

Title	チアベンゼン 1-オキシドおよび2-アザチアベンゼン 1-オキシドの合成化学的研究
Author(s)	常川, 勝由
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34831">https://hdl.handle.net/11094/34831</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/>

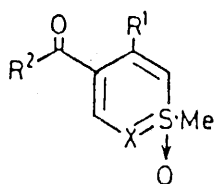
Osaka University

氏名・(本籍)	つね 常	かわ 川	まさ 勝	よし 由
学位の種類	薬	学	博	士
学位記番号	第	6503	号	
学位授与の日付	昭和59年4月26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	チアベンゼン 1-オキシドおよび2-アザチアベンゼン 1-オキシドの合成化学的研究			
論文審査委員	(主査) 教授 田村 恭光			
	(副査) 教授 池原 森男	教授 岩田 宙造	教授 北川 勲	

## 論文内容の要旨

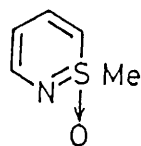
硫黄原子を含有する6 $\pi$ 電子系複素環式化合物であるチアベンゼン 1-オキシドおよび2-アザチアベンゼン 1-オキシドは芳香族性のないイリド化合物であることが報告されているが、それらの性質あるいは反応性に関する詳細については知られていない。

そこで著者は、4位にアシル基を導入したチアベンゼン 1-オキシド(1)および2-アザチアベンゼン 1-オキシド(2)、また環上に置換基をもたない2-アザチアベンゼン 1-オキシド(3)を合成し、それらの各種スペクトル並びに化学反応性の検討を行った結果(1)、(2)および(3)の化合物は芳香族性をもたずいずれも安定な環状硫黄イリド化合物であることを明らかにすることができた。



(1): X=CH

(2): X=N



(3)

本論文は総論、本論3章および結論からなっている。

総論では、本研究の背景を概説するとともに、著者が行った研究の概略を述べている。

第1章では、4-アシルチアベンゼン 1-オキシド(1)の一般合成法を確立して、この方法を用いて3種の誘導体を合成して、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IRおよびUV等の各種スペクトル特性、並びに重水

素交換，臭素化およびニトロ化等の化学反応性を明らかにした。その結果，チアベンゼン 1-オキシド環は，負電荷が環の2,4,6位に非局在化し，陽電荷が硫黄原子上に局在化した安定な環状硫黄イリド化合物であることを明らかにした。

第2章では，4-アシル-2-アザチアベンゼン 1-オキシド(2)の一般合成法を確立し，この方法を用いて合成した4種の誘導体について，第1章と同称の各種スペクトル特性，並びに重水素交換，臭素化および $\text{NaBH}_4$ 環元などの化学反応性を明らかにした。その結果，化合物(2)は化合物(1)に比してより安定であり，環の4,6位および4位アシル基への負電荷の非局在化も低した環状硫黄イリド化合物であることを明らかにした。

第3章では，環上に置換基をもたない2-アザチアベンゼン 1-オキシド(3)の合成に成功して，この化合物についても第1章と同様の各種スペクトル特性，並びに重水素交換，臭素化，ニトロ化およびジェノフィルとの反応などの化学反応性を明らかにした。その結果，(3)における負電荷は，環の4,6位よりもむしろ窒素原子上に局在化し，N-S原子間での $\text{P}\pi-\text{d}\pi$ 共役(即ち，イレン構造の寄与)の大きいことが見出された。

結論は本論文の総括で以上の結果をまとめると共に，チアベンゼン 1-オキシドおよび2-アザチアベンゼン 1-オキシド環がいずれも安定な環状硫黄イリド化合物であること，そして後者は，負電荷が窒素原子上に局在化しN-S原子間での $\text{P}\pi-\text{d}\pi$ 共役による安定化を受けているため，前者に比してより安定となることを結論した。

## 論文の審査結果の要旨

チアベンゼン 1-オキシドおよび3-アザチアベンゼン 1-オキシドなどの複素環化合物は $6\pi$ 電子系環状構造を有しているにも拘わらず芳香族性のないイリド化合物の一種であろうと考えられていた。然しながらこれまでそのイリド性を裏付ける具体的な化学的研究はなかった。常川君は4位にアシル基を有するチアベンゼン 1-オキシド，2-アザチアベンゼン 1-オキシドおよび環上に置換基をもたない2-アザチアベンゼン 1-オキシドなどを合成してそれらの $^1\text{H-NMR}$ ， $^{13}\text{C-NMR}$ ，IRおよびUVスペクトルなどのクベクトル特性を示すと共に化学反応性の検討も行った。その結果，1)チアベンゼン 1-オキシドおよび2-アザチアベンゼン 1-オキシド環はいずれも負電荷が環の2,4,6位に非局在化し，陽電荷が硫黄原子上に局在した安定な環状硫黄イリド構造を有すること。また，2)2-アザチアベンゼン 1-オキシドはチアベンゼン 1-オキシドに比してより安定となることを明らかにした。

これらの研究成果は複素環化学や有機硫黄化合物の化学に貢献するところ大きく，学位論文として十分価値あるものと認めた。