し、 $\text{>P-O-CH-CH}_2\text{-}$ の構造と推定される。

さらにモノチオール炭酸 O, S-エチレンエステルとの付加体 (V) においては、IR スペクトルにおいてカルバメートカルボニル吸収が他の酸素エステルと同じ 1700cm^{-1} に存在し、チオールエステルにおいて予想される低波数への移動が見られないこと⁸⁾、および 510cm^{-1} に P-S-C に帰属される吸収⁹⁾ が存在することから、P-S-C 構造を有しているものと考えられる。

つぎにおのおの炭酸エステルと亜ホスフィン酸アミドとの反応のしやすさは反応時間と反応収率からみて、炭酸プロピレン>炭酸エチレンの順に反応性が大きく、亜ホスフィン酸アミドでは窒素上の置換基による立体障害の見られることから、炭酸エステルとの反応は亜ホスホン酸アミドの窒素のカルボニル炭素への親核的攻撃¹⁰⁾により起こるものと考えられる。

8) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex molecules", John-Wiley, Inc. New York (1964).

モノチオール炭酸 O, S-エチレンエステルと亜ホスフィン酸アミドとの反応でも、主反応は 1:1 付加反応であり、炭酸エチレン、炭酸プロピレンとおなじ反応径路をとるものと推定されるが、炭酸エチレンなどの場合より反応が非常に早いことは、軟いイオウ原子にたいする軟いリン原子の攻撃が、窒素のカルボニル炭素への攻撃を背面から促進する結果であると考えられ、脱イオウ反応はリンによるイオウへの攻撃が先行してしまい、リン原子がオクテット拡張する反応が優先した結果であると考えられる。

チオン炭酸エステルの場合は、Corey らの結果とまったくおなじ形式の反応が進み、脱イオウ反応のみがつぎのカルベン中間体を経て選択的に起こるものと考えられる。

9) D. E. C. Lorbridge, *J. Appl. Chem.*, 6, 456 (1956).

10) 瀬瀬, 酒井, 石井, 工化, 73, 205 (1970).

N, N-ジ置換エチレンホスホロアミドと無水酢酸の反応^{*1,*2}

(昭和 44 年 6 月 19 日 受理)

瀬瀬 銃吾・酒井 鎮美・石井 義郎^{*3}

N, N-ジ置換エチレンホスホロアミド (P-N) と無水酢酸 (Ac_2O) の反応を、残存する無水酢酸および生成する酸アミドの IR 吸収を追跡することにより、反応速度を測定した。反応速度は各成分に一次の計二次式 $v=k[\text{P-N}][\text{Ac}_2\text{O}]$ で示され、この反応においてホスホロアミドの窒素につく置換基と反応速度の関係は Taft 式では説明できず、アミン置換基中の α 位の水素が関与する付加的超共役効果が働かし、この反応はカルボニル基の窒素に対する求電子的反応であることを見出した。

1 緒 言

P-N 結合を有している化合物と酸無水物の反応は、(1) 式により酸アミドとアシルホスファイトを与えることが知られている¹⁾。

P-N 化合物においては、P, N ともに V 族元素であり、比較的那塩基度も近く、反応端を二つともつものとして考えることができる。たとえば、P-N 化合物と RX の反応はリンにおいて 4 級

化が起こることが知られている²⁾。一方、カルボニル化合物との反応は、本反応を含めてリンがカルボニル基へ攻撃する機構では説明しにくい生成物を与える³⁾。これらの反応の機構に関しては、今まで詳しい速度論的研究が行われていないので、反応機構にも定説のないのが現状である。本報では N, N-ジ置換エチレンホスホロアミド (P-N) と無水酢酸の反応を窒素上の置換基を変えることにより検討し、反応性におよぼす因子および反応機構について論ずる。

2 実 験

2.1 反応試薬

N, N-ジ置換エチレンホスホロアミド 文献⁴⁾ にしたがって、まずエチレンホスホロクロリドを合成し、これと第二アミンを

2) G. Zwart, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3984.

3) 瀬瀬, 酒井, 石井, 73, 201 (1970).

4) A. E. Arbuzov, V. M. Zoroastrova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otdel. Khim. Nauk*, 1952, 770.

*1 この報文を「リンを含む化合物の反応 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 工化, 72, 201 (1969).

*3 Jûgo KOKETSU, Shizuyoshi SAKAI, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町。

1) M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, A. E. Shipor, *Zh. Obshch. Khim.*, 33, 320 (1963); D. Haualla, R. Woef, F. Mathis, *Bull. Soc. Chim*, 1964, 2751.

表 1 エチレンホスホロスアミド $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right) \text{PNR}_2$ の沸点,

融点, 屈折率および比重				
R	沸 点	融 点	n_D^{20}	d_4^{20}
Et	72.5~75.0°C/ 10 mmHg	—	1.4732	1.003
Pr ⁿ	92.0~92.5°C/ 8.5 mmHg	—	1.4730	1.006
Pr ⁱ	79.5~80.5°C/ 8.5 mmHg	—	1.4720	1.030
Bu ⁿ	115.5~116.0°C/ 8.5 mmHg	—	1.4735	0.997
Bu ⁱ	95.0~95.5°C/ 15 mmHg	—	1.4725	1.007
C ₆ H ₅ CH ₂	87.0~88.0°C/ 0.5 mmHg	71~72°C	—	—
シクロ- C ₆ H ₁₁	120.0~122.0°C/ 0.4 mmHg	54~55°C	—	—

第三アミンの存在下塩形成反応により合成した。その性状をまとめて表 1 に示した。

無水酢酸 (A_{C₂O}) 市販の特級無水酢酸を蒸留をくり返して精製したものを用いた。

溶媒 所定の方法⁵⁾により乾燥精製したものを用いた。

2.2 生成物の検討

ほぼ等モルのエチレンホスホロスアミドと無水酢酸をエーテル中で反応させたのち、溶媒を除去し減圧下にまず酸アミド(II)を留出した。これらの酸アミドは Schotten-Baumann 法で合成した標品の酸アミドと沸点, IR, NMR とともに一致した。エチレンアセチルホスファイト(I)は高温では分解するため、酸アミド除去後減圧度を上げて蒸留して取り出した。bp 38~39°C/0.65 mmHg, $n_D^{20}=1.4500$ (文献値^{1-b)} $n_D^{25}=1.4519$, IR スペクトル $\nu_{C=O}$ 1720 cm⁻¹(vs), ν_{P-O-C} 1010~1050 cm⁻¹ (幅広い吸収); NMR: $\tau_{C_6H_6}$ (TMS 基準) 8.00 (3H, 一重線), 6.15 (4H, 二重線, J_{CHOP}=5 Hz); リン分析 20.03% (C₄H₇PO₄ としての理論値 20.67%)。

2.3 速度の測定

窒素置換したフラスコにホスホロスアミドを所定の溶媒に溶かして秤りこみ、反応温度に保ち既知量の無水酢酸を加えて反応を開始する。一定の時間ごとに反応物を注射器でとり出し、ただちに IR スペクトルで存在する酸無水物と酸アミドの量を定量した。なお定量にはそれぞれの標品による検量線を用いた。

3 実験結果

3.1 反応次数の検討

表 2 はベンゼン中, *N, N*-ジ-*n*-ブチルエチレンホスホロスアミドと無水酢酸の 30°C での反応結果であり、この反応では生成する酸アミドの量と減少する無水酢酸の量は等しく、両者から計算した 2 次反応速度は誤差範囲内で一致する。

さらに表 3 に *N, N*-ジ-*n*-プロピルエチレンホスホロスアミドおよび *N, N*-ジ-*iso*-ブチルエチレンホスホロスアミドと無水酢酸の反応を、おのおのの初濃度を変えて測定した結果を示す。

2 次の速度式から計算した速度定数は、濃度を变化させた場合も一定の値を示し、この反応は (2) 式に従うことを示している。

5) Weissberger, Proskauer, Riddick. Toops, "Organic Solvents", 2nd Ed. Interscience Publishers, New York 1955.

表 2 ベンゼン中 *N, N*-ジ-*n*-ブチルエチレンホスホロスアミドと無水酢酸の反応

[P-N]₀=[A_{C₂O}]₀=0.0500 mol/l, 温度 30.0°C

反応時間 (min)	無水酢酸残存量 (mol/l)	酸アミド生成量 (mol/l)	k_2 (l/mol·min)
0	0.0419	0.0090	—
6	0.0376	0.0124	0.456
13	0.0336	0.0168	0.454
20	0.0304	0.0202	0.450
28	0.0276	0.0228	0.439
35	0.0253	0.0247	0.447
42	0.0233	0.0272	0.453
51	0.0213	0.0287	0.450
60	0.0196	0.0302	0.454
67	0.0186	0.0313	0.448
76	0.0174	0.0324	0.449
平均			0.451±0.010

表 3 ベンゼン中の反応速度におよぼすホスホロスアミド: A_{C₂O} の初濃度の影響

反応温度 30.0°C

[P-N] ₀	[A _{C₂O}] ₀	k (l/mol·min)
R=Pr ⁿ		
0.025	0.025	0.625
0.050	0.050	0.611
0.050	0.025	0.610
0.025	0.050	0.610
R=Bu ⁱ		
0.075	0.025	0.136
0.050	0.050	0.137
0.025	0.075	0.137

$$v = -\frac{d[A_{C_2O}]}{dt} = \frac{d[\text{酸アミド}]}{dt} = k_2 [P-N] [A_{C_2O}] \quad (2)$$

3.2 温度および窒素上の置換基の影響

表 4 に [P-N]₀=[A_{C₂O}]₀=0.0500 mol/l (ただしシクロヘキシル基の場合は 0.100 mol/l) の濃度でベンゼン中 (ただしシクロヘキシル基の場合は *o*-ジクロルベンゼン中) で行なった温度効果を、各種置換基をもったエチレンホスホロスアミドについて検討した結果を示す。

表 4 各種置換基を有したエチレンホスホロスアミドと無水酢酸の反応

[P-N]₀=[A_{C₂O}]₀=0.0500 mol/l, 溶媒: ベンゼン (ただし R=シクロヘキシルのとき 0.1000 mol/l, 溶媒: *o*-ジクロルベンゼン)

R	Et	Pr ⁿ	Bu ⁿ	C ₆ H ₅ CH ₂	Bu ⁱ	Pr ⁱ	シクロ- C ₆ H ₁₁
pK _a ¹⁾	10.98	11.00	11.25		10.63	10.64	
σ^*	-0.100	-0.115	-0.130	+0.215	-0.125	-0.198	-0.15
E _s	-0.07	-0.36	-0.39	-0.38	-0.93	-0.47	-0.79
k (l/mol·min)							
25.0°C	1.12	0.420	0.350			0.0041	
30.0°C	1.72	0.611	0.451	0.350	0.136	0.0052	(0.0040) ²⁾
35.0°C	2.50	0.790	0.617	0.475	0.280	0.0073	
40.0°C				0.596	0.385		
45.0°C				0.750	0.510		
50.0°C							0.0173
60.0°C							0.0313
70.0°C							0.0474
E _a (kcal/mol)	14.55	11.50	10.80	9.68	10.98	10.40	13.82
log A	10.71	8.06	7.45	6.53	7.26	5.23	7.53

1) 第二アミンの pK_a 値, 文献 7)。

2) 外挿値。

図 1 に Arrhenius プロットを示し、これにより計算した活性化エネルギーおよび log A 値もあわせて表 4 に示してある。

3.3 溶媒の影響

N, N-ジ-*n*-プロピルエチレンホスホロスアミドおよび *N, N*-ジ-*iso*-ブチルエチレンホスホロスアミドと無水酢酸の反応を、おのおの 0.0500 mol/l の初濃度で 30°C で各種溶媒中で測定した

図1 ベンゼン中各種エチレンホスホロアミドを無水酢酸の反応の温度変化

$$[\text{PN}]_0 = [\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0.0500 \text{ mol/l}$$

ただし R = シクロ C₆H₁₁ のとき 0.1000 mol/l, 溶媒: o-ジクロロベンゼン

表5 各種溶媒中におけるホスホロアミドと無水酢酸の反応

$$[\text{PN}]_0 = [\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0.0500 \text{ mol/l, 反応温度 } 30.0^\circ\text{C}$$

溶 媒	ϵ	k (l/mol·min)	
		R = Pr ⁿ	R = Bu ⁱ
ベンゼン	2.284	0.611	0.136
アニソール	4.33	0.920	0.229
クロロベンゼン	5.621	0.985	0.280
o-ジクロロベンゼン	9.93	1.165	0.380

図2 各種溶媒中におけるエチレンホスホロアミドと無水酢酸の反応

$$[\text{PN}]_0 = [\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0.0500 \text{ mol/l, 反応温度 } 30.0^\circ\text{C}$$

○: R = Prⁿ, ●: R = Buⁱ

結果を表5に示す。

この速度定数の対数 $\log k$ は溶媒の誘電率の逆数 $1/\epsilon$ と良好な直線関係(図2)を示している。 $\log k = m(1/\epsilon)$ の m の値は R = Prⁿ の場合で -1.1, R = Buⁱ の場合で -1.5 であった。

4 考 察

ホスホロアミドとカルボニル化合物の反応においては、a) 窒素原子のカルボニル炭素への求核的攻撃、b) リン原子によるカルボニル炭素への求核的攻撃、c) リン原子によるカルボニル酸素へのオクテット拡張を伴う親電子的反応、d) リン原子のエステル酸素への親電子的反応などの諸経路が考えられる。生成物の構造が >P-O-C(=O)- であることから¹⁾、b) の反応経路は否定され

る。c) および d) に関しては、両者とも定説がないのが現状であるが、c) か d) のいずれかの径路を通るとすれば、リン原子が直接関与する反応であるから、エチレンホスホロアミドの窒素上の置換基の影響については、a) の場合と明らかに異なるはずである。リン原子の酸素原子への親和力、換言すればオクテット拡張能はリン上の電子密度の小さくなるほど大きい傾向を有している⁹⁾。本実験の場合、リン原子と窒素原子とは $p_\pi-d_\pi$ 結合により電子の非局在化が起り、窒素上の置換基の誘起効果が窒素を通してリン原子に伝わりやすいとして、立体障害のほぼ等しい Buⁿ- と C₆H₅CH₂- を窒素上の置換基としてもつエチレンホスホロアミドの反応速度定数から求めた Taft の ρ^* 値は -0.194 と負の値を示していること、および立体障害の効果がかなり大きいことなどから、リン原子が直接反応に関与しているとは考え難く、この反応の主要因子には窒素原子の電子状態が関与すると解釈されよう。

窒素原子が塩基として作用する場合には、一般的にいて二通りの電子的効果が考えられ、遷移状態が原系により近い場合(反応性の大きい場合)には、アミン自身の塩基度と反応性が関係付けられるはずである。他方、遷移状態が生成系に近い構造を有する場合には、その反応性は Taft 式と相関性をもつ。

本実験の結果は明らかにアミンの塩基度(ただしホスホロアミドの塩基度については測定値がないので、第二アミンそれ自身の値を用いた)⁷⁾ とは相関性がない。また図3に示す Taft 式との相関性も、シクロヘキシル、イソプロピル基を置換基とするホスホロアミドの場合に著しい直線性からのずれを示しているし、他の場合も良好な相関性を有しているとは言い難い。

このような事実は、Arnett らの酢酸メチルとアミンの反応⁸⁾や、小田らのエチレンカルボナートとアミンの反応⁹⁾ においても見ら

図3 各種置換基を有するエチレンホスホロアミドと無水酢酸の反応への Taft 式の適用

- 1) A. E. Ramirez, A. Agui, Abstr. of Papers 134th Meeting Am. Chem. Soc., Chicago, Ill, 1958.
- 2) H. K. Hall, Jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 5441 (1957).
- 3) E. McC. Arnett, J. G. Miller, A. R. Day, J. Am. Chem. Soc., 72, 5635 (1950).
- 4) 田伏岩夫, 小田良平, 日化, 84, 162 (1963).

表 6 各種置換基をもつエチレンホスホロアミドと無水酢酸の反応速度定数と α -メチレン除去法による置換基定数

R	σ^{***}	E_s^{***}	$\log k$ ($l/mol \cdot min$)	酢酸メチルのアミ ノリシス k_2 (25°C) ($l/mol \cdot hr$) ^{b)}	エチレンカルボナ ートのアミノリシス k_2 (50°C) ($l/mol \cdot sec$) ^{c)}
Et	0.00	0.00	0.235	1.11×10^{-2}	—
Pr	-0.100	-0.07	-0.214	8.79×10^{-3}	3.12×10^{-5}
Bu ⁿ	-0.115	-0.36	-0.371	1.06×10^{-2}	2.66×10^{-5}
Bz	+0.600	-0.90	-0.455	1.65×10^{-3}	1.68×10^{-6}
Bu ⁱ	-0.198	-0.47	-0.665	4.35×10^{-3}	1.31×10^{-5}
Pr ⁱ	-0.490	-1.24	-2.284	—	—
シクロ C ₆ H ₁₁	-0.490 ^{d)}	-1.24 ^{d)}	-2.40 ^{e)}	—	3.30×10^{-6}

a) α -メチレン除去法による Taft の置換基定数。

b) 文献 8) のデータから。

c) 文献 9) のデータから。

d) $-CH_2-$ を $-CH_3$ とみなしイソプロピル基と同じ構造と仮定した。

e) 外挿値

れ、アミンに対する α -炭素上の水素数の少ないイソプロピル、シクロヘキシルなどの反応が遅いことがその特長であり、 α -メチレン基による付加的起共役効果が重要となる。このような場合には小田らの用いた⁹⁾ α -メチレン除去法が適用されることが期待され、本実験結果に適用した結果を表 6 に示した。なお表 6 には Arnett および小田らの反応の速度定数もあわせて挙げてある。

図 4 には置換基の立体効果のほぼ等しい N, N -ジ- n -ブチルエチレンホスホロアミドと N, N -ジベンジルエチレンホスホロアミドの速度定数から、(3) 式により計算した $\rho^* = -0.194$ を用いたときの Taft 式が示してある。

$$\log k_a/k_b = \rho^*(\sigma_a^* - \sigma_b^*) \quad (3)$$

図 4 各種置換基を有するエチレンホスホロアミドと無水酢酸の反応への Taft 式の適用 (α -メチレン除去法による)

図 4 において N, N -ジベンジルエチレンホスホロアミドが直線の上方に位置することは異常な現象であるが、超共役に代わってフェニル基が δ^+ の分散を助ける結果、反応性が上がったと考えれば理解できよう。

図 4 の直線の傾きから $S = +1.0$ なる値をうる。これに対して酢酸メチルとアミンの反応⁸⁾では $\rho^* = -1.53$, $S = 1.5$, エチレンカルボナートとアミンの反応⁹⁾では $\rho^* = -3.5$, $S = 2.6$ と計算され、本実験結果よりかなり大きい値である。

以上のような事実から、エチレンホスホロアミドと無水酢酸においても、反応を支配する主因子は窒素置換基の α -炭素上の水素による付加的起共役効果であり、したがって反応はリン原子でなく、窒素原子が直接関与する反応であるといえる。さらに 2 分子反応であること、および溶媒効果の結果などから、つぎの反応経路が成立するものと考えられる。

この遷移状態としては、つぎの (III), (IV), (V) などが考えられる。

もし窒素によるカルボニル炭素への攻撃のみを考える (III) を通るものならば、窒素上の置換基の反応速度におよぼす影響が、 $|\rho^*|$, S とともに酢酸メチル、エチレンカルボナートのアミンとの反応の場合より小さい値を示すことが説明しにくい。したがって (IV) または (V) で示したように、律速段階においてリン原子による背面からのエステル、またはカルボニル酸素への攻撃が起こるための反応促進効果を考え、これが窒素置換基の影響を小さくしているものとして説明できる。なおこのリンによる攻撃はリン原子の置換基が環状エチレンエステルであり、立体的にも酸素への攻撃が起こりやすいとも考えられる。この場合 (IV) と (V) は現在の段階では区別することができない。