有機イオウ化合物の研究

大河原 信*

Researches on Organosulfur Compounds.

Makoto OKAWARA*

I. 緒 言

最近米国で出版され、未だあまり知られていないイオウ化学に関する雑誌についての紹介を依頼されたので、併せて最近のイオウ化合物研究の組織や動向といったものに少し触れてみようと思う。

II. Quarterly Reports on Sulfur Chemistry

後にも述べるが、1965 年頃に米国の Intra-Science Research Foundation という組織が、次のようないくつかの分野について世界的な文献の収集を計画した。

- a) Sulfur Chemistry
- b) Mechanism of Organic Reactions
- c) Bio-Medical Chemistry
- d) Amino acid & Proteins
- e) Photochemistry
- f) Synthetic Organic Chemistry

この計画で真先に実施されたのが Sulfur Chemistry である。これはこの Foundation の企画主任である南カルホルニア大学の N. Kharash 教授がイオウ化学の専門であることから十分にうなずけることであった。この成果は Quarterly Reports on Sulfur Chemistry と称するタイプ版の仮とじの文献集としてまとめられ、1966年5月から季刊の形で出版されはじめた。以下現在まで発行されている2巻8冊の内容を紹介しよう。

Vol. 1

No. 1 N. Kharash, B.S. Thyagarajan;

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization ()

The chemistry of dimethyl sulfoxide for the period 1961~5 (1966年5月)

ジメチルスルホキシド(DMSO)はS-イリドに関連して最近流行の分野であり、昨年12月にも米国でDMSOのシンポジウムが開かれている。ジメチルホルムアミドとともに、dipolar aprotic solvent としての溶媒特性が高く評価されるわけであるが、同時にそのさまざまな反応性、特にメチルスルフィニルイオン $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$ 、ジメチルスルホキソニウムイオン $(\text{CH}_3)_2^+\text{SOCH}_2^-$ の挙動が $(\text{CH}_3)_2^+\text{SCH}_2^-$ とともに、Wittig 試薬で著名となった α -イリドに対応するものとして大きく興味を呼んでいる。もちろん DMSO が今は特殊な試薬でなく、工業的に生産されている安い溶媒として使えることも一因であろう。数年前までは DMSO 唯一のメーカーである米国 Crown Zellerbach Corp. の technical bulletin くらいが頼れる資料であったが、以来内外で多くの DMSO に関する紹介や総説が出て資料にはこと欠かない。したがって本号自体は(出版がおくれたためでもある)それほど役立つものとはいえないが、1965年迄のデータが集められた文献カードとしての意味はある。引き続いて2, 3年ごとに追捕されていけば完ぺきな文献集として大きな意味をもつであろう。DMSO の薬効と毒性について随分騒がれたが、M.M. Wolfred という人がこの問題について特別に執筆しているのは珍しい(化学屋にとって)記事である。

No. 2 N. Kharash, Z.S. Ariyan, A.J. Havlik; The Chemistry of sulfenyl halides for the period 1961~5 (1966年6月)

sufenyl 化合物, R-S-X はあまり一般的とはいえないが、いわゆる二価イオウ化合物に属し合成化学的な重要性をもつ一群である。もっとも普通のものが塩化物, R-S-Cl で、 CH_3SCl や 2, 4-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl}$ などは比

較的よく知られている反応性中間体であるが、RS-SCl, R-CO-SCl, R_2NSCl , $(RO)_2P(O)SCl$ などこの群に入る。RS-Br はずっと希になり、RS-I, RS-F はやっと性格が知られてきた程度である。いずれもきわめて活性で、反応の中間体としてしばしば想定される一方、ラジカル、イオン両反応性を示し、置換、付加反応により多くのイオウ化合物合成の原料となる。次の sulfenyl 化合物類が R-S-ハロゲンを出発として導かれる場合が多い。

Sulfenyl thiocyanate (RS-SCN), Sulfenamide (R-SNH₂, R-SNR₂), Sulfenyl ester (RSOR'), Sulfenyl carboxylate (RS-OCOR'), Sulfenic acid (RSOH), Thiolsulfonate (RSSO₂R') その他 Thiocyanate (RS-C≡N), Bunte 塩 (RS-SO₃Na) など。

ただこれらを構造、物性、合成、反応、応用にまとめあげるまでには至らず、簡単な概論、今までの関連総説の紹介に次いで5年間の報文を第一著者のアルファベット順で集録したものである。別に関連特許の一覧表がある。したがってある項目について検索するのには不便で、また各報文の内容も文献カード程度の簡単なものではあるが、それだけに先入観を与えることなく新たにこの方面の仕事にかかる者にとってはなかなか便利である。

No. 3 F.A. Billig, N. Kharash; The infrared spectra of organic sulfur compound, Jan 1961~Dec. 1964 (1966年9月)

IR 分析の本はたくさんあるが、イオウ化合物の IR を専門に集めたものは未だほとんどない*。この意味で4ヵ年間のものに過ぎないが、イオウ化合物の IR データを集めた本書はまことに便利である。内容は次のように分類されている。

S-O 結合 (Sulfoxide, Sulfone, Sulfonate など)

S-H 結合

C-S 結合 (Sulfide, Thio carbonyl, Thiocyanate など)

Sを含む異節環化合物

S-ハロゲン結合 (Sulfenyl halide)

S-P 化合物 (Thiophosphonate, Phosphine sulfide など)

S-N 化合物 (Sulfon amide など)

S-金属化合物 (Pb, Ni, Co, Fe, B など)

(付)として1965年の報文の一部のリストがあげられている。同様に電子スペクトル, NMR スペクトルデー

タ集が早急に欲しいものである。

No. 4 N. Kharash, A.J. Parker; Studies of the scission of sulfur bonds (1966年12月)

S-S 結合の切断という問題は重要なだけに今までにもたくさんの総説があり、基本的にはかなり一般にも普及している。それだけに本書は、たんなる文献の羅列でなく、編者の考え方もかなり入ってくる。内容は次のようなものである。

概論

Disulfide, Hydrosulfide, Hydro-disulfide, Polysulfide の S-S 切断

Cystine および関連物質の S-S 切断

S 酸化物 (RS(O)-SR, RS(O₂)SR, RSO₂S(O)R など) の S-S 切断

S₈ (元素) の S-S 切断

その他の S-S 切断

概論の中であげられている S-S 切断反応の一覧表はよくまとめられていて、知識の整理に便利である。

S₈ 元素の工業的利用 (ゴムの加硫など) から Insulin, Oxtocin, Vasopressin (いずれも cystine を含むポリペプチド) あるいは Glutathione disulfide, Lipoic acid などの重要な生化学物質に至るまで、S-S 切断の問題は広い分野で重要なテーマである。しかし O-O 結合にくらべると置換基効果, S の変形 (-SO-, -SO₂- など) などの要素がはるかに複雑に寄与し、ときどきはそれまでの知見を整理してみることが必要である。

なお本号には Vol.1, 4 冊に採録された論文の著者索引が収録されている。

Vol. 2

No. 1 A. Senning, S. Kaae; Recent studies of trihalomethyl sulfur Compounds (1967年. 春)

X₃C-S-系の化合物はあまり一般的とはいえないが、Cl₃CS-NnH₂ (sulfen amide) 類の殺虫剤としての効用をはじめ、酸性触媒 (Cl₃C-SO₃H), 重合触媒 (CF₃S-SCF₃), 光増感剤 (Cl₃C-SOR), フッ素樹脂系の溶媒 (CF₃SOCH₂CF₃) などとしての興味もある化合物である。CF₃SO₂-は -C(CN)₃-ICl₂ に次いで最強の電子吸引基に属し、したがって CF₃-SO₃H は最強の酸であり、CF₃SO₂-OR は強力なアルキル化剤となること、そして CCl₃S-Cl や CCl₃SH は取扱い難いチオホスゲンの precursor として便利なことも合成化学屋にとっては興味がある。やはりいくつかの総説が紹介された上で、1962~6年の報文が集録されている。もっとも基本的な CCl₃-SCl についての反応が一覧表にまとめられているのも、この分野を手早く把握するのに便利である。

* 後記の成書 "Organic Sulfur Compounds" Vol. 1. 6章; 山口, 赤外スペクトル集 6巻 p. 85~131 (1958), 南江堂

No. 2 E. Ronwin; Sulfur containing derivatives of pyrimidines (1967年)

この号からはたんなる報文の寄せ集めでなく、著者が一つの思想でまとめあげる形式に変わってきた。ここでは purine, pyrimidine の核に-SH, -SR, =S を直結した化合物に限定し 1962—5 年の報文を chemical, analytical および biological な観点から整理している。thiouracil 類が核酸塩基に関連して生化学的に大切なものであることは確かだろうが、かなり専門的な分野なので利用度は当然限定されるだろう。

No. 3 R.S. Roche; Sulfur containing polymers J.G. Tillett: Stereochemistry of cyclic sulfites N. Kharash et al: Sulfur containing reagent. 1

上記 3 つの主題からなる。一冊の本ともなり得る広い分野の含イオウポリマーを 35 p (文献 101)

に収めたので無理はあるが、実用的にも大切なスルフィド、スルホン樹脂あるいは耐熱性樹脂など S ポリマーの常識を知ること

は可能である。cyclic sulfite は右式の化合物で、立体構造の問題に限定し 23 の文献をまとめている。

含 S 試薬というのは合成化学屋には楽しいページである。最近、Fieser の “Reagents for organic chemistry” が出版され広く愛用されているが、その S 編ともいべきもので、Kharash が気の向くままに集録した便利帳のようなものである。イオウ化合物になじみの少ない者がこの道に入っていくとき比較的ありふれた試薬の知識とその応用から進むというのは一つの方法かも知れない。

No. 4 Proceeding of the intra-science symposium of sulphenyl compounds (1967 年 11 月)

Vol. 1, No. 2 と同じ sulphenyl が再び顔を出したが、今度は 1967 年 11 月に行なわれたシンポジウムの記録である。例により Kharash 教授の概論に始まり、15 人の著者がそれぞれの問題を論じている。やはりもっとも基本である R-SCl の C=C, C≡C への付加反応が多いが CF₃SCl や CF₃COSH をポリマー (ポリブタジエンなど) に付加させて NMR からポリマーの形態を論ずる仕事などが目につく。H の NMR はポリマーではなかなか解析しにくい、¹⁹F の NMR はより解析がし易いのを狙ったものである。このようなシンポジウムが行なわれること自体が、スルフェニル化合物が相当普遍的な位置にまで来たこと物語っているようだ。本号には Vol. 2 の著者索引が含まれている。

Vol. 3

No. 1 R.H. Cragg; The chemistry of

boron-sulfur compounds for the period 1950~1967 (1968)

B-S 系化合物は 1950 年頃からやっと研究が現われ出したかなり特殊領域であるが、B 化学の発展と組合せて最近ようやく活発な動きをみせてきた。内容は

Boronesulfide and higher boron sulfides

Thioboranes

Cyclic thioboranes and borthiins

Four-coordinate B-S compounds including derivatives of decaborane

でまとめられている。borthiin というのは $BBr_3 + 3H_2S \rightarrow$ で容易に得られる mercaptoborthiin (BS_2H)₃ のような -(B-S)-骨格の化合物で、ふつうは右式のような三量体で、ボラゾールに対応する化合物である。

この Quart. Rep. はまた 1 年に 1 冊、次のようなイオウ化合物の反応機構の annual review が付いている。

N. Kharash et al.: Mechanism of reactions of sulfur compounds. Vol. 1 (1966)

この 1966 年のものは次のような章からなる 286 p の堂々たるもので、1955~6 年のこの方面の報文の抄録集である。

Introduction	Hydrolysis, solvolysis
Nucleophilic displacement	Cleavage fragmentation
Rearrangement	Proton exchange reaction
Addition-elimination	Sulfur ylides
Pyrolysis reaction	Photo chemical reactions
Sulfene & sulfine	Radical reactions
Sulfinic acid & sulfite	Hetero cyclic compounds
Oxidation-reduction	Other studies

これだけのものをまとめあげるのは大へんなことで、各章が文献カード式に羅列されているのも已むをえないことだろう。Vol. 2 として 1967 年のものが近く刊行されるようだが、文献調べの手数が著しくはぶける有難い資料である。

この Report は正式な雑誌とはいえず単行本でもなく一般の広告に現れていないのでご存知でない方も少ないと思う。しかし購読大歓迎で、年間 12 弗 (個人)、を払込めば Quart. Report 4 冊と Annual review 1 冊が送られてくる (申込先は Intra-Science Research Foundation, P.O. Box 430, Santa Monica, California 90406, U.S.A.)。今後、発行が予定されているテーマは次のようなものであるらしい。

Selected sulfur-containing reagents and intermediates

Studies of sulfur-containing amino acid

Recent studies of trihalomethyl sulfur compounds

Reports on the recent chemistry of thiophene and thiophene derivative

Sulfur containing purine and pyrimidine derivative

Recent studies of the chemistry of sulfoxides

またここでは一般に執筆を歓迎している。イオウ化合物に関する適当なテーマについて1冊分(約96p)以下にまとめるもので、上記の N. Kharash 教授に連絡をとればよいことになっている。

なお付記すると、この Foundation から冒頭にあげた諸企画の一つとして Intra-Science Chemistry Reports というものを1967年から発行している。今までに出たものに次のようなものがある。Vol. 1 として、

No. 1 G. Sosnovsky; Current studies of free radical reactions in preparative organic chemistry (96 p)

No. 2 G. Sosnovsky, D.J. Rawlinson; The chemistry of stable free radicals (100 p)

N. Kharash: Photochemical arylation and related reactions (100 p)

N. Kharash 教授はS化合物の専門家であるが、遊離ラジカルの権威だった M.S. Kharash の甥だそうである。「彼が生きていたときはラジカル反応は遠慮していたが没後はその遺志を引ついでいる。」と語っていた。上記のラジカル反応の報文集の企画の生れたのもうなづ

研究室における N. Kharash 教授 (1967年11月) けるところである。大阪府立放射線中央研の中林博士が最近同教授の研究室でラジカル反応の仕事をされていた。Kharash 教授の話ではこの Foundation の協力の下に、南カルホルニア大学に Intra-Science Foundation Library というものをつくり、ここでいろいろのサービ

ス事業を計画しているそうである。その一つに前記の諸分野についての全世界の化学文献を集め、いつでも誰でも簡単に調査やコピーができるシステムをつくるというものがある。日本語でも何語でもよい。この方面での報文の別刷をどしどし送ってご協力願いたい旨を日本の化学者に依頼されたことをこの紙面を借りてお伝えしたい。この6つの分野の完全な収集はなかなか無理としても、たとえSという狭い範囲にせよ、international に分担、協力してこのようなサービス事業をすることは、極端に分科し、それだけになかなか big science になりにくい“化学”の分野の発展のために必要なことではあるまいか。

III. 有機イオウ化合物の研究

有機化学という分野の中で“イオウ化学”だけをぬき出してみるといかにも狭いようにみえるが、実際にはなかなか大変な領域であることを知って驚くのである。同じくS化学をやっているといってもA氏とB氏の研究分野は随分違い、互に理解することは相当困難である場合が少なくない。その原因の一つは元来イオウ化学とかイオウ化学者などというものはなかったわけで、有機化学の膨大な領域の一つの例題として取扱われてきたことである。したがってその底辺はきわめて狭く、興味ある部分が著しく発展した逆ピラミッド型の成長を遂げたとも云える。また一つにはS原子そのものの化学的、物理的複雑さと、取り扱いにくさ(不安定、悪臭など)がイオウ化合物を敬遠させS化学者の数が少ないためである。N化学はあまりにも広く有機化学そのものの中で存在し、Si, F, 有機金属などは分科としてなりたつ手頃な規模である。Sはその中間に立つまとまりにくい広さであり、C, H, N, O のような完全自動分析法も完成していない。そういうやりにくさの中で少しずつ進歩してきたのであろうが、ようやく組織による研究協力という段階に達したというのが実情であろう。

Sに関する文献についても長く専門書がなく、

Organic chemistry of bivalent sulfur, Vol 1~5.

(Chemical Publishing Co.)

くらいが文献集であった。この本は確かにS化学を網羅した優れた文献集であるが、Vol. 5 でも1963年版であり、とても最近の急速な進歩、特に理論的、反応機構的な問題には解答を与えてくれなかった。一方、S化学の必要性は急激に増大した。一つには石油化学の産物としてイオウ源が大きく見なおされ大量のSの消費が望まれ、一方ではポリペプチド、医薬などの高級品とともに高分子、特にゴム化学の進歩にともなう加硫剤、安定剤など

のイオウ系工業薬品あるいは農薬などの進歩と増大をもたらした。DMSO のような新溶剤という魅力的な分野が開拓される一方、放射線防禦物質という特殊領域にまでなくてはならないのがイオウ化学である。当然イオウ化学の専門家でなくても何かの形でイオウに関連をもつ仕事にたずさわる人口が急増した。したがってイオウ化学の、特にピラミッドの底辺となる基礎的あるいは総括的な刊行物のあらわれるのも時代の要請であろう。

次にあげる数冊の成書はまさにそういう時代的要求の所産とみられるべきもので、一つの特徴は多数の人により分担執筆されている点である。とても一個人で網羅できるような生易しい分野ではなくなったのである。

N. Kharash 編, “*Organic sulfur compounds*” Vol. 1 (1961) 624 p. (40 人で分担)

N. Kharash, C.Y. Meyers, 編 “*The Chemistry of organic sulfur compounds*” Vol. 2 (1966) 465 p. (15 人で分担)

いずれも Pergamon Press 刊

M.J. Janssen 編, “*Organosulfur chemistry*” (1967) 351p. Interscience Publishers 刊 (25 人で分担)

A.V. Tobolsky 編, “*The Chemistry of sulfides*” (1968) 279 p, Interscience Publishers 刊

- 1) Fundamental chemistry of sulfide (8 人),
- 2) Sulfur-containing polymer (10 人)
- 3) Sulfides in biological system (4 人)

の 3 部からなり, 1966 年 5 月, Bronigen での organic sulfur symposium の講演を集録したもの

B. Meyer, N. Kharash 編, “*Elemental sulfur*” (1967) 390 p. Interscience Publishers 刊

- 1) General properties of sulfur
- 2) Characteristics of selected allotope
- 3) Chemical process
- 4) Application of sulfur, present and future

の内容をもち, 1964 年カルホルニア大での informal meeting の collection である。

そのような中で少し古いが

C.C. Price, S. Oae, “*Sulfur bonding*” (1962), Ronald Press Co.

は基礎的問題に取り組んだ労作として高く評価されてよい

”著作“である。このような基礎的知識の普及がなされてこそ逆に極端な専門書の出現は関係者にとって非常に助けとなるのである。

G. D. Thorn, R. A. Ludwig, “*The dithiocarbamates and related compounds*” (1962), Elsevier Publishing Co.

などはその一例で, おそらく多数売れることは期待できない貴重な奉仕出版というべきものであろう。

こうしたイオウ化学の進歩に対応し, イオウ研究者の動きも活発になってきた。欧米においては数年来, イオウ化学に関する専門学会が非公式あるいは公式に企てられ, 遂に国際的シンポジウムに発展してきた。おそらく本誌で紹介されるだろうが, 本年春のフランスでのイオウ化学シンポジウムもその一つである。

一方わが国でも同好者の呼びかけ合いで全く非公式なイオウ化学研究会が一昨年誕生した。その年は関西で, 昨年は東京で, 文字通り浴衣がけの泊り込み三日間の, 和氣に満ちた研究討論会であった。ややおくれこれとかなり公式なものにしたイオウ化学討論会が生れた。初年度はごく地味な講演会であったが, 昨年 11 月には正式に広告され討論会の形式で大阪で開催されている。ただこの年は未だ機が熟さず, 四講師による講演と話題提供の姿をとったのも已むをえない。第 3 回は, おそらく本稿印刷時には公表されているだろうが, 来年 2 月第 3 回イオウ化学討論会と銘打って東京で行なわれるはずである。この時点から, 総合講演, 主題の設定による Communication 形式の研究発表 約 10 件が用意される旨きいている。さらに翌年, 翌々年と発表件数は増加し, 会期も延長され立派な専門学会に発展していくものと期待している。

願わくはこれらと共にわが国でも, ある組織の形でイオウ化学に関する何らかの文献あるいは資料の編纂事業が行なわれてほしいものである。それはイオウ化学を逆ピラミッド形から正ピラミッド形へ戻し, 専門家の手から一般有機化学者にフィードバックするための道程であり, そしていつの日か international な組織に簡易化, 機能化される礎となるものである。

(昭和 43 年 7 月 30 日受理)