

ホスフィンの電極酸化を利用する合成反応



研究ノート

大森秀信*, 前田初男**

Synthetic Application of Electrochemically Generated Triphenylphosphine Radical Cation

Key Words : Triphenylphosphine, Quaternary Phosphonium Ion, Electrochemical Synthesis, Optically Active Aminoaldehyde

1. はじめに

アクリロニトリルの電解二量化によるアジポニトリルの合成法が開発されて以来、合成手段としての有機電解反応の有用性が改めて認識され、数多くの研究がなされてきた¹⁾。これらは、電極上で発生するラジカル、ラジカルイオン、イオン等の活性種の反応を利用する有機化学と見なすことができる。本稿では、トリフェニルホスフィン [Ph₃P(1)] の一電子酸化により発生するラジカルカチオンの反応とその合成化学への応用の可能性について、筆者らの最近行っている研究を簡単に紹介したい。

2. トリフェニルホスフィンラジカルカチオンの反応性

三価のリン化合物は、相当するアミンと対比

させてその性質が述べられることが多い。トリフェニルホスフィンラジカルカチオン [Ph₃P^{•+}(2)] とトリフェニルアミンラジカルカチオン [Ph₃N^{•+}] とを比較すると、後者の電荷および不対電子が三つのフェニル環上に広く非局在化されるのに対して、2 の場合はこれらはほとんどリン原子上に局在化されている。従って、Ar₃N^{•+} で表されるラジカルカチオンは一般に適度の安定性を有し、間接電解酸化反応のメディエーターとして利用される²⁾。一方、2 はベンゼンのような求核性の非常に弱い化合物とも反応するほど、強力な親電子体であることが示されている³⁾。ホスフィン 1 を求核体 (Nu-L) 存在下、非水溶媒中で電解酸化すると、チャート 1 に示す経路で四級ホスホニウム塩 3 が生成する。この場合、3 のカウンターアニオンは支持電解質に由来する求核性の弱いアニオンとなるため、アルコキシホスホニウム塩のような、通常の化学的方法では単離が困難なホスホニウム塩をも比較的容易に得ることができる。また、チャート 1 の反応は一段階で進行し、基質と支持電解質以外に特殊な試薬や高価な試薬を用いる必要はほとんどない。



*Hidenobu OHMORI
1938年11月14日生
大阪大学大学院薬学研究科博士課程、1966年単位修得
現在、大阪大学薬学部製薬化学科、教授、薬学博士、有機電気化学
TEL 06-877-5111 (内線 6131)



**Hatsuo MAEDA
1959年6月14日生
大阪大学大学院薬学研究科後期課程、1988年修了
現在、大阪大学薬学部製薬化学科、助手、薬学博士、有機化学
TEL 06-877-5111 (内線 6163)

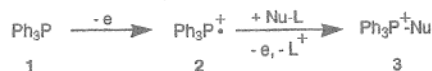


チャート 1

3. ラジカルカチオン2と求核試薬との反応⁴⁾

チャート1の電解反応によって、これまでチャート2に示すようなホスホニウム塩の合成を報告している。これらの内、アルコキシホスホニウム塩3bはアルキル化剤として利用可能であり、チオアルコキシ誘導体3cは非対称ジスルフィドの簡便な合成試薬となることがわかった。また、Wittig試薬として有効な2-オキシシクロアルキルホスホニウム塩3gを他の方法で合成するためには、多段階の反応を必要とし、その収率も低い⁵⁾。ホスホラン4,5は電解系中で相当するホスホニウム塩を経て生成し、シクロア

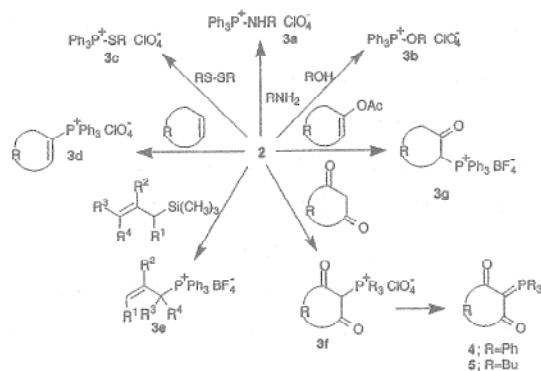


チャート 2

ルキノン等価体としての可能性が示された。

ラジカルカチオン2とアルコールとの反応によって生成するホスホニウム塩3bは比較的安定で単離可能であったが、他の酸素求核試薬との反応では相当するホスホニウム塩は非常に不安定で、これらが更に反応した生成物を与える(チャート3)。

チャート2の変換を行う場合に用いられる一般的な電解系を図1に示す。電解セルは円筒状ガラス容器に二枚のグラファイト電極をシリコン栓を通して固定した簡単なものである。溶媒にはジクロロメタンまたはアセトニトリルを、また支持電解質には NaClO_4 、 LiBF_4 、ルチジ

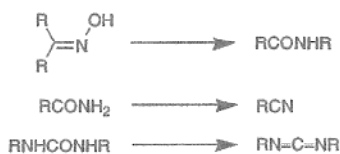


チャート 3

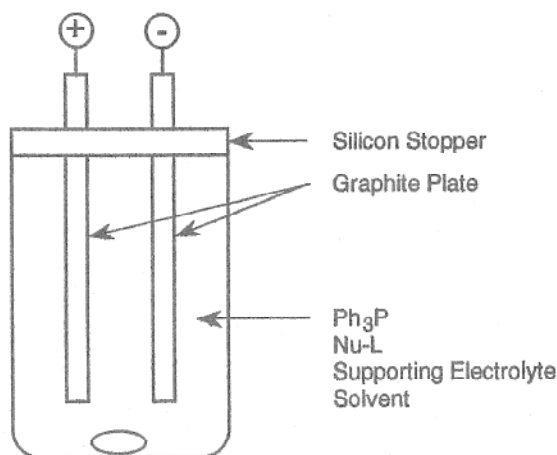


図1

ニウムパークロレート (LutClO_4) 等を用いて、電流規制下で、すなわち電流量を一定に保って電解を行えばよい。

4. カルボン酸共存下での1の電解⁶⁾

ホスフィン1を安息香酸共存下で電解した場合、上記とは異なった興味ある結果が見出された。ジクロロメタン中 LutClO_4 を支持電解質として室温で電解すると、安息香酸無水物が主生成物として得られた。一方、トリフェニルホスホニウムパークロレート ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}^+\text{ClO}_4^-$) を支持電解質として用いた -30°C での電解主生成物はベンズアルデヒドであった。電解液中にベンジルアルコールの生成が認められなかったことより、この電解法は、親電子体並びに親ジェン体として合成化学的に有用な光学活性アミノアルデヒドの合成に利用できると考え検討を行った。その結果、アミノ基をベンジルオキシカルボニル基で保護したL- α -アミノ酸を用いた電解により、相当するアミノアルデヒドがほとんどラセミ化することなく好収率で得られた(チャート4)。

安息香酸および他のカルボン酸共存下での1の電解を種々の条件下で検討した結果、アルデヒド生成機構としてチャート5に示す経路が示

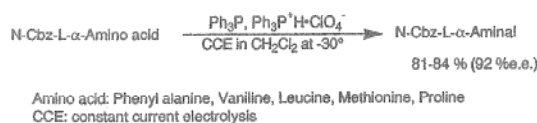


チャート 4

唆された。すなわち、陽極において生成したアシロキシホスホニウム塩6がホスフィン1の攻撃を受けてアシルホスホニウム塩7に変換され、このものの陰極での二電子還元、プロトン化を経て α -ヒドロキシホスホニウム塩10が生成し、電解後の後処理によりアルデヒドとホスフィン1に分解すると考えられる。10が電解液中に安定に存在すると仮定すると、本電解反応によって上述のアミノアルデヒドがほとんどラセミ化を起こすことなく単離できたことが説

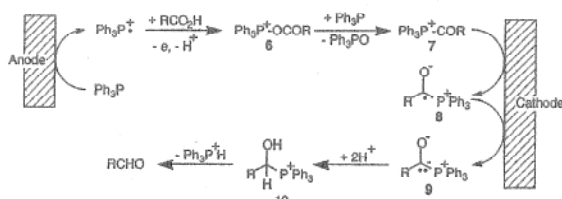


チャート 5



チャート 6

明される⁷⁾。また、陽、陰両極での反応が利用されて生成物が得られるという点は、他の多くの場合とは異なるこの電解反応の特徴である。

チャート5の機構によると、アルデヒドの生成過程においてホスホニウム塩7の還元により中性ラジカル8およびアニオン9が中間体として生成する可能性が考えられる。これらの活性中間体は、10の分解によりアルデヒドが生成すること、すなわち、炭素-酸素二重結合が再生されることを考慮にいれると、それぞれアシラジカルおよびアシルアニオン等価体とし

ての合成化学的利用が期待され、これに関して現在さらに検討を進めている。

参 考 文 献

- 1) For review see, for example; A. J. Fry, "Synthetic Organic Electrochemistry," John Wiley, 1989; M. M. Baizer, H. Lund, "Organic Electrochemistry," Marcel Dekker, 1983; N.L. Weiberg, "Technique of Electroorganic Synthesis in Technique of Chemistry," John Wiley, 1974-1982; 鳥居, "有機電解合成" 講談社, 1981; 長, 庄野, 本田, "Synthetic Organic Electrochemistry," 化学同人, 1980.
- 2) E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 683.
- 3) G. Schiavon et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1973, **48**, 425; Yu. Kargin et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1978, **241**, 131; Yu. Kargin et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, 1980, 939; Yu. Kargin et al., *Phosphorus and Sulfur*, 1980, **8**, 55.
- 4) H. Ohmori et al., *Tetrahedron*, 1991, **47**, 767 and references therein.
- 5) H. O. House, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 90.
- 6) H. Maeda et al., *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 1347.
- 7) 前田, 真木, 大森, 第14回エレクトロオーガニックケミストリー討論会(1992年7月, 札幌)にて発表(講演要旨 p.49).