についても測定を行なった。各試料の確認はX線回折によった。

測定結果は、図1および2に示した。

図1は、K吸収端のメインピーク位置と $K\beta_5$ スペクトルのピーク位置および $K\beta_1$ のピーク位置を、それぞれエネルギー値で示してある。この図で、前二者は、ともにマンガン原子価が増加するにつれて高エネルギー側にシフトすることがあきらかとなっている。その増加割合は一原子価あたり、それぞれ約 4 eV, 0.8 eV となった。この内の K吸収端のメインピークのシフトの傾向については Nordstrand⁵⁾ および Vainshtein⁶⁾ がすでに指摘を行なっているものである。

$K\beta_5$ については、Vainshtein らの Mn_3O_4 , MnO_2 の二つの酸化物についての測定があるが、この二者の間で、一原子価あたり約 +0.6 eV の値を報告しており、この実験での値とはほぼ一致した。なお、本実験では、 $K\beta_1$ についての明瞭なシフトは観察することができなかった*2。

$K\beta_5$ のピーク強度の変化については、図2のように $K\beta_5/K\beta_1$ のピーク強度比を求めて検討したが、マンガン原子価が増加するにつれて直線的に増加していくのがわかった。ここで $K\beta_5/K\beta_1$ の相対比によったのは、 $K\beta_5$ の強度値は、他のスペクトルと同じく当然試料中のマンガン元素の濃度によっても影響をうけるから、絶

図2 $K\beta_5$ と $K\beta_1$ のスペクトル強度化

対値の比較では、純粋に化学結合の影響をあらわしているとはいえないからである。

鉄属遷移金属の高原子価の酸化物においては、以上の他さらに $K\beta_5$ と $K\beta_1$ との間に別のサテライト $K\beta_5'$ が存在することが報告されている^{2), *3} が、本実験においてはつぎのようであった。すなわち、 $KMnO_4$ では $K\beta_5$ と同程度の強度に、 K_2MnO_4 ではその半分程度に、また MnO_2 , Mn_2O_3 では、わずかにその存在が認められ、低原子価になるにつれて $K\beta_5$ よりも遙かに急速に強度が弱まっていく傾向が見出された。

(昭和40年11月、第3回X線工業分析討論会講演)

*3 このスペクトルについては、最近 É. E. Vainshtein らおよび M. A. Blokhin らによっても研究が進められている³⁾ が、 $K\beta_1'$ とよばれている。

5) R. A. Van Nordstrand, "Non-Crystalline Solids", John Wiley & Sons, New York (1960) p. 168.

6) É. E. Vainshtein, R. M. Ovrutskaya, B. I. Kotlyar, *Soviet Phys.-Solid State*, 5, 2150 (1964).

*2 $K\beta_1$ のシフトについては、最近合志ら(合志, 鹿内, 増田, 日化第19年会講演, 予稿集II, p. 361), 鈴木ら(第13回応物連合・第21回物理学会年会合同講演会講演, 予稿集3, p. 284)によって報告されている。

シクロブタンホスホン酸誘導体の合成^{*1, *2}

(昭和41年6月22日受理)

小田 良平・吉村 完・庄野 達哉^{*3}

アルキルホスホン酸エステル的一般合成法である Arbuzov 法¹⁾ は脂環、特に小員環ホスホン酸誘導体の合成には適用できない。そこで著者らはシクロブタンホスホン酸誘導体を合成するためにつぎの二法を検討した。

I と II から III は約 78% の収率でえられる。これをカリウム *t*-ブトキシドとともに加熱すると、臭素を含まない反応生成物が収率約 35% で得られるが、これは N' であって、シクロブタン誘導体はまったく生成しなかった。つぎに VI_b から

VI_b への反応において、塩基としてナトリウムエトキシドを用いると、約 43% の収率で2種類の生成物が得られ、その混合比は約 1:1 であり、その一つの成分は赤外スペクトルより明らかに2重結合を持つものである。2重結合を持つ副生成物を [VI_b']

*1 この報文を「小員環化合物に関する研究(第12報)」とする。

*2 前報(第11報), 庄野達哉, 木村正蔵, 奥 彬, 小田良平, 工化, 69, 2147 (1966).

*3 Ryohei ODA, Tamotsu YOSHIMURA, Tatsuya SHONO 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田.

1) G. M. Kosolapoff, "Organophosphorous Compounds", John Wiley & Sons Inc., New York (1958).

と推定して、この混合物に計算量の臭素を反応させて後、蒸留したところ VII_b を単離することができた。一方、塩基として水素化ナトリウムを用いると、 VII_b' をまったく生成せず、約 50% の収率で VII_b が得られた (VII_b の赤外吸収より、 $\text{P}=\text{O}$ 1270cm^{-1} ; $\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 1155cm^{-1})。

図 1 に VII_b の赤外スペクトルを示す。

図 1 1-カルボエトキシシクロブタンホスホン酸ジエチルの赤外スペクトル

つぎに VII_a をナトリウムエトキシドを用いて処理すると、反応生成物は 3 種の混合物となり、これは赤外スペクトル、あるいは臭素吸収量などから VII_a 、 VII_a' および VII'' の混合物であると

推定される。生成比は $\text{VII}_a : \text{VII}_a' : \text{VII}'' = 1 : 7 : 25$ であった。 VII_b を加水分解、脱炭酸して IV をうるころみは成功しなかった。加水分解はまずホスホネート基においておこる。したがって、脱炭酸の過程において分子間あるいは分子内でいろいろな組合せの無水物を形成し、脱炭酸をさまたげていると推定される。

実験の部

1. アリルカルビニルホスホン酸ジエチル (IV')

I 16.6 g (0.1 mol) と II 43.2 g (0.2 mol) との混合物を 150°C で 1 時間反応させると 10 g (0.092 mol) の臭化エチルを発生した。この反応混合物を蒸留して、 III 21.5 g (77.8%) をえた。bp $47\sim 48.5^\circ\text{C}/7\text{ mmHg}$, III 53 g (0.19 mol) を t -ブタノール 50 ml に溶かし、 $50\sim 55^\circ\text{C}$ に保ちつつカリウム 8 g (0.205 mol) と t -ブタノール 210 ml とから調製したアルコール溶液を滴下した。さらに湯浴上で 1 時間還流したのち、水中に投じ、エーテル抽出、蒸留して、 IV' 13 g (33.9%) をえた。bp $103^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$ 。

2. 1-カルボエトキシシクロブタンホスホン酸ジエチル (VII_b)

VII_b は常法に従って I と V_b から合成した。収率 86%, bp 156

$^\circ\text{C}/24\text{ mmHg}$ 。a) VI_b 106 g (0.47 mol) に 95.1 g (0.47 mol) の臭化メチレンを加え、かきまぜながら 2 倍量のナトリウムエトキシド溶液を、反応温度を $60\sim 65^\circ\text{C}$ に保ちつつ滴下し、さらに同温度で 1 時間加熱した。生成した臭化ナトリウムをろ別し、濃縮後水洗、エーテル抽出し、エーテル層を蒸留して生成物を 54.5 g (43.2%) 得た。bp $118\sim 120^\circ\text{C}/2.5\text{ mmHg}$ 。この生成物はガスクロマトグラフにより 2 種の化合物のほぼ 1:1 混合物であることが確認された。一方の化合物が VII_b' であると推定して計算量の 1.2 倍の臭素の 20% 四塩化炭素溶液を、この生成物の 20% 四塩化炭素溶液に滴下し、2 時間放置後、未反応臭素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で除き、蒸留して VII_b を得た。bp $117\sim 118^\circ\text{C}/25\text{ mmHg}$, 収量 17.5 g (12.8%)。

元素分析 ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{PO}_5$)

C: 50.10 (50.00), H: 8.32 (8.01), P: 11.37 (11.71)

b) VI_b 56.5 g (0.25 mol) のジオキサン溶液 (400 ml) に水冷下、水素化ナトリウム 6 g (0.25 mol) の 10% ジオキサン懸濁液 (55 ml) を滴下し、約 2 時間かきまぜたのち、この溶液を臭化トリメチレン 101 g (0.5 mol) のジオキサン溶液 (50 ml) 中に滴下した。30 分かきまぜを続けたのち、常法にしたがって処理し、 VII_b 33 g (49.3%) を得た。このものは a) 法で得た VII_b とガスクロマトグラフで同定確認した。

3. 1-カルボキシシクロブタンホスホン酸ジエチル (VII_a)

I と昇華法で精製した V_a とを 120°C に 6 時間加熱すると、ほぼ定量的に塩化エチルを発生し、30.8% の収率で VII_a を得た。bp $95^\circ\text{C}/5\text{ mmHg}$, リン分析値 (理論値) 15.79% (15.59%)

この時副生成物としてモノクロル酢酸エチルおよびジエチルホスファイトがそれぞれ 18.9% の収率で得られた。これはエステル交換生成物である。

VI_a 19.6 g (0.1 mol) を 180 g のジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム) に溶かし、 $0\sim 5^\circ\text{C}$ に保ち、かきまぜながら 6.9 g (0.3 mol) のナトリウムエトキシドのアルコール溶液 (10 ml) を滴下した。温度を室温にもどし、この溶液に臭化トリメチレン 25.5 g (0.126 mol) を 25 g のジグリムに溶かした溶液を滴下し、12 時間かきまぜた。そののち反応混合物を $0\sim -5^\circ\text{C}$ に冷却し 10% 塩酸 142 ml を滴下、8 時間放置した。水とアルコールを留去し、臭化ナトリウムをろ別、ジグリムを留去し、さらに臭化ナトリウムを水洗、除去、つぎにエーテル抽出し、蒸留して 13 g の留出物を得た。bp $104\sim 114^\circ\text{C}/0.01\text{ mmHg}$ 。この留出物はガスクロマトグラフで 1:7:25 の比率の 3 種の生成物の混合物であった。これらをそれぞれ、この順に VII_a 、 VII_a' 、 VII'' と仮定すると、この混合物は計算値と一致する臭素を吸収した。そして臭素処理した試料を蒸留して、ガスクロマトグラフにより VII_a に対応する部分の変化していないことが確認された。したがってこの生成物の推定は正しいと考えられる。 VII_a の量は非常に少ないので単離、精製は困難であった。