(2001 年 5 月 31 日受理)

簡便でかつアジドやリンのジハロ誘導体を用いることなく安全にイミノホスホランを合成する目的で、アルキルアミノホスホニウム塩の電解還元を行った。等モルの電気量を通電することにより一電子還元が起こり、 α 位の水素ラジカルが引き抜かれ、リンイリドおよびイミノホスホランが生成することを見いだした。この系にアルデヒドを共存させて得られる反応生成物を単離、同定した。アルキル置換基が電子供給基である Me 基ではイミノホスホランが定量的に得られた。一方、電子求引基を有するアルキル置換基の場合は、定量的にイリドのみを与えた。ベンジル基を有するホスホニウムイオンでは Wittig 反応と Aza-Wittig 反応の両経路が進行し、相当する混合物を与えた。

イミノホスホランの合成法としては Staudinger 反応²⁰⁾として知られるアジドとホスフィンから式(1)に従って合成する方法が最も一般的である。その後、式(2)に示した Kirsanov 反応²¹⁾であるアミンとジハロホスホランとの反応、式(3)に示したイリドと Schiff 塩基の反応²²⁾などによっても合成されてきた。またホスフィンとクロラミン^{23,24)}による生成反応も知られている。

よって安定化すると考えられている³³⁾.

庄野³⁴⁾らは α 位に酸性度の高い水素原子を持つ置換基が存在するオニウム塩をカルボニル化合物の存在下、電解還元すると Wittig 反応が進行し、オレフィンを良好な収率で与えることを見だしている. この電解 Wittig 反応の機構は Utley³⁵⁾ らにより CV の結果から、(4)式で示される一電子還元で生成するラジカルが(5)式のようにさらに一電子還元を受けてアニオンを生成する機構が提唱されている. このアニオン(A^-)がホスホニウム塩からのプロトン引き抜きによりイリドが発生し((6)式)、全体で二電子還元機構により進行すると提唱されている.

また溶媒などの還元により発生する電解塩基による活性水素引き抜き反応も提唱されている.

Lund ら³⁶⁾はこの系に還元電位の低いアゾベンゼンを共存させるとアゾベンゼンの還元体が塩基として作用し、オニウム塩からプロトン引き抜き反応によりイリドが発生する二電子還元機構を提唱している. 一方著者らはさきにトリフェニル置換のホスホニウム塩とアルソニウム塩の電解 Wittig 反応を検討しオニウム塩の減少量は通電した一電子還元の電気量に比例することから(7)式のように一電子還元で生成したラジカル種からの水素ラ

ジカルとアルキルラジカル開裂が競争的に起こるラジカル的一電子的反応であることを報告した³⁷⁾. この場合発生する水素ラジカルはカップリングにより陰極近傍で水素分子となると考えられる.

本論文ではアルキルアミノ(ジフェニル)ホスフィン($\text{Ph}_2\text{PNHR}'$)を合成し、このホスフィンにアルキルハライド(RX)を作用させて得られるアルキル(アルキルアミノ)ジフェニルホスホニウム塩($\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{R})\text{NHR}' \cdot \text{X}^-$)を合成しベンズアルデヒドの存在下等モルの電気量を通電して反応を行い、反応物および生成物の単離と存在比率の変化を検討した. この電解反応ではホスホニウム塩からのフェニル基、アルキル基の開裂によるホスフィンの生成は全く認められず一電子還元で、相当するイリド、イミノホスホランの生成を経由する生成物が確認された.

2 実 験

2.1 装 置

電圧印加とサイクリックボルタンモグラム測定には日厚計測製ポテンショガルバナスタット NPGFZ-25-1-A を用いた. 電気量測定には日厚計測製のデジタルクーロン電量計 NDCM-1 を用いた. 恒温槽は小松エレクトロニクス製の MODEL CTE-42A を用いた. ^{31}P および ^{13}C -NMR は日本電子 JNM-A400, 液体クロマトグラフィーは日本分光 GULLIVER シリーズインテリジェント HPLC PU-980 ポンプおよび UV-970 検出器を用い、分離カラムには資生堂 CAPCELL PAC C18 を用いた. 質量スペクトル測定には電子科学製 EMD-05B 検出器を用いた. IR は SHIMADZU 製 FTIR-8700 を用いた. 融点は SEIKO INSTRU-

MENTS 製示差熱分析装置 SSC/5200H を用いて測定した.

2.2 反 応 試 薬

クロロジフェニルホスフィンおよびエチルアミン、シクロヘキシルアミン、ヨウ化メチル、臭化ベンジル、臭化アセチルメチルおよびプロモ酢酸メチル、ベンズアルデヒド、過塩素酸テトラエチルアンモニウム塩は市販品をそのまま用いた. 溶媒として用いたアセトニトリル、*N,N*-ジメチルホルムアミド(以下 DMF と略記する)およびエタノールは市販品を蒸留により精製して用いた. アルキルアミノ(ジフェニル)ホスフィン($\text{Ph}_2\text{PNHR}'$)はクロロジフェニルホスフィンと等モルのシクロヘキシルアミン、エチルアミンのエーテル溶液にトリエチルアミンを加えて合成した. 下記に融点, ^{31}P および ^{13}C -NMR データを示す.

1: $\text{Ph}_2\text{PNHC}_6\text{H}_{11}\text{-}c$; Bp 185–187 °C/3.0 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa); ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 34.1; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 143.2 ($J=12.4$), C_2 130.9 ($J=19.9$), C_3 128.1 ($J=6.6$), C_4 128.2, C_5 56.0 ($J=22.3$), C_6 36.9 ($J=6.6$), C_7 25.3, C_8 25.7.

2: $\text{Ph}_2\text{PNHC}_2\text{H}_5$; Bp 135–158 °C/0.5 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa); ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 40.5; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 141.4 ($J=12.4$), C_2 131.2 ($J=19.9$), C_3 128.0 ($J=5.8$), C_4 128.2, C_5 40.4 ($J=13.2$), C_6 18.2 ($J=6.6$).

これらのホスフィンに各ハロゲン化アルキルを作用させてホスホニウム塩を合成した. 以下に融点と ^{31}P および ^{13}C -NMR データを示す.

3: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_{11}\text{-}c$; Mp 167.3–168.2 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 38.0; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 122.5 ($J=100.1$), C_2 132.3 ($J=11.6$), C_3 129.8 ($J=13.2$), C_4 134.7 ($J=3.3$), C_5 53.5 ($J=2.5$), C_6 35.1 ($J=4.1$), C_7 25.2, C_8 24.5, C_9 13.4 ($J=70.3$).

4: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NHC}_6\text{H}_{11}\text{-}c$; Mp 129.3–130.1 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 40.2; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 120.3 ($J=95.9$), C_2 133.2 ($J=12.9$), C_3 129.3 ($J=12.4$), C_4 134.4 ($J=2.5$), C_5 53.3 ($J=4.1$), C_6 34.9 ($J=4.1$), C_7 25.1, C_8 24.5, C_9 33.3 ($J=62.9$), C_{10} 127.6, C_{11} 130.5 ($J=5.8$), C_{12} 128.3 ($J=3.3$), C_{13} 127.7 ($J=4.1$).

5: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_2\text{COCH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_{11}\text{-}c$; Mp 153.2–154.5 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 36.2; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 124.0 ($J=100.1$), C_2 133.0 ($J=11.6$), C_3 129.4 ($J=13.2$), C_4 134.5 ($J=3.3$), C_5 52.8 ($J=2.5$), C_6 34.9 ($J=5.8$), C_7 24.9, C_8 24.5, C_9 41.7 ($J=69.5$), C_{10} 199.8 ($J=5.8$), C_{11} 32.4 ($J=5.8$).

6: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_{11}\text{-}c$; Mp 138.1–139.2 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 36.2; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 120.5 ($J=100.1$), C_2 134.8, C_3 133.1, C_4 129.6 ($J=9.9$), C_5 53.3, C_6 34.8, C_7 25.1, C_8 24.5, C_9 52.8, C_{10} 164.5, C_{11} 33.9 ($J=69.5$).

7: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)\text{NHEt}$; Mp 115.3–116.2 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 40.9; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 121.6 ($J=117.3$), C_2 132.2 ($J=11.6$), C_3 129.8 ($J=13.2$), C_4 134.7 ($J=3.3$), C_5 37.3 ($J=2.5$), C_6 16.7 ($J=7.4$), C_7 12.6 ($J=70.3$).

8: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NHEt}$; Mp 182.3–184.4 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 41.6; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 119.7 ($J=95.9$), C_2 133.2 ($J=9.9$), C_3 129.5 ($J=12.4$), C_4 134.6 ($J=2.5$), C_5 37.5 ($J=3.3$), C_6 16.5 ($J=8.3$), C_7 33.1 ($J=62.9$), C_8 127.4 ($J=7.4$), C_9 130.7 ($J=5.8$), C_{10} 128.6 ($J=3.3$), C_{11} 128.0 ($J=4.1$).

9: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_2\text{COCH}_3)\text{NHEt}$; Mp 101.3–103.1 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 40.3; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 120.2 ($J=100.9$), C_2 132.8 ($J=11.6$), C_3 129.5 ($J=13.2$), C_4 134.4 ($J=3.3$), C_5 37.1 ($J=2.5$), C_6 16.4 ($J=8.3$), C_7 41.4 ($J=68.7$), C_8 199.8 ($J=5.8$), C_9 32.3 ($J=5.0$).

10: $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{NHEt}$; Mp 105.4–108.8 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 40.0; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 119.8 ($J=100.1$), C_2 133.9 ($J=10.8$), C_3 129.7 ($J=13.2$), C_4 134.9 ($J=2.5$), C_5 37.3 ($J=2.5$), C_6 16.4 ($J=8.3$), C_7 53.0, C_8 164.5, C_9 33.7 ($J=69.5$).

2.3 実験方法

2.3.1 電気分解：電解法では陰極側溶媒としてアセトニトリルと DMF の 1 : 1 (Vol.) 混合溶媒を用い標準物質として 0.1 mol

/dm³ のトリシクロヘキシルホスフィンスルフィドを溶解しさらに反応物である各種ホスホニウム塩とベンズアルデヒドを各々 0.4 mol/dm³ 溶解した。ホスホニウム塩はシクロヘキシルアミノ基 (以下 $\text{NHC}_6\text{H}_{11}\text{-c}$ と略記する) とエチルアミノ基 (NH₂Et) の 2 種類のアミノホスフィンとメチル基 (Me), ベンジル基 (Bn), アセチルメチル基 (Acm), メトキシカルボニルメチル基 (Mcm), の基を持つ 4 種類のアルキルハライドを作用させて得た合計 8 種類のホスホニウム塩を用いた。

陽極側には電解支持塩として 0.1 mol/dm³ の過塩素酸テトラエチルアンモニウム塩のアセトニトリルと DMF の 1 : 1 (Vol.) 混合溶媒溶液を用い、陰極と陽極は陶製の多孔性カップにより隔離した。また反応は窒素ガス雰囲気下で行い、恒温装置により 22 °C に設定した。電極は両極とも白金電極を用い、−2.5 V (vs. SCE) の電圧をかけて電解を行った。通電した電流量が 1.0 F/mol に相当する約 200 C 以上の電流を流した後、適量採取したサンプルについて、 ^{31}P -NMR 測定により成分分析を行った。 ^{31}P -NMR においては内部標準としてトリシクロヘキシルホスフィンスルフィドの 62.0 ppm の吸収を基準として相当する標準のオニウム塩とそれぞれの置換基を有するオキシドなどの吸収強度とト

リシクロヘキシルホスフィンスルフィドの吸収強度との比として算出し、吸光度の違いを補正して定量し、濃度を求めた。(8)式のように、この場合アルキル基からの水素脱離により生成

するイリドの Wittig 反応経路の割合は ^{31}P -NMR により求めたアミノホスフィンオキシド ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$, 以下 APO と略記する)の濃度から, Aza-Wittig 反応の割合はアルキルホスフィンオキシド ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}$, 以下 PO と略記する)の濃度を求めることにより算出した. また反応液を濃縮した試料から液体クロマトグラフィーを用いて各生成物の定性を行った.

また残余の反応混合物からシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより各反応生成物を単離し Aza-Wittig および Wittig 反応生成物を確認した.

本反応生成物であるホスフィンオキシド, アミノホスフィンオキシド, オレフィン, イミンはいずれも既知物質であるが, 以下に沸点, 融点と NMR スペクトルデータを挙げる.

11: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$; Mp 109.3–109.5 °C; Lit.³⁸⁾ Mp 110 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 30.5; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 134.0 ($J=101.7$), C_2 130.5 ($J=9.9$), C_3 128.6 ($J=12.4$), C_4 134.4 ($J=2.5$), C_5 16.5 ($J=73.6$).

12: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$; Mp 184.2–188.4 °C; Lit.³⁹⁾ Mp 192–193 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 29.9; ^{13}C -NMR (100

MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 132.2 ($J=101.0$), C_2 131.0 ($J=9.1$), C_3 128.4 ($J=11.6$), C_4 131.7 ($J=3.3$), C_5 38.0 ($J=66.2$), C_6 126.6, C_7 130.0 ($J=5.0$), C_8 128.2 ($J=2.5$), C_9 128.2.

13: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_{11}-c$; Mp 197.6–201.2 °C; Lit.⁴⁰⁾ Mp 197–199 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 22.7; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 133.2 ($J=131.5$), C_2 132.1 ($J=9.9$), C_3 128.4 ($J=12.4$), C_4 131.6, C_5 50.5, C_6 36.6, C_7 25.3, C_8 25.1.

14: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHET}$; Mp 96.9–106.3 °C; Lit.⁴¹⁾ Mp 103–105 °C; ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 24.0; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 132.5 ($J=129.9$), C_2 132.0 ($J=9.1$), C_3 128.5 ($J=12.4$), C_4 131.7 ($J=2.5$), C_5 35.6 ($J=1.7$), C_6 17.7 ($J=7.4$).

$\text{PhCH}=\text{CH}_2$; Bp 145–146 °C; Lit.⁴²⁾ Mp –30.63 °C; Bp 145.2 °C. $\text{PhCH}=\text{CHPh}$; Mp 120.9–125.6 °C; Bp 305–307 °C; Lit.⁴³⁾ Mp 124.5–124.8 °C; Bp 306–307 °C.

15: $\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$; Bp 260–262 °C; Mp 37.1–39.5 °C; Lit.⁴³⁾ Mp 42 °C; Bp 260–262 °C; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 134.3, C_2 128.8, C_3 128.0, C_4 130.2, C_5 117.7, C_6 144.8, C_7 167.3, C_8 51.6.

16: $\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$; Mp 34–42 °C; Lit.⁴³⁾ Mp 36 °C; Bp 261 °C; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 134.2, C_2 128.7, C_3 128.0, C_4 130.3, C_5 126.9, C_6 143.2, C_7 198.1, C_8 27.2.

17: $\text{PhCH}=\text{NC}_6\text{H}_{11}-c$; Mp 36–38 °C; Lit.⁴⁴⁾ Bp 167 °C/30 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 136.5, C_2 128.4, C_3 128.2, C_4 130.3, C_5 158.6, C_6 70.0, C_7 34.3, C_8 24.8, C_9 25.6.

18: $\text{PhCH}=\text{NEt}$; Bp 85–86 °C/20 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa); Lit.⁴⁵⁾ Bp 43–49 °C/0.31 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): C_1 136.3, C_2 128.5, C_3

128.0, C₄ 130.4, C₅ 160.4, C₆ 56.0, C₇ 16.3.

3 実験結果

3.1 各ホスホニウム塩のサイクリックボルタンモグラム(CV)

Table 1 に本実験に用いた 8 種類のホスホニウム塩の CV により測定された還元波の電位を示す。さきに報告したアルキル(トリフェニル)ホスホニウム塩³⁷⁾とはほぼ同じ還元電位を示すが、シクロヘキシルアミノ基を有する場合、第二波に当たる還元波は観察されなかった。

3.2 電気分解法による各生成物の生成量変化

通電した電気量とホスホニウム塩の残存量および各ホスフィンオキシド生成量の関係を示す例として Fig. 1 にベンジル(シクロヘキシルアミノ)ジフェニルホスホニウム塩 Ph₂P⁺(CH₂Ph)NHC₆H₁₁-c の実験結果を示した。

ベンジル基を有する場合はイリドとイミノホスホランの生成から得られたそれぞれ酸化物シクロヘキシルアミノ(ジフェニル)ホスフィンオキシド(APO)とベンジル(ジフェニル)ホスフィンオキシド(PO)の両者が生成する。ほかの置換基を有するホスホニウム塩の電解について同様の検討を行い、等モルの電気量を通電したときの各リン化合物の存在量を Table 2 に示す。

ただしこの表で APO と示される量はイリドの生成量に相当し、PO として与えられる量はイミノホスホランの生成量に相当する。それぞれがイリドおよびイミノホスホランを中間体として経過し、それぞれアルデヒドにより Wittig 反応を起こすことからホスフィンオキシドが生成することがわかっている。なおここに示す収率は 1.0 F/mol 通電時の値であり、この電気量で完全に反応が完結しない場合もあるが Fig. 1 に示すように幾分過剰の電気量を流すことにより全ホスホニウム塩の消失とイリドまたはイミノホスホランの収率は上昇する。

Table 1 Cyclic voltammogram (V) (vs. SCE) of the phosphonium salts

R	R'					
	c-C ₆ H ₁₁			Et		
	1st wave	2nd wave	3rd wave	1st wave	2nd wave	3rd wave
Me	-1.15	—	-3.00	-0.95	-1.50	-2.85
Bn	-1.15	—	-2.90	-1.14	-1.40	-2.60
Acm	-1.15	—	-2.90	-1.10	-1.50	-2.80
Mcm	-1.15	—	-2.90	-1.15	-1.40	-2.70

Table 2 Product ratio (%) of Wittig reaction

R	R'					
	c-C ₆ H ₁₁			Et		
	PS ^{a)}	APO ^{b)}	PO ^{c)}	PS	APO	PO
Me	35	0	65	10	0	90
Bn	13	65	22	10	77	13
Acm	0	100	0	0	100	0
Mcm	0	100	0	9	91	0

a) Phosphonium salt.

b) Ph₂P(O)NHR'.

c) Ph₂P(O)CH₂R.

4 考 察

アミノ基を一つの置換基として有するホスホニウム塩はその第一還元波の電位はアルキル(トリフェニル)ホスホニウム塩とほぼ同じ-1.0 V 付近において見られ、ラジカルを与える反応が起こりホスホニウム塩と同じようにイリド等電子体であるイミノホスホランを与えることが期待できる。オニウム塩の還元波は一般に三種類観察され、第一波がラジカル生成電位に相当するとされている。この還元波はシクロヘキシルアミノ体では-1.1 V 付近に、またエチルアミノ体では-1.0 V 付近に観察される。エチルアミノ体で観察される-1.5 V 近傍のアニオン生成に相当する第二還元波はシクロヘキシル体では観察されず、アニオンに還元される前にラジカルから開裂が先行するためと考えることができる。第三波は-2.9 V 付近に見られ、いずれのホスホニウム塩においても観察されている。この場合イリド、イミノホスホランなど水素脱離反応後に生成するリン化合物の還元波と考えることができる。

本実験ではメチル基など不安定イリドを与えるアルキル基を置換基とするアミノホスホニウム塩においても、電解還元によりイリドおよびイミノホスホランが生成する反応が初めて見いだされた。

オニウム塩の電解還元によりイリドを与える反応ではこれまでラジカルからさらに還元を受け生成したアニオン種がプロトンを引き抜くとして説明されてきた。本実験の結果では 1.0 F/mol 通電した時点で残存する置換基もあるが、ほぼ 100%ホスホニウム塩が消失しており、一電子還元されたホスホニウム塩からイリドまたはイミノホスホランが生成している。したがって、これまで二電子還元によるアニオン機構が考えられてきたが本実験結果では反応は一電子還元によるラジカル機構で進行し、水素原子が開裂後、カップリング反応を行い水素分子が発生する機構が支持される。

アルキル基から水素が開裂して生成するイリドが不安定であり生成しにくいと考えられるメチル基を有するホスホニウム塩を用いる反応ではイミノホスホランのみが生成し反応した結果、イミ

Fig. 1 Mole ratio of the reactant and products in electroreduction of Ph₂P⁺(CH₂Ph)NHC₆H₁₁-c
■: Product mole ratio of phosphonium salt, ○: product mole ratio of APO (Ph₂P(O)NHR'), △: product mole ratio of PO (Ph₂P(O)CH₂R).

ンとメチル(ジフェニル)ホスフィンオキシド(PO)のみが生成し、イリド生成から得られると期待される生成物は全く検出されない((9)式参照)。

しかし 1.0 F/mol の通電量でもホスホニウム塩が多少残存することは不安定イリドの生成反応が遅く、溶媒の還元などの副反応が起こるとも考えられ、過剰の電氣量が必要とされるが二電子還元に対応する電氣量よりかなり少ない電氣量で全ホスホニウム塩が消費される。したがって、この形のホスホニウム塩はイミノホスホラン発生源としてイミンなどの窒素-炭素結合構築に応用できる先駆体として利用できるといえる。

一方、強い電子求引基を持ち安定とされているイリドが生成しやすいアセチルメチル基(Acm)、メトキシカルボニル基(Mcm)などはアミノ基を有している場合でもイミノホスホランの生成は全く認められず、1.0 F/mol の通電量ですべてのホスホニウム塩が消費されイリドのみを経由する反応生成物が単離される((10)式参照)。

次に中間的安定性を持つフェニル基をイリド炭素上に置換基としてもつベンジル基の場合では、イリド生成量が約 70%でありイミノホスホランの 3 倍以上生成しやすいと言える。この形のオニウム塩からはオレフィンとイミンの両者が同時に生成するため単離精製の問題があるが反応としては両経路が同時に起こる((11)式参照)。

この結果から、アルキルアミノ基の窒素上の水素原子はメチル基などの炭素上の水素原子と比べるとラジカルとして開裂しやすくイミノホスホランを生成することから、イミノホスホラン発生の前駆物質として応用できる。しかしカルボニル基など強い電子求引基を有し、イリド生成が可能な場合はイミノホスホランを与えず、イリドを与えることが判明した。

またこの還元反応では、一電子還元の後見られた置換基の直接的開裂の結果としての、第三級ホスフィンの生成が全く見られないことが特徴的である。これは P-N 結合が開裂して生成する窒素ラジカルが炭素ラジカルに比べ生成しにくいことに関係すると考えられる。またフェニルラジカルの開裂も見られないことはジ

フェニル(アミノ)ホスフィンが不安定であることによるとして説明される。

さらに本研究はプラスに帯電したホスホニウムイオンの還元であり、作用極である陰極近傍にホスホニウムイオンが集まり、その結果優先的に還元されると考えられる。したがって等モルの電氣量の通電まではベンズアルデヒドが単独で還元されたと考えられる反応生成物は検出できなかった。これについては同じ条件でアルデヒドのみの還元を行ってアルデヒドが消費されないことが HPLC 分析により確認できた。

- 1) N. I. Gusar, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **60**, 146 (1991).
- 2) J. Barluenga, F. Palacios, *Org. Prep. Proced. Int.*, **23**, 1 (1991).
- 3) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **48**, 1406 (1992).
- 4) S. Eguchi, Y. Matsushita, K. Yamashita, *Org. Prep. Proced. Int.*, **24**, 209 (1992).
- 5) F. Krohnke, K. Gerlach, *Chem. Ber.*, **95**, 1108 (1962).
- 6) F. Krohnke, *Chem. Ber.*, **71**, 2587 (1938).
- 7) F. Krohnke, E. Borner, *Chem. Ber.*, **69**, 2006 (1936).
- 8) G. Wittig, M. Wetterling, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **557**, 193 (1947).
- 9) G. Wittig, R. Polster, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **559**, 13 (1956).
- 10) G. Wittig, D. Krauss, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **679**, 34 (1964).
- 11) F. Weygand, H. Daniel, A. Schroll, *Chem. Ber.*, **97**, 1217 (1964).
- 12) F. Krohnke, *Chem. Ber.*, **83**, 253 (1950).
- 13) F. Krohnke, *Angew. Chem.*, **65**, 617 (1953).
- 14) 江口昇次, 岡野 孝, 有機合成化学協会誌, **51**, 203 (1993).
- 15) 江口昇次, 学術月報, **46**, 945 (1993).
- 16) J. Koketsu, Y. Ninomiya, Y. Suzuki, N. Koga, *Inorg. Chem.*, **36**, 694 (1997).
- 17) L. Horner, H. Oediger, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **627**, 142 (1959).
- 18) H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.*, **28**, 483 (1963).
- 19) L. Horner, A. Gross, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **591**, 117 (1955).
- 20) H. Meyer, J. Staudinger, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 635 (1919).
- 21) A. V. Kirsanov, R. G. Makitra, *Zh. Obshch. Khim.*, **26**, 907 (1956).
- 22) H. J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.*, **75**, 475 (1963).
- 23) H. H. Sisler, A. Sarkis, H. S. Ahuja, R. J. Drago, N. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2982 (1959).
- 24) R. Appel, A. Hauss, *Chem. Ber.*, **93**, 405 (1960).
- 25) L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.*, **1961**, 161.
- 26) L. Horner, H. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 203.
- 27) L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 965.
- 28) L. Horner, F. Rottger, H. Fuchs, *Chem. Ber.*, **96**, 3141 (1963).
- 29) L. Horner, *Electroanal. Chem.*, **20**, 245 (1969).
- 30) H. Matschiner, K. Issleib, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **354**, 60 (1967).
- 31) L. Horner, J. Haufe, *Chem. Ber.*, **101**, 2903 (1968).
- 32) J. Grimshaw, J. S. Ramsey, *J. Chem. Soc., B*, **1968**, 63.
- 33) M. Finkelstein, *J. Org. Chem.*, **27**, 4076 (1962).
- 34) T. Shono, M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2728 (1968).
- 35) J. H. P. Utley, A. Webber, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 1154.
- 36) P. F. Iversen, H. Lund, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3523.

- 37) 蒔田 桂, 安藤文雄, 二宮善彦, 額額統吾, 日化, **1998**, 470.
- 38) W. Rundel, P. Kaestner, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **686**, 88 (1965).
- 39) M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, A. E. Shipov, *Zh. Obshch. Khim.*, **35**, 1574 (1965).
- 40) Y. Kobayashi, T. Koizumi, E. Yoshii, *Yakugaku Zasshi*, **97**, 1049 (1977).
- 41) A. Zwierzak, I. Podstawczynska, *Angew. Chem.*, **89**, 737 (1977).
- 42) 高本 進, 稲本直樹, 中原勝儼, 山崎 昶編, “化合物の辞典”, 朝倉書店 (1997).
- 43) 野間帷道編, “有機化合物辞典”, 講談社サイエンティフィック (1985).
- 44) H. Cassebaum, H. Wiedunwilt, K. Dierbach, Ger. (East) Patent, 54004 (1967); *Chem. Abstr.*, **67**, P53771c (1966).
- 45) R. S. Alexander, G. W. William, U. S. Patent, 3328415 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, P68977h (1967).

Selective Formation of Phosphonium Ylide or Iminophosphorane by Electroreduction of Alkylaminophosphonium Salt

Kei MAKITA, Kazushi KUROYANAGI, Fumio ANDO and Jugo KOKETSU*

*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University;
1200 Matsumoto, Kasugai-shi 487-8501 Japan*

Electroreduction of alkylaminophosphonium salt has been utilized for the simple and safe preparation of the iminophosphorane without the use of the organic azide or dihalophosphorus compounds. An equimolar amount of electricity was applied to give one electron reduction products, from which hydrogen atom at alpha position was cleaved giving iminophosphorane and phosphonium ylide. Under the presence of aldehyde in this system, the reaction products were isolated and identified to elucidate the reaction paths involved. The onium salt with electron donating methyl group it gave only iminophosphorane quantitatively. On the other hand, the onium salt with electron withdrawing groups such as carbonyl groups yielded only phosphonium ylide quantitatively. In case of the onium salt with benzyl group, the mixed products from both Wittig and Aza-Wittig reactions were obtained.

~~~~~