総 説

有機リン化合物の合成, 反応及び物性に関する研究

岡 本 能 樹

大阪大学産業科学研究所 (〒567 茨木市美穂ヶ丘 8-1)

Synthesis and Properties of Organophosphorus Compounds

Yoshiki OKAMOTO

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
(Mihogaoka 8-1 Ibaraki-shi, 〒567)

This review summarized my works concerning with the JOCS Award 1990 under the title mentioned above. It was mainly consisted of following items ; 1) properties of substituted long-chain alkylphosphonic acids, 2) preparation of alkylphosphonic acids by radical reactions, 3) dealkylation of the dialkyl ester with a mixed reagent of $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$ or LiBr , 4) biological activities of aminodiphosphonic acids, 5) phosphorylation of alcohol by oxidation of P-H compounds with oxygen by coupling with the oxidation-reduction cycle of copper chloride, and 6) photochemistry of organophosphorus compounds : photochemical C-P bond cleavage of arylmethylphosphonic acids and formation of monomeric metaphosphate anion, novel photo-generation of phosphono(aryl)carbene from triarylmethylphosphonic acids, photo-coupling of two aryl groups of diaryl alkylphosphonates, and others. References cited in this review are 121.

はじめに

この度, はからずも日本油化学協会より荣誉ある論文賞をいただくことになり, まず, ご指導を頂いた桜井 洗先生をはじめ, 研究にご協力を頂いた方々に深く感謝の意を表す次第である。

昭和 31 年大阪大学理学部を卒業後, 約 4 年間, 不二製油株式会社に勤務した後, 大阪大学産業科学研究所に移り, 桜井 洗教授のご指導のもとに, 30 年余り, 有機リン化合物の合成と応用研究に携わってきた。

研究は当時, わが国の数少ない油脂資源の一つとされていた抹香鯨油の高度利用から始まった。そのろうエステルを原料としてホスホン酸誘導体を合成し, 静電気帯電防止剤などへの利用を図った^{1), 2)}。これが有機リン化学の研究へ入るきっかけとなり, その後, 一貫して, 有機リン化合物, 特に アルキルホスホン酸の合成とその物性の研究を中心に進めて行った。この駆動力となったのはリン化学の面白さにもあるが, 時代的背景として Wittig 反応に始まる有機リン化合物の素晴らしい発展, 核酸の合成を初めとするバイオサイエンスの進歩などがあつた。

リン化学の面白さとはつぎの様なことである。生命が地球上にどのようにして生まれ, 進化してきたかは生命

の神秘の解明にもつながり, 興味深い。生物は海で生まれたと言われている。その証拠として, 生体に含まれている微量元素の存在比が太古の海水に含まれていたものを映していることが挙げられるが, リンは例外的に多い。その異常な存在は何を意味しているのか。また生体では, リンはリン酸, ピロリン酸のモノあるいはジエステル, ホスホン酸, ホスフィン酸または金属塩としても存在し, 種々の機能を果たしている。多くの微量元素の中でこれほどの多様性を示し, 多くの機能を果たしているものは他に見られない。

以下に今回の受賞の対象となった論文を中心に, その概要を述べる。どのような背景のもと, どのような目的を持って研究を始め, 結果はどういう意味を持っているのかを主に述べて行きたい。詳細が必要ならば, 後に挙げる文献を参照にして頂きたい。

1 長鎖アルキルホスホン酸

リン脂質は細胞膜を構成するだけではなく, 生体機能を制御する働きもしている。また長鎖アルキル基を持つリン酸エステルは工業的にも合成されている。これは天然類似の構造であることから, 環境に優しい材料として, 今後, より一層の利用が期待されるものである。リン酸エステルは加水分解を受けやすい。これは環境に優しい

材料として必要な機能であるとも言えるが、その構造に因る物性を過酷な条件下、長期に渡って利用する場合、欠点となる。これはリンとアルキル基を直接結合し、開裂され難い様にすれば、改良できると考えられる。これが長鎖アルキルホスホン酸誘導体の研究を進めて行こうとした理由の一つである。

しかし、長鎖アルキルホスホン酸(1 a)を合成して、問題となるのは有機溶媒や水への溶解性が意外に低いことであった⁹⁾。なぜだろうか。この理由の一つとして二塩基酸であるホスホノ基間の相互作用が、対イオンなどを介して強く働くためと考えられる⁴⁾。対応するモノエチルエステル(1 b)⁵⁾やホスフィン酸(1 c)⁶⁾など一塩基酸は水に対する溶解性が良い。これらの改良と物性への相乗効果を期待し、次の置換基を導入したホスホン酸誘導体を合成した。すなわち、カルボキシル(1 d)⁷⁾、ヒドロキシル(1 e)⁸⁾、アルコキシ(1 f)⁹⁾、アルキルチオ(1 g)¹⁰⁾あるいはフェニル基(1 h)¹¹⁾を導入したホスホン酸誘導体¹²⁾などは水及び有機溶媒に対する溶解性も向上し、界面活性能も向上した。しかし、アミノ(1 i)及び¹³⁾アミド基(1 j)¹⁴⁾を導入した場合、その間の相互作用が強すぎるためか、逆にその溶解性は低下した。しかし、対応するホスホン酸モノエステルではそのようなことは見られなかった(図-1)¹⁵⁾、¹⁶⁾。

さらに合成した置換ホスホン酸誘導体のさび止め性、静電気帯電防止性能も検討した¹⁷⁾、¹⁸⁾。長鎖アルキルホスホニウム塩も合成したが、対応するアンモニウム塩に対しても特異性は認められなかった¹⁹⁾。

2 ホスホン酸の生理活性

水溶液中で加水分解されやすいリン酸エステルは、環境にやさしいとみられるが、加水分解されないC-P結合を持つホスホン酸はどうかのだろう。β-アミノエチルホスホン酸が軟体動物に存在することが1962年に堀内ら²⁰⁾によって見だされて以来、天然に十数種に及ぶ関連化合物の存在が報告されている。それらの存在の意味はまだ解明されていないが、代謝機構はほぼ明らかにされている。一方、種々の生理活性を持つリン酸エステルと類似の構造を持つホスホン酸誘導体が合成され、そ

の代謝のきつ(拮)抗剤として用いられ、代謝系の研究、あるいは代謝阻害作用を薬理効果として利用する研究などが行われている。

最近、N-ホスホノメチルグリシンが新しい型の除草剤としても実用化されている。我々はこれらの生理活性にも注目し、多くのホスホン酸誘導体を合成し、それらの基礎的な物理化学的性状と併せて検討した^{21)~25)}。7員環の環状アミノ基をもつジホスホン酸(2)が葉や茎より吸収され効果を現すポスト型除草剤として優れた性能を持つことを見いだした²⁶⁾。しかしその皮膚障害性も認められ、その実用化はできなかった

N-(Diphosphonomethyl)perhydroazepine (2)

Fig.-2 Herbicide of aminodiphosphonic acid.

またリン酸エステルはキラリティによってその生理活性に差のあることから、キラルなリン原子をもつホスホン酸エステルの合成法の開発も行った²⁷⁾。

3 ホスホン酸ジアルキルの脱アルキル化

ホスホン酸の生理活性を系統だてて研究して行くためには、種々の構造のホスホン酸誘導体を合成することが必要である。しかし、それには幾つかの困難がある。多くの場合、合成法としてArbuzovあるいはMichaelis-Becker反応が用いられるので、生成物はジエステルとして得られる。これを完全に加水分解し遊離の酸とするには、カルボン酸の場合に比べ、かなりか(苛)酷な条件を必要とする。塩酸あるいは臭化水素酸を用いる常法では、不安定な基が共存する場合、それらはこわれてしまう。最近ではプロモトリメチルシランが用いられるが、不安定で取り扱い難く、高価である²⁸⁾。これに対し、クロロトリメチルシランにヨウ化ナトリウムあるいは臭化リチウムを混ぜたものが、ヨードあるいはプロモトリメチルシランと等価な反応性を持ち、安価で入手しやすく、優れた脱アルキル化剤として有効であることを見いだした(図-3)²⁹⁾。これを用いて、今まで合成されてい

Fig.-1 Formulas of long-chain alkylphosphonic acid derivatives.

Fig.-3 Dealkylation of dialkyl phosphonate with a mixed reagent of $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$.

Fig.-4 Application of a mixed reagent of $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$ for organic synthesis.

かった多くのホスホン酸を合成することができた³⁰⁾。

この試薬は、条件を適当に修飾することによって、カルボン酸メチル、アルキル＝メチル＝エーテルの選択的脱アルキル化³¹⁾、アルコール、エステル、及びエーテルなどのヨウ化物への官能基変換³²⁾、アルコール、エーテルの脱酸素化³³⁾、及びピリジンオキシドの還元³⁴⁾、その他の反応にも利用できることを明らかにした(図-4)^{35)～37)}。

4 三価のリンエステルをソフトな求核試薬とする新しいソフト・ハード試薬の開発

ソフト・ハード型混合試薬であるクロロトリメチルシラン・ヨウ化ナトリウムは最近、さらに広く利用されるようになって来たが、この方法論は他にも有効に利用できる、それぞれの試薬を単独に用いた場合に比べ、新しい反応性が認められた。

ハード・ソフト則に従えば、3価のリン化合物はソフトな求核試薬として、5価のリン化合物はハードな求電子試薬と考えられる。これらを組み合わせて新しいリン化合物の合成試薬を開発することができた^{38)～41)}。

例えばトリエチルホスファイト/クロロトリメチルシラン^{42)～46)}、トリエチルホスファイト/塩化ジエチルホ

スホリル^{47)～49)}あるいはトリエチルホスファイト/塩化アセチル⁵⁰⁾などの組み合わせが可能であった(図-5)。

5 ラジカル反応によるホスホン酸の合成

一般に用いられる長鎖アルキルホスホン酸の合成は、対応するリン酸エステルのそれに比べ、コスト高である。これはその利用を阻む一つの要因と考えられる。この観点から、より簡便なホスホン酸の合成法の開発が望まれる⁵¹⁾。一方、リンのラジカル反応は他に見られない特異な反応が多く、またコスト的にも有利とみられるのが多い。従って、次にそれらについて検討した。

5.1 黄リンによる反応

リン化合物の基礎原料は黄リンである。現在、黄リンから数段階を経て、いろいろなリン化合物が合成されている。黄リンは極めて反応性に富むので、その活性を利用して、直接、有機リン化合物を合成しようとする計画は工業的にも極めて魅力的なテーマである。しかし、これまで成功した例はない。その原因としては、黄リンが多原子価で、強い求核性を持ち、反応生成物が複雑な混合物になることや、それらの酸素親和性が大きく、空气中で自然発火する危険性があり、取り扱いが難しいこと

Fig.-5 Mixed reagents of a soft base $[(\text{EtO})_3\text{P}]$ and a hard acid $[\text{Me}_3\text{SiCl}, (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}, \text{ or } \text{CH}_3\text{COCl}]$ for synthesis of organophosphorus compounds.

Fig.-6 Synthesis of β -hydroxyphosphinic acid (3) by the reaction of white phosphorus, oxygen, and olefin.

などが挙げられる。純度良く、生成物を得る一つ的手段として、スムーズな酸化反応プロセスを組み込み、系内で安定な生成物に変換する方法が考えられる。この意味でオレフィン・黄リン・酸素の系の反応を取り上げ研究をした⁵²⁾。最終生成物として β -ヒドロキシアルキルホスフィン酸誘導体(3)が得られた(図-6)。カルボニル化合物も同様な反応をすることも見いだした⁵³⁾。その性状は興味あるもので、数回の爆発も経験したが、防爆のノウハウも会得でき、機会があれば、再度、この研究は進めたいものと思う。

アルコール中での黄リン・酸素の反応によるホスホン酸ジアルキルの合成も行った⁵⁴⁾。さらに詳細な反応条件を検討することによって、収率と選択性の面で改善できる可能性が明らかとなった。

5・2 クロロホスホン化反応

もう一つの興味あるラジカル反応として、官能基を持たない飽和あるいは不飽和炭化水素に直接ホスホノ基を導入できるクロロホスホン化反応がある。三塩化リンと炭化水素を混ぜ、酸素を吹き込む一段階の操作で、ホスホン酸塩化物が得られる。欠点は、ジクロロホスフィニル基の導入位置が選択的でないこと、及び多量の塩化ホスホリルが副生することである。そこで置換炭化水素の反応性に及ぼす置換基の影響について検討した^{55)~65)}。反応性はハメットの置換基定数 σ^* と直線関係にあり、 ρ 値は -0.9 であった。これは反応が塩素ラジカルを連

鎖担体として進み、より電子密度の高いところに選択的にホスホノ基が導入されることを示唆している

また反応は次のように進むことを明らかにした。すなわち、塩素ラジカルによる水素引き抜き、あるいは二重結合への付加で生じるアルキルラジカル(4)に対し、三塩化リンと酸素は競争的に反応する。(4)が共鳴安定化しているか、酸素濃度の高い場合、酸素との反応が優先する。すなわち、まずペルオキシラジカル(5)が生成し、三塩化リンとの反応を経て、リン酸エステル(6)が生じる。酸素濃度が低い、(4)が活性な場合、(4)と三塩化リンと反応が優先し、ホスホニルラジカル(7)の生成を経て、ホスホン酸誘導体(8)を生じる。また、(4)の酸化電位が低い場合、電子を放出し、アルキルカチオン(9)となり、その求核反応を経た種々の生成物(10, 11)が生成する(図-7)^{66)~70)}。

三臭化リンを用いた場合、不飽和化合物に対しては選択的に、付加反応生成物のみ生じ、純度よく β -プロモホスホン酸が得られた⁷¹⁾。

他のラジカル反応を用いるC-P結合形成の反応についても検討した。すなわちホスフィン酸⁷²⁾、ホスホン酸⁷²⁾、及びホスホン酸ジアルキル⁷³⁾のP-H結合や三塩化リン⁷⁴⁾のP-Cl結合のラジカル開裂によるホスホニルラジカルあるいはホスフィニルラジカルのオレフィンへの付加反応についても検討した。

五塩化リンのオレフィンへの付加反応はラジカル反応

8 ホスホン酸の熱分解反応

リン化合物は難燃剤として広く用いられ、その難燃機構も研究されている。燃焼温度でリン化合物は分解し、リン酸となり、それがセルロースなどの高分子の脱水分解を触媒し、炭化を促進することが、その難燃化の機構であると考えられている。その実用化に際してはそれらの安定性や分解生成物などが重要な問題となる。

α -及び β -アシロキシホスホン酸ジアルキル^{85), 86)}、リン酸ハロアルキルエステル⁸⁷⁾の熱分解の挙動、及びリン酸エステルの熱分解に及ぼす金属イオンの影響⁸⁸⁾、及びポリスチレンなどの高分子の熱分解への添加物の影響なども研究し、難燃化剤の開発の一助とした⁸⁹⁾。

9 リン酸エステルの新しい合成法

多数のヌクレオシドの3'-5'位置がリン酸エステル結合によってつながれ核酸は形成されている。核酸合成の進歩とともにそれに関連するリン酸エステルの合成法の発展も著しい。これに比べて工業的な長鎖アルコールのリン酸エステルの合成法には大きい進展が見られない。我々は主として後者の目的での合成法について研究した。

黄リンのアルコール中における酸素酸化によるホスホン酸ジエステルの合成法⁵⁴⁾、及び五酸化リンとアルコー

ルとの反応⁹⁰⁾と対比して、ポリリン酸シリルエステル(14)を用いるリン酸モノアルキルエステルの選択的合成法を開発した(図-9)⁹¹⁾。

またホスホン酸、ホスフィン酸⁹²⁾あるいはホスホン酸エステル^{93), 94)}とアルコールの混合物に触媒量の塩化銅を加え、酸素を吹き込むことで、対応するリン酸モノ、ジ、及びトリエステルを合成する方法も開発した。これには高価な試薬も必要とせず、副成物は水のみで、経済的で無害な反応である(図-10)。しかし、現段階では低級アルコールの場合のみでしか、生成物は高収率で得られなかった。

10 リン化合物の光反応

ホスホン酸のC-P結合の開裂

21世紀は光の時代とも言われ、新しい光機能性材料が要求されている。リン化合物の新しい機能の研究の一つとして、その光化学反応性を追求するのも意味あるものと考えられる。

リン化合物の光化学は、ホスホニル基(P=O)自体が光をほとんど吸収しないことから、その研究例は少ない。従来、報告されているのは、リンに結合する置換基そのものの光化学が多く、リン原子が直接その光反応に関与する例は少ない。我々はいくつかの新しいリン化合物の光反応を見いだした。すなわち、アルカリ性溶液で

Fig.-9 Selective preparation of monoalkyl phosphate by phosphorylation of alcohol with silyl polyphosphate (14)

Fig.-10 Phosphorylation of alcohol by oxidation of HP(O)(OH)_2 , HP(O)(OEt)_2 , or $\text{H}_2\text{P(O)OH}$ with atmospheric oxygen by coupling with oxidation-reduction cycle of copper (I) and (II) chloride.

Fig.-11 Photochemical carbon-phosphorus bond cleavage of nitrobenzyl-(15) and *N*-alkylpyridiniummethylphosphonic acid (18).

Fig.-12 Photolysis of dimethyl triphenylmethylphosphonate : A photochemical generation of dimethylphosphinyl(phenyl)carbene by α, α -elimination of phenyl groups.

ニトロ^{95)~100)}、ベンジル^{101), 102)}、あるいはクロロなど電子求引性置換基を持つベンジルホスホン酸誘導体は、光照射で C-P 結合が開裂し、対応するトルエンあるいはビベンジル誘導体とメタリン酸モノマーアニオンを高収率で生成した。ニトロベンジルホスホン酸 (15) の場合、反応は光励起により酸解離し電子供与性の増したホスホノ基から、電子受容性置換芳香環への分子内電子移動によって始まり、ラジカルアニオンを生成する。次いで、C-P 結合がラジカル開裂し、ニトロベンジルアニオン (16) とメタリン酸モノマーアニオン (17) となる (図-11)。分子内電子移動に適した電子受容性の大きいニトロ、あるいはベンゾイル基の導入がその反応性に不可欠である。ニトロフェニル基と同様の低い還元電位をもつピリジニウム基を持つ *N*-アルキルピリジリノメチルホスホン酸誘導体 (18) も同様の機構で C-P 結合の開裂を起こす^{103)~106)}。この反応を長鎖アルキル基

を持つ誘導体に応用して、光分解性あるいは光変性界面活性剤を合成した^{102), 106)}。

ホスホノカルベン誘導体の生成

トリフェニルメチルホスホン酸 (19) は電子吸引性置換基を持たないが、アルカリ性で光照射すると、先と同じ機構で C-P 結合の開裂が起こり、トリフェニルメチルアニオンとメタリン酸モノマーアニオンを生じた。しかし酸性条件下、あるいはエステルの場合、分子内の 2 つのフェニル基の分子内 α, α -脱離によってビフェニルとそれに対応するホスホノ(フェニル)カルベン (20) を生じ、メタノール溶液中ではその OH 結合にカルベンが挿入された化合物 (21) が生成した (図-12)^{107)~109)}。

しかし、この反応にホスホノ基の存在は必須ではなく、限定された電子的、立体的要因を満たす他の置換基、すなわち第二級アルキル^{110), 111)}、アルケニル^{112), 113)}、アルキニル^{114), 115)}、カルボキシル基^{112), 115)}、などの場合に

Fig.-13 Photolysis of diaryl alkylphosphonates or phosphates : Formation of biaryl by intramolecular coupling of aryl groups.

起こることを明らかにした。

この分子内 α , α' -脱離反応は2つのアリール基の間で起こるだけでなく1つのアリール基とアルケニル基あるいはメトキシカルボニル基の間でも起こり、それぞれフェニルアルケンあるいはアリールカルボン酸メチルとそれぞれに対応するカルベン誘導体が生成した。

その他、種々の誘導体を合成し、この反応の機構及び限界を明らかにした^{110)~119)}。反応はジ- π -メタンあるいはオキサジ- π -メタン転位反応の機構で進むものと考えられる。これはカルベンの生成の新しい方法となるものである。

ホスホン酸ジアリールの光分解

すでに、リン酸トリス(メトキシフェニルエステル)に対してメタノール中で光を照射するとジメトキシビフェニルが生成することが知られていたが、他の関連するリン化合物(22)について、その機構と限界を明らかにした^{120),121)}。この分子内の2つのアリール基のカップリング反応は光励起によって一重励起分子内エキシマーあるいはエキサイプレックスの形成を経て進行すること、そのエキシマー発光は溶媒、置換基の位置に大きく影響されることを明らかにした(図-13)。置換基の種類、位置によって生成物も9,10-ジオキサアントラセン、分子内アリール基転位によるリン酸ビアリール誘導体などが得られた。この反応は中性分子が光照射によって酸となる新しい型の感光剤となるものと考えられる。

おわりに

研究を始めたのはほぼ1960年前後からであるが、その間、背景としてリン化学の分野ではどのような進歩が見られたのか。またこれからどのように発展して行くか。小生の考えを述べ、終わりにしたい。

有機リン化学は有機リン殺虫剤の発見(1940~)、有機リン化合物を用いる新しい合成手法の発展(1955~)、難燃剤としてリン化合物の研究(1960~)、バイオサイエンスに関連するリン酸エステルの合成法の発展(1960~)などが関心を集めて、進歩して来た。一方、最近の有機リン農薬の薬害、湖水や海水のリンによる富栄養化など

環境汚染の問題でそのイメージを落としてきた。

有機リン化学の流れに最も大きい影響を与えたものは、なんと言ってもWittig反応に関連する多くの研究である。従って、リン化学研究の主流は“リン化合物の有機合成への利用”にある。新しい反応の開発に重点が置かれ、リン化合物の基礎的な物性に関する部分は遅れているように思う。これからはすでに合成されている膨大なリン化合物についても広い視野から見た、新しい機能を求めた研究、とりわけ、それらの結果を踏まえた新しい機能を持つリン化合物の合成が焦点となるのではないかと思う。

(平成3年(1991年)7月1日受理)

文 献

- 1) 桜井 洗, 岡本能樹, 油化学, 9, 658 (1960)
- 2) 桜井 洗, 岡本能樹, 岡本輝彦, 工化, 65, 1579 (1962)
- 3) 桜井 洗, 岡本能樹, 青山正英, 岡本輝彦, 工化, 65, 938 (1962)
- 4) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 14, 517 (1965)
- 5) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 1261 (1967)
- 6) 桜井 洗, 岡本能樹, 堀内 浄, 工化, 68, 961 (1965)
- 7) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 69, 1871 (1966)
- 8) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 1603 (1967)
- 9) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 69, 1302 (1966)
- 10) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 173 (1967)
- 11) 岡本能樹, 新田 勉, 桜井 洗, 工化, 70, 1393 (1967)
- 12) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 1178 (1967)
- 13) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 52 (1967)
- 14) 岡本能樹, 片鎌利男, 桜井 洗, 工化, 70, 604 (1967)
- 15) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 1762 (1967)
- 16) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 71, 608 (1968)
- 17) 桜井 洗, 岡本能樹, 笠原 猛, 谷口多喜夫, 町田祐造, 油化学, 14, 123 (1965)
- 18) 町田祐造, 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 14, 563 (1965)
- 19) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 72, 909 (1969)
- 20) 堀 太郎, 堀口雅昭, “C-P 化合物の生化学-アミノホスホン酸とホスホノリビド-”, 学会出版センター (1978)
- 21) M. Fukuda, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 1030 (1975)
- 22) M. Fukuda, Y. Okamoto, H. Sakurai, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, 25, 362 (1976)

- 23) M. Fukuda, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1977, 529
- 24) M. Fukuda, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1977, 1079
- 25) T. Tone, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1978, 1349
- 26) Y. Okamoto, 1st Inter. Cong. on Phosphorus Compd., Rabat (IMPOS), 1977, 649
- 27) T. Otsuki, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis*, 1981, 811
- 28) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2169 (1978)
- 29) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2523
- 30) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 267 (1981)
- 31) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 874
- 32) T. Morita, S. Yoshida, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis*, 1979, 379
- 33) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis*, 1981, 32
- 34) T. Morita, K. Kuroda, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1981, 921
- 35) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1980, 435
- 36) 森田 毅, 岡本能樹, 桜井 洗, 有合化, 39, 973(1981)
- 37) T. Azuhata, Y. Okamoto, *Synthesis*, 1983, 461
- 38) 桜井 洗, 岡本能樹, 有合化, 40, 525 (1982)
- 39) 岡本能樹, 油化学, 31, 754 (1982)
- 40) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 21, 835 (1980)
- 41) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis*, 1981, 745
- 42) Y. Okamoto, T. Azuhata, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1981, 1265
- 43) M. Nakano, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis*, 1982, 915
- 44) T. Azuhata, Y. Okamoto, *Synthesis*, 1983, 916
- 45) Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis*, 1982, 497
- 46) M. Nakano, Y. Okamoto, *Synthesis*, 1983, 917
- 47) Y. Okamoto, *Chem. Lett.*, 1984, 87
- 48) T. Azuhata, Y. Okamoto, *Synthesis*, 1984, 417
- 49) Y. Okamoto, T. Azuhata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2693 (1984)
- 50) Y. Okamoto, T. Azuhata, *Synthesis*, 1986, 941
- 51) 岡本能樹, 油化学, 23, 2 (1974)
- 52) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 68, 2084 (1965)
- 53) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 69, 1557 (1966)
- 54) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 19, 968 (1970)
- 55) 近棟 馨, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 74, 132 (1971)
- 56) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 20, 246 (1971)
- 57) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 20, 310 (1971)
- 58) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 20, 573 (1971)
- 59) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 20, 821 (1971)
- 60) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 20, 868 (1971)
- 61) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 21, 91 (1972)
- 62) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 21, 893 (1972)
- 63) 岡本能樹, 佐渡滋夫, 桜井 洗, 油化学, 22, 18(1973)
- 64) 岡本能樹, 伊藤 孝, 桜井 洗, 油化学, 22, 81(1973)
- 65) Y. Okamoto, H. Sakurai, *Memo. Inst. Sci. & Ind. Res., Osaka Univ.*, 29, 111 (1972)
- 66) T. Okada, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1973, 159
- 67) T. Okada, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2251 (1974)
- 68) Y. Okamoto, T. Okada, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 484 (1975)
- 69) Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 3407 (1975)
- 70) 桜井 洗, 岡本能樹, 有合化, 34, 203 (1976)
- 71) Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1973, 599
- 72) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 68, 2080 (1965)
- 73) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 67, 585 (1964)
- 74) 新田 勉, 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 18, 747(1969)
- 75) 岡本能樹, 新田 勉, 桜井 洗, 油化学, 18, 882(1969)
- 76) Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 2613 (1970)
- 77) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 1048 (1967)
- 78) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 71, 310 (1968)
- 79) M. Fukuda, K. Kan, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 2103 (1975)
- 80) Y. Okamoto, T. Tone, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 303 (1981)
- 81) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 73, 2664 (1970)
- 82) 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 797 (1967)
- 83) 岡本能樹, 新田 勉, 桜井 洗, 工化, 71, 187 (1968)
- 84) Y. Okamoto, T. Nitta, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 543 (1969)
- 85) Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 643 (1973)
- 86) Y. Okamoto, T. Kawai, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2903 (1974)
- 87) Y. Okamoto, N. Kimura, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1299 (1974)
- 88) Y. Okamoto, N. Kimura, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 495 (1974)
- 89) 木村徳雄, 岡本能樹, 桜井 洗, 日化, 1976, 1960
- 90) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 25, 538 (1976)
- 91) Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3393(1985)
- 92) Y. Okamoto, T. Kusano, S. Takamuku, *Phosphorus, Sulfer, and Silicon*, 55, 195 (1990)
- 93) Y. Okamoto, T. Kusano, S. Takamuku, *Chem. Ind. (London)*, 1987, 529
- 94) Y. Okamoto, T. Kusano, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3359 (1988)
- 95) Y. Okamoto, N. Iwamoto, S. Takamuku, *Chem. Lett.*, 1984, 2091
- 96) Y. Okamoto, N. Iwamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1516
- 97) N. Iwamoto, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 1505 (1986)
- 98) Y. Okamoto, N. Iwamoto, S. Toki, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 277 (1987)

- 99) 岡本能樹, 岩本成正, 志方紀樹, 高棕節夫, 日化, 1987, 1255
- 100) 岡本能樹, 岩本成正, 千葉修二, 高棕節夫, 日化, 1989, 1325
- 101) Y. Okamoto, T. Sikata, S. Takamuku, *Phosphorus and Sulfur*, 35, 77 (1988)
- 102) Y. Okamoto, H. Yoshida, S. Takamuku, *Chem. Lett.*, 1988, 569
- 103) Y. Okamoto, I. Kokubu, S. Takamuku, *Chem. Express*, 3, 101 (1988)
- 104) Y. Okamoto, I. Kokubu, S. Takamuku, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 48, 63 (1990)
- 105) Y. Okamoto, I. Kokubo, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2438 (1990)
- 106) Y. Okamoto, A. Hosoda, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 3053 (1990)
- 107) S. Min, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 151
- 108) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 453 (1990)
- 109) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 54, 101 (1990)
- 110) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Tetrahedron Lett.*, 30, 6709 (1989)
- 111) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Org. Chem.*, 55, 3821 (1990)
- 112) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Chem. Lett.*, 1990, 1079
- 113) M. Shi, K. Shouki, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1990, 2443
- 114) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Chem. Lett.*, 1989, 1927
- 115) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 63, 3345 (1990)
- 116) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Chem. Express*, 5, 25 (1990)
- 117) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Research (S)*, 1990, 131 ; *J. Chem. Research (M)*, 1990, 1044
- 118) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 63, 2732 (1990)
- 119) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Research (S)*, 1990, 346; *J. Chem. Research (M)*, 1990, 2616
- 120) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Chem. Express*, 5, 69 (1990)
- 121) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1269 (1990)
-