

氏 名	源 みなもと	勝 かつ	鷹 まろ
学 位 の 種 類	薬	学	博 士
学 位 記 番 号	論 薬 博 第 59 号		
学位授与の日付	昭 和 43年 3 月 23 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	as Triazine 類の有機過酸による酸化ならびに縮合 as Triazine 環の合成研究		
論文調査委員	(主 査) 教 授 岡田 寿太郎 教 授 中 垣 正 幸 教 授 犬 伏 康 夫		

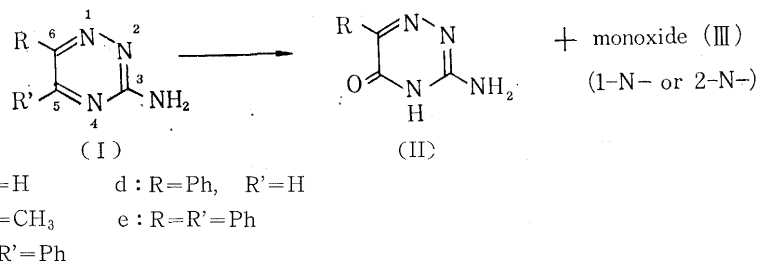
論文内容の要旨

monoazine や diazine 類の N-oxide の化学が発達した現在, triazine 類の N-oxideについては, 縮合 as-triazine 類について少数例があるのみで, 著者が本研究を開始した当時は, 単環 triazine 類の N-oxide は見出されていなかった。

著者は as-triazine N-oxide 合成の可能性を検討する目的で、入手可能ないくつかの as-triazine 類を用いて、1-oxide あるいは 2-oxide を得た。これらの構造確認のために、分光学、双極子能率、マス・スペクトルの立場から精査した結果、安定化因子としての適当な置換基があれば、as-triazine N-oxide 合成は可能であることが判明した。なお、N-oxides は新しい核種であるとの見地から、その延長として、新規縮合 as-triazine 類の合成研究も試みた。

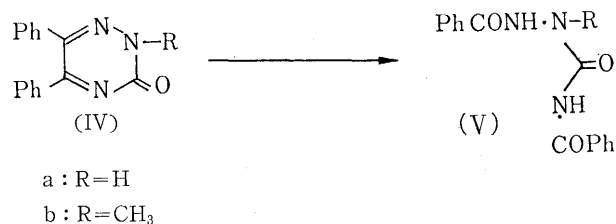
以下に得られた知見を列挙する。

(1) 3-Amino-as-triazine 類の有機過酸酸化。



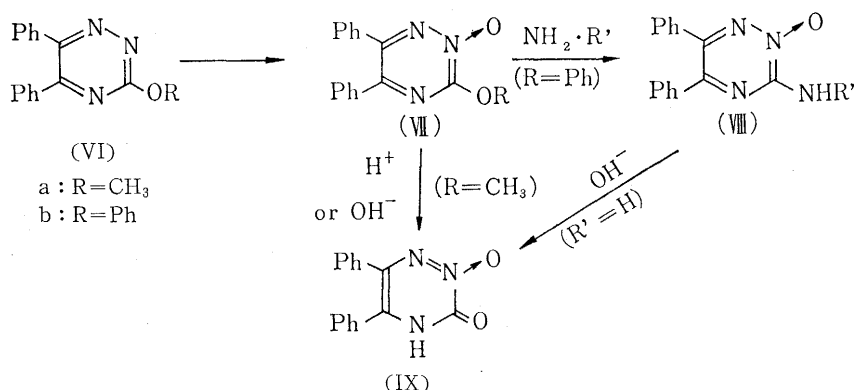
5-位に置換基のないもの (Ia, Id) は N-oxide を生じないで 5-oxo 体 (II) のみを与える。Ib は II と共に 2-oxide を与える。Ic は 1-oxide と 2-oxide を与え、Ie は 1-oxide のみを与える。これら N-oxide 体の構造を分光学と双極子能率の測定により確認した。

(2) 5,6-Diphenyl-as-triazine-3(2H)-one 類の有機過酸による酸化的開裂。



3-oxo 体 (IV) は 5,6-位の間で開環した 1,4-dibenzoyl-semicarbazide (V) を与える。

(3) 3-Methoxy- ならびに 3-Phenoxy-5,6-diphenyl-as-triazine の有機過酸による酸化。

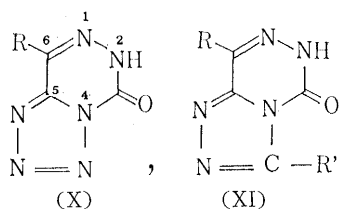


3-Alkoxy-, 3-Aryloxy 体 (VI) は 2-oxide (VII) を与える。その構造決定は主として合成化学的方法によった。その間、4-NH 型のケトン (IX) を捕捉した。

(4) as-Triazine 類ならびにそれらの N-oxide 類のマス・スペクトル。

as-Triazine N-oxide 類の構造決定に対するマス・スペクトルの有用性を検討するために、(M-16)⁺, (M-17)⁺ ならびに (M-30)⁺ に着目して検討し、特に oxide 基の ortho- 位に水素供与性の置換がある時、(M-17)⁺ > (M-16)⁺ になる一般的傾向を見出した。又、開裂様式においては、Phenyl- 基の新しい 1,4-転移 (O→N, N→N) を見出した。

(5) 縮合 as-Triazine 環の合成。



R=CH₃, Ph
R'=H, CH₃, SH

従来、as-Triazine 環の 4,5-位縮合環は合成困難とされていたが、著者は初めて (X), (XI) 型の 4,5-位縮合環を合成した。

論文審査の結果の要旨

本論文は含窒素異項環の一種である as- トリアジンの化学的性質に関するものである。著者は有機過酸を用いて as- トリアジンの N- オキシドの合成を試み、3- アミノ体については5位に置換基のない場合 5-ケト体が得られるが、5位に置換基があれば、1-N- オキシドと 2-N- オキシドの得られること、3- オキソ体は有機過酸により開裂すること、3- アルコキシ又はフェノオキシ体は 2-N- オキシドを与えること等を見出した。

これらの化学構造は、分光学と双極子能率の測定により確認された。さらに N- オキシド類のマススペクトルを測定して、特有の開裂様式を認めた。ついで医薬品合成の中間物質として興味のある縮合-as- トリアジンとして、トリアゾロ-as- トリアジン、テトラゾロ-as- トリアジンを合成した。

これらの成果は、as- トリアジンの化学に重要な新知見を加えたもので、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。