

氏名・(本籍)	ナ 須	どう 藤	のぶ 信	かず 一
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	567	号	
学位授与年月日	昭和53年3月24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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻			
学位論文題目	含硫黄環状ケトン類の光および熱反応の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 向井利夫	教授 瀬戸秀一	教授 伊東 楳	

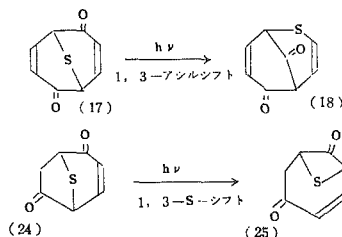
## 論 文 目 次

第一章	緒 論
第二章	9-チアピシクロ〔3.3.1〕ノナ-3, 7-ジエン-2-オン類の光反応
第三章	8-チアピシクロ〔3.2.1〕オクタ-3-エン-2-オン類の反応
第四章	9-チアピシクロ〔3.3.1〕ノナ-3, 7-ジエン-2, 6-ジオン系の熱反応

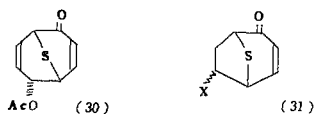
# 論文内容要旨

## 第一章 緒 論

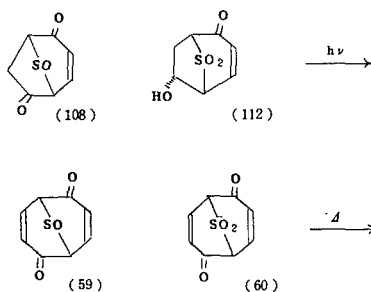
含硫黄環状ケトン化合物は励起状態での硫黄原子とカルボニル基との相互作用をもっていることが知られ、特異的な光反応をすることが多く、興味ある系である。これまでに見出された含硫黄環状ケトンの光反応について反応を分類すると、1)  $\alpha$ -開裂、2)  $C\alpha-S$ 開裂、3) 電荷移動型、4) 1, 3-アシルシフト、5) 1, 3-S-シフトなどがある。とくにMellorらの(17)の光反応および鶴田らの(24)の光反応は類似した系であるにもかかわらず、全く異



なった反応性を示していることは注目すべき点であるが、いまだにこれらの光反応を説明する統一の見解はなかった。そこで(30)および(31)の光反応をおこない、これらの反応機構を検討し、Mellorらの結果とあわせて、 $\delta$ -チア- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンの光反応の一般性を調べることを目的とした。また本研究の第二の目的は環状ケトン誘導體で、光または熱による硫黄官

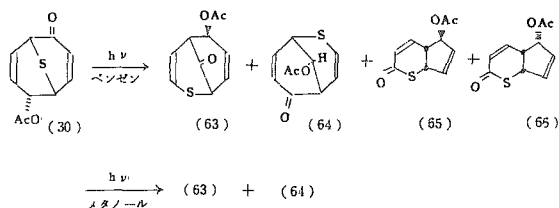


能基の脱離の可能性を検討するものであり、(108)、(112)のスルホキニド・スルホンを合成し、その光反応をおこない、またスルホキニド(59)、スルホン(60)を合成してその熱反応について検討した。

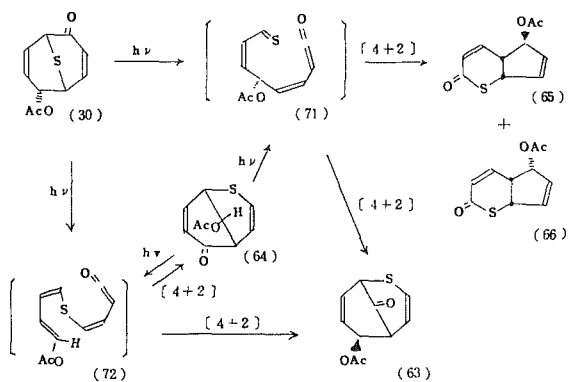


## 第二章 9-チアピシクロ〔3.3.1〕ノナー3, 7-ジエン-2-オン類 の反応

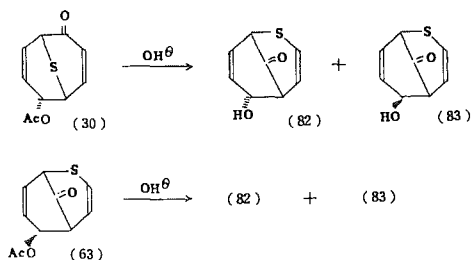
アセトキシケトン (30) のベンゼン中での光反応で (63), (64), (65), (66) の4種の生成物がえられた。また, メタノール中では (63), (64) のみがえられた。



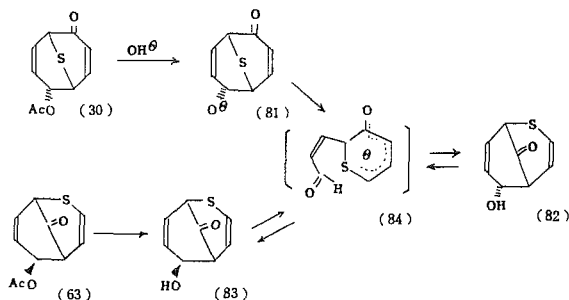
これらの光反応の結果は Mellor らの (17) が単一生成物 (18) を与えているのに対して, 明らかに反応のタイプの異なる生成物を与えている。そこでこれらの類似した構造をもつ化合物の光反応の多様性を統一的に説明するために, 次のようなケテンを中間体とする反応機構を考えた。このケテン機構によれば, ほかの反応機構では説明が困難な (65), (66) の生成も説明可能となる。また光反応におけるケテンの存在の証拠をうるため, (30), (64) および Mellor らの (17) の化合物について低温光照射をおこない, IR スペクトルで追跡したところ, いずれの場合も  $2,100\text{ cm}^{-1}$  付近にケテンの吸収が生じるという重要な発見をした。このことは, (30) の光反応でケテンが何らかの形で関与していることを示すとともに, Mellor らの (17) の光反応も単なる 1, 3-アシルシフトだけでなく, ケテンが反応に関係している可能性を示している。



また (30) の塩基触媒反応において、(30) の光反応と同タイプの異性化反応が見いだされた。光生成物 (63) の塩基触媒反応では、このような骨格転位は見られず、エピメリ化反応が



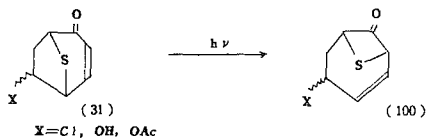
観察された。これらの反応は同一の反応機構で進行しているものと考えて、次のような逆アルドール機構で説明をおこなった。



このように光および塩基触媒により同タイプの異性化がみられたことは興味深い。

### 第三章 8-チアビシクロ〔3・2・1〕オクタ-3-エン-2-オン類の反応

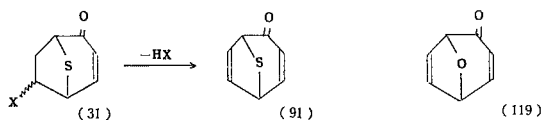
前章では八員環に硫黄原子が架橋した系の (30) の光反応を検討して、ケテン機構で説明をおこなったが、本章ではさらに七員環に硫黄原子が架橋した化合物群 (31) についてその光反応を検討した。その結果 (31) で表わされる系では、すべて3-チエタン系生成物 (100) を与えることが見出された。これらの3-チエタン生成はケテン機構で説明することが可能であ



り、低温での光照射の実験よりケテンの存在の証拠をえた。したがって、この場合においてもケテン機構が強く示唆されるものであり、 $\delta$ -チア- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンの光反応におけるケテン機構の普遍性を支持することができた。

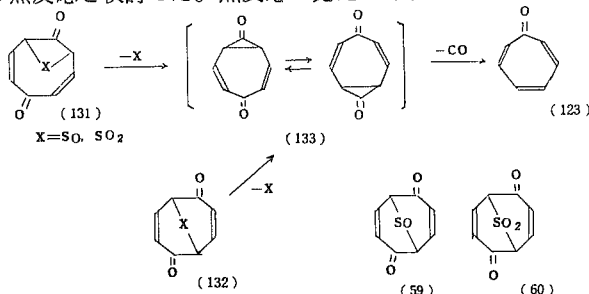
また、含硫黄環状ケトン (91) はこれまで合成されていない化合物であり、かつ (119) の硫黄同族体であって、その物性および反応性を調べることは興味がある。そこで (31) の系の

化合物を利用して(91)の合成を試みた。

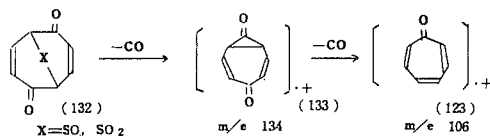


#### 第四章 9-チアピシクロ〔3.3.1〕ノナ-3, 7-ジエン-2, 6-ジオン系熱反応

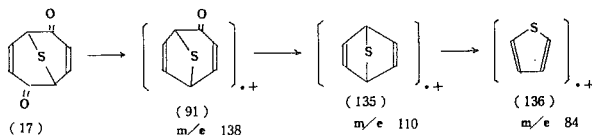
これまで種々の含硫黄化合物について、熱または光による脱硫黄、脱一酸化硫黄、脱二酸化硫黄反応が研究されてきているが、(131)や(132)のスルホキシド、スルホンについて脱一酸化硫黄、脱二酸化硫黄反応をおこなえば、縮退異性体の側面からも興味ある化合物(133)の生成が期待される。この(133)は非常に不安定であることが予想されるが、トロポン(123)として捕捉される可能性は充分にある。そこでスルホキシド(59)、スルホン(60)をあらたに合成して、その熱反応を検討した。熱反応に先だっておこなわれたスルフィド(17)、スル



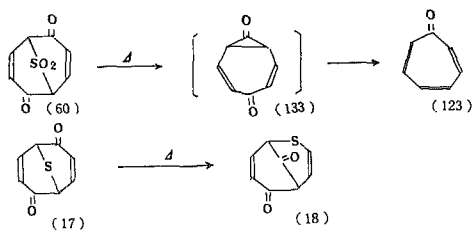
ホキシド(59)、スルホン(60)のマスペクトルは興味ある分解パターンを示した。すなわち、スルホキシド(59)とスルホン(60)では硫一酸化硫黄あるいは脱二酸化硫黄による  $m/e$  134 がみられ、さらに脱ルポニルしたトロポンと思われる  $m/e$  106 がみられる。



それに対して、スルフィド(17)では脱硫黄はみられず、脱カルボニルがつづいておきて(91)、(135)をへてチオフエン(136)を与える分解パターンを示している。



これらの熱反応のうち、スルホン(60)は予想通りトロポンを与えており、中間体として(133)の生成の可能性がある。しかし、スルホキシド(59)の熱分解は明確な生成物を与えなかった。またスルフィド(17)の熱分解では、光反応と同じ生成物(18)がえられることを見出し、脱離反応は見られなかった。



この(17)から(18)の熱による異性化反応は光反応との比較および反応機構的に興味ある知見を与えるものである。

以上のごとく、本論文は緒論を含めて4つの章よりなり、含硫黄環状ケトン類の光および熱反応のみならず、それらの合成法や塩基による転位反応などでも新知見をえたものである。しかし、最も重要な知見は七および八員環の $\delta$ -チア- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン類の光反応においては、硫黄含有のケテンの生成が共通の過程であることを示した点にある。また熱によるスルフィドの骨格転位反応やスルホンの二酸化硫黄脱離反応も注目すべきものである。

## 論文審査の結果の要旨

須藤信一提出の論文は含硫黄環状ケトン類の光および熱反応の研究に関するものである。従来この分野の化合物の光反応では興味ある数種類の光反応が見出されてきたが、反応過程の解釈にはなお不明の点が多かった。本研究の第一の目的は数種の環状 $\delta$ -チア- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンを用いて、励起状態における硫黄原子とカルボニル基の相互作用を考察すると共に、この種の環状化合物の光反応の一般性を確立することである。また第二の目的は、環状不飽和系における硫黄官能基の熱および光による新しい型の脱離反応を探索することである。

本研究は4章から構成され、第一章緒論においては、従来の含硫黄環状ケトンの光反応の歴史を総括し、本研究の目的と意義を説明している。第二章は9-チアビシクロ〔3・3・1〕ノナ-3,7-ジエン-2-オン誘導体の光反応を研究したものであり、3節より成り、まず、6-アセトキン誘導体の光反応において、4つの光生成物を明らかにして、所謂1,3-アシル移動および1,3-炭素移動の起っているところを見出した。しかしこれらは形式的な分類であり、真の中間体はケテン誘導体であるという新しい説を提出し、かつ低温における赤外スペクトルでケテンの存在を確認した。また $\delta'$ 位に水酸基を有する $\delta$ -チア- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン類は弱塩基性条件下で光反応と同型の異性化を起す事実を見出し、逆アルドール型の開裂反応を含む機構を提出した。第三章は2節よりなり8-チアビシクロ〔3・2・1〕オクタ-3-エン-2-オン誘導体の光反応を研究したものである。この系列の化合物においても生成物はケテン中間体を考えることによって説明しうる実験事実を見出した。また、8-チアビシクロ〔3・2・1〕オクタ-3,6-ジエン-2-オンの合成を目的として数種の前駆化合物を合成、その脱離反応を研究したが、目的は達せられなかった。第4章においては、9-チアビシクロ〔3・3・1〕ノナ-3,7-ジエン-2,6-ジオンおよびそのスルホン、スルホキシドの熱反応を研究した。目的とした新脱離反応はスルホンにおいてのみ見出されトロポンを得た。またスルフィドにおいては高温において、光反応と同型の転位のおこることを見出した。

以上のように、本研究は含硫黄環状不飽和ケトン類の光反応にて、共通の中間体として初めてケテンを提起したものであり、重要な知見と云わざるを得ない。この他、異性化や熱脱離反応に関しても二、三の興味ある結果を得ておる。これは提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すものである。

よって、須藤信一提出の論文は理学博士の論文として合格と認める。