

Title	有機硫黄置換基で活性化されたカルボニル化合物の合成と利用に関する研究
Author(s)	石田, 勝
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33483">https://hdl.handle.net/11094/33483</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	石 田 勝
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 7 2 0 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 5 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	有機硫黄置換基で活性化されたカルボニル化合物の合成と 利用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 阿 河 利 男 教 授 松 田 治 和 教 授 園 田 昇 教 授 大 平 愛 信 教 授 竹 本 喜 一 教 授 笠 井 暢 民

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機硫黄置換基で活性化されたカルボニル化合物の合成と利用に関する研究のまとめであり、緒論、本論第一編四章、第二編二章、および結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその内容の概略、すなわち、第一編で炭素-炭素および炭素-窒素二重結合への硫黄置換基導入試薬として、新規な硫黄置換ケテンを合成し、そのものの反応、利用を検討し、また第二編では、ジチオカルボン酸誘導体の合成と利用について検討したことを述べている。

第一編第一章、第二章ではメチル(フェニルチオ)ケテンおよびメチル(フェニル(あるいは $\alpha$ -ブチル)チオメチル)ケテンについて検討し、シクロペンタジエンとの付加体であるシクロブタノン誘導体が種々の求核試薬により開環し、合成化学的に興味深いピシナル二置換シクロペンテン誘導体を与えることを明らかにしている。また、メチル(フェニルチオ)ケテンがメチレンケテンの等価体として利用できることを明らかにしている。

第三章では、フェニル(フェニルチオ)ケテンとイミンとの反応について検討し、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和- $\beta$ -ラクタム合成の可能性を示している。

第四章では、メチル(フェニルセレン)ケテンがメチレンケテンの等価体として利用できることを明らかにし、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -ラクタムの新規合成法を開発している。

第二編第一章では、新規化合物ジチオカルボン酸アミノメチルエステルをジチオカルボン酸とイミンの反応により合成し、そのエステルがジチオエステル基導入試薬として利用できることを明らかにしている。

第二章では、有用な合成中間体としての利用が期待されるジチオカルボン酸ビニルエステル的一般的合成法の開発について検討し、新規化合物の芳香族ジチオカルボン酸ビニルエステルがジチオカルボン酸ホスホニオメチルエステルの Wittig 反応により高収率で合成できることを明らかにしている。

結論では、以上の研究成果をまとめて述べ、特に硫黄およびセレン置換基で活性化されたカルボニル化合物の合成化学的有用性を強調している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、有機硫黄置換基で活性化されたカルボニル化合物の合成と、それを利用する有機合成反応の開発に関する研究をまとめたもので、以下のような知見を得ている。

- (1) 硫黄あるいはセレン置換基を持つケテンが合成化学的に利用価値の高い中間体であることを明らかにし、特にメチル（フェニルチオ）ケテンがメチレンケテンの等価体としてすぐれた性質を有することを示し、これによる $\alpha$ -メチレンシクロブタノンおよび $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -ラクタムの合成法を確立している。
- (2) 硫黄置換基を持つケテンとシクロペンタジエンとのシクロ付加による双環性シクロブタノン誘導体形成反応を明らかにし、このシクロブタノン誘導体を種々の求核試薬と反応させ、特徴的な環開裂反応を見出し、本反応がシクロペンテンのビシナル位に同時に官能基を導入するすぐれた方法であることを示している。さらにこれらの成果が生理活性化合物合成の分野で充分利用できる可能性を示唆している。
- (3) ジチオカルボン酸誘導体を中心として含硫黄化合物の合成と反応について検討し、新規化合物であるジチオ酸アミノメチルエステルを合成すると共に、このものがジチオ酸エステル基導入試薬として働くことを明らかにしている。さらに合成化学的に多様な応用が期待されるジチオ酸ビニルエステルの新規合成法を開発している。

以上の結果は、有機合成化学的に価値の高い硫黄置換基で活性化されたカルボニル化合物の合成法を確立すると共に、これらの化合物の反応性と硫黄置換基との関連性を明らかにし、これらの成果が有機合成化学の広範な分野に応用できるものであることを解明したものであって、実用的にも学術的にも興味ある多くの知見を得ている。

これらの成果は、工業化学や有機合成化学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。