論文特集「ヘテロ原子の有機化学」

(日本化学会誌, 1987, (7), p.1255~1261)

© 1987 The Chemical Society of Japan

置換ベンジルホスホン酸誘導体の光による C-P 結合の開裂反応

(1986 年 11 月 4 日 受 理)

岡 本 能 樹*・岩 本 成 正・志 方 紀 樹・高 椋 節 夫

数種の置換ベンジルホスホン酸を合成して, その光化学反応の挙動について検討した。ニトロ-, ベンゾイル- およびフェニルスルホニルベンジルホスホン酸はアルカリ水性溶液として, パイレックスガラス容器で, 高圧水銀灯を用いて照射すると容易に C-P 結合は切れ, 対応する置換トルエン誘導体とオルトリン酸を効率よく生じる。この反応は光による分子内電子移動で始まりラジカルアニオンを経て置換ベンジルアニオンとメタリン酸モノマー陰イオンを生じるものと考えられる。ここで発生するメタリン酸モノマー陰イオンを利用してリン酸エステルの合成を行なった。すなわち *p*-(ベンゾイルベンジル)ホスホン酸を用い, 無水アルコール中, 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク-7-エンを塩基として用い, 照射することによって高収率でリン酸エステルを得ることができた。

1 緒 言

隣接したメチレン基が活性化されたホスホン酸ジエステルは塩基の存在下カルボニル化合物と反応して, 中間体として 2-ヒドロキシアルキルホスホン酸ジエステルを経て, C-P 結合の開裂が起こりオレフィンを与える (Horner-Emmons 反応)¹⁾ が, 一般に解離したアルキルホスホン酸の C-P 結合は, 化学的に安定で, 強アルカリ性で加熱還流しても変化しないことが知られている²⁾。しかし, 数少ない例として β -位にハロゲン原子をもつ β -ハロアルキルホスホン酸はアルカリ性で容易にハロゲンを脱離すると同時に C-P 結合が開裂しメタリン酸モノマー陰イオンとオレフィンを生じることは知られている (Connant-Swann 反応)³⁾。著者らはさきに, *p*-ニトロベンジルホスホン酸をアルカリ性水溶液中で照射すると, 容易に C-P 結合が切れ, メタリン酸モノマー陰イオン, *p*-ニトロトルエンおよび 4,4'-ジニトロビベンジルを生じることを見だし, その反応機構およびこの反応を利用

するリン酸エステルの合成について報告した^{4)~7)}。本報ではさらに関連する他の数種の置換ベンジルホスホン酸誘導体, とくに (ベンゾイル置換ベンジル)ホスホン酸を中心に研究した結果について報告する。

2 実 験

2.1 機 器

生成物の構造研究にはつぎの分析機器を使用した。¹H-NMR は Bruker-WM 360 型を, ³¹P-NMR は JNM FX 100 (40.25 MHz) 型核磁気共鳴装置を, 紫外吸収スペクトルは日立自記分光光度計 323 型を用いた。

2.2 試料の合成

p-[1], *m*-[2] および *o*-ニトロベンジルホスホン酸 [3] は既報⁹⁾で用いたものと同様のものを用いた。

2,4-ジニトロベンジルホスホン酸 [4] [1] を混酸 (硫酸: 硝酸 = 2:1) を用い, 80~90°C で 30 分, ニトロ化を行なった。冷えてから氷に注入し, 析出した結晶を濾別, 水で再結晶し [4] を得た。mp 199~200°C。

¹H-NMR (D₂O/DSS, pH 12) δ : 3.38(2H, d, J_{H-P} = 20 Hz), 7.3~8.5 (3H, m)

UV (H₂O, pH 12) λ_{max} 280 nm (ϵ 10000)

分析値 C 32.07%, H 3.12%, N 10.53%

C₇H₆N₂PO₇ として

計算値 C 31.95%, H 3.07%, N 10.65%

[ビス(4-ニトロフェニル)メチル]ホスホン酸 [5] (ジフェニルメチル)ホスホン酸 (mp 234~236°C) を 5°C に冷却した混酸に少しずつ加えニトロ化したのち, 水に入れ, 析出した結晶を濾過し, これを 50% エタノールで再結晶し [5] を得た。mp 103~104°C。

¹H-NMR (D₂O/DSS, pH 12) δ : 4.55(2H, d, J_{H-P} = 19 Hz), 7.4~8.1 (3H, m)

大阪大学産業科学研究所, 567 茨木市美穂ヶ丘

- 1) J. I. G. Cadogan, "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis", Academic Press Inc., London (1979) p. 155.
- 2) K. Sasse, "Organische Phosphorverbindungen Teil 1", in "Methoden der Organischen Chemie Band XII/1", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1963) p. 85; L. D. Freedmann, G. O. Doak, *Chem. Rev.*, **57**, 489(1957).
- 3) J. A. Mayard, J. M. Swann, *Aust. J. Chem.*, **16**, 596 (1963).
- 4) Y. Okamoto, N. Iwamoto, S. Takamuku, *Chem. Lett.*, **1984**, 2091.
- 5) N. Iwamoto, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1505(1986).
- 6) Y. Okamoto, N. Iwamoto, S. Toki, S. Takamuku, *ibid.*, **60**, 277(1987).
- 7) Y. Okamoto, N. Iwamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1516.

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 293 nm (ϵ 13000)

分析値 C 45.98%, H 3.12%, N 8.53%

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{PO}_7$ として

計算値 C 46.17%, H 3.28%, N 8.28%

p-ニトロベンジルホスホン酸エチル〔6〕 ベンジルホスホン酸ジエチルを $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の水酸化ナトリウム水溶液で部分加水分解しベンジルホスホン酸エチル (mp 63~64°C) とし⁸⁾、これを発煙硝酸を用い、0°C でニトロ化した。これを氷水に入れ、析出した結晶を 50% エタノールで再結晶し〔6〕を得た。mp 156.0~156.5°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 1.17 (3 H, t, $J_{\text{H-H}}=7.0$ Hz), 3.10 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 3.80 (2 H, quint, $J_{\text{H-H}}=7.0$ Hz), 7.3~8.2 (4 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 290 nm (ϵ 10600)

分析値 C 44.29%, H 4.76%, N 5.57%

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NPO}_5$ として

計算値 C 44.09%, H 4.93%, N 5.71%

3-メチル-4-ニトロベンジルホスホン酸〔7〕 *m*-メチルベンジルホスホン酸 (mp 196~197°C) を〔5〕と同様にしてニトロ化し、得られた生成物を 50% エタノール水溶液から再結晶し〔7〕を得た。mp 219~220°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 2.58 (3 H, s), 3.55 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 7.3~8.4 (3 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 274 nm (ϵ 3800)

分析値 C 41.88%, H 4.15%, N 6.23%

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NPO}_5$ として

計算値 C 41.57%, H 4.36%, N 6.06%

4-メチル-3-ニトロベンジルホスホン酸〔8〕 *p*-メチルベンジルホスホン酸 (mp 184~185°C) を〔7〕と同様に処理し、生成物を得た。mp 209~210°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 2.37 (3 H, s), 2.92 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=19.0$ Hz), 7.0~8.0 (3 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 274 nm (ϵ 3800)

分析値 C 41.84%, H 4.54%, N 5.87%

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NPO}_5$ として

計算値 C 41.57%, H 4.36%, N 6.06%

p-ベンゾイルベンジルホスホン酸〔9〕 4-メチルベンゾフェノンに四塩化炭素を溶媒として、加熱還流下、タングステンランプを照射しながら臭素を反応させて 4-(ブロモメチル)ベンゾフェノンとし、これに亜リン酸トリエチルを反応させ、*p*-ベンゾイルベンジルホスホン酸ジエチル (bp 220~225°C/0.1 mmHg) を合成した。これを $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩酸で加熱還流して加水分解したのち、水で再結晶し〔9〕を得た。mp 188~190°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 3.02 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=22.0$ Hz), 7.2~7.6 (9 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 285 nm (ϵ 30600)

pK_{a}^1 3.0, pK_{a}^2 8.5 (50% エタノール水溶液)

分析値 C 61.07%, H 4.66%, P 11.03%

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{PO}_4$ として

計算値 C 60.87%, H 4.74%, P 11.23%

m-ベンゾイルベンジルホスホン酸〔10〕 3-メチルベンゾフェノンから〔9〕と同様にして合成した。*m*-ベンゾイルベンジルホスホン酸ジエチル (bp 212~217°C/0.1 mmHg)。〔10〕 mp 150~151°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 3.00(d, 2 H, $J_{\text{H-P}}=19$ Hz), 7.2~7.7 (9 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 265 nm (ϵ 21200), pK_{a}^1 3.5, pK_{a}^2 9.0 (50% エタノール水溶液)

分析値 C 60.59%, H 4.56%, P 11.17%

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{PO}_4$ として

計算値 C 60.87%, H 4.74%, P 11.23%

(*p*-フェニルスルホニルベンジル)ホスホン酸〔11〕 フェニル=*p*-トリル=スルホニルを〔9〕と同様に臭素化してフェニル=*p*-(ブロモメチル)フェニル=スルホニルとし、これに亜リン酸トリエチルを反応させ、(*p*-フェニルスルホニルベンジル)ホスホン酸ジエチルを合成した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したのち、塩酸で加水分解し、50% エタノールで再結晶し〔11〕を得た。mp 207~208°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 3.00(2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 7.3~8.0 (9 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 251 nm (ϵ 10800)

分析値 C 49.87%, H 4.12%, P 9.73%

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{PSO}_5$ として

計算値 C 50.00%, H 4.20%, P 9.91%

p-ホルミルベンジルホスホン酸〔12〕 乾燥したエーテル 0.2 dm^3 に無水塩化スズ(II)を 38 g 加え、氷水で冷やしながら塩化水素ガスを飽和に達するまで吹き込み、これに *p*-シアノベンジルホスホン酸ジエチル 24 g をエーテル 50 ml に溶かしたものを加え、ふたたび塩化水素を飽和するまで吹き込んだ。これを室温で一昼夜放置したのち、氷水で加水分解しエーテルで抽出した。得られた *p*-ホルミルベンジルホスホン酸ジエチルをカラムクロマトグラフィーで精製したのち、これをヨウ化ナトリウム-トリメチルシリル=クロリド混合試薬⁹⁾を用いてホスホン酸ジエステルのみを選択的に加水分解し、水で再結晶して〔12〕を得た。mp 174~175°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 2.95 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 7.10~7.90 (4 H, m), 9.63 (1 H, s)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 274 nm (ϵ 17000)

分析値 C 47.87%, H 4.42%, P 15.53%

$\text{C}_8\text{H}_9\text{PO}_4$ として

計算値 C 48.01%, H 4.53%, P 15.48%

p-シアノベンジルホスホン酸〔13〕 *p*-メチルベンゾニトリルに四塩化炭素を溶媒として *N*-ブロモスクシンイミド(以下 NBS と略記する)で過酸化ベンゾイルを触媒として臭素化して *p*-ブロモメチルベンゾニトリルを合成した。これに亜リン酸トリエチルを反応させ、*p*-シアノベンジルホスホン酸ジエチル (bp 180~185°C/0.07 mmHg) を合成した。ヨウ化ナトリウム-トリメチルシリル=クロリド混合試薬を用いて、〔12〕と同様に加水分解し、得られた生成物〔13〕を 20% エタノールで再結晶した。mp 179~181°C。

8) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 70, 1261(1967).

9) 森田 毅, 岡本能樹, 桜井 洗, 有合化, 39, 973(1981).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 2.88 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 7.1~7.6 (4 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 270 nm (ϵ 2000)

分析値 C 48.98%, H 3.95%, N 7.41%

$\text{C}_8\text{H}_8\text{NPO}_3$ として

計算値 C 48.74%, H 4.09%, N 7.11%

p-アセチルベンジルホスホン酸 [14] *p*-シアノベンジル=メチル=エーテルとメチルマグネシウム=プロミドから *p*-アセチルベンジル=メチル=エーテルを合成し、これをヨウ化ナトリウム-トリメチルシリル=クロリド混合試薬で処理し *p*-アセチルベンジル=ヨウジドとした。これに亜リン酸トリエチルを反応させ、*p*-アセチルベンジルホスホン酸ジエチル (bp 165~168°C/0.1 mmHg) とし、これを塩酸で加水分解して、水で再結晶し [14] を得た。mp 192~195°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 4) δ : 2.52 (s, 3 H), 3.20 (d, 2 H, $J_{\text{H-P}}=21$ Hz), 7.1~7.9 (4 H, m)

アルカリ性重水中では 3.2 ppm のシグナルは消えた。

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 263 nm (ϵ 10200)

分析値 C 50.61%, H 5.12%, P 14.73%

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{PO}_4$ として

計算値 C 50.48%, H 5.18%, P 14.46%

[*p*-(ジフェニルホスフィニル)ベンジル]ホスホン酸 [15] ジフェニル=*p*-トリル=ホスフィンオキシドを臭素で [9] の場合と同様の方法で臭素化し *p*-(ジフェニルホスフィニル)ベンジル=プロミドとし、これに亜リン酸トリエチルを反応させ、[*p*-(ジフェニルホスフィニル)ベンジル]ホスホン酸ジエチルを合成した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したのち、塩酸で加水分解し得られた生成物を 50% エタノールで再結晶し [15] を得た。mp 220~222°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 3.00 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 7.3~7.8 (14 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 267 nm (ϵ 1900)

分析値 C 61.51%, H 4.92%, P 16.53%

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{P}_2\text{O}_4$ として

計算値 C 61.30%, H 4.87%, P 16.64%

(*p*-エトキシカルボニルベンジル)ホスホン酸 [16] *p*-メチル安息香酸エチルを [13] の場合と同様にして NBS を用いて臭素化して *p*-ブROMOMETHYL安息香酸エチルとして、これに亜リン酸トリエチルを反応させて (*p*-エトキシカルボニルベンジル)ホスホン酸ジエチル (bp 179~180°C/0.2 mmHg) を得た。これを 2 倍モル量のヨウ化ナトリウム-トリメチルシリル=クロリド混合試薬で処理し、ホスホン酸ジエステルのみを選択的に加水分解し [16] を得た。mp 153~154°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 1.16 (3 H, d, $J_{\text{H-H}}=7.0$ Hz), 2.90 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 3.60 (2 H, q), 7.10~7.90 (4 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 267 nm (ϵ 1000)

分析値 C 49.36%, H 5.12%, P 12.53%

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{PO}_5$ として

計算値 C 49.19%, H 5.37%, P 12.69%

p-クロロベンジルホスホン酸 [17] *p*-クロロベンジル=クロリドに亜リン酸トリエチルを反応させ、*p*-クロロベンジルホスホン

酸ジエチル (bp 125~130°C/0.7 mmHg) とし、これを塩酸で加水分解して [17] を得た。mp 125~130°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 2.80 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=20$ Hz), 6.9~7.8 (4 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 270 nm (ϵ 400)

分析値 C 40.49%, H 3.72%, P 15.23%

$\text{C}_7\text{H}_8\text{PClO}_3$ として

計算値 C 40.70%, H 3.90%, P 15.00%

p-フェニルベンジルホスホン酸 [18] ビフェニルをクロロメチル化して *p*-フェニルベンジル=クロリドを合成し、これに亜リン酸トリエチルを反応させ、*p*-フェニルベンジルホスホン酸ジエチル (bp 180~184°C/0.2 mmHg) とし、これを塩酸で加水分解し、つづいて 50% エタノール水溶液から再結晶して [18] を得た。mp 192~194°C。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$, pH 12) δ : 3.10 (2 H, d, $J_{\text{H-P}}=19$ Hz), 6.9~7.8 (9 H, m)

UV (H_2O , pH 12) λ_{max} 257 nm (ϵ 18300)

分析値 C 62.77%, H 5.12%, P 12.53%

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{PO}_3$ として

計算値 C 62.91%, H 5.28%, P 12.48%

2.3 光照射と生成物の分析

置換ベンジルホスホン酸 [1]~[18] を所定の濃度で溶媒に溶かし、水酸化ナトリウム水溶液を用いて所定の pH に調節し、これを直径 1 cm のバイレックスガラスの反応容器に入れ (吸収帯が低波長にあるものは石英の反応容器を用いて)、窒素ガスを吹き込み完全に酸素を追いだし、高圧水銀灯 (350 W) で、水冷下、所定の時間、光を照射したのち、クロロホルムおよび内部標準として一定量のビフェニルを加え、よくかきまぜてからクロロホルム層を分離し、ガスクロマトグラフィー (以下 GLC と略記する) (Silicone OV-17 (2%)/Chromosorb W AW DMCS, 昇温法, 80~160°C/6°C/分) で分析した。水層は $^{31}\text{P-NMR}$ を用いて、毛細管に封入したトリフェニルホスフィンの重クロロホルム溶液を外部標準物質 ($\delta=-5.6$) として分析した。

2.4 リン酸エステルの合成

[9] を $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度で無水アルコールに溶かし、それに対し 2 倍当量の 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0]ウンデカ-7-エン (以下 DBU と略記する) あるいは 2,2,4,4-テトラメチルピペリジン (以下 TMP と略記する) を加えた溶液 5 ml をバイレックスガラス容器に入れ、高圧水銀灯 (350 W) で、水冷下、1 時間光を照射したのち、 $^{31}\text{P-NMR}$ を用いて生成物の定量分析を行なった。すなわち、反応混合物に一定量のメチルホスホン酸ジメチル ($\delta=29.7$, エタノール中) を内部標準として加え、さらに外部標準としてトリフェニルホスフィンの重クロロホルム溶液を封入した毛細管を入れて行ない、その化学シフトは 85% H_3PO_4 を基準とし高磁場側を負として表示した。定量測定はとくにプロトンデカップリングし、パルス幅 (50 s) も十分に取って、緩和時間 T_1 および Overhauser 効果を考慮し測定した¹⁰⁾。置換ベンジルホスホン酸およびリン酸誘導体の $^{31}\text{P-NMR}$ のケミカルシフト値

- 10) A. D. Edward, "Phosphorus-31 NMR of Phospholipids in Micelles" in "Phosphorus-31 NMR Principles and Applications", ed. by D. G. Gorenstein, Academic Press, Inc. Orlando, Florida (1984), Chap. 14, p. 14.

は溶液の pH および溶媒の極性の増加にしたがって、低磁場側にシフトした。

2.5 量子収量の測定

定性的に光照射によって顕著な C-P 結合の開裂が確かめられた [1]~[5] および [9]~[14] について、その結合の開裂の量子収量を対応する置換トルエンの生成量を測定することによって求めた。すなわち [1]~[5] および [9] については高圧水銀灯を光源としてクロム酸フィルター (0.1% K_2CrO_4 -0.1% K_2CO_3) を用い、透過光 313 nm の光で、メリーゴーラウンド型照射装置を使用し、2,2,4-トリメチルペンタンを溶媒とする 2-ヘキサノンを経過して測定した (アセトンの生成の量子収量 0.25 を用いた)¹¹⁾。[11]~[14] ではその吸収が 313 nm 付近にはほとんどないので上で求めた [1] の 50% エタノール水溶液 (50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$, pH 12) の光分解の量子収量 0.75 を基準とし、フィルターを用いずにそれぞれの吸光度を考慮して [1] の溶液の透過度とほぼ等しい透過度をもつ濃度に調節し、石英製反応容器を用い光照射した。ただし、313 nm に十分な吸収帯をもつ [10] のみはバイレックスガラス製反応容器を用いて行なった。それらの変化率は二次的な反応の影響をできるだけ少なくするため、5% 以下に抑えて行なった。これらについてはさきのものと吸収波長および照射波長幅が異なるため厳密な意味での比較はできないが、その反応性の概略を知る上では意味のあるものと考えられる。

3 結果と考察

3.1 p- および m-ベンゾイルベンジルホスホン酸 [9] および [10] の光分解

3.1.1 反応生成物の分析: [9] の水溶液 (50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$, pH 12) を 30 分間光照射し、そのまま ^{31}P -NMR で分析を行なった。[9] のシグナル ($\delta=16.7$, $J_{H-P}=20$ Hz) はほとんど消え、オルトリン酸のジアニオンシグナル ($\delta=5.1$) のみが観察された。さらにこれにクロロホルムを加え、その抽出物を GLC で分析した。標品と比較して、4-メチルベンゾフェノンの生成が確認できた。その他の数種の生成物の存在も認められたが、これらは [9] の消滅後も 4-メチルベンゾフェノンの減少とともに増加して行くことから、二次的な反応で生成するものと考えられる。その生成物の一部は器壁に結晶として析出し、1,2-ジフェニル-1,2-ジ-*n*-ブチル-1,2-エタンジオール (mp 174.0~174.5°C, 文献値¹²⁾ 173~175°C) と同定されたが、ほかの生成物については同定できなかった。[10] の反応生成物も [9] とはほぼ同じで、主生成物は 3-メチルベンゾフェノンであった。

[9] の光反応の量子収量には酸素の存在はまったく影響しなかった。このことは溶解している酸素と相互作用しうる長寿命三重項励起状態あるいはラジカル種が中間体として存在しないことを示唆しているものと考えられる¹³⁾。

3.1.2 時間変化: [9] の水溶液 (50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$, pH 12) の

Fig. 1 Relationship between the yield of 4-methylbenzophenone and UV-irradiation time of an aqueous solution of [9] (50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$, pH 12)

光照射時間に対する 4-メチルベンゾフェノンの生成量の変化を調べた (図 1)。約 10 分でその生成量は極大値に達し、その後しだいに減少することが見られ、生成した 4-メチルベンゾフェノンはそれ自体の光反応によってすみやかに消滅して行くものと推察される。

3.1.3 pH 依存性: [9] の水溶液の紫外吸収スペクトルは、その pH によって変化した。すなわち pH 7 以下ではその吸収極大は 272 nm (ϵ 17500) であるが、9 以上になると 285 nm (ϵ 16000) にシフトした。これはそのホスホン酸の第 2 解離への変化に対応する。また 80% エタノール水溶液中、pH 8 以下では、

Fig. 2 Relationship between the quantum yield^{a)} of C-P bond cleavage of [9] and pH of its 80% ethanol solution (50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$)

a) The quantum yield was determined on the basis of the yield of 4-methylbenzophenone generated and chemical actinometry using 2-hexanone (acetone formation $\phi=0.25$)¹¹⁾. They were irradiated in a merry-go-round apparatus employing 313 nm monochromatic light using a high-pressure mercury lamp and a filter solution of 0.1% K_2CrO_4 -0.1% K_2CO_3 . The photolysis were carried out with no more than decomposition.

11) D. R. Coulson, N. C. Trang, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4511 (1963).

12) M. Gomberg, W. E. Bachmann, *ibid.*, **49**, 236 (1973).

13) N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc. Calif. (1978) p. 583.

光に対しまったく安定であるが、pH 8 以上でその C-P 結合は切れ始め pH 9.5 付近でその開裂の量子収量は最大となった(図 2)。 $[1]$ の場合 50% エタノール水溶液中で光による C-P 結合開裂開始が pH 5 であったのにくらべ高いが、その酸解離定数と比較すると、同様で、そのホスホン酸の第 2 解離の開始に対応し C-P 結合開裂が始まり、その C-P 結合の開裂にはホスホン酸基の完全解離が必要であることがわかった。ホスホン酸基の一つで解離したものの Hammett 置換基定数 σ_p は 0.29 であるが完全解離のものは -0.16 であり¹⁴⁾、その解離によってその電子供与性が増大する。第 2 解離が抑えられた対応するホスホン酸モノエステルである $[6]$ が pH 12 のアルカリ水溶液でもまったく安定であることもこれを支持している。

3.1.4 溶媒による影響：水、80% エタノールおよび 80% イソプロピルアルコールを溶媒として $[9]$ の 50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ 、pH 10 の溶液について、その C-P 結合開裂の量子収量を測定した。それらの値は 0.40, 0.36 および 0.36 であり、それらの溶媒では差はほとんど認められなかった。またイソプロピルアルコール溶媒中においても $[9]$ の $n-\pi$ 励起による還元反応がまったく認められないことから、分子内電子移動が速いため $n-\pi$ 励起状態の寿命はきわめて短いか、あるいは光励起が CT 励起で起こっているものと推察される。

3.1.5 ベンゾイルベンジルホスホン酸異性体 $[9]$ および $[10]$ の反応性の比較： o -ベンゾイルベンジルホスホン酸は合成することはできなかったが、 p - $[9]$ および m -ベンゾイル置換体 $[10]$ についてその反応性を比較した。50% エタノール水溶液中の量子収量はそれぞれ 0.36 および 0.34 であった。それらの差はほとんどなく、ニトロ置換体 $[1]$ および $[2]$ の場合 (0.76 および 0.039⁷⁾) に比較してその差は小さかった。これはむしろ p - および m -ニトロフェニル酢酸の光分解に見られる差 (0.58 および 0.52) と同じ傾向であった¹⁵⁾。

3.1.6 $[9]$ を用いるリン酸エステルの合成： $[9]$ の 50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ の無水エタノール溶液に種々の濃度の DBU あるいは TMP を所定量加え、エステル化を試みた。光照射後の 31 P-NMR によりリン酸エステルの収率を求めた結果を図 3 に示す。反応後の混合物は未反応の $[9]$ とリン酸トリエチル ($\delta=2.6$) のみで他のリン化合物の生成は認められなかった。DBU の場合、約 2 倍モル量を用いたとき、エステルの生成量は最大となり、過剰に加えるにしたがってエステルの収率は低下することが認められた。この原因として DBU による光吸収 (300~310 nm に弱い吸収をもつ) による影響が考えられる。TMP を用いた場合は 2 倍モル量でもエステルの生成量は少ないが、高濃度で減少する傾向は見られず、添加量の増加にしたがってエステルの生成量は増加した。トリエチルアミンを同様に用いた場合はまったくエステルの生成は認められなかった。これはその塩基性が弱く $[9]$ の解離が十分でなかったためと考えられる。

3.2 ニトロ置換ベンジルホスホン酸の光化学反応性

さきに、 p -, m - および o -ニトロベンジルホスホン酸 $[1]$, $[2]$ および $[3]$ の反応について検討を行なったが⁷⁾、本報ではそれ以外のニトロ置換ホスホン酸誘導体、すなわち 2,4-ジニ

Fig. 3 Change of yields of ethyl dihydrogenphosphate by addition of organic bases (Irradiation conditions: $[9]$ 50 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$, EtOH, 1 h)

○: DBU ●: TMP

ロベンジル- $[4]$ 、ビス(ニトロフェニル)メチル- $[5]$ 、3-メチル-4-ニトロベンジル- $[7]$ および 4-メチル-3-ニトロベンジルホスホン酸 $[8]$ について検討した。ジニトロ置換体 $[4]$ およびビス(p -ニトロフェニル)置換体 $[5]$ の C-P 結合の切れる量子収量はそれぞれ 0.15 および 0.056 で置換体 $[1]$ よりも小さかった。他のアルキル置換ニトロベンジルホスホン酸 $[7]$ および $[8]$ は C-P 結合の開裂が認められなかった。これらはいずれもメチル基をニトロ基のオルト位にもち、その立体障害によってニトロ基の芳香環との共役系に必要な平面性が妨げられていることと電子供与性であるメチル基の導入によるその芳香環の電子受容性の低下することが原因と考えられる。

3.3 各種置換ベンジルホスホン酸の光化学反応性

数種の p -置換ベンジルホスホン酸について、光照射による C-P 結合の開裂におよぼす p -置換基の影響を明らかにするために比較検討した。

これらの p -置換ベンジルホスホン酸の中で、C-P 結合の開裂が顕著に観察されたものは $[1]$, $[9]$ および $[11]$ だけであるが、 $[12]$, $[13]$ および $[14]$ でも長時間光照射するとわずかに C-P 結合の開裂が観察された。この光反応ではそれらの Hammett 置換基定数¹⁶⁾の σ_p および σ_p^- と C-P 結合の開裂の難易には相関関係は認められず(表 1)、C-P 結合の開裂には基底状態におけるメチレン基の電子密度、あるいは結合が切れ生成する置換ベンジルアニオンの安定化への置換基の寄与が直接重要な働きをしているのではなく、むしろ置換芳香環の還元電位および光励起された置換ベンジルホスホン酸のポテンシャルエネルギーの高低が関与しているものと推察される。表 1 にはこれらの置換芳香環の還元電位と密接な関係があると推察される対応する置換トルエンの還元電位¹⁷⁾も示した。

さきに、 $[1]$ についてレーザーせん光光分解法を用いて検討した結果⁹⁾、反応はまず解離して電子供与性の高められたホスホ

14) H. H. Jaffe, L. D. Freedmann, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2209(1953).

15) J. D. Margerm, C. T. Petrusis, *ibid.*, **91**, 2467(1969).

16) 稲本直樹, “化学セミナー 10 ハメット則-構造と反応性”, 丸善 (1983) p.143.

17) J. A. Dean, “Lang’s Handbook of Chemistry”, McGraw-Hill Inc., New York (1973) Section 6, p. 22.

Table 1 Photochemical reactivities of (*p*-substituted benzyl)phosphonic acids

Compound	Substituent X	Quantum yield ^{a)}	$\sigma_p^{16)}$	$\sigma_p^{-16)}$	$E_{1/2}(\text{S. C. E.})^{17)}$
[1]	NO ₂	0.76	0.78	1.24	-0.75
[9]	C ₆ H ₅ CO	0.40	0.36	0.48 ^{b)}	-1.42
[11]	C ₆ H ₅ SO ₂	0.08	—	—	—
[12]	CHO	0.001	0.22	1.04	-1.44
[13]	CN	0.001	0.66	0.88	—
[14]	CH ₃ CO	0.001	0.50	0.84	-1.62
[15]	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)	0	—	0.85	—
[16]	C ₂ H ₅ OCO	0	0.45	0.64	—
[17]	Cl	0	0.23	—	—
[18]	C ₆ H ₅	0	0.16	—	-2.70

a) The quantum yields of [1] and [9] were determined by the similar method as described in the footnote of Fig 2. Each 90% ethanol solution of [11]~[18] ($10^3 \sim 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 12, N₂) having an absorbance identical with that of the solution of [1] at each λ_{max} was irradiated in a quartz tube for 1~9 h with a 350 W high-pressure Hg lamp without the filter, because of absence of its absorption bands at 313 nm. The quantum yields of [11]~[14] were determined on the basis of the yields of the corresponding substituted toluenes generated and chemical actinometry using [1].

b) This value was calculated by the equation¹⁶⁾ of $\sigma_p^- = -0.24\sigma_m + 1.59\sigma_p + 0.09$.

ノ基から電子受容性の大きい置換芳香環への分子内光電子移動によりラジカルアニオンを生じ、ついで、その C-P 結合が開裂し *p*-ニトロベンジルアニオンとメタリン酸モノマー陰イオンとなることを明らかにしたが、[9] の場合も同様の機構で反応は進むものと考えられる。推察される [9] の光反応過程を図式 1 に示す。

4 結 論

数種の電子求引性置換基をもつベンジルホスホン酸誘導体の光分解反応性を検討した結果、ニトロ置換体のほか、ベンゾイルお

よびフェニルスルホニル基をもったものはニトロ置換体と同様に容易に C-P 結合が切れ置換トルエン誘導体とメタリン酸モノマー陰イオンを生じる。この反応機構はニトロ置換体の場合と同様と考えられる。これを用いリン酸エステルを合成することができた。

終わりに、本研究を行なうにあたり大阪大学産業科学研究所材料解析センターの御協力を得られたこと、また、研究費の一部を文部省の科学研究補助金(特定研究 61223019)によったことに對し感謝の意を表します。

Special Articles on
Organic Chemistry of Heteroatoms

Photochemical C-P Bond Cleavage of Some (Substituted Benzyl)phosphonic
Acid Derivatives

Yoshiki OKAMOTO*, Narimasa IWAMOTO, Toshiki SHIKATA
and Setsuo TAKAMUKU

*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University ;
Ibaraki-shi 567 Japan*

Upon UV-irradiation, some (substituted benzyl)phosphonic acids underwent easily C-P bond cleavage in a basic aqueous solution (pH 8 or above), resulting in the formation of corresponding substituted toluenes and orthophosphate. The photochemical C-P bond cleavage of nitro-, benzoyl-, and phenylsulfonyl-substituted derivatives were observed, but ethoxycarbonyl-, chloro-, di-phenylphosphinyl-, and phenyl-substituted derivatives were stable on irradiation. This photolysis may proceed *via* an intramolecular electron transfer from PO_3^{2-} group to substituted aromatic moiety to give a radical anion as a transient intermediate, which undergoes C-P bond cleavage to give substituted benzyl anion and monomeric metaphosphate ion. The photolysis of a 1:2 molar mixture of *p*-(nitrobenzyl)- or *p*-(benzoylbenzyl)-phosphonic acid and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in excess alcohol gave alkyl dihydrogenphosphate in fairly good yields.