ジアルキル N-ホスホノホスホロアミデート の合成と性状

中 里 敏・樋 口 勝 彦

工業技術院東京工業試験所（東京都渋谷区本町 1-1）

Syntheses and Properties of Dialkyl N-Phosphonophosphoramidates

Satoshi NAKASATO and Katsuhiko HIGUCHI

National Chemical Laboratory for Industry

(1-chome, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

The syntheses of dialkyl N-phosphonophosphoramidates by the reaction of higher dialkyl phosphoramidate with phosphorus pentachloride were investigated. The alkyl groups were amyl, heptyl, hexyl, and octyl.

Unfavourably, the cleavage of C-O-P or P-N bonding took place owing to the large amount of hydrogen chloride liberated during the reaction. Therefore, the reaction mixture must be kept at a low temperature such as from 5 to 10°C and the reaction time must be shortened. On the hydrolysis, although two chlorine atoms out of three chlorine atoms combined with the phosphorous atom of the intermediate were released readily, it was difficult to release one remained chlorine completely and to remove the liberated hydrogen chloride from the product completely. It was found that the convenient hydrogen chloride scavenger in this synthesis is propylene oxide. Use of large excess of propylene oxide resulted to form the addition product of propylene oxide.

Mono- and di-potassium salts of dialkyl N-phosphonophosphoramidates indicated excellent surface activities to give the lowest value of surface tension in aqueous solutions, as low as 26 dyne/cm.

These compounds were found to possess the superior rust-preventive power against mild steel and aluminium in aqueous solutions in the range from pH 3 to 10.

1 緒 言

P-O-P 結合をもつ縮合リン酸エステルは広く研究されているが、P-N-P 結合をもつ有機化合物の研究は少ない。

五塩化リンとホスホロアミデートの反応で Kirsanov ら¹⁾ はジフェニル N-ホスホノホスホロアミデートを、また Zhuravleva ら²⁾ はトリクロルホスホラニデンホスホロアミド酸ジクロリド、 $\text{Cl}_2\text{PON}=\text{PCl}_2$ を合成している。しかし長鎖ジアルキルホスホロアミデートと五塩化リンの反応についての報告はない。

著者らは先に報告した水不溶性の長鎖ジアルキルホスホロアミデート³⁾ から水溶性の誘導体を得る目的で、五塩化リンとの反応を検討し、得られた生成物の性状を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 ジアルキルホスホロアミデートの合成

既報³⁾と同じ方法でアミル-, ヘプチル-, ヘキシル-, およびオクチル-のジアルキルホスホロアミデートを合成した。

2.2 ジアルキル N-ホスホノホスホロアミデートの合成

塩化カルシウム管を付けたフラスコにジアルキルホスホロアミデート 0.1 mol をとり、5~10°C に冷却し、粉末五塩化リン 0.1 mol をじょじょに加えた。五塩化リンが完全に溶解するまで 5~10°C でかきまぜながら反応させ（約 1 hr）、得られた淡黄色粘チュウ状の反応物をエーテル 200 ml に溶かし、これに碎氷 50 g を加えてかきまぜ加水分解した。エーテル溶液は数回水洗して、遊離塩化水素の大部分を除去したのち、水を加えたまま 2 日間放置した。水を除去してからエーテル溶液にプロ

ピレンオキシド 0.12 mol を加え室温に 3 hr 放置し、さらに数回水洗した。エーテルを留去したのち、0.1 mmHg で 80°C に数時間加熱して低沸点の副生成物を留去して生成物を得た。

2.3 加水分解反応の検討

ジオクチルホスホロアミデートの反応で得た加水分解物のエーテル溶液を 3 回/day 水洗し、そのエーテル可溶部の塩素含有量の経日変化を測定した。塩素含有量は、エーテルを留去した試料を酸素フラスコで分解したのち硝酸水銀 (II) 水溶液で滴定して求めた⁴⁾。

2.4 界面活性性状

Du-Nöuy 表面張力計を用いて 25°C における試料水溶液の表面張力を測定した。

2.5 サビ止メ性能試験

金属片を試料水溶液に浸セキした場合の腐食量によってサビ止メ力を判定する鈴木の方法⁵⁾に準じて行なった。試験片は 50×12×1 mm の軟鉄、アルミニウム、黄銅を用い、30°C で 10 日間浸セキした。

金属片は使用前に布ヤスリ (280 mesh) で研磨、使用前後に蒸留水、メタノール、アセトン、エーテルの順で洗い、真空乾燥してヒョウ量した。重量変化は単位面積 (dm²) 当たりの値で、3~4 回の平均値で示した。

3 結果と考察

3.1 合成反応

Kirsanov らはジフェニルホスホロアミデートと五塩化リンを室温で数時間反応させたのち、50~60°C に加熱して塩化水素を除去する方法で (1) の反応を行ないジフェニルトリクロルホスホアニリデンホスホロアミデートを得ている¹⁾。長鎖ジアルキルエステルの場合は、五塩化リンを加えると 5~10°C の低温で直ちに反応し、塩化水素を発生しながら五塩化リンの結晶は消失し、約 1 hr で透明な液状になった。この反応物を室温で放置すると約 2 hr で白濁し、沈殿を生じた。この沈殿には P, N, Cl が含まれていることを確認したが、これ以上の検討はしなかった。またこの反応混合物は、50~60°C に加熱すると多量の沈殿を生じた。これに水を加えて得られた上層部は P, N, Cl を含まず、これは原料に用いたアルコールと沸点は一致し、分解されてアルコールが生成したものと考えられる。式 (1) の反応生成物は、ジフェニルエステルでは比較的安定で反応もじょじょにしか進まないが、ジアルキルエステルでは生成物は不安定なので、反応は低温、短時間で行なうことが必要であると思われる。

加水分解反応式 (2) はジフェニルエステルでは 1 日で完結している。また加水分解により生成するジフェニル N-ホスホノホスホロアミデートは結晶として得られるので、塩酸の除去も再結晶によって容易に行なわれる。

しかしジアルキルエステルの場合は粘チュウ油状の生成物で、同様な精製はできなかった。Fig.-1 に加水分解反応を示した。

Fig.-1 Relation between the amount of residual chlorine combined with organic group and the hydrolysis time.

Fig.-1 から反応 (2) は二段 (3) および (4) で進み、式 (3) は 1 日で進むが、式 (4) は容易に進行しないものと考えられる。

プロピレンオキシドを脱塩化水素剤として、水分の混在下、室温で作用させると、塩酸は完全に除去され、同時に式 (4) の反応を促進するものと思われる^{6), 7)}。

この処理をしたのち水洗、さらに減圧下でクロロプロパノールを留去して得られた生成物には塩素はまったく含まれていなかった。

得られた生成物の性状を Table-1 に示した。

Table-1 Properties of dialkyl N-phosphonophosphoramidates.

No.	R	Yield (%)	P (%)		N (%)		Neut. Equiv.	
			Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.
1	C ₅	49	18.5	19.56	4.2	4.43	325	316.6
2	C ₆	53	17.5	17.93	3.9	4.06	354	344.7
3	C ₇	57	16.7	16.62	3.5	3.76	362	372.7
4	C ₈	70	15.5	15.45	3.2	3.50	410	400.8
5	C ₈	61	12.1	11.98	2.8	2.71	632	517.0*

* Calculated from the addition product of No. 4 product with 2 mol of propylene oxide.

No. 1~4 の生成物の P, N 含有量、中和当量はそれぞれのジアルキル N-ホスホノホスホロアミデートの計算値とほぼ一致し、IR スペクトルで 3,100 cm⁻¹ に NH, 1210 cm⁻¹ に P=O, 1020 cm⁻¹ に P-O-C の吸収が認められた。

アルキル鎖の短い生成物では水に対する溶解性がよい

ため水洗による損失が多く、収率は低くなるものと思われる。

No. 5 は No. 4 と同様に反応、加水分解したのち、大過剰 (5 mol) のプロピレンオキシドで処理したものである。No. 5 の P, N 含有量は No. 4 にプロピレンオキシド 2 mol 付加した計算値とほぼ一致し、IR スペクトルでは No. 4 と同様の吸収のほかに $1,150\text{ cm}^{-1}$ に C-O-C に起因すると思われる吸収を示した。プロピレンオキシドは酸基に付加したものと考えられるが、詳しい付加物の検討は行なわなかった。

No. 4 および No. 5 水溶液の電位差滴定曲線を Fig.-2 に示した。

Fig.-2 Titration curves of No. 4 and No. 5 aqueous solutions.

ともに pH 7 付近に第 1, pH 10 付近に第 2 当量点を有する二塩基酸であったが、No. 5 では第 1, 第 2 当量点間に消費される KOH は第 1 当量点までに消費される KOH の約 70% であった。これは酸基の 1 コがプロピレンオキシドで部分的にエステル化していることを支持するものと思われる。

いずれの生成物もきわめて粘チュウな透明油状で、アルコール、アセトンおよび四塩化炭素に可溶、石油エーテル不溶、水に溶解すると白濁し、酸性 (pH 3) を示した。pH 5 では透明に溶解した。

3.2 界面活性

生成物は $2.0 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ 以下の濃度では水に透明に溶けるが、それ以上では溶解不完全なので、2% 水酸化カリウム水溶液で、モノカリウム塩に相当する pH 7, ジカリウム塩に相当する pH 10 の両水溶液として表面張力を測定した。結果を Fig.-3 および 4 に示した。

ジヘプチルおよびジオクチルエステルはモノおよびジ塩ともほぼ同じ cmc を持ち、すぐれた界面活性を有し、cmc 以上の濃度では 26 dyne/cm を示した。

アルキル基が小さくなるほど表面張力低下能は劣って

Fig.-3 Surface tension of aqueous solutions of mono-potassium salts of dialkyl N-phosphonophosphoramidates, 25°C.

Fig.-4 Surface tension of aqueous solutions of di-potassium salts of dialkyl N-phosphonophosphoramidates, 25°C.

いた。

プロピレンオキシドの付加したジオクチルエステルの最低表面張力は付加しないものと同じであったが、cmc は低下していた。

3.3 サビ止メ性能

各生成物およびそれらのモノおよびジカリウム塩水溶液の濃度による軟鉄の腐食量の変化を Fig.-5 に示した。モノおよびジ塩では 10^{-4} mol/l 以上の濃度ではきわめてすぐれたサビ止メ効果を有し、金属面の光沢も試験前後でまったく変化がない。酸性 (約 pH 3) でも腐食は少なく 10^{-4} mol/l 付近ではサビ止メ効果を示している。アルキル鎖の影響はアミル、ヘキシルよりヘプチル、オクチルはわずかにすぐれ、プロピレンオキシド付加物は非付加物より低濃度でもサビ止メ効果を示した。

アルミニウムに対する腐食量を Fig.-6 に示した。アルミニウムに対しては 10^{-4} mol/l 以上の濃度では広い pH 領域で腐食を示さなかった。これ以下の濃度では急激に腐食を示し、 10^{-5} mol/l 付近では水のみの場合 (濃度 0) より腐食された。

黄銅に対する腐食量を Fig.-7 に示した。黄銅は水だけの場合でも腐食量はきわめて少ないが、金属面に部分

Fig.-5 Rust-preventive power for soft iron of aqueous solutions of dialkyl N-phosphonophosphoramidates, 10 days.

Fig.-6 Rust-preventive power for aluminium of aqueous solutions of dialkyl N-phosphonophosphoramidates, 10 days.

的な変色、曇りが認められた。試料水溶液 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol/l の濃度では金属面の光沢、色調にはまったく変化

Fig.-7 Rust-preventive power for brass of aqueous solutions of dialkyl N-phosphonophosphoramidates.

を示さなかった。腐食は 10^{-4} mol/l 付近では広い pH 領域で変化が認められなかった。高濃度の生成物水溶液では、金属面に成分の沈着が認められた。

以上の結果から $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol/l の低濃度で使用するときは pH 3~10 の範囲内では軟鉄、アルミニウムにきわめてすぐれたサビ止メ効果を示し、黄銅に対する腐食も少なく、これら金属の複合材料にも使用できることを示している。

サビ止メ効果について多大の御助言をいただいた東京工業試験所鈴木洋枝官に厚く感謝する。

昭和 46 年 10 月 第 10 回油化学討論会で一部発表。

(昭和 47 年 8 月 12 日受理)

文 献

- 1) A.V. Kirsanov, I.N. Zhmurova, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **28**, 2514 (1958)
- 2) L.P. Zhuravleva, M.A. Grinyuk, A.V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **35**, 1003 (1965)
- 3) 中里, 樋口, *油化学*, **21**, 824 (1972)
- 4) F.W. Cheng, *Microchem. J.*, **3**, 537 (1959)
- 5) 鈴木, *油化学*, **19**, 82, (1970)
- 6) N.K. Bliznyuk, Z.N. Kvasha, A.F. Kolomiets, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **37**, 838 (1967)
- 7) J.R. Chambers, A.F. Isbell, *J. Org. Chem.*, **29**, 832 (1964)