

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
86 (11) 1109 ~ 1111 (1966)

UDC 547.863.1.07

林 英作, 飯島千穂子, 山本佳苗: Quinoxaline N-Oxide に関する研究
(第6報^{*1}) 2-Phenyl- および 2-Alkyl-3-phenylquinoxaline
の紫外スペクトルに観察される知見

Eisaku Hayashi, Chihoko Iijima, and Kanae Yamamoto: Studies
on Quinoxaline N-Oxides. VI.^{*1} Observations on
Ultraviolet Spectra of 2-Phenyl- and
2-Alkyl-3-phenylquinoxalines.

(Shizuoka College of Pharmacy^{*2})

N-Oxidation of 2-phenylquinoxaline (I) and 2-alkyl-3-phenylquinoxalines (methyl (II), ethyl (III), isopropyl (IV)) was carried out. This reaction suggested that the conjugation between the phenyl group and quinoxaline ring was prevented as the volume of the alkyl group increased. The same fact was suggested also from the Ultraviolet spectrum of 2-*tert*-butyl-3-phenylquinoxaline (V), as well as those of I to IV.

(Received December 23, 1965)

前報(第3報¹⁾)において2位および2位と3位に置換基のある quinoxaline について N-oxidation を行なった結果をとりまとめ、環窒素の α 位置換基が反応におよぼす影響について報告した。この中で 2-phenylquinoxaline (I), 2-methyl- (II), 2-ethyl- (III) および 2-isopropyl-3-phenylquinoxaline (IV) についての反応結果は Table I のようであった。

TABLE I.

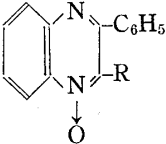
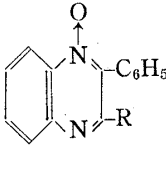
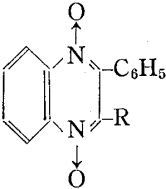
		A	B	C
				
		yield (%)	yield (%)	yield (%)
-R = -H	I	90	0	small amount
-CH ₃	II	65	0	small amount
-CH ₂ -CH ₃	III	19	0	48
-CH(CH ₃) ₂	IV	trace	76	trace

Table I 中の収量について, I, II の場合 B が全く得られないことに意味があり, C の生成量が少ないことには意味はない。すなわち酸化剤の量が増加すれば A の生成量が減少し, C の生成量が増加し得るからである。III の場合も B の得られないことに意味があり, A, C の収量については I, II の場合と同様である。IV の場合には主として B を生成し, 同時に A, C を微量生成することに意味がある。以上の結果が得られることについて前報ではつぎのように説明した。

(1) I の場合 正常状態では quinoxaline 環と phenyl 基とは共役し, 両者は同一平面上に存在すると考えら

^{*1} 第5報: 本誌, 86, 587 (1966).

^{*2} Oshika, Shizuoka.

1) 林, 飯島, 長沢: 本誌, 84, 163 (1964).

れる。この状態では phenyl 基は隣接する環窒素に対して、N-oxidation が行なわれることを立体的に阻害するが、反応時には共役が解かれる状態をとり得ることが可能であって phenyl 基の立体障害も減少する。したがって mono-N-oxide としては B より A の方がはるかに生成が容易なために A のみを生成し、A からはさらに di-N-oxide が生成する。

(2) II, III の場合 methyl 基, ethyl 基が存在すると quinoxaline 環と phenyl 基の共役は若干制限されるであろうが、反応の結果を左右するにはいたらず、I の場合と同様の結果が得られる。methyl 基には隣接する環窒素に対して反応を若干促進する電子効果が認められ、これも影響しているであろう。なお ethyl 基については検討中である。

(3) IV の場合 isopropyl 基が空間的に占める容積が大きいため quinoxaline 環と phenyl 基の共役は一層制限され、その結果 phenyl 基, isopropyl 基それぞれの隣接する環窒素に対する立体障害は前者の方が小さくなり、主として B を生成し、A, C は微量にしか生成しない。

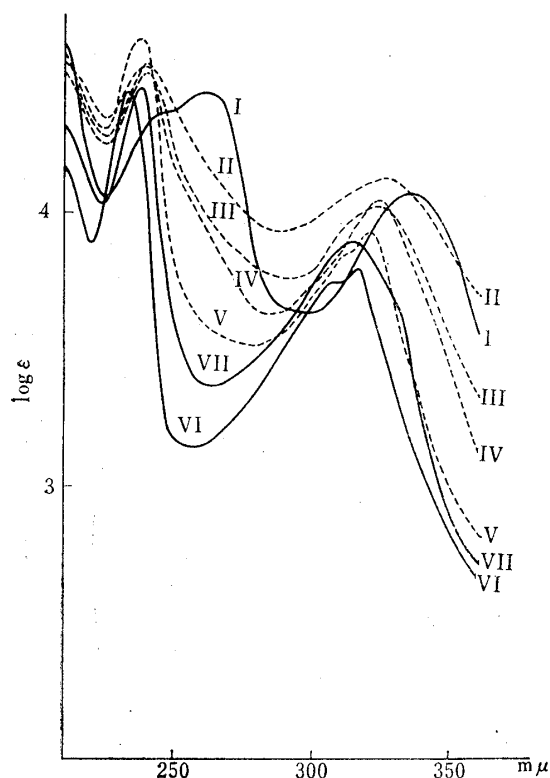


Fig. 1. Ultraviolet Spectra of I, II, III, IV, V, VI and VII in EtOH (99.5%)

次弱くなり、V では全く消失する。

ii) I の 244 mμ (4.38) に対応する吸収帯は II では 241.5 mμ (4.55), III では 240 mμ (4.51), IV では 239.5 mμ (4.55), V では 238 mμ (4.63) と短波長部に移動する。

iii) I の 336 mμ (4.08) に対応する吸収帯は II では 325 mμ (4.13), III では 323 mμ (4.02), IV では 323 mμ (4.04), V では 322 mμ (3.93) と短波長部に移動する。また V では 311 mμ (3.84) (肩) の吸収帯が VI の 304 mμ (3.73) (肩) の吸収帯に対応して認められ V と VI とはスペクトルの波形も酷似する。

以上 UV スペクトルに観察されたことは、2-alkyl-3-phenylquinoxaline の 2 位の alkyl 基が methyl, ethyl, isopropyl, *tert*-butyl と容積を増すにしたがって phenyl 基と quinoxaline 環との共役が制限される結果を示すものと考えられ、先に記した有機化学的知見に対する考察と一致する。なお V に対する N-oxidation は試みていないが、おそらく 2-*tert*-butyl-3-phenylquinoxaline 4-oxide (VB) のみを生成し、1-oxide (VA) および 1,4-dioxide (VC) の生成は困難ではないかと予想される。

本報告は以上の有機化学的に得られた結果に対する考察を紫外スペクトルの上に観察しようとするものである。

まず I, II, III, IV に加え 2-*tert*-butyl-3-phenylquinoxaline (V) の UV スペクトルを phenyl 基のない quinoxaline (VI) および 2,3-dimethylquinoxaline (VII) の UV スペクトルとを比較して Fig. 1 に示す。

Fig. 1 で I と VI, VII とを比較してつぎの 3 つの点が着目される。

i) VI, VII には認められない吸収帯が I では $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 262 mμ (log ε 4.43) (以下 262 mμ (4.43) のように略す) に認められる。この吸収帯は phenyl 基が quinoxaline 環に共役することに基因するものであろうと考えられる。

ii) VI の 233.5 mμ (4.58), VII の 237 mμ (4.39) の吸収帯は I では 244 mμ (4.38) (肩) と長波長部に移動する。

iii) VI の 315 mμ (3.80), VII の 317 mμ (3.85) の吸収帯は I では 336 mμ (4.08) と長波長部に移動する。

つぎに I と II, III, IV, V とを比較すると上の 3 つの点に対応するつぎの点が着目される。

i) I の 262 mμ (4.43) の吸収帯に対応する II, III, IV の吸収帯の極大 (肩) は短波長部に移動し吸収強度は漸

I の 262 $m\mu$ (4.43) に対応する吸収帯の吸収強度が II, III, IV と漸次弱くなる現象は 2-phenylquinoxaline 4-oxide (IA) と 2-alkyl-3-phenylquinoxaline 1-oxide (methyl (IIA), ethyl (IIIA), isopropyl (IVA), *tert*-butyl (VA)) の場合にも, また 2-phenylquinoxaline 1,4-dioxide (IC) と 2-alkyl-3-phenylquinoxaline 1,4-dioxide (methyl (IIC), ethyl (IIIC), isopropyl (IIIC)) の場合にも観察される. すなわち I の 262 $m\mu$ (4.43) の吸収帯に対応する IA の 274 $m\mu$ (4.55), IC の 290 $m\mu$ (4.37) の吸収帯の吸収強度が IIA, IIIA, IVA, VA または IIC, IIIC, IIIC と弱くなることは Fig. 2, 3 に示したようである. Fig. 2, 3 には比較のためにそれぞれ phenyl 基のない quinoxaline 1-oxide (VIA), 2,3-dimethylquinoxaline 1-oxide (VIIA) および quinoxaline 1,4-dioxide (VIC), 2,3-dimethylquinoxaline 1,4-dioxide (VVIC) も記した.

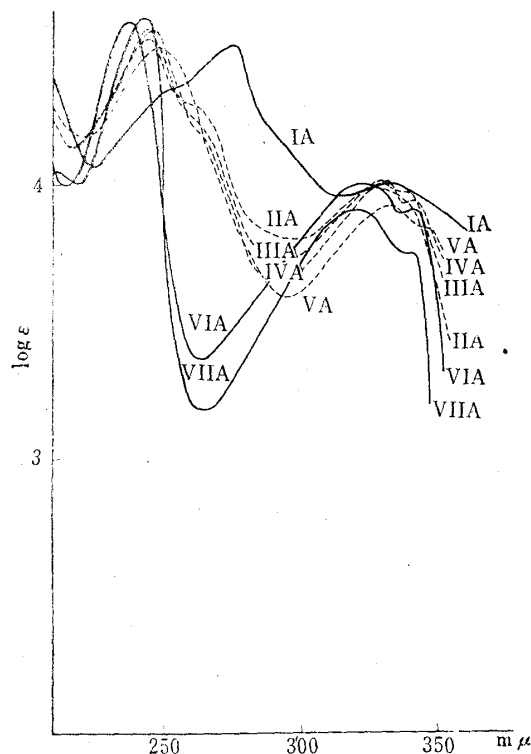


Fig. 2. Ultraviolet Spectra of IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA and VIIA in EtOH (99.5%)

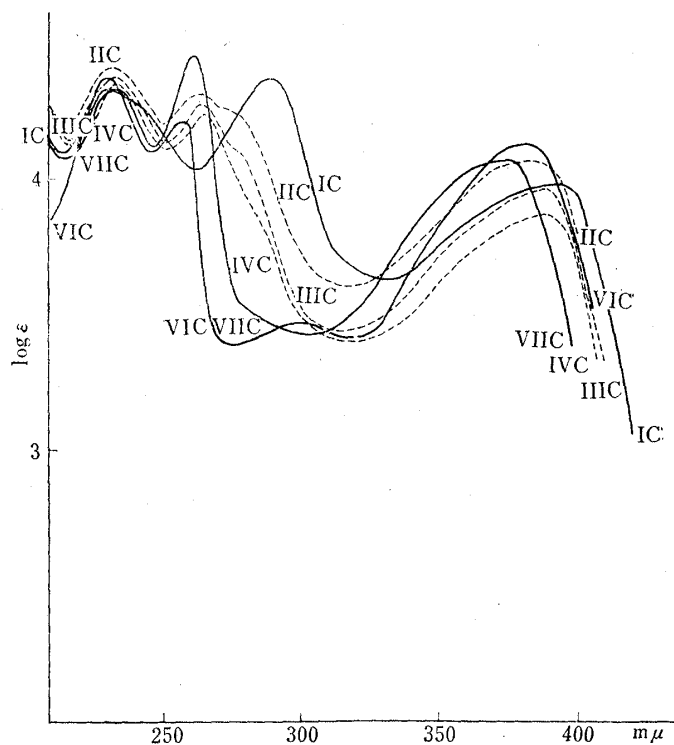


Fig. 3. Ultraviolet Spectra of IC, IIC, IIIC, IIIC, VIC and VVIC in EtOH (99.5%)

実験の部

紫外スペクトルの測定に用いた試料の合成は既報^{1,2)}に記した.

静岡薬科大学

2) 林, 飯島: 本誌, 86, 571 (1966).