

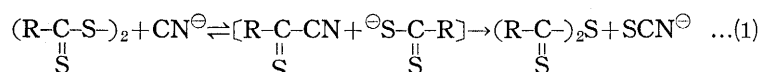
【 19 】

氏 名	田 中 和 彦 た なか かず ひこ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 242 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	有機スルフィド類のイオンの開裂反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 加 治 有 恒 教授 国 近 三 吾 教授 大 杉 治 郎

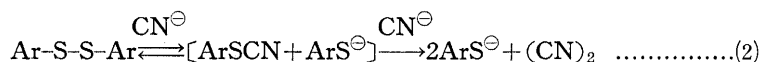
論 文 内 容 の 要 旨

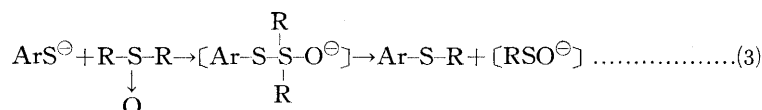
有機スルフィド類は、2 価のイオウ原子による C-S 結合を含む有機化合物であって、対応するオキシド類よりも多彩な反応性を有し、その化学は近年注目を集めるようになった。このうち、R-S-S-R' (R, R' はアルキル基, アリール基, またはアシル基) で表わされるジスフィド類に関しては, Cambron らによってその S-S 結合に対する求核試薬の反応について基礎的研究がなされ, R≠R' および R=R'= チオアシル基の場合等については, 脱硫されてモノスルフィドが得られることが知られ, たとえば, 式 1 のような例があるが, R=R'= アルキル基, またはアリール基の場合は, イオン反応系では容易に開裂しないと云われていた。



1. 申請者は, 反応機構論的考察によりこの種の脱硫反応は, イ. $\text{CN}^{\ominus}$ および $\text{R-S}^{\ominus}$ の求核性が高いこと, ロ. $\text{R-S}^{\ominus}$ が比較的安定なこと, ハ. 式 1 の最終段が不可逆的に容易に起きうることを必要条件として, 一般的に生起し得るはずであると考え, これを実現するために非プロトン性極性溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) およびジメチルホルムアミド (DMF) 中で, 種々の対称型のジアルキルおよびジアリールジスルフィド類と $\text{CN}^{\ominus}$ とを反応させ, この反応が R= アルキル基, ニトロフェニール基の場合前記の条件が満足されて一般的に生起することを実証した。

2. 申請者は, 電子供与性置換基を有するジアリールジスルフィドの反応性をも検討し, これが $\text{CN}^{\ominus}$ の存在下に, ジアルキルスルホキシド類と反応してアルキル アリール スルフィドを与える新規な反応を見出し, さらに, この反応がアリールチオシアナートで徐々に, また, アレーンチオレートで容易に起きることを明らかにしてこの反応が式 2, 3 を主たる経路として一般に起きると考えることを示した。

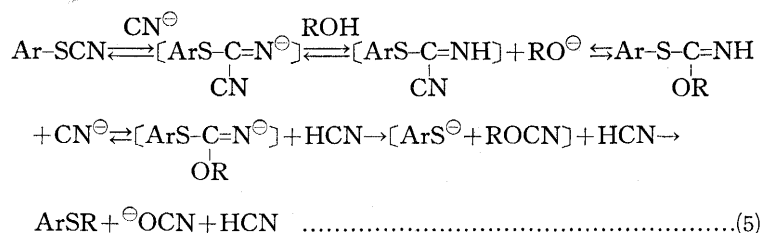




3. 申請者は、前項の結果をもとにして、 $\text{CN}^\ominus$ の存在下で、アリールチオシアナートとアルコールとの反応を検討し、これが式4に従って円滑に進行する新しいタイプの反応であることを示した。さらに、この反応では、イ. 少量の

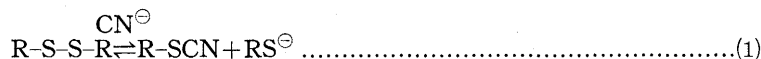


$\text{CN}^\ominus$ の存在下で、容易にチオイミノ炭酸エステルが生ずる。ロ. その際の初期反応速度は $[\text{CN}^\ominus]$ について1次である。ハ. チオイミノエステルはこの反応条件下では溶媒のアルコールとはエステル交換をしない。ニ. このイミノ炭酸エステルは分子間的な反応でスルフィドを与えるなどの諸事実を明らかにし、式5で示される機構によって反応が進行すると考えられることを示した。

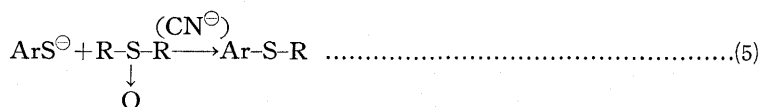
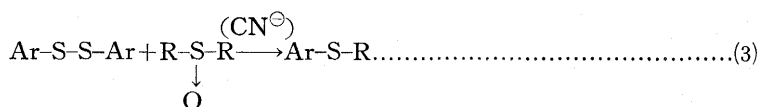


論文審査の結果の要旨

有機ジスフィド類 ($\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$) は SH 酵素系など生体内物質としても重要な働きをするものであるが、その場合 S-S 結合の開裂がまず第一に重要な過程であるとされている。従来、シアン化物イオン ($\text{CN}^\ominus$) などの求核試薬とジスルフィドとの反応がアルコールなどを溶媒とした反応系で研究され、対称的なジアルキルジスルフィドやジアリールジスルフィドは一般に開裂し難いと云われていた。申請者は、この種の反応の機構について既知の諸事実を考察を加え、アルコールなどの代りに非プロトン性極性溶媒である DMSO や DMF を用いることによって $\text{CN}^\ominus$ の thiophilicity を著しく高めた状態でこの反応を行なうことにより、一般的に S-S 結合のイオンの開裂 (式1) が起きることを明らかにし、とくにジアルキルジスルフィドやビス (ニトロフェニール) ジスフィド類では、モノスルフィドが得られることを示した (式2)。

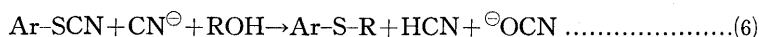


従来、ジスフィドを脱硫してモノスルフィドを合成することは、その範囲がかなり限られていたが、申請者の方法によりこれが拡大されたこととなり、有機合成化学的に意義ある成果と認められる。上記の反応において、電子供与性基を有するジアリールジスルフィド類は式2の反応を起こさないが、申請者はこれらが $\text{CN}^\ominus$ の存在下でジアルキルスルホキシドと反応してアリール アルキル スルフィドを生ずる新たな反応を見出し (式3) さらにその機構について検討した結果、式4,5で示される新反応系を見出した。

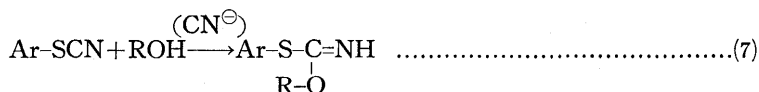


式5の反応系において $\text{CN}^\ominus$ が存在しなければチオレートイオンは容易に酸化されてジスルフィドを生ずることが知られているので、この反応系で $\text{CN}^\ominus$ の触媒作用は特異なものと云える。その反応機作は未だ明らかにされていないが、式3,5によるアリール アルキル スルフィドの収率は良好であり、これらによってジアリールジスルフィド、アリールチオシアナート、チオフェノール類などから容易にアリールアルキル スルフィドを合成する新たな反応系が開発されたこととなり、有機合成化学的に意義深い成果と認められる。

次に申請者は、 $\text{CN}^\ominus$ の存在下にアリールチオシアナートとアルコールとの反応により、アリール アルキル スルフィドが容易に得られる新たな反応(式6)を提示した。



この新反応は、室温付近の緩和な条件下に、広い範囲のアリールチオシアナートについて容易に進行する。これによってチオシアナートを低温度、弱塩基性のもとで、一工程でモノスルフィドに変える方法が初めて与えられたことになる。また申請者は、この反応系で $\text{CN}^\ominus$ を触媒的な少量を用いたときにおいても、チオイミノ炭酸エステルが好収率で広く得られることを示した(式7)。



ニトリルが $\text{CN}^\ominus$ とアルコールとによりイミドエーテルを生ずることは知られているが、チオシアナートにおける前例はなく、また、このものがさらに等モルの $\text{CN}^\ominus$ と反応して容易にモノスルフィドを与える点でイミドエーテルとは性格を異にする。これらのチオイミノ炭酸エステルは、従来の方法では、その塩酸塩からアルカリによって遊離する方法のみが知られ、したがって、塩酸、水、アルカリに比較的安定な少数のものしか知られていなかったが、申請者は上記の新方法により、多数の新規なエステルが容易に得られることを実証している。これらの成果は有機合成化学的に価値あるものと認められる。さらに申請者は、式6,7の反応の機構について研究し、 $\text{CN}^\ominus$ の触媒作用についての速度論的検討や異種のイミノ炭酸エステル間の交錯反応の生起等の結果を総合して、妥当と思われる反応過程を提示している。

参考論文は、高分子原料として価値のあるイタコン酸をアセト酢酸エチルからシトラコン酸を経て合成する研究であって、特に後者の熱水による異性化の最適条件を追及して高収率での合成に成功している。

以上を要するに、申請者は、有機ジスルフィド類およびチオシアナート類のシアン化物イオンによるイオンの開裂反応について研究し、前者は非プロトン性極性溶媒中で一般的に起り、後者はジアルキルスルホキシドやアルコールと容易に反応してアルキルチオ化合物を与える新規な反応を起すことを明らかにして

おり、いずれも有機合成化学上価値ある成果を得るとともに、これらの反応の機構について新たな知見を加え、有機化学領域の発展に寄与するところが少くない。また、主論文、参考論文を通じて、申請者が有機化合物の反応、合成、構造に関して豊富な知識と優れた研究能力をもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。