

Title	STUDIES ON THE SYNTHESIS AND REACTION OF VINYL SULFIDES AND VINYL SULFONIUM SALTS
Author(s)	Takaki, Ken
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/27711">http://hdl.handle.net/11094/27711</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	高 木 謙
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 2 6 1 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則 第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ビニルスルフィド及びビニルスルホニウム塩の合成と反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 阿 河 利 男
	(副査) 教 授 竹 本 喜 一 教 授 大 平 愛 信 教 授 笠 井 暢 民
	教 授 園 田 昇 教 授 桜 井 洸 教 授 大 河 原 六 郎
	教 授 林 晃 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機イオウ化合物を利用する新しい合成反応の開発を目的として、ビニルスルフィド及びビニルスルホニウム塩の合成とその反応性について研究した結果をまとめたものである。

その方法は二重結合を、隣接するイオウにより活性化して炭素-炭素結合生成反応に利用するものである。

本論文は 5 章と結論よりなっている。

第 1 章は緒論で、有機イオウ化合物の特性と化学的展開を概観し、本研究の目的及び意義について述べている。

第 2 章では、ビニルスルホニウム塩と非環状ケトンエノレートの反応を検討しアシルシクロプロパン及びオキシランの選択的合成法を示している。さらにこれらの生成機構を解明し、反応経路を決定する置換基効果を明らかにしている。

第 3 章では、ビニルスルホニウム塩に対するニトリル、エステル、アミドの各アニオンの付加反応について検討し、このスルホニウム塩の反応性及びその反応中間体の性質を明らかにしている。その結果、各種のシクロプロパン、オレフィン、ピロリン等の簡便な合成法を確立し、このスルホニウム塩が炭素 2 個を導入する有用な合成試薬であることを明らかにしている。

第 4 章では、前章で得た知見をもとにしてビニルスルホニウム塩がイオウを含む annellation 反応に利用できることを示している。

すなわち、6 員環ケトンエノレートとの反応における中間体がイオウにより安定化され、さらに分子内反応で 2-チアデカリンを生成するという新しい合成ルートを明らかにしている。またこのスル

ホニウム塩と5員環，7員環ケトンエノレートとの反応において，合成化学上有用な骨格であるスピロシクロプロパンが合成しうることを示している。さらに反応機構を考察し，環の大きさ，カルボニル基の親電子性がこの選択性を決定する因子であると推論している。

第5章では，ビニルスルフィド基とカルボニル基との間の合成化学的等価性に着目し，合成困難なアシルイソシアナートに代わる試薬として $\alpha$ -チオビニルイソシアナートを合成している。この新試薬はヒドラジンの様な求核体との反応において，スルフィド基の容易な脱離のためにアシルイソシアナートと等価な役割を示すことを明らかにしている。また従来のイソシアナートとの比較検討により，この $\alpha$ -チオビニルイソシアナートはビニルスルフィド基の関与のため特異な性質を有していることを明らかにしている。さらにこの特性を利用して各種の有用なヘテロ環合成への新しいルートを確立している。

結論では，本研究で得られた結果をまとめ，その合成化学的意義を述べている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は，二重結合に隣接するスルフィド及びスルホニウム塩を利用する新しい合成反応の開発を提示したものである。

まずビニルスルホニウム塩と種々の求核体との反応を検討し，反応中間体の性質を明らかにしている。さらに求核体の置換基によってその中間体の反応性をコントロールして分子内，分子間反応に利用する方法を示している。この結果合成化学上有用な骨格であるアシルシクロプロパン，オキシラン，ピロリン， $\alpha$ -ススピロシクロプロパン等の合成法を見い出している。

また環状ケトンエノレートとの反応において，チアデカリンを合成し，ビニルスルホニウム塩がイオウを含む annellation 反応に適用できることを示している。さらにアシルイソシアナートの不安定性を改良する試薬として， $\alpha$ -チオビニルイソシアナートを合成し，種々の興味あるヘテロ環化合物を合成している。

以上のように，本研究はビニルスルフィド及びビニルスルホニウム塩の化学的性質を解明し，これを利用する種々の合成反応を確立したものであり，合成化学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。