Yamada-kami, Suita City, Osaka)

Oxidation of P_4 by O_2 in ethyl alcohol was carried out in order to prepare $HPO(OEt)_2$, obtaining 43% yield. The reaction products were compared with the products obtained by the ethanolysis of P_4O_6 and with the products obtained by oxidation of P_4 in CCl_4 , and the reaction mechanism was discussed.

Reaction rate was affected by temperature. The P_4 was oxidized, without detectable intermediate, into P^3 and reacted immediately with ethyl alcohol and turned into the products. Alcohol might act the role of suppressing further oxidation of phosphorous derivatives. As products, $HP(O)(OH)_2$, $HPO(OH)(OEt)$, $HPO(OEt)_2$ and condensed phosphorous acid were detected, but no $P(OEt)_3$ could be detected.

1 緒 言

亜リン酸ジエステルは有機リン化合物の中間体として¹⁾, また有用ないろいろの特性を持つ²⁾ため多くの注目を集めているが, その合成研究はリン酸エステルなどに比べて充分でない。現在その合成は三塩化リンとアルコールの反応(1)による方法が最も一般的で, そのほか, 亜リン酸

をアルコールでトルエンを溶媒とし, 共沸で生成する水を除去してエステル化する方法³⁾, 亜リン酸トリエステルを加水分解してジエステルを得る方法⁴⁾, これは亜リン酸ジフェニルの合成によく用いられる。および亜リン酸ジエステルの加アルコール分解による方法⁵⁾が知られている。

本報では, まだそれほど一般的な方法ではないが, 黄

リンをアルコール中で酸素ガスあるいは空気によって酸化して亜リン酸ジアルキルを得る方法について研究を行った。この方法については米国特許⁶⁾があるが、その詳細なほかの研究は見られない。

黄リンのアルコール中での酸化反応に関連して、黄リンの水中での酸化反応および三酸化ニリンの加アルコール分解反応による亜リン酸および亜リン酸ジアルキルの合成についても比較検討した。

2 実験と結果

2.1 試 薬

黄リンは市販のものを窒素気流中、温水 (55°C) 中で融かし、ピペットで吸い上げ、水中に滴下して、径約 5 mm の球状としたものをヒュウ量、アセトンおよび無水エタノールで洗浄して用いた。

2.1.1 エタノール中での酸化反応による亜リン酸ジエチルの合成

反応装置は先に用いたのと同じもの⁷⁾を用い、300 ml の反応フラスコに 150 ml の無水エタノールおよび黄リン 3.1 g を入れ、47~50°C、酸素ガス圧 760 mmHg で激しくかきまぜて反応を行なった。酸素ガスの吸収速度はかきまぜ速度に大きく影響されるが、本実験では平均 65~72 ml/min になるようにして行なった。酸素ガスの吸収が止まってから (吸収量 2,500 ml (25°C), (0.102 mol)), 過剰のエタノールを減圧で留去し、bp₂ 52~53 °C, n_D^{25} 1.4060 の留分 6.0 g (43.3%) を得た。これは、三塩化リンとエタノールより反応式 (1) によって別途合成した亜リン酸ジエチルと同一のものであった。

2.1.2 エタノール中での黄リンの酸化反応機構の研究

2.1.1 と同じ条件で反応を行なった。ただし所定の酸素ガス吸収量に達したとき、反応混合物 10 ml をピペットで採取し、水 90 ml を加え、ただちに 0.1 N-水酸化カリウム水溶液で滴定し、その滴定曲線を求めた。結果を Fig.-1 に示した。

滴定曲線で、第 1 中和点までのアルカリ消費量を A_1 、第 1 から第 2 中和点までのアルカリ消費量を A_2 および

Fig.-1 The titration curves of oxidation products of P_4 in ethanol.

第 2 から第 3 中和点までのアルカリ消費量を A_3 とするとそれぞれはつぎの中和反応に相当する。 A_1 は

A_2 は

であり、 A_2 は二塩基酸基 ($-\text{PO}(\text{OH})_2$, 亜リン酸など)、 A_1 - A_2 は一塩基酸基 ($-\text{PO}(\text{OH})$, 亜リン酸モノエステルなど) の量に比例する。第 2 中和点までの中和反応は瞬間的な反応であるが、それから第 3 中和点までの中和反応はそれに比べると非常に遅い反応である。これは別に行なった亜リン酸ジエチルの中和反応でも見られるもので、反応 (4) の P-H 結合の解離によるものと考えられる。

したがって A_3 は P-H 基 ($=\text{P}(\text{O})\text{H}$, 亜リン酸ジエチルなど) の量に比例するものと考えられる*。

反応時間が異なり、酸素ガス吸収量の異なる反応混合物についても A_1 , A_2 , A_3 の比は等しく、53.8 : 15.3 : 30.5 であった。酸素ガスの吸収が止まってから得られた反応混合物よりアルコールを室温で減圧で留去した。蒸留残分をガスクロマトグラフィーで分析した結果、亜リン酸トリエチルおよびリン酸トリエチルは認められなかった。またこれを過剰の 6 N-塩酸で 50°C で 48 hr 加水分解して、その全リン含有量に対するオルトリン酸および亜リン酸として含むリン%をマグネシヤ試薬およびヨウ素法により定量した^{9), 10)}。その結果、それぞれ 1.5 および 98.6% であった。

少量生成した酸化数 5 のオルトリン酸の生成量を見れば、先の滴定曲線より亜リン酸、亜リン酸モノエステルおよび亜リン酸ジエステルの含有モル比が求められる、それは 18.2 : 46.5 : 36.4 であった。

アルコール中での黄リンの酸化反応の特質をより明らかにするため、さらにつぎの三つの反応を行なった。すなわち黄リンの水中での酸化反応、四塩化炭素中での酸化反応生成物および黄リンの不完全酸化で得られる三酸化ニリンの加エタノール分解を行ない、それらの生成物との比較検討を行なった。

2.2 水中での黄リンの酸化反応

* 亜リン酸および亜リン酸モノエチルの P-H は酸として滴定されず、いずれも二塩基酸および一塩基酸としてしか挙動しない⁹⁾。これは第一次あるいは第二次解離で生成した陰イオン $[\text{HPO}_3]^-$ あるいは $[\text{HP}(\text{OR})\text{O}_2]^-$ においてリン原子の性質上、酸素上の負の電荷はリン原子上にも流れ込み、もともとイオン結合性の少ない P-H 結合の水素はプロトンとして解離し得なくなっているためと考えられる。

黄リン 3.1 g と水 200 ml を反応フラスコに入れ、2.1.1 と同様にして酸化反応を行なった。酸素ガスの顕著な吸収は 70~75°C で始まった。水に不溶である黄リンは、激しいかきまぜによって水面に浮かんできて、炎を上げて燃えた。酸素ガスの吸収速度の変動は大きく、平均 70~100 ml/min であった。酸素ガス吸収量は 2,650 ml (25°C)

Fig.-2 The titration curve of oxidation products of P_4 in water.

(0.108 mol) であった。反応後、その水溶液の滴定曲線を求めた。その結果は Fig.-2 に示した。測定した全リン量に対するオルトリン酸および亜リン酸として含まれるリン%の比は 45.6 および 54.2 であった。 A_1 は A_2 に等しかった。

2.3 黄リンの四塩化炭素中での酸化反応とその生成物の加水分解および加エタノール分解

2.3.1 四塩化炭素中での黄リンの酸化反応

黄リン 3.1 g を四塩化炭素 200 ml に入れ、2.1.1 と同様にして、35~40°C、酸素ガス圧 760 mmHg で反応を行なった。平均ガス吸収速度は 50 ml/min であった。ガス吸収とともに微黄色の沈殿が生成した。酸素ガス吸収量は 1,760 ml (25°C) (0.072 mol) であった。

2.3.2 生成物の加水分解

2.3.1 で得た反応混合物をそのまま氷水で冷却し、よくかきまぜながら水 150 ml を滴下して加水分解し、四塩化炭素層を分離し、水層について滴定曲線を求めた。

Fig.-3 の曲線 (1) がその結果を示す、 A_1 と A_2 の比は 57.2 : 42.8 であった。この水溶液に 6 N-塩酸を加え、48 hr、室温に放置してから、オルトリン酸および亜リン酸を定量した結果、全リン量に対し、29 および 73 % であった。

2.3.3 生成物の加エタノール分解

2.3.1 で得た反応混合物に 2.4.2 と同様にして、無水エタノール 150 ml を滴下した。さらに 50°C で約 2 hr

Fig.-3 The titration curve of solvolysis product of oxidized P_4 in CCl_4 .

Fig.-4 The titration curve of the product, obtained by ethanolysis of P_4O_6 .

かきまぜてから、四塩化炭素および過剰のエタノールを減圧で留去して、残分 12 g を得た。その滴定曲線の測定結果を Fig.-3 の曲線 (2) に示す。 A_1 、 A_2 および A_3 の比は 38.6 : 38.5 : 22.8 であった。

2.4 三酸化二リンの加エタノール分解

文献¹¹⁾に従い、黄リンの不完全燃焼によって三酸化二リンをつくり窒素気流中で蒸留した。mp 23.8°C, bp 175°C. 窒素気流中で 2.2 g (0.01 mol) の三酸化二リンを二硫化炭素 10 ml に溶かし、室温でよくかきまぜながら、無水エタノール 50 ml を滴下した。さらに 3 hr、室温に放置してから未反応のエタノールおよび二硫化炭素を留去し、生成物とした。その滴定曲線を Fig.-4 に示した。 A_1 、 A_2 および A_3 の比は 49.3 : 11.3 : 39.4 であった。これを 2.1.2 と同様に処理したところ、亜リン酸トリエチルは検出されず、またその加水分解生成物についてはオルトリン酸も生成していなかった。これより亜リン酸、亜リン酸モノエステルおよび亜リン酸ジエステルの比は 12.6 : 42.8 : 44.6 であった。

3 考 察

オレフィンの存在下における黄リンの酸化反応は温度に影響されず、氷点下でも容易に酸素ガスを吸収した⁷⁾のに対し、オレフィンの共存しないこれらの有機溶媒系では温度に著しく影響された。黄リンの空気中における発火温度はその形状によって異なるが、10~60°C で、その酸化反応も温度によって大きい影響を受ける¹²⁾。溶媒中での黄リンの酸化は本質的に、空気中における酸化反応と類似するものと考えられる。有機溶媒は黄リンの燃焼の際発する熱を効果的に奪い、連鎖的酸化反応(発火)を抑制し、酸化をリンの酸化数 3 の段階で止める働きをするものと考えられる。黄リンを溶かさな水のような溶媒では、かきまぜによって表面に浮かんできた黄リンの粒が空気に触れ酸化されるが、その場合、その抑制作用が弱いため、発火を伴い、酸化度も進み、酸化数 5 のリン化合物の生成量も多くなったものと考えられる。

逆に黄リンを溶かす四塩化炭素中での酸化反応では酸化生成物が不溶で、反応が進行するに従い、生成物はかさ高くなり、容器の上壁に付着して、乾燥し、空気

直接触れ、その有機溶媒による抑制作用がなくなり、さらに酸化が進行し、酸化数 5 のリン化合物が相当量副成するものと考えられる。

黄リンおよび反応生成物ともに可溶であるアルコールなどの溶媒では(反応生成物はアルコールによりエステル化されるが)このような被酸化性物質と酸素との直接的接触がないために酸化は抑制され、酸化数 5 のリン化合物の副成は少なくなるものと考えられる。

また、実験 2・1・2 の結果から、反応の経過あるいは酸素ガス吸収量の差によっても生成物の組成がほとんど変わらないことより、黄リンは逐次、一段階で酸化数 3 まで酸化されると同時にアルコールと反応して最終的な組成の生成物を与えるものと考えられる。

黄リンはまず、三酸化二リンに酸化され、これが加アルコール分解されるとする。三酸化二リン (P_4O_6) の分子構造は明らかで⁸⁾、四つのリン原子は四面体の各頂点にあって、それぞれ 3 個の酸素原子と結合しており、かつ 1 対の非共有電子対を持っている。この非共有電子対に酸素原子が結合している五酸化リンと構造上本質的な差異はない。五酸化リンの加水分解反応における各反応中間体の生成量について行なわれている計算法をこの場合にも利用できるものと考えられる¹³⁾。黄リンの構造も同じように正四面体の各頂点にリン原子のあるもので黄リン分子の部分的酸化とその加アルコール分解によって反応が進むとしても、計算上同一の取扱ができるものと考えられる。

いますべての P-O-P 結合の加アルコール分解に対する反応性が等しいと仮定すると最終的に生成する亜リン酸、亜リン酸モノ、ジおよびトリエステルの生成比が計算される。その結果、得られた組成%を Table-1 の A に示した。これを反応式として示すと式 (5) となる。

しかし実験結果は亜リン酸トリエステルの生成が認められず、この仮定では充分でないことが明らかである。亜リン酸トリエステルの生成しない理由は原子価 3 のリン化合物が 5 価へ原子価殻を拡大することによって熱的に約 14 kcal/mol の利得があるためと考えられる¹⁴⁾。すなわち亜リン酸トリエステルは $P(OR)_3$ で原子価 3 であるが、亜リン酸ジエステルは $H-PO(OR)_2$ で 5 価の状態が存在する。すなわち亜リン酸、亜リン酸ジアルキルあるいはジアルキルホスフィンオキシドなどでは平衡反応 (6) で、その互変異性の生ずることが知られているが、NMR および IR スペクトルによってこの平衡はほとんど右へ移動していることが明らかとされている¹⁵⁾。

これは上に述べた原子価 3 よりも 5 の状態の方が安定

であることによるものである。

したがって反応は

加アルコール分解反応 (7) は進行するが (8) は進行しないものと考えられる。

これらのことより、亜リン酸トリエステルの生成する方向への分解反応を除外して計算を行なった。しかし P-O-P の反応性がすべて等しいとする先の仮定に従って計算した場合、二亜リン酸テトラアルキル (I) が 2.28 mol% 生ずる。I が加アルコール分解されるとどちらにしても亜リン酸トリアルキルが生成するので、これは加アルコール分解に対して安定で生成系に残るものと仮定した。この場合の組成%は Table-1 の B のようになる。

さらに上記の仮定を拡張して、構造 I の R の一つを $-PH(O)(OR)$ で置換した生成物 II も I と同様の仮定に基づき結合 a は安定で b でしか分解されないこと、さらに二亜リン酸トリアルキル (III) も I と同様加アルコール分解を受けず反応生成物中に残るものと仮定して計算を行なった結果は Table-1 の C となった。この場合 I は 5.06 および III は 18.03% 含まれていることになる。

これらの結果から、加アルコール分解がより不完全で、高エステル化された二量体が反応系に残っているとすると C が B よりも実験値により近く、とくに三酸化二リンの加エタノール分解に最も近似していることを示している。

四塩化炭素中で黄リンを酸化して得られる生成物につ

Table-1 Compositions of reaction products. (mol%).

	$\overset{\text{O}}{\text{--P}}(\text{OH})_2$	$\overset{\text{O}}{\text{=P}}(\text{OH})$	$\overset{\text{O}}{\text{=P--H}}$	$\text{P}(\text{OR})_3$
The composition of the product, obtained by oxidation of P_4 in EtOH	18.2	45.4	36.4	0
The composition of the product, obtained ethanolytic analysis of P_4O_6	12.6	42.8	44.6	0
The composition of the product, obtained by ethanolytic analysis of the oxidation product of P_4 in CCl_4	38.6	38.5	22.9	0
Calculated composition $\left\{ \begin{array}{l} \text{A} \\ \text{B} \\ \text{C} \end{array} \right.$	12.5	37.5	37.5	12.5
	10.5	37.2	52.3	0
	10.8	40.5	48.7	0

いては Blaser によって研究され¹⁶⁾、組成は $(P_2O_3)_x$ であるが溶媒に不溶、三酸化二リンの融点 $23.8^\circ C$ でも融けず、その変態の一種ではないかと考えられているが、明らかでない。 P_2O_3 組成の高重合物とも考えられている。 $2 \cdot 3 \cdot 1$ で得られた生成物は酸化数 5 のリン化合物を含むが、 $2 \cdot 3 \cdot 2$ の加水分解物の滴定曲線で A_1 と A_2 の比は $57.2 : 42.8$ で、 A_2 は A_1 に対し 25.2% 少ないことを示している。これは亜リン酸あるいはリン酸などの最高約 25% が二量体、三量体などになっていることを示す。このように加水分解反応においても、そのような縮合体が生成していることから、加アルコール分解にもその存在を推定することができる。加アルコール分解において高エステル化縮合体がそれ以上分解されずに系に残るとするならば、その影響を最も大きく受けて、減少するのはジエステル($=P(O)H$)の量であると考えられる。四塩化炭素中で得られた生成物は酸化数 5 のリン化合物が多く、三酸化二リンの加アルコール分解や、黄リンのエタノール中の酸化反応の場合と同じに比較することはむずかしいが、滴定曲線による組成の分析では、酸化数 5 のリン化合物は $-P(O)(OH)_2$ および $=P(O)(OH)$ の量に加算されて現われるが $=P(O)H$ の量には影響を与えない。したがって $2 \cdot 3 \cdot 2$ の結果より酸化数 3 のリン化合物の mol% は 73 であったので、それに対する $=P(O)H$ の量は $23/73=31$ となる。

それぞれの反応に本質的な差異がないとするならば亜リン酸ジエステルの量から考えて、縮合物の生成量はつぎの順で減少しているものと考えられる。四塩化炭素中の酸化生成物の加エタノール分解生成物>エタノール中での黄リンの酸化生成物>三酸化二リンの加エタノール分解生成物。

また $2 \cdot 1 \cdot 1$ では蒸留により 43.3% の亜リン酸ジエチルを得たが、これは $2 \cdot 1 \cdot 2$ の反応生成物を滴定曲線により分析して得た $=P(O)H$ の量 36.4% よりも多かったが、この原因は縮合体の熱分解 (9) によって生成するためであると考えられる。

文 献

- 1) 小田, 化学, **23**, 349 (1968)
- 2) 化学工業時報, 1290 号, p. 4 (1968)
- 3) A.A. Baker, J.H. Brown, *U.S.* **2,670,368** (1950)
- 4) I. Hechenbleikner, H.W. Sloan, *U.S.* **2,853,508** (1957)
- 5) J.E. Malowan, *Inorg. Synth.*, **4**, 61 (1953)
- 6) M.L. Ernsberger, J.W. Hull, *U.S.* **2,661,364** (1953)
- 7) 岡本, 桜井, 工化, **68**, 2084 (1965); **69**, 1557 (1966)
- 8) 大橋編 “無機化学全書” IV-6, p. 140 (1965) 丸善
- 9) 大橋編 “無機化学全書” IV-6, p. 13 (1965) 丸善
- 10) S. Ohashi “Topics in Phosphorus Chemistry” Vol. 1, M. Grayson, E.J. Griffith 編, p. 113 (1964) Interscience Publishers
- 11) 千谷 “新版無機化学” 中巻 p. 704 産業図書株式会社
- 12) 大橋編 “無機化学全書” IV-6, p. 95 (1965) 丸善
- 13) 大橋編 “無機化学全書” IV-6, p. 129 (1965) 丸善
- 14) R.F. Hudson, “Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry”, p. 84 (1965) Academic Press., London
- 15) G.D. Doak, L.D. Freedman, *Chem. Revs.*, **61**, 31 (1961)
- 16) B. Blaser, *Chem. Ber.*, **64 B**, 614 (1931)

ヒト血清およびニワトリ卵白に対する 界面活性剤の影響

青 木 幸 一 郎*・金 品 昌 志**

* 岐阜大学工学部 (各務原市那加門前町)

** 徳島大学工学部 (徳島市南常三島町)

Effect of Detergents on Human Serum and on Hen's Egg White

Kōichirō AOKI* and Shōji KANESHINA**

* School of Engineering, Gifu University (Naka, Gifu Pref., 504)

** School of Engineering, Tokushima University (Tokushima, 770)

Ionic detergents were added to the human serum and to the egg white, and these protein systems were analyzed by the acrylamide gel electrophoresis. Detergents used were sodium dodecyl sulfate