

氏名(本籍)	佐藤 潤 (岩手県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博乙第23号
学位授与年月日	昭和54年10月31日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Studies on the Reactions of 4-Nitrobenzenesulfonyl Derivatives and Related Compounds with Elemental Sulfur in Liquid Ammonia and Amines (液体アンモニアおよびアミン中の4-ニトロベンゼンスルフェニル誘導体およびその関連化合物と単体硫黄の反応に関する研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 大 饗 茂
副査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副査	筑波大学教授 理学博士 表 美 守
副査	筑波大学教授 理学博士 長 島 弘 三

論 文 の 要 旨

アンモニアおよびアミン中での単体硫黄と有機化合物の代表的な反応に“ウイルゲロット反応”がある。その反応の中で単体硫黄およびアンモニアやアミンがどのような役割を果たしているのか未だ不明な点が多い。これを解明するための基礎的研究として、比較的ウイルゲロット反応の中間体やそれに似た有機硫黄化合物を選んで、どのようなパターンで反応が進み、その反応機構がどうなっているかを明かにしようとして進めた研究がこの論文に書かれている。第1章では4-ニトロベンゼンスルフェンアミドと液体アンモニアの反応が詳細に述べられている。生成物として得られるものは4-ニトロアニリン、4-ニトロベンゼンチオスルフェンアミド、4, 4'-ジニトロジフェニルジスルフィド等であるが、比較的低温で4-ニトロアニリンが生成することは一旦4-ニトロベンゼンスルフェンアミドが二量化錯体中間体を作って進むという仮定が必要になることなどを、反応に一種の誘導期間があること、反応が自己触媒的におこること等々からも推定されることを明かにしている。ここでチオアミドとかジチオアミドイオンのような求核試剤が単体硫黄を液体アンモニア中に溶解することにより生成することも明かにしている。

第2章では4, 4'-ジニトロジフェニルジスルフィドと液体アンモニアとの反応が述べられている。これは第1章で述べてあるチオアミドイオンがジスルフィドと反応すると当然4-ニトロベンゼンスルフェンアミドと4-ニトロベンゼンチオールが生成するはずで、同じような反応が期待で

きるはずである。それを実証したような研究である。

第3章では4-ニトロフェニル4-ニトロベンゼンチオールスルホナートと液体アンモニアとの反応が述べられているが、最初におこる反応は-S-SO₂結合の求核開裂によって4-ニトロベンゼンスルフェンアミドと4-ニトロベンゼンスルフィナートを生成し、次の段階で4-ニトロベンゼンスルフィナートがチオアミドと反応して4-ニトロベンゼンチオールスルホナートを生成することが明かにされている。

第4章には液体アンモニア中での4-クロルニトロベンゼンと単体硫黄との反応が述べられているが、この反応で4-ニトロベンゼンチオールスルフェンアミドの生成してくること、つまりこの反応系でチオスルフェンアミドイオンが生成していることを支持する幾つかの知見が得られている。

第5章では液体アンモニアおよびアミン中の芳香族ニトロ化合物と単体硫黄との反応が述べられているがS₈-NH₃の系がニトロ基をよくアミノ基まで還元すること、逆にメチル基はニトリルまで酸化されること、などが見出されている。つまり単体硫黄とアミンの系は酸化還元サイクル(レドックス)の出来る面白い反応系であることを明かにしている。

第6章は、液体アンモニア中の α -クロルトルエンと単体硫黄との反応が述べられているが、低温でジベンジル、ジ、トリ、テトラおよびペンタスルフィドの生成が確認されており、また同時に生成するベンジルアミンと作用してベンジリデンイミンやベンジリデンが生成することもわかって来た。これらがウイゲロット反応の中間体であろうという事は単体硫黄と容易に反応してベンズチオアミドを高収率で生成することからも支持されることが明らかにされている。

審 査 の 要 旨

ウイゲロット反応は古くから多くの一流研究者によって研究されて来たが、そのアプローチはすべて、比較的高い温度でおこる実際の反応を追っかける方法によるものであった。本論文に述べられている研究は液体アンモニアを用いる低温での単体硫黄との反応で、最も反応し易いと考えられる種々の中間体を想定してそれらの中間体との反応の生成物を追跡して行く方法で反応を解明しようというやり方で、その点ユニークである。殊にチタン内張りのオートクレーブ中で反応を追っかける著者独自で開拓した方法は、今後の種々の合成反応への応用が展開される期待もあって面白い。

一方この種の反応はすべて一種の平衡反応であってその反応の解析が非常に困難であって、この反応に関与すると考えられる中間体の一つ一つとりあげて、刻明に反応を追っかけてやる根気がないと反応解明は不可能である。それを一応やり遂げたものであることは特筆に値する。

非常に地味な研究で合成的応用にはすぐつながらないようであるが、液体アンモニア中で単体硫黄、S₈、が解離溶解してチオスルフェンアミドとかスルフェンアミドイオンのような非常に求核性の高い求核試剤中間体を生成すること、ニトロ基が比較的低温でアミノ基に還元されること、ベンジ

ルクロリドと液体アンモニア中での硫黄との反応でウイルゲロット反応の初期中間体と考えられるベンジルチオールとかベンジルアミン，ベンジリデン等の幾つかの生成物を単離し，それらが実際に単体硫黄と反応して高収率でベンゾチオアミドを与えることなど明かにしたことの研究は，初期の研究目的の期待に十分答えたものといえよう。

このように特色ある本研究は，ウイルゲロット反応のみならず単体硫黄と有機化合物の未知の反応にかなり有意義な指針を与えるものとして学界でも十分の評価を受けており，この方面における今後の研究にも大いに役立つものといえよう。

よって，著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。