The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ジアゾ化合物と二酸化硫黄の反応におけるサルフェン中間体に関する研究
Author(s)	田辺, 豊重
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32194
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【8】

氏名・(本籍)	田辺豊重（たなべとよしげ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4597 号
学位授与の日付	昭和54年3月24日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**ジアゾ化合物と二酸化硫黄の反応におけるサルフェン中間体に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 永井 利一 教授 岡原 光男　教授 三川 礼　教授 田村 英雄 教授 塩川 二朗　教授 吉川 彰一　教授 田中 敏夫 教授 庄野 利之

論文内容の要旨

本論文は，ジアゾ化合物と二酸化硫黄の反応におけるサルフェン中間体の発生とその反応性におよぼす置換基効果についての研究結果をまとめたもので，内容は6章より構成されている。

第1章は，緒言であり，本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第2章では，2－メチル－1－モルホリノプロペン存在下での種々のジアゾ化合物と二酸化硫黄の反応により，サルフェン－エナミン環状付加物を得たことから，本系におけるサルフェン中間体の存在を確認するとともに，サルフェンの置換基の電子的性質と溶媒極性が，付加反応における立体選択性に反映されることを見い出している。さらに，付加生成物の各異性体を初めて単離し，その立体構造を明らかにしている。

第3章では，1－モルホリノシクロヘキセン存在下での反応により，環状のほかに鎖状付加物が生成することを認め，その選択性が，サルフェンの置換基の電子的性質に基くことを見い出すとともに，第2章の結果をも含めて，サルフェン－エナミンの付加が，2段階のイオン的な機構で進行することを明らかにしている。

第4章は，前2章で見い出された置換基効果を，エタノール中における反応により，更に検討したものである。その結果，ジアゾ化合物の分解にその求核性が反映され，求核性が低い場合には，エタノールと二酸化硫黄から生じる酸によって分解する一方，それ以外の場合には，二酸化硫黄により分解しサルフェンを生成すること，また，その後続反応において，求核性が比較的高い場合には，サルフェンはエタノールで捕捉されずアルケンを与えることを明らかにしている。

第5章では，ビス（*P*－メトキシフェニル）ジアゾメタンと二酸化硫黄の反応を検討している。こ

の場合には，通常のサルフェンの反応性と異なり，エナミンやアルコールとは全く反応せず異常な反応性を示すことを明らかにしている。更に，溶媒および3級アミンの影響をも検討し，この異常反応性は，高い電子供与性置換基によるサルフェンの逆イリド構造の寄与の増加によるものと解釈している。また，アルコール中の反応では，炭素—炭素結合開裂を伴うスルフィドの生成を新しく見い出している。

第6章は，結論であり，本研究で得た知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，種々の置換基をもつジアゾ化合物と二酸化硫黄の反応を，求核試剤の存在下で行い，不安定な反応中間体であるサルフェンの生成とその後続反応について，合成化学的ならびに反応機構的見地から研究した結果をまとめたもので，以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

エナミン存在下での反応から，従来，塩化スルホニルとトリエチルアミン系で得られていたサルフェン—エナミン付加物を，本系において初めて単離しサルフェン中間体を確認している。この場合，β 位に活性水素のないエナミンでは環状付加物のみ生成するが，活性水素をもつエナミンでは，環状あるいは鎖状の付加物を得ており，両付加物生成の優先性がジアゾ化合物の置換基の電子的性質に依存することを見い出している。更に，熱的に不安定なシス型の付加物をも単離し，その立体選択性は，溶媒効果と置換基の電子的効果によることを明らかにしている。これらの結果から，従来，明確でなかったサルフェン—エナミン付加機構を確立している。

また，エタノール中での反応においては，従来，ジアゾ化合物はエタノールと二酸化硫黄から生ずる酸により分解されエーテルが生成すると考えられてきたが，本研究により，酸分解はジアゾ化合物の求核性の低い場合に限定されること，求核性の比較的高い場合は，二酸化硫黄による分解でサルフェンを経る反応によってスルホン酸エステルやアルケンが生成することを明らかにしている。

更に，極めて高い求核性をもつサルフェンの挙動に注目し，ビス（*P*—メトキシフェニル）ジアゾメタンと二酸化硫黄の反応を行い，通常のサルフェンに見られていない異常反応性を見い出し，これは，従来考えられていなかったサルフェンの逆イリド構造の寄与の増大に起因するものとして解釈している。

以上の結果は，サルフェンの新たな合成的利用を開発する上での基礎的知見を得たものであり，学術ならびに応用の両面において，有機合成化学の発展に寄与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。