

2-5 第2章のまとめ

本章において、メチルチオ基という効率よい脱離基（毒性の低いメチルメルカプタンとして脱離する）を有し興味深い反応性を有するものの、その化学的性質が十分解明されていなかった求電子試薬 4-メチルチオマレイミドを利用して、各種求核試薬（*N,N*-ジアルキルアニリン、シクラジン、ジヒドロピリジン）との反応から、種々の工学的応用が期待される多彩な新規色素を合成することに成功した。さらに、これらの電子スペクトルについて、その色彩を左右する可視部最大吸収波長の定量的予測を目的とした分子軌道計算を行った。計算には、従来の半経験的分子軌道計算法 ZINDO、およびコストと予測精度のバランスに優れていると一般的に評価されている TD-DFT を用い、色素設計の実用的ツールとしての有用性の観点から両者の予測精度の比較検討を行った。

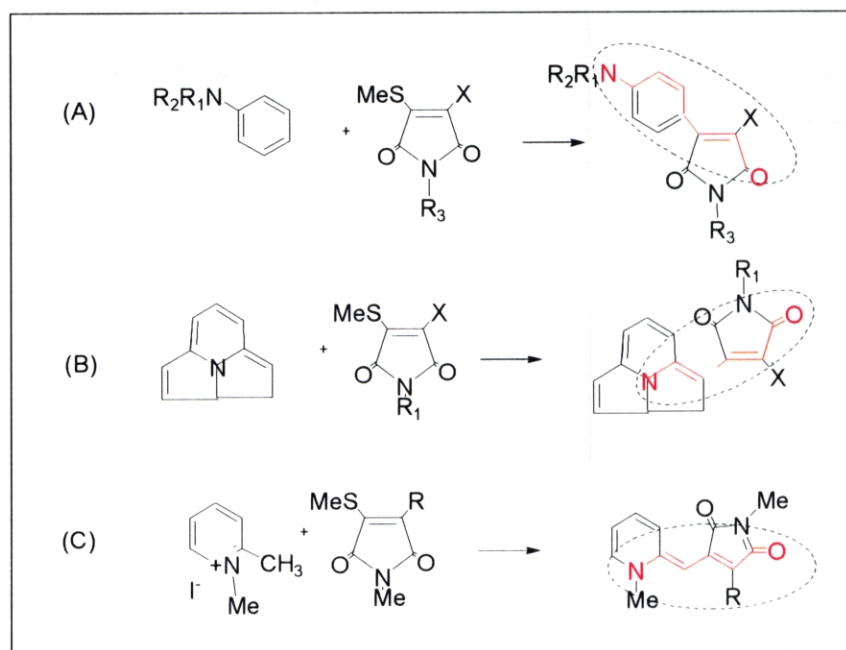


図 2.5.1 4-メチルチオマレイミドと各種求核試薬との反応

2-5-1 各節の概要

2-2 において、 π 電子過剰芳香族アミン化合物と 4-メチルマレイミドの反応を試み、この反応が酢酸中で加熱還流するだけで容易に起こり、メチルチオ基との置換生成物を好収率で得ることができることを明らかにした。各々の置換基が電子スペクトルの可視部吸収極大に及ぼす影響を整理すると以下のとおりである。すなわち、マレイミド環の5位の置換基は水素、メチルエステル基、それにシアノ基の順序で深色移動した。またジアルキルアミノ基のアルキル基はメチル基よりもエチル基さらにブチル基のほうが若干長波長側に吸収を示し、環状になったユーロリジンの場合が最も深色移動した。また、4-アリールマレイミド誘導体の1位のカルボニル基のチオカルボニル化によって安定な青色色素が得られたことは興味深く、ユーロリジン誘導体が最も長波長側(665 nm)に吸収を示した。

次に、これら新規色素の $S_1 \leftarrow S_0$ 励起エネルギーの TD-DFT (B3LYP/cc-pVDZ) 計算を行った結果、 λ_{\max} 予測値は実験値を系統的に短波長側へ予測することが明らかとなった。交換相関ポテンシャルの依存性については、局所密度近似ポテンシャル (SVMN) および一般化密度勾配近似ポテンシャル (BPW91) は、最も一般的な B3LYP ポテンシャルの結果を長波長側へ補正し、結果的に実験値との一致は改善されることが示された。また、未知分子の $\pi-\pi^*$ λ_{\max} 予測として、2つのカルボニル基を両方ともチオカルボニル基に置換した化合物 (5d) の λ_{\max} を TDDFT (B3LYP)/6-31G* で計算し外挿を行った結果、実測値は 742 nm と見積もられ、近赤外 AlGaAs 半導体レーザーの発振領域 780 nm に達する熱および光安定性に優れた光情報記憶デバイス材料として期待されることを明らかにした。

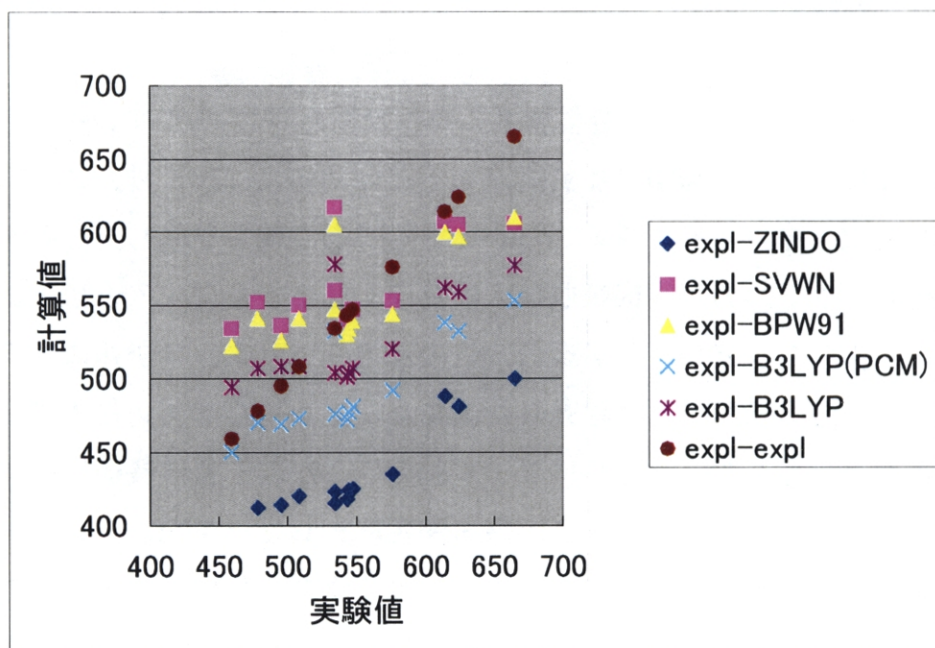


図 2.5.2 *N,N*-ジアルキルアニリン骨格を有する新規色素の極大吸収予測

2-3 において、周辺 10π 電子系電子過剰芳香族化合物であるシクラジン誘導体と 3-シアノ-4-メチルチオマレイミドとの反応を検討した。この反応で得られる一連の新規メロシアニン発色系化合物は 541-562 nm に極大吸収を示した。電子供与基であるジメチルアミノ基を導入したシクラジンとの反応ではピロール環上に電子吸引基のエステル基があっても容易に 3-シアノ-4-メチルチオマレイミドと反応して、590-624 nm に吸収のある色素化合物を与えた。TDDFT (B3LYP/cc-pVDZ) 計算の λ_{\max} 予測値は、実験値を 50 nm 程度短波長側へ予測した。例外は (33b) (実験値 590 nm, 計算値 633 nm) であるが、振動子強度の計算値が著しく小さいこと、実験で得られたモル吸光定数が他の化合物と大きく変わらないことから、TD-DFT 計算に問題があると考えられる。 S_1 状態に対して HOMO-LUMO 励起以外の不適切な励起配置が混入した結果、振動子強度が小さくなり、 λ_{\max} の異常な長波長予測値を与えたものと考えられる。基本骨格である [2.2.3]シクラジンに関する CASSCF/CASPT2 による精密電子状態計算の結果、可視部の $\pi-\pi^*$ 吸収はおおむね HOMO \rightarrow LUMO 遷移 ($4b_1 \rightarrow 3a_2: 1^1X_1 \rightarrow 1^1B_2$) で記述できる (66%) ことが明らかになった (付録第 6 章 6.6.1)。

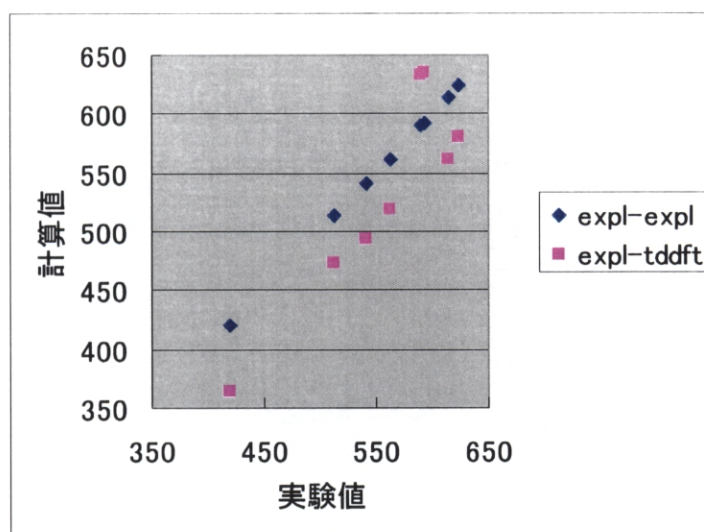


図 2.5.3 [2.2.3] シクラジン骨格を有する新規色素の極大吸収予測

2-4 において、ピロリンやレピジンのような各種 2 および 4-メチル複素環化合物を適当なアルキル化剤で *N*-アルキル塩とした後、炭酸カリウム等の脱塩剤を使用して反応系中で 1,2-ジヒドロ-2-メチレン化合物や 1,4-ジヒドロ-4-メチレン化合物を発生させ、これに 4-メチルチオマレイミド誘導体を反応させて新規モノメチン色素を好収率で得ることができた。 π 共役長の違いのため、1,2-ジヒドロ体よりも 1,4-ジヒドロ体の λ_{\max} がより深色移動した。レピジンイソアミールヨーダイドから得られる 4-メチレン-1,4-ジヒドロキノリン誘導体が最も長波長側に極大吸収 (614 nm) を持ち、モル吸光係数も 4.61-4.92 と大きく、機能性色素として有望と考えられる。TD-DFT (B3LYP/cc-pVDZ) による λ_{\max} 予測値は、40-100 nm 程度実測値を短波長予測することが明らかになった。この 40-100 nm の絶対誤差は、色彩予測の視点からは少々不満足な結果であるが、TD-DFT 予測値を外挿することで実験値を定量的に見積ることが可能となり、未知化合物の分子設計および電子スペクトル特性予測に有効であると期待される。

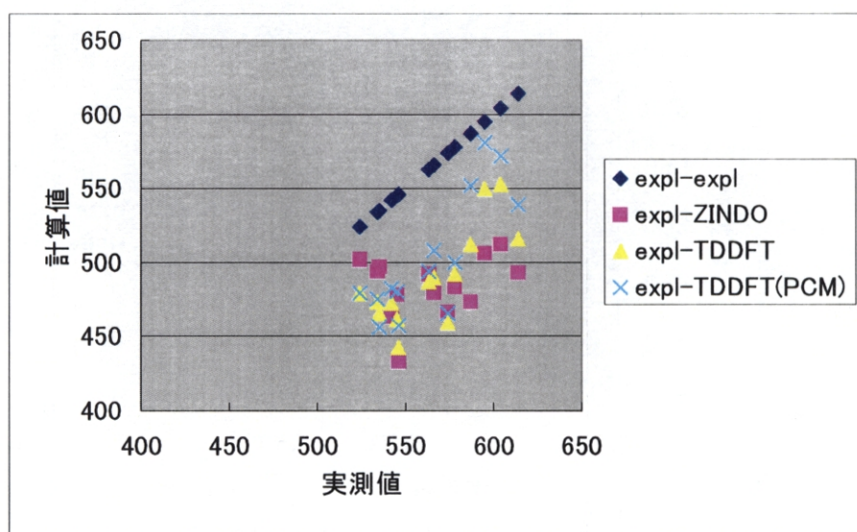


図 2.5.4 1,2-, 1,4-ジヒドロピリジン骨格を有する新規色素の極大吸収予測

2-5-2 新規な親電子試薬 4-メチルチオマレイミドの反応性、特徴、および新規光機能性色素の開発における有用性について

1章で概説したとおり、マレイミド化合物は、SH 基との特異的親和性を利用した蛍光ラベル化合物として広く利用されているが、その骨格自体を色素合成のビルディングブロックとして利用する試みは少ない。4-メチルチオマレイミドの親電子試薬としての反応性は、一部アミン類との反応が報告されているものの、一般的な反応性についての報告はなされていなかった。本章において、4-メチルチオマレイミドと各種求核試薬との反応を試みた結果、開放系で加熱還流するというシンプルな手法で速やかに付加脱離反応を生起し、しかも好収率で一連の新規色素を与えることが明らかになり、親電子試薬としての優れた性質が示された。4-メチルチオマレイミドは、脱離基としてメチルチオ基を有し、反応系からメチルメルカプタンとして速やかに離れるため、置換反応を生起させる場合に非常に有効な置換基となる。

さらに、マレイミド環の5位にシアノ基やエステル基を有しているため、付加脱離反応後に更に閉環反応が生起し、ピリミジン環を形成させることができる。

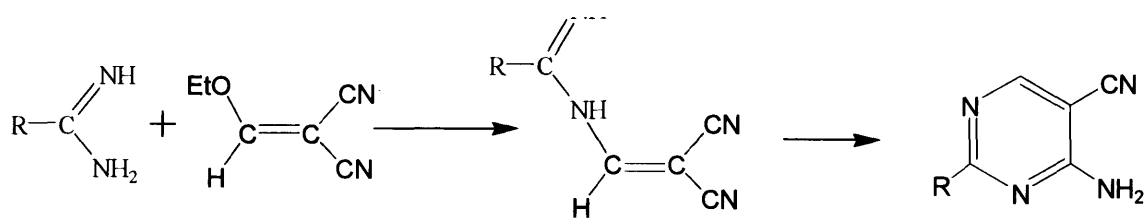


図 2.5.5 ピリミジン環への誘導

この反応を利用して、化学発光を示す多環性アミノ複素環へ誘導することも可能である[98]。このように効率的な脱離基を有し、チオメチル基の付加脱離に引き続いて自己環化反応を生起する性質は、他の親電子試薬にはない 4-メチルチオマレイミドの特異的長所であり、従来手法では不可能であった各種多環性複素環の合成への展開可能性を秘めている。

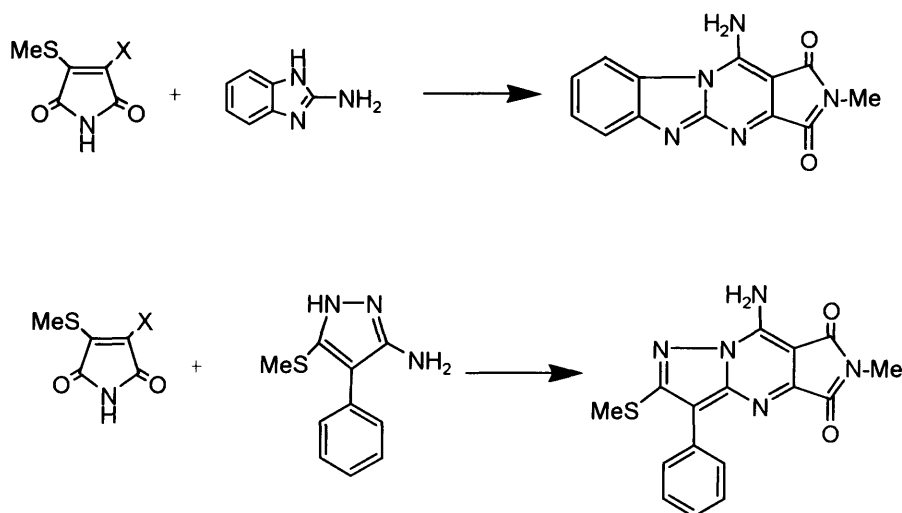


図 2.5.6 4-メチルチオマレイミド誘導体の閉環反応

機能性色素の分野は多岐に渡り、ポリメチン系に限っても膨大な化合物が報告されているが、今回合成した一連の新規色素のように、メロシアニン発色系の一部にマレイミド環中の二重結合およびカルボニル基を組み込んだ化合物は希少である。光や一重項酸素の攻撃を受けやすいポリメチン主鎖部分をヘテロ環内に取り込むことで、色素の耐久性向上が期待され、工学的実用性の観点からも意義があると考えられる。近赤外領域に吸収を持つ既存色素はポリメチン系色素、特にシアニン色素が中心で、その中に多くの二重結合を持ちかなり分子量の大きい化合物であった。本研究で合成した近赤外領域に吸収を有する新

規メロシアニン色素の分子量は 300 前後と比較的小さいために溶解性や昇華性に優れていると考えられ、実際、[2.2.3]シクラジンの昇華性は非常に高く、この骨格を有する新規色素も良好な昇華性を有している。2-2 において得られた一連のチオカルボニル化合物は、極大吸収が 650nm 以上に達するものもあり、化学的にも安定な青～緑色の色素である。

2-5-3 新規光機能性色素の開発に向けた計算化学の有用性について

本章で得られた新規光機能性色素の π - π^* 吸収波長 ($S_1 \leftarrow S_0$) の予測を目的として、従来 PPP や ZINDO などの半経験的 MO 計算で専ら行われていた予測の代わりに TD-DFT 法を用いた。計算対象となる新規色素の π - π^* 吸収波長 ($S_1 \leftarrow S_0$) は、ZINDO では実験値を大幅に短波長側に予測してしまい、実用的な予測ツールとしての有用性に乏しい。 π 共役系の伸張に伴う ZINDO 予測値の短波長側への乖離は、 π 共役系に共通して見られる一般的傾向であり、二電子積分のパラメータ化に由来する ZINDO の理論的境界を露呈している。非平面系に対して ZINDO の良い改善法は開発されておらず、ZINDO を用いる場合には、各種計算パラメータの技巧的な再フィッティングが必要となり、実用的ツールとして必須な理論的透明性や一般性を欠くことになる。

一方、TD-DFT では実験値との乖離が改善され、系統的誤差に対する補正を行うことで本研究の対象である新規色素の分子設計に有効であることが示唆された。2-2 で示したチオカルボニル基を二つ有する未知化合物の π - π^* 吸収波長 ($S_1 \leftarrow S_0$) の予測はその典型例と考えられる。交換-相関ポテンシャルに対する依存性はあるものの、物理的な背景の明快なパラメータが導入されており、ZINDO のような曖昧さはない。実用性の視点から見ても、*ab-initio* HF 法と同程度の計算コストであり、現在の安価なパーソナルワークステーション上で比較的短時間に計算が終了する。 π - π^* のような価電子励起波長であれば基底関数依存性も小さく、計算コスト上の問題もない。実際、本研究の TD-DFT 計算は各化合物とも数時間で計算が終了した。しかしながら単一 Kohn-Sham 配置を用いる理論上の限界のために、多参照配置を必要とするような特殊な励起状態、例えば HOMO \rightarrow LUMO 以外の励起配置が大きく混在する励起状態に対しては、予測

精度が期待できないという欠陥はある。本計算でも、幾つかの分子については異常な長波長側へのずれや小さな振動子強度を示す場合が見られる。これらに対しては電子相関をあらわに考慮した、計算規模の大きな従来の量子化学計算に頼らざるを得ない。このような例として、2-3 で扱った[2. 2. 3]シクラジンが挙げられる。この分子の TD-DFT 計算は、異常に小さな振動子強度を与えたため計算の信頼性が疑われた。そこで、非経験的分子軌道法に基づく高精度電子状態計算手法である State-Averaged CASSCF/Multi-State CASPT2 計算を行い、 $S_1 \leftarrow S_0$ 垂直遷移エネルギーおよび S_1 状態の性格 (1B_2) および適切な振動子強度を算出した。[2. 2. 3]シクラジンは、TD-DFT および電子相関をあらわに考慮した高精度大規模計算 (CASPT2) での補正が必要な系である (付録第 6 章 6. 6. 1)。

以上のとおり、従来のスペクトル予測計算に用いられてきた ZINDO と比較して、TD-DFT は予測精度に優れている上、理論的透明性も向上している。このような TD-DFT の優位性は、本研究対象色素のみならず、 π 共役系のスペクトル予測に対する一般的な性質であり、ZINDO に換わる実用ツールとして急速に普及しつつある。TDDFT の理論的境界のため多参照配置を必要とするような状態の計算には不適切ではあるが、この欠点を改良する試みもなされており [83]、解決に向けた見通しは明るいと期待される。

2-6 実験の部

分析機器

核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、超伝導核磁気共鳴装置 Gemini 300NMR (300MHz) を用い、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として測定した。赤外線吸収 (IR) スペクトルは、日本電子 IR-810 を用いて測定した。紫外線吸収 (UV) スペクトルは、島津 UV3100pc を用いてエタノール中 (2. 2. 1 の (3d) のみ DMSO) 1.0×10^{-3} (mol/l) で室温測定した。質量分析 (MS) スペクトルは、JEOL JMS-DX303 質量分析装置を用いて測定した。

4-メチルチオマレイミドと *N,N*-ジアルキルアニリン類との反応

1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (3a)

1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1a) (2.15 g, 10 mmol), *N,N*-ジメチルアニリン (2a) (2.43 g, 20 mmol), 40ml の酢酸の混合物を 7 時間加熱還流した。反応溶液はオレンジ色からその後濃赤色になった。反応終了後溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) により分離精製し、収率 45% (1.3 g, 4.5 mmol) で赤茶褐色結晶 (3a) を得た。mp 87–91°C; IR (KBr) ν max: 3005, 2950, 1770, 1705 (C=O), 1690 (C=O), 1615, 1590, 1435, 1378, 1330, 1315, 1235, 1205, 1170, 1075, 1015, 1000 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ max nm (log ϵ): 495 (3.81), 387 (3.60), 270 (4.07); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.88 (3H, s, NMe), 3.05 (3H, s, NMe), 3.09 (3H, s, NMe), 3.91 (3H, s, OMe), 6.70 (2H, d, $J=9.3$ Hz, 3', 5'-H), 7.82 (2H, d, $J=9.3$ Hz, 2', 6'-H); Ms (EI) m/z : 288 (M^+ , 12), 215 (29), 185 (10), 184 (24), 183 (100), 158 (10), 143 (14), 139 (11), 127 (11), 126 (11), 101 (12), 99 (40), 85 (11), 84 (18), 73 (12), 69 (11), 59 (31), 45 (23).

HRms Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ = 288.1110. Found: 288.1120.

1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-(4-ジエチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (3b)

1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1a) (0.43 g, 2.0 mmol), *N,N*-ジエチルアニリン (2b) (0.45 g, 3.0 mmol), 15mlの酢酸の混合物を20時間加熱還流した。反応溶液は10分後には濃赤色になった。反応終了後溶媒を留去し、得られた残渣をTLC(トルエン : 酢酸エチル = 6 : 1)により分離精製し、収率36%(0.23 g, 0.73 mmol)で濃赤色油状物質 (3b)を得た。IR(KBr) ν_{\max} : 2980, 2950, 2900, 2375, 1755, 1720(C=O), 1705(C=O), 1690(C=O), 1590, 1525, 1460, 1435, 1405, 1375, 1350, 1270, 1240, 1200, 1160, 1135, 1075, 1005 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 508(4.24), 272(4.24); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 1.22(6H, t, $J=7.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.08(3H, s, NMe), 3.44(4H, q, $J=7.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.90(3H, s, OMe), 6.67(2H, d, $J=9.3$ Hz, 3', 5'-H), 7.83(2H, d, $J=9.3$ Hz, 2', 6'-H); Ms(EI)m/z: 317($\text{M}^+ + 1$, 11), 316(M^+ , 58), 302(18), 301(100), 259(20), 215(18), 184(11), 183(44), 156(12), 99(18), 84(11), 59(10).
HRms Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ =316.1422. Found: 316.1412.

3-メトキシカルボニル-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (3c)

3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1c) (0.40 g, 2.0 mmol), *N,N*-ジメチルアニリン (2a) (0.36 g, 3.0 mmol), 10mlの酢酸の混合物を9時間加熱還流した。反応溶液は赤色になった。反応終了後反応液に80mlの水を加え、析出した結晶を吸引濾取した。収率14%(0.078 g, 0.28 mmol)で黒色針状結晶 (3c)を得た。mp 180-183 $^{\circ}\text{C}$; IR(KBr) ν_{\max} : 3060, 2950, 2925, 1760(C=O), 1720(C=O), 1710(C=O), 1610, 1590, 1525, 1435, 1375, 1330, 1245, 1235, 1200, 1170, 1065, 950, 825, 805, 650 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 478(4.08), 264(4.24); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 3.09(6H, s, NMe_2), 3.90(3H, s, OMe), 6.70(2H, d, $J=8.5$ Hz, 3', 5'-H), 7.81(2H, d, $J=8.5$ Hz, 2', 6'-H); Ms(EI)m/z: 275($\text{M}^+ + 1$, 17), 274(M^+ , 100), 273(15), 243(12), 217(23), 216(55), 215(16), 145(11).
HRms Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ =274.0953. Found: 274.0954.

1-メチル-3-シアノ-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロ
ール (3d)

1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1a) (1.83 g, 10 mmol), *N,N*-ジメチルアニリン (2b) (1.82 g, 15 mmol), 20mlの酢酸の混合物を9時間加熱還流した。反応溶液はすぐに赤色になった。冷後析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後メタノールより再結晶し、収率87%(1.52 g, 6.0 mmol)で緑色針状結晶 (3d) を得た。mp 222-226°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2920, 2200 (CN), 1750 (C=O), 1685 (C=O), 1605, 1560, 1515, 1430, 1375, 1355, 1215, 1070, 985, 825, 740 cm^{-1} ; UV (DMSO) λ_{\max} nm (log ϵ): 543 (4.85), 271 (4.78); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.10 (3H, s, NMe), 3.17 (6H, s, NMe_2), 6.75 (2H, d, $J=9.4$ Hz, 3', 5'-H), 8.46 (2H, d, $J=9.4$ Hz, 2', 6'-H); Ms (EI) m/z : 256 ($M^+ + 1$, 16), 255 (M^+ , 100), 254 (72), 239 (3), 169 (9), 126 (4), 85 (16).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2=255.279$: C, 65.87; H, 5.13; N, 16.46. Found: C, 65.72; H, 5.23; N, 16.37.

1-メチル-3-シアノ-4-(4-ジエチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロ
ール (3e)

1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (1b) (0.36 g, 2.0 mmol), *N,N*-ジエチルアニリン (2b) (0.45 g, 3.0 mmol), 10mlの酢酸の混合物を5時間加熱還流した。反応溶液はすぐに赤色になり、その後紫色になった。反応終了後、析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後、メタノールとトルエンの混合溶媒より再結晶し収率53%(0.30 g, 1.06 mmol)でこげ茶色結晶 (3e) を得た。mp 184-187°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2980, 2935, 2875, 2202 (CN), 1750 (C=O), 1700 (C=O), 1605, 1565, 1510, 1475, 1420, 1370, 1350, 1275, 1195, 1165, 1075, 1000, 985, 920, 860, 825, 740, 720, 620, 575, 500 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 544 (4.51), 353 (3.17), 282 (4.22); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.23 (6H, t, $J=7.1$ Hz, CH_2CH_3), 3.09 (3H, s, NMe), 3.51 (4H, q, $J=7.1$ Hz, CH_2CH_3), 6.74 (2H, d, $J=9.5$ Hz, 3', 5'-H), 8.44 (2H, d, $J=9.5$ Hz, 2', 6'-H); Ms (EI) m/z : 283 (M^+ , 42), 269 (17), 268 (100), 240 (18), 155 (7), 126 (5), 99 (7).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2=283.333$: C, 67.82; H, 6.05; N, 14.83. Found:

C, 67.74; H, 6.10; N, 14.74.

1-メチル-3-シアノ-4-(4-ジブチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロ
ール (3f)

1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド(1b) (0.36g, 2.0 mmol), *N,N*-ジ
ブチルアニリン(2c) (0.62 g, 3.0 mmol), 10mlの酢酸の混合物を16時間加熱還
流した。反応溶液は30分ほど経つと濃赤色になった。反応終了後、溶媒を留去
し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精
製し、収率35%(0.24 g, 0.71 mmol)で黒緑色針状結晶(3f)を得た。mp 121-124°C;
IR(KBr) ν_{\max} : 2950, 2925, 2855, 2205(CN), 1750, 1705(C=O), 1605, 1560, 1510,
1435-1445(br), 1410, 1385, 1355, 1285, 1260, 1240, 1215, 1075, 1020 cm^{-1} ;
UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 547(4.35), 363(3.52), 280(4.21); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d:
0.92(3H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.29-1.37(2H, m, b CH_2), 1.53-1.57(2H, m,
g CH_2), 2.87(3H, s, NMe), 3.34(2H, t, $J=7.5$ Hz, a CH_2), 6.64(2H, d, $J=9.3$
Hz, 3', 5'-H), 8.37(2H, d, $J=9.3$ Hz, 2', 6'-H); Ms(EI)m/z: 340(M^+1 , 6),
339(M^+ , 16), 296(31), 279(31), 240(11), 182(33), 167(28), 149(58), 138(11),
113(11), 110(11), 97(25), 71(14), 70(12), 57(23), 55(11), 44(100), 43(16).

HRms Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2=339.1946$. Found: 339.1939.

1-メチル-3-シアノ-4-(2-メチル-4-ジメチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ
-1*H*-ピロール(3g)

1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド(1b) (0.91 g, 5.0 mmol), 3-メチ
ル-*N,N*-ジメチルアニリン(2d) (0.68 g, 5.0 mmol), 15mlの酢酸の混合物を9時
間加熱還流した。反応終了後、溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカ
ラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製した。メタノールより再結晶し収
率38%(0.51 g, 1.89 mmol)で黒色針状結晶(3g)を得た。mp 206-210°C; IR(KBr)
 ν_{\max} : 2920, 2210(CN), 1760, 1702(C=O), 1615, 1575, 1525, 1435, 1370, 1280,
1205, 1065, 995, 890, 840, 815, 745, 600 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ):
534(4.24), 267(4.30), 206(4.46); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 2.46(3H, s, CH₃), 3.10(6H,
s, NMe₂), 3.14(3H, s, NMe), 6.61(1H, d, $J=2.7$ Hz, 3-H), 6.63(1H, dd, $J=9.6$,

2.7 Hz, 5-H), 7.53 (1H, d, J=9.6 Hz, 6-H); Ms (EI) m/z: 270 (M⁺+1, 18), 269 (M⁺, 100), 268 (49), 183 (10), 168 (4), 140 (6), 92 (10), 69 (11).

Anal. Calcd. for C₁₅H₁₅N₃O₂=269.306: C, 66.90; H, 5.61; N, 15.60. Found: C, 66.94; H, 5.63; N, 15.51.

1-メチル-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (3h)
ポリリン酸(40ml)と1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール(3a) (0.64 g, 2.2 mmol)を6時間加熱攪拌した。5分程経つと反応溶液より泡が出た。反応終了後、反応物に50mlの水を加えNaOHで中性にした後、ジクロロメタンで抽出した。溶媒を留去後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製し、収率13%(0.12 g, 0.52 mmol)でオレンジ色結晶(5h)を得た。mp 218–220°C; IR (KBr) ν_{max}: 3100, 2895–2925 (br), 2820, 1740 (C=O), 1690 (C=O), 1605, 1585, 1520, 1450, 1430, 1380, 1365, 1330, 1200, 1125, 1065, 815 cm⁻¹; UV (EtOH) λ_{max} nm (log ε): 459 (4.24), 265 (4.27); ¹H-nmr (CDCl₃) δ: 3.05 (3H, s, NMe), 3.06 (6H, s, NMe₂), 6.44 (1H, s, =C-H), 6.70 (2H, d, J=9.2 Hz, 3', 5' -H), 7.92 (2H, d, J=9.2 Hz, 2', 6' -H); Ms (EI) m/z: 231 (M⁺+1, 15), 230 (M⁺, 100), 229 (55), 145 (15), 144 (14), 129 (8), 101 (4), 72 (10), 43 (12).

Anal. Calcd. for C₁₃H₁₄N₂O₂=230.269: C, 67.81; H, 6.13; N, 12.17. Found: C, 67.59; H, 6.16; N, 12.09.

1-メチル-2-チオキソ-3-シアノ-5-オキソ-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1*H*, 5*H*-ピリド[3,2,1-*ij*]キノリン-9-イル)-1*H*-ピロール(4a)

Lawesson's Reagent (1.61 g, 4.0 mmol), 1-メチル-2,5-ジオキソ-3-シアノ-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1*H*, 5*H*-ピリド[3,2,1-*ij*]キノリン-9-イル)-1*H*-ピロール(5a) (0.31 g, 1.0 mmol), 10mlのトルエンの混合物を8時間加熱還流した。反応溶液は濃い赤紫色から30分経つと濃青色になった。反応終了後、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製した。メタノールとトルエンの混合溶媒より再結晶し、収率59%(0.19 g, 0.59 mmol)で暗

赤色針状結晶 (4a) を得た。mp 261–264°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2940, 2835–2850 (br), 2200 (CN), 1703 (C=O), 1610, 1510, 1440, 1415, 1353, 1300 (C=S), 1202, 1190, 1130, 1098, 1063, 1040, 1023, 995, 940, 915, 735 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 665 (4.66), 377 (4.00), 312 (3.87), 278 (3.93), 249 (3.89); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 2.00 (4H, dt, $J=6.3, 5.8$ Hz, 2, 6-H), 2.79 (4H, t, $J=6.3$ Hz, 1, 7-H), 3.34 (3H, s, NMe), 3.39 (4H, t, $J=5.8$ Hz, 3, 5-H), 8.12 (2H, s, 8, 10-H); Ms (EI) m/z : 324 ($M^+ + 1$, 23), 323 (M^+ , 100), 322 (36), 307 (3), 294 (3), 105 (5), 43 (8).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}=323.416$: C, 66.85; H, 5.30; N, 12.99; S, 9.91. Found: C, 66.58; H, 5.32; N, 12.78; S, 9.82.

1-メチル-2-チオキソ-3-シアノ-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-オキソ-1*H*-ピロール (4d)

Lawesson's Reagent (1.50 g, 3.7 mmol), 1-メチル-3-シアノ-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (3d) (0.25 g, 1.0 mmol), 10 ml のトルエンの混合物を4時間加熱還流した。反応溶液は赤色から紫色になり、その後青色になった。反応終了後、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製すると、収率72% (0.05 g, 0.18 mmol) で緑色針状結晶 (4d) を得た。mp > 300°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2920, 2205 (CN), 1710 (C=O), 1605, 1525, 1510 (C=S), 1425, 1385, 1360, 1330 (C=S), 1302, 1210, 1135, 1075, 970, 825 cm^{-1} ; UV (DMSO) λ_{\max} nm (log ϵ): 624 (4.31); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 3.17 (6H, s, NMe_2), 3.37 (3H, s, NMe), 6.78 (2H, d, $J=9.4$ Hz, 3', 5'-H), 8.49 (2H, d, $J=9.4$ Hz, 2', 6'-H); Ms (EI) m/z : 272 ($M^+ + 1$, 18), 271 (M^+ , 100), 270 (34), 242 (7), 210 (6), 169 (7), 136 (4), 107 (6), 91 (15).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}=271.339$: C, 61.97; H, 4.83; N, 15.49; S, 11.82. Found: C, 61.75; H, 4.83; N, 15.41; S, 11.72.

1-メチル-2-チオキソ-3-シアノ-4-(4-ジエチルアミノフェニル)-5-オキソ-1*H*-ピロール (4e)

Lawesson's Reagent (2.43 g, 6.0 mmol), 1-メチル-3-シアノ-4-(4-ジエチ

ルアミノフェニル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (**3e**) (0.56 g, 2.0 mmol), 10mlのトルエンの混合物を16時間還流した。反応終了後、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=2:1)で分離した。得られた濃青色部分をさらにTLC(トルエン:酢酸エチル=30:1)で分離精製した。メタノールより再結晶し、収率49%(0.29 g, 0.98 mmol)で緑色プリズム結晶(**4e**)を得た。mp 189–190°C; IR(KBr) ν_{\max} : 2980, 2925, 2375, 2345, 2205(CN), 1715(C=O), 1600, 1555, 1505, 1475, 1458, 1422, 1365, 1350, 1330(C=S), 1305, 1275, 1215, 1160, 1135, 1070, 1005, 965, 910, 825 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 615(4.50), 380(3.93), 270(4.01); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 1.27(6H, t, $J=7.1$ Hz, CH_3), 3.36(3H, s, NMe), 3.51(4H, q, $J=7.1$ Hz, NCH_2), 6.77(2H, d, $J=9.5$ Hz, 3', 5'-H), 8.48(2H, d, $J=9.5$ Hz, 2', 6'-H); Ms(EI) m/z : 300($M^+ + 1$, 11), 299(M^+ , 54), 285(19), 284(100), 256(19), 201(6), 155(8).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ =299.393: C, 64.19; H, 5.72; N, 14.04; S, 10.71. Found: C, 64.16; H, 5.74; N, 14.03; S, 10.47.

1-メチル-2,5-ジオキソ-3-シアノ-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1*H*,5*H*-ピリド
[3,2,1-*ij*]-キノリン-9-イル)-1*H*-ピロール (**5a**)

ユーロリジン (1.04 g, 6.0 mmol), 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド(**1b**) (0.73 g, 4.0 mmol), 10mlの酢酸の混合物を2時間加熱還流した。反応溶液はすぐに濃赤色になり、5分程経つと濃紫色になった。冷後析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後メタノールとトルエンの混合溶媒より再結晶し、収率85%(1.05 g, 3.42 mmol)で緑色針状結晶(**5a**)を得た。mp 236–238°C; IR(KBr) ν_{\max} : 2952, 2845, 2202(CN), 1750(C=O), 1698(C=O), 1615, 1565, 1522, 1438, 1382, 1360, 1315, 1280, 1212, 1183, 1100, 1063, 1002, 940, 741, 605 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 862(2.09), 576(4.57), 360(3.03), 292(4.15), 211(4.47); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 1.99(4H, dd, $J=6.3, 5.8$ Hz, 2,6-H), 2.77(4H, t, $J=6.3$ Hz, 1,7-H), 3.07(3H, s, NMe), 3.40(4H, t, $J=5.8$ Hz, 3,5-H), 8.07(2H, s, 8', 10'-H); Ms(EI) m/z : 308($M^+ + 1$, 3), 307(M^+ , 16), 256(3), 230(2), 149(5), 97(3), 83(3), 71(3), 69(4), 57(6), 55(8), 43(100).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ =307.355: C, 70.34; H, 5.58; N, 13.76. Found:

C, 70.35; H, 5.59; N, 13.60.

N-(4-シアノ-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)フェニルアザ-15-クラウン-5-エーテル (5b)

N-フェニルアザ-15-クラウン-5-エーテル (0.89 g, 3.0 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (**1b**) (0.36 g, 2.0 mmol) と 10ml の酢酸の混合物を 26 時間加熱還流した。反応溶液はすぐに赤色になり、20 分後には濃赤色になった。反応終了後、溶媒を留去し、油状の残渣にエタノールを加え結晶化させ、析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後メタノールより再結晶し、収率 29% (0.25 g, 0.58 mmol) で緑色針状結晶 (**6i**) を得た。mp 182–183°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2860, 2202 (CN), 1755 (C=O), 1698 (C=O), 1610, 1560, 1510, 1435, 1405, 1340, 1218, 1123, 1075, 995, 823 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 534 (4.55), 348 (3.15), 279 (4.26); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 1.61 (H_2O), 3.10 (3H, s, NMe), 3.63 (4H, bs, OCH_2), 3.67 (8H, bs, OCH_2), 3.75 (4H, d, $J=5.5$ Hz, NCH_2 or OCH_2), 3.80 (4H, d, $J=5.5$ Hz, NCH_2 or OCH_2), 6.77 (2H, d, $J=9.4$ Hz, 3', 5'-H), 8.43 (2H, d, $J=9.4$ Hz, 2', 6'-H); Ms (EI) m/z : 430 ($\text{M}^+ + 1$, 28), 429 (M^+ , 92), 296 (12), 284 (15), 278 (10), 266 (12), 254 (16), 253 (16), 240 (19), 225 (17), 120 (39), 105 (52), 97 (20), 69 (42), 57 (48), 43 (100).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6=429.477$: C, 61.53; H, 6.34; N, 9.78. Found: C, 61.08; H, 6.34; N, 9.65.

7-ジメチルアミノ-2-メチルクロメノ [3,4-c] -ピロール-1,3,4-トリオン (7a)

N,N-ジメチル-3-アミノフェノール (**6a**) (2.06 g, 15 mmol), 1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (**1a**) (2.15 g, 10 mmol), 40ml の酢酸の混合物を 2 時間加熱還流した。反応溶液はすぐに濃赤色になり、5 分経つと結晶が析出したのでさらに酢酸を加えた。冷後析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後メタノールとトルエンの混合溶媒より再結晶し、収率 86% (2.35 g, 8.63 mmol) で赤茶褐色結晶 (**7a**) を得た。この化合物は各種溶媒に難溶であったため $^1\text{H-nmr}$ ではシャープなピークは得られなかった。mp 326–329°C; IR (KBr) ν_{\max} :

3110, 3070, 2940, 1765, 1720 (C=O), 1630, 1600, 1540, 1515, 1425, 1375, 1305, 1260, 1235, 1080 cm^{-1} ; UV (DMSO) λ_{max} nm (log ϵ): 517 (4.41);

^1H -nmr ($\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$) δ : 3.15 (3H, s, NMe), 3.25 (6H, s, NMe_2), 6.60 (1H, bs, 6-H), 6.87 (1H, bs, 8-H), 8.27 (1H, bs, 9-H); Ms (EI) m/z : 273 ($\text{M}^+ + 1$, 15), 272 (M^+ , 100), 271 (54), 243 (2), 215 (3), 187 (2), 159 (8), 131 (5), 122 (4), 116 (4), 79 (12).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = 272.263$: C, 61.76; H, 4.44; N, 10.29. Found: C, 61.65; H, 4.44; N, 10.34.

7-ジエチルアミノ-2-メチルクロメノ [3, 4-c] -ピロール-1, 3, 4-トリオン
(7b)

N,N-ジエチル-3-アミノフェノール (6b) (0.50 g, 3.0 mmol), 1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1a) (0.43 g, 2.0 mmol), 10ml の酢酸の混合物を 3 時間加熱還流した。反応溶液は濃赤色になった。冷後析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後メタノールより再結晶し、収率 91% (0.55 g, 1.83 mmol) で赤色針状結晶 (7b) を得た。mp 258–261°C; IR (KBr) ν_{max} : 3105, 2980, 2940, 2700, 2365, 2345, 1765 (C=O), 1735 (C=O), 1695, 1605, 1505, 1460, 1430, 1375, 1345, 1270, 1075 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} nm (log ϵ): 525 (4.47), 332 (3.39), 269 (4.40); ^1H -nmr (CDCl_3) δ : 1.28 (6H, t, $J=7.2$ Hz, CH_2CH_3), 3.14 (3H, s, NMe), 3.51 (4H, q, $J=7.2$ Hz, CH_2CH_3), 6.54 (1H, s, 6-H), 6.74 (1H, d, $J=9.3$ Hz, 8-H), 8.24 (1H, d, $J=9.3$ Hz, 9-H); Ms (EI) m/z : 301 ($\text{M}^+ + 1$, 9), 300 (M^+ , 47), 286 (18), 285 (100), 257 (17), 172 (4), 143 (3).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 = 300.37$: C, 63.99; H, 5.37; N, 9.33. Found: C, 63.92; H, 5.40; N, 9.28.

7-ジブチルアミノ-2-メチルクロメノ [3, 4-c] -ピロール-1, 3, 4-トリオン
(7c)

A法: *N,N*-ジブチル-3-アミノフェノール (6c) (0.66 g, 3.0 mmol) と 1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1a) (0.43 g, 2.0 mmol) と 15ml の酢酸の混合物を 2 時間加熱還流した。反応溶液はすぐに赤色になり、

その後濃赤色になった。反応終了後、冷後析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後メタノールより再結晶し、収率97%(0.69 g, 1.95 mmol)で赤色針状結晶(7c)を得た。

B法; *N,N*-ジブチル-3-アミノフェノール (0.66 g, 3.0 mmol)と1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド(1b) (0.36 g, 2.0 mmol)と10mlの酢酸の混合物を1時間加熱還流した。反応溶液はすぐに赤色になり、その後濃赤色になった。反応終了後、溶媒を留去し得られた残渣を吸引濾取し、収率28%(0.20 g, 0.56 mmol)で赤色針状結晶(7c)を得た。mp 213–216°C; IR(KBr) ν_{\max} : 2960, 2930, 2865, 1765(C=O), 1730(C=O), 1695(C=O), 1600, 1510, 1470, 1435, 1380, 1365, 1350, 1280, 1260, 1185, 1080, 1005 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 526(4.40), 409(3.89), 269(4.36); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 0.99(6H, t, $J=7.5$ Hz, CH_3), 1.40(4H, q, $J=7.5$ Hz, gCH_2), 1.59–1.67(4H, m, bCH_2), 3.14(3H, s, NMe), 3.39–3.44(2H, m, aCH_2), 6.52(1H, d, $J=2.5$ Hz, 6-H), 6.72(1H, dd, $J=9.3, 2.5$ Hz, 7-H), 8.25(1H, d, $J=9.3$ Hz, 8-H); Ms(EI)m/z: 357($\text{M}^+ + 1$, 9), 356(M^+ , 42), 314(20), 313(100), 271(28), 257(39), 83(11), 71(10), 69(21), 57(27), 55(21), 44(14).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4=356.425$: C, 67.40; H, 6.79; N, 7.86. Found: C, 67.00; H, 6.72; N, 7.79.

1, 2, 5, 6, 7-ペンタヒドロ-10-メチル-3*H*, 10*H*, 12*H*-ピロロ[3', 4':3, 4][1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-*ij*]キノリジン-9, 11, 12-トリオン (7d)

8-ヒドロキシユーロリジン (0.28 g, 1.5 mmol)と1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド(1a) (0.22 g, 1.0 mmol)と15mlの酢酸の混合物を30分間加熱還流した。反応溶液はすぐに赤色になり、10分経つと結晶が析出したので、酢酸をさらに加えた。冷後析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後メタノールとトルエンの混合溶媒より再結晶し、収率96%(0.31 g, 0.96 mmol)で黒色針状結晶(7d)を得た。mp 315–319 °C; IR(KBr) ν_{\max} : 2935, 2855, 2370, 2345, 1760(C=O), 1720(C=O), 1695(C=O), 1615, 1595, 1520, 1430, 1370, 1310, 1215, 1190, 1150, 1120 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 552(4.47), 350(3.13), 280(4.28), 209(4.49); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 2.06(4H, m, 2, 6-H), 2.77–2.87(4H,

m, 1,7-H), 3.12(3H, s, NMe), 3.40(4H, m, 3,5-H), 7.80(1H, s, 8-H);
Ms(EI)m/z: 325(M⁺+1, 20), 324(M⁺, 100), 323(40), 295(3), 211(4), 182(3),
162(4), 119(3), 91(3), 77(3), 44(6).

Anal. Calcd. for C₁₈H₁₆N₂O₄=324.339: C, 66.66; H, 4.97; N, 8.64. Found:
C, 66.71; H, 5.05; N, 8.62.

7-ヒドロキシ-2-メチル-クロメノ[3,4-c]-ピロール-1,3,4-トリオン (7e)

A法: レゾルシン (0.33 g, 3.0 mmol) と1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-
メチルチオマレイミド(1a) (0.43 g, 2.0 mmol) と10mlの酢酸の混合物を20時間
加熱還流した。反応溶液は黄色からその後濃黄色になった。反応終了後、溶媒
を留去し、得られた残渣にメタノールを加え、析出した結晶を吸引濾取した。
乾燥後この生成物をメタノールより再結晶し、収率1.8%(0.009 g, 0.037 mmol)
で黄色針状結晶(7e)を得た。

B法: 水素化ナトリウム(50%) (0.48 g) を乾燥ヘキサン10mlで3回洗い、こ
れに無水 THF 30mlを加え、さらにレゾルシン (0.55 g, 5.0 mmol) を加え、30
分室温で攪拌する。次いで(1a) (1.07 g, 5.0 mmol) を加え、2時間攪拌還流する。
反応後、溶媒を留去し、残渣に氷水200mlを加える。10%塩酸で酸性にし、一晚
放置する。このとき反応液は赤褐色から黄色になる。析出する沈殿物を吸引濾
取する。乾燥後メタノールより再結晶し、収率60%(0.74 g, 3.0 mmol) で黄色針
状結晶(7e)を得た。mp 340°C; IR(KBr) v_{max}: 3470, 1780, 1720(C=O), 1700(C=O),
1610, 1450, 1380, 1270, 1070, 1020 cm⁻¹; UV(EtOH) λ_{max} nm(log ε): 516(4.12),
263(4.09); ¹H-nmr(DMSO) δ: 3.00(3H, s, NMe), 6.87(1H, d, J=1.7 Hz, 6-H),
6.99(1H, dd, J=8.8, 1.7 Hz, 8-H), 8.25(1H, d, J=8.8 Hz, 9-H), 11.47(1H,
s, OH); Ms(EI)m/z: 246(M⁺+1, 6), 245(M⁺, 100), 188(32), 173(9), 160(17),
151(15), 57(10).

Anal. Calcd. for C₁₂H₇NO₅ + 2/3MeOH=245.193: C, 57.08; H, 3.66; N, 5.25.
Found: C, 56.96; H, 3.59; N, 5.21.

メチルチオマレイミドとシクラジン類との反応

3-シアノ-4-([2.2.3]シクラジン-1-イル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (2a)

[2.2.3]シクラジン (1a) を含むヘキサン溶液中に1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.054 g, 0.30 mmol) と2mlの酢酸を加えて加熱攪拌する。30mlまで濃縮した後、5mlの酢酸を加えて加熱攪拌した。反応溶液は黄色から20分後にはオレンジ色になり、その後赤色になった。3時間後、加熱還流を止めて溶媒を留去し、得られた残渣に6mlの酢酸を加えて8時間加熱還流した。反応溶液は赤色から1時間後には濃赤色になった。反応終了後析出した結晶を吸引濾取した。メタノールより再結晶し、収率71% (0.058 g, 0.21 mmol) で暗赤色針状結晶 (2a) を得た。mp 219-225°C; IR(film) ν_{\max} : 2205 (CN), 1768 (C=O), 1705 (C=O), 1608, 1580, 1523, 1470, 1440, 1401, 1383, 1358, 1330, 1318, 1290, 1255, 1182, 1130, 1110, 1080, 1050, 1001, 845, 800, 782, 740 cm^{-1} ; UV(DMSO) λ_{\max} nm(log ϵ): 513(4.52), 342(3.72), 256(4.79); ^1H -nmr (CDCl_3) δ : 3.20(3H, s, NMe), 7.46(1H, d, $J=4.9$ Hz, 4-H), 7.67(1H, d, $J=4.9$ Hz, 3-H), 7.99(1H, dd, $J=7.8, 1.6$ Hz, 5-H), 8.01(1H, dd, $J=7.8, 7.4$ Hz, 6-H), 8.66(1H, s, 2-H), 8.98(1H, dd, $J=7.4, 1.6$ Hz, 7-H); ^{13}C -nmr (CDCl_3) δ : 24.8(NMe), 96.1(4'-C), 112.9(1-C), 114.3(CN), 114.8(5-C), 118.3(4-C), 118.5(7-C), 119.8(2-C), 120.9(3-C), 127.5(6-C), 130.4(7a-C), 130.7(2a-C), 133.7(4a-C), 146.1(3'-C), 166.7(5'-C), 168.7(2'-C); Ms(EI)m/z: 276($M^+ + 1$, 20), 275(M^+ , 100), 191(17), 190(89), 97(10), 95(24), 85(10), 83(16), 73(14), 71(18), 70(10), 69(21), 60(26), 57(29), 56(13), 55(31), 45(11), 44(56), 43(42), 41(35).

HRms Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2=275.0694$. Found: 275.0682.

3-シアノ-4-ベンゾ[g][2.2.3]シクラジン-4-イル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (2b)

ベンゾ[g][2.2.3]シクラジン (1b) (0.057 g, 0.30 mmol) と1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド(0.054 g, 0.30 mmol) と6mlの酢酸の混合物を5時

間加熱還流した。反応溶液はオレンジ色から10分後には濃い紫色になった。反応終了後、冷後析出した結晶を吸引濾取し、トルエンとメタノールの混合溶媒より再結晶し、収率78% (0.08 g, 0.23 mmol) で黒色針状結晶 (**2b**) を得た。mp 237–243°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2200 (CN), 1763 (C=O), 1700 (C=O), 1580, 1518, 1500, 1433, 1362, 1187, 1150, 1139, 1041, 1003, 741 cm^{-1} ; UV (DMSO) λ_{\max} nm (log ϵ): 562 (4.33), 399 (3.56); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 3.20 (1H, s, NMe), 7.64 (1H, d, $J=4.6$ Hz, 2-H), 7.78 (1H, dd, $J=8.2, 7.0$ Hz, 7-H), 7.81 (1H, d, $J=4.6$ Hz, 1-H), 7.84 (1H, dd, $J=8.0, 7.0$ Hz, 8-H), 8.34 (1H, d, $J=8.2$ Hz, 6-H), 8.53 (1H, d, $J=8.0$ Hz, 9-H), 8.89 (1H, s, 3-H), 9.30 (1H, s, 5-H); $^{13}\text{C-nmr}$ (CDCl_3) d: 24.8 (NMe), 95.1 (4'-C), 114.7 (1-C), 114.8 (CN), 117.9 (5-C), 118.2 (2-C), 121.9, 123.5 (9-C), 126.4 (3-C), 127.7 (7-C), 128.2, 128.6 (8-C), 130.4 (6-C), 130.7, 131.6, 144.7 (3'-C), 166.8 (5'-C), 168.7 (2'-C), 169.6, 169.7; Ms (EI) m/z : 326 ($M^+ + 1$, 8), 325 (M^+ , 44), 256 (6), 240 (17), 191 (6), 147 (17), 120 (19), 79 (100), 52 (63), 43 (58).

HRms Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2=325.0851$. Found: 325.0855.

3-シアノ-4-ベンゾ[a][2.2.3]シクラジン-4-イル)-2,5-ジオキソ-1H-ピロール (**2c**)

ベンゾ[a][2.2.3]シクラジン (**1c**) (0.007 g, 0.04 mmol) と1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.007 g, 0.04 mmol) と4mlの酢酸の混合物を9時間加熱還流した。反応溶液は黄色溶液から10分で赤色になり、20分後には濃いピンク色になった。反応終了後、冷後析出した結晶を吸引濾取し、収率82% (0.01 g, 0.03 mmol) で茶色針状結晶 (**2c**) を得た。mp 310–315°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2230 (CN), 1765 (C=O), 1718 (C=O), 1578, 1519, 1441, 1402, 1183, 1141, 1108, 781 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (難溶): 541, 400; UV (EtOH) λ_{\max} nm: 430; $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 3.21 (3H, s, NMe), 7.67 (1H, m, 7-H), 7.79 (1H, m, 8-H), 8.06 (1H, dd, $J=8.5, 7.3$ Hz, 4-H), 8.13 (1H, d, $J=7.3$ Hz, 5-H), 8.24 (1H, m, 9-H), 8.34 (1H, m, 6-H), 8.68 (1H, s, 1-H), 9.11 (1H, d, $J=8.5$ Hz, 3-H); $^{13}\text{C-nmr}$ (CDCl_3) d: 111.0 (5-C), 112.7 (CN), 114.4 (1-C), 120.1 (3-C), 121.6 (9-C), 122.9 (6-C), 126.6 (7-C), 128.8 (4-C), 130.1 (8-C); Ms (EI) m/z : 326 ($M^+ + 1$, 24),

325 (M^+ , 100), 240 (24), 120 (12).

HRms. Calcd. for $C_{20}H_{11}N_3O_2=325.0851$. Found: 325.0858.

1-メトキシカルボニル-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラジン (3a)

3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノインドリジン(4a) (2.32 g, 10 mmol)にポリリン酸(40ml)を加え、150~180°Cで30分間加熱する。このとき激しく発泡する。冷後、氷水200mlを加え、10%水酸化ナトリウム液でアルカリ性にし、トルエン300mlで抽出する。トルエン層を芒硝乾燥後、これにプロピオール酸メチルエステル(1.70 g, 20 mmol)とパラジウム炭素(0.6g)を加え5時間加熱還流する。反応溶液はすぐに濃褐色になった。反応液を80mlまで濃縮し、カラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製した。メタノールから再結晶し、収率14%(0.33 g, 1.4 mmol)でオレンジ色針状結晶(3a)を得た。mp 82-85°C;

IR(film) ν_{max} : 1690(CO), 1622, 1521, 1340, 1230, 1160, 1137, 1090 cm^{-1} ;

UV(EtOH) λ_{max} nm(log ϵ): 465(4.19), 315(4.14), 280(4.38), 240(4.53);

1H -nmr ($CDCl_3$) d: 3.20(6H, s, NMe_2), 3.97(3H, s, OMe), 7.10(1H, d, $J=4.6$ Hz, 4-H), 7.30(1H, d, $J=1.8$ Hz, 5-H), 7.49(1H, d, $J=4.6$ Hz, 3-H), 7.69(1H, d, $J=1.8$ Hz, 7-H), 7.85(1H, s, 2-H); ^{13}C -nmr ($CDCl_3$) d: 41.5(NMe_2), 51.1(OMe), 99.0(7-C), 99.2(5-C), 110.6(1-C), 113.0(4-C), 118.7(2-C), 120.9(3-C), 124.4(2a-C), 131.2(7a-C), 132.5(4a-C), 149.9(6-C), 166.2(C=O); Ms (EI)m/z: 243($M^+ + 1$, 16), 242(M^+ , 100), 237(43), 223(12), 222(76), 221(18), 211(40), 206(53), 190(43), 183(17), 167(13), 162(18), 160(17), 149(3), 146(10), 119(11), 105(23), 91(23), 77(24), 76(11), 45(51).

Anal. Calcd. for $C_{14}H_{14}N_2O_2=242.279$: C, 69.41; H, 5.82; N, 11.56. Found: C, 69.24; H, 5.83; N, 11.46.

1-メトキシカルボニル-3-メチルチオ-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラジン (3b)

3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノ-2-メチルチオインドリジン(4b) (5.56 g, 20 mmol)にポリリン酸(40ml)を加え、150~180°Cで30分間加熱す

る。このとき激しく発泡する。冷却後、氷水200mlを加え、10%水酸化ナトリウム液でアルカリ性にし、トルエン300mlで抽出する。トルエン層を芒硝乾燥後、プロピオール酸メチルエステル(1.90 g, 22 mmol)とパラジウム炭素(0.6g)を加え7時間加熱還流する。反応溶液はすぐに濃赤色になった。反応液を40mlまで濃縮し、カラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製した。メタノールから再結晶し、収率15%(0.86 g, 3.0 mmol)で黄色針状結晶(3b)を得た。mp 129–135°C; IR(film) ν_{\max} : 1681(C=O), 1620, 1517, 1460, 1440, 1399, 1340, 1241, 1160, 1140, 1099, 805 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 457(4.17), 346(4.00), 297(4.46), 242(4.54); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 2.75(3H, s, SMe), 3.16(6H, s, NMe_2), 3.96(3H, s, OMe), 6.76(1H, m, 4-H), 7.03(1H, m, 5-H), 7.47(1H, m, 7-H), 7.79(1H, s, 2-H); Ms(EI)m/z: 289($\text{M}^+ + 1$, 18), 288(M^+ , 100), 274(20), 273(23), 257(20), 242(14), 214(10), 144(10), 128(15), 44(21).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ =288.366: C, 62.48; H, 5.59; N, 9.71; S, 11.12. Found: C, 62.45; H, 5.58; N, 9.49; S, 10.98.

1,2-ジメトキシカルボニル-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラジン (3c)

7-ジメチルアミノインドリジン(4a) (1.28 g, 8.0 mmol), DMAD(dimethyl acetylene-dicarboxylate) (2.0 g, 1.4 mmol), パラジウム炭素(0.3 g), 100mlのトルエンとの混合物を10時間加熱還流する。反応終了後溶媒とPd-Cを除き、カラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製した。メタノールから再結晶し、収率38%(0.91 g, 3.0 mmol)でオレンジ色結晶(3c)を得た。mp 126–127°C; IR(KBr) ν_{\max} : 2895, 1700(C=O), 1625, 1505, 1405, 1130 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 479(4.06), 294(4.44), 262(4.29), 237(4.50); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 3.20(6H, s, NMe_2), 3.99(3H, s, OMe), 4.04(3H, s, OMe), 7.17(1H, d, J=4.9 Hz, 4-H), 7.35(1H, s, 5-H), 7.57(1H, d, J=4.9 Hz, 3-H), 7.65(1H, s, 7-H); Ms(EI)m/z: 301($\text{M}^+ + 1$, 19), 300(M^+ , 100), 269(36), 149(13), 69(30).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ =300.316: C, 63.99; H, 5.37; N, 9.33. Found: C, 63.98; H, 5.38; N, 9.28.

1,2-ジメトキシカルボニル-3-メチルチオ-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラ

ジン (3d)

7-ジメチルアミノ-2-メチルチオインドリジン (2.82 g, 10.7 mmol) と DMAD (1.6 g, 1.1 mmol) とパラジウム炭素 (0.5 g) と 200ml のトルエンとの混合物を 10 時間加熱還流する。反応終了後溶媒と Pd-C を除き、カラムクロマトグラフィー (トルエン : ヘキサン = 3 : 1) で分離精製した。メタノールから再結晶し、収率 23% (0.84 g, 2.42 mmol) でオレンジ色針状結晶 (3d) を得た。mp 128–129°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2945, 1720 (C=O), 1670 (C=O), 1620, 1500, 1430, 1110 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 469 (4.06), 364 (3.86), 304 (4.41), 240 (4.48); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.65 (3H, s, SMe), 3.17 (3H, s, NMe₂), 3.18 (3H, s, NMe₂), 3.97 (3H, s, OMe), 4.05 (3H, s, OMe), 6.75 (1H, s, 4-H), 7.11 (1H, d, J=1.7 Hz, 5-H), 7.42 (1H, d, J=1.7 Hz, 7-H); Ms (EI) m/z: 347 (M⁺+1, 22), 346 (M⁺, 100), 315 (22), 300 (13), 269 (8).

Anal. Calcd. for C₁₇H₁₈N₂O₄S=346.404: C, 58.95; H, 5.24; N, 8.09. Found: C, 59.13; H, 5.16; N, 8.08.

1-メチル-3-シアノ-4-(6-ジメチルアミノ-9-メトキシカルボニル-[2.2.3]シクラジン-1-イル)-2,5-ジオキソ-1H-ピロール (5a)

1-メトキシカルボニル-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラジン (3a) (0.48 g, 2.0 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.36 g, 2.0 mmol) と 8ml の酢酸の混合物を 1 時間加熱還流した。反応溶液はすぐに濃緑色になった。反応終了後、冷後析出した結晶を吸引濾取した。トルエンとメタノールの混合溶媒より再結晶し、収率 42% (0.32 g, 0.85 mmol) で黒色結晶 (5a) を得た。mp 315–318°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2200 (CN), 1768 (C=O), 1702 (C=O), 1530, 1438, 1170, 1140 cm^{-1} ; UV (DMSO) λ_{\max} nm (log ϵ): 614 (4.33), 427 (3.81); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$) δ : 3.23 (3H, s, NMe), 3.62 (6H, s, NMe₂), 4.12 (3H, s, OMe), 8.43 (1H, s, 3-H), 8.76 (1H, brs, 5-H), 8.94 (1H, s, 2-H), 9.27 (1H, brs, 7-H); Ms (EI) m/z: 377 (M⁺+1, 23), 376 (M⁺, 100), 345 (11), 129 (10), 79 (15), 52 (10), 44 (14).

Anal. Calcd. for C₂₀H₁₆N₄O₄=376.374: C, 63.83; H, 4.28; N, 14.89. Found: C, 63.61; H, 4.30; N, 14.69.

1-メチル-3-シアノ-4-(2-メチルチオ-6-ジメチルアミノ-9-メトキシカルボニル-[2.2.3]シクラジン-1-イル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (5b)

1-メトキシカルボニル-3-メチルチオ-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラジン (3b) (0.14 g, 0.50 mmol) と1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.09 g, 0.50 mmol) と7mlの酢酸の混合物を6時間加熱還流した。反応溶液はすぐに深緑色になり、10分後には濃青色になった。反応終了後、析出した結晶を吸引濾取した。トルエンとメタノールの混合溶媒より再結晶し、収率86% (0.18 g, 0.42 mmol) で黒色針状結晶 (5b) を得た。mp 243-245°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2201 (CN), 1761 (C=O), 1701 (C=O), 1620, 1560, 1502, 1421, 1410, 1380, 1243, 1160, 1119 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 590 (4.18), 439 (3.95), 346 (4.12), 289 (4.53), 238 (4.48); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) δ : 2.96 (3H, s, SMe), 3.20 (3H, s, NMe), 3.25 (6H, s, NMe₂), 4.00 (3H, s, OMe), 7.31 (1H, d, $J=1.9$ Hz, 5-H), 7.45 (1H, d, $J=1.9$ Hz, 7-H), 7.97 (1H, s, 2-H); Ms (EI) m/z : 423 ($M^+ + 1$, 26), 22 (M^+ , 16), 421 (100), 391 (8), 322 (21), 304 (10), 263 (7), 168 (10), 152 (10), 69 (13), 57 (14), 55 (13), 44 (26), 43 (15), 41 (16).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ = 422.462: C, 59.71; H, 4.29; N, 13.26; S, 7.59. Found: C, 59.86; H, 4.28; N, 13.11; S, 7.56.

1-メチル-3-シアノ-4-(6-ジメチルアミノ-9,10-ジメトキシカルボニル-[2.2.3]シクラジン-1-イル)-2,5-ジオキソ-1*H*-ピロール (5c)

1,2-ジメトキシカルボニル-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラジン (3c) (0.15 g, 0.5 mmol) と1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.09 g, 0.5 mmol) と6mlの酢酸の混合物を7時間加熱還流した。反応溶液はすぐに濃赤色になり、5分後には濃緑色になった。反応終了後、冷後析出した結晶を吸引濾取した。乾燥後トルエンとメタノールの混合溶媒より再結晶し、収率54% (0.12 g, 0.27 mmol) で赤褐色針状結晶 (5c) を得た。mp 320-324°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2950, 2202 (CN), 1740 (C=O), 1708 (C=O), 1620, 1565, 139, 1510, 1460, 1438, 1420, 1380, 1363, 1342, 1322, 1270, 1238, 1200-1215 (br), 1162, 1140, 1082, 1023, 1000, 830, 740 cm^{-1} ; UV (DMSO) λ_{\max} nm (log ϵ): 624 (4.37), 428 (3.91); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3)

d: 3.18 (3H, s, NMe), 3.30 (6H, s, NMe₂), 4.02 (3H, s, OMe), 4.07 (3H, s, OMe), 7.56 (1H, s, 3-H), 8.23 (1H, s, 5-H), 8.61 (1H, s, 7-H); Ms (EI) m/z: 435 (M⁺+1, 28), 434 (M⁺, 100), 317 (13), 44 (34).

Anal. Calcd. for C₂₂H₁₈N₄O₆ + 1/10 Toluene=434.411: C, 61.46; H, 4.27; N, 12.63. Found: C, 61.46; H, 4.25; N, 12.69.

1-メチル-3-シアノ-4-(2-メチルチオ-6-ジメチルアミノ-9,10-ジメトキシカルボニル-[2.2.3]シクラジン-1-イル)-2,5-ジオキソ-1H-ピロール (5d)

1,2-ジメトキシカルボニル-3-メチルチオ-6-ジメチルアミノ-[2.2.3]シクラジン (3d) (0.10 g, 0.30 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.08 g, 0.42 mmol) と 5ml の酢酸の混合物を 16 時間加熱還流した。反応溶液は 2~3 分で濃い赤色になり、その後濃黄色になった。反応終了後カラムクロマトグラフィーで分離精製 (トルエン : 酢酸エチル = 5 : 1) した。メタノールより再結晶し、収率 29% (0.04 g, 0.09 mmol) で黒色針状結晶 (5d) を得た。mp 234-235°C; IR (KBr) ν_{max}: 2205 (CN), 1738 (C=O), 1708 (C=O), 1620, 1581, 1510, 1423, 1410, 1380, 1201, 1179, 1145 cm⁻¹; UV (EtOH) λ_{max} nm (log ε): 592 (4.19), 444 (3.88), 343 (4.00), 292 (4.47), 241 (4.49); ¹H-nmr (CDCl₃) δ: 2.67 (3H, s, SMe), 3.22 (3H, s, NMe), 3.25 (6H, s, NMe₂), 3.99 (3H, s, OMe), 4.09 (3H, s, OMe), 7.38 (1H, d, J=2.0 Hz, 5-H), 7.55 (1H, d, J=2.0 Hz, 7-H); Ms (EI) m/z: 480 (M⁺, 18), 347 (21), 346 (100), 315 (21), 83 (12), 79 (14), 69 (14), 57 (17), 55 (18), 44 (20), 43 (22).

Anal. Calcd. for C₂₃H₂₀N₄O₆S=480.499: C, 57.49; H, 4.20; N, 11.66; S, 6.67. Found: C, 57.23; H, 3.97; N, 11.51; S, 6.70.

メチルチオマレイミドとジヒドロピリジン類との反応

1-メチル-2-(4-シアノ-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-yl)メチレン-1,2-ジヒドロピリジン (3a)

A 法: 1,2-ジメチルピリジニウム ヨージド (1.17 g, 5.0 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.91 g, 5.0 mmol) をジメチルスルホキシド 20ml に溶かし、これに炭酸カリウム (1.38 g, 10 mmol) を加え 3 時間室温で攪拌する。反応液は黄色から赤色を経て暗紫色に変わる、反応後水 200ml を加え 3~5 時間室温で放置する。析出する結晶を吸引ろ取する。乾燥後メタノールから再結晶し、収率 47% (0.57 g, 2.37 mmol) で暗赤色小葉状結晶結晶 (3a) を得た。

B 法: 1,2-ジメチルピリジニウム ヨージド (1.17 g, 5.0 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.91 g, 5.0 mmol) と炭酸カリウム (1.38 g, 10 mmol) を 30ml のジクロロメタンに加え室温で 12 時間室温で攪拌する。反応液は次第に紫色に変わる。反応後吸引して炭酸カリウムを除く、この炭酸カリウムを数回アセトンで洗い、溶媒を留去する。残渣をメタノールから再結晶し、収率 61% (0.73 g, 3.0 mmol) で暗赤色小葉状結晶 (3a) を得た。mp 273-279°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2195 (CN), 1722 (C=O), 1662 (C=O), 1585, 1422, 1118 cm^{-1} ; UV (DMSO) λ_{\max} nm (log ϵ): 524 (4.32), 287 (3.78), 255 (4.04); ^1H -nmr (DMSO) δ : 2.89 (3H, s, NMe), 4.09 (3H, s, NMe), 6.03 (1H, s, =CH), 7.41 (1H, dd, $J=7.8, 6.6$ Hz, 5-H), 7.77 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 3-H), 8.20 (1H, dd, $J=8.4, 7.8$ Hz, 4-H), 8.62 (1H, d, $J=6.6$ Hz, 6-H); Ms (EI) m/z : 242 ($M^+ + 1$, 17), 241 (M^+ , 100), 156 (59), 155 (70), 78 (26), 44 (30).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2=241.252$: C, 64.72; H, 4.60; N, 17.42. Found: C, 64.76; H, 4.70; N, 17.31.

1-メチル-2-(4-メトキシカルボニル-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,2-ジヒドロピリジン (3b)

1,2-ジメチルピリジニウム ヨージド (1.17 g, 5.0 mmol) と 1-メチル 3-メ

トキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1.07 g, 5.0 mmol) とから (3a) の B 法での方法と同様の方法で合成した。生成物をメタノールから再結晶し、収率 88% (1.23 g, 4.4 mmol) で緑をおびた黒色結晶 (3b) を得た。mp 256–258°C; IR (KBr) ν_{\max} : 1705 (C=O), 1665 (C=O), 1635, 1550, 1525, 1438, 1365, 1140 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 535 (4.46), 308 (4.08), 265 (4.29); ^1H -nmr (DMSO) δ : 2.84 (3H, s, NMe), 3.57 (3H, s, OMe), 4.03 (3H, s, NMe), 6.30 (1H, s, =CH) 7.06 (1H, d, J=6.6 Hz, 3-H), 8.13 (1H, d, J=6.7 Hz, 6-H), 8.26 (2H, m, 4,5-H); Ms (EI) m/z: 274 (M^+ , 43), 243 (20), 216 (21), 158 (14), 131 (16), 44 (100).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ =274.279: C, 61.31; H, 5.14; N, 10.21. Found: C, 61.10; H, 5.12; N, 10.05.

1-エチル-2-(4-シアノ-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,2-ジヒドロピリジン (3c)

1-エチル-2-メチルピリジニウム ヨージド (1.50 g, 5.0 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (1.17 g, 5.0 mmol) とから (3a) の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールとトルエンの混合溶媒で再結晶し、収率 90% (1.36 g, 4.5 mmol) で緑色針状結晶 (3c) を得た。mp 294–296°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2195 (CN), 1735 (C=O), 1675 (C=O), 1545, 1430, 1142, 1120 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 574 (4.69), 330 (3.99), 282 (4.00), 237 (4.56); ^1H -nmr (CDCl_3) δ : 1.67 (3H, t, J=7.1 Hz, CH_2CH_3), 3.09 (3H, s, NMe), 4.57 (2H, q, J=7.1 Hz, CH_2CH_3), 6.17 (1H, s, =CH), 7.55 (1H, m, 6-H), 7.71–7.86 (4H, m, 3,5,7,8-H), 8.11 (1H, d, J=9.2 Hz, 4-H); Ms (EI) m/z: 306 ($\text{M}^+ + 1$, 21), 305 (M^+ , 100), 304 (25), 220 (27), 192 (24), 143 (66), 44 (43).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ =305.339: C, 70.81; H, 4.95; N, 13.76. Found: C, 71.06; H, 5.07; N, 13.67.

1-エチル-2-(4-メトキシカルボニル-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,2-ジヒドロキノリン (3d)

1-エチル-2-メチルピリジニウム ヨージド (1.50 g, 5.0 mmol) と 1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (1.07 g, 5.0 mmol) とから (3a)

の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールから再結晶し、収率 46% (0.78 g, 2.3 mmol) で暗緑色針状結晶 (**3d**) を得た。mp 120–122°C; IR (KBr) ν_{\max} : 1710 (C=O), 1675 (C=O), 1650 (C=O), 1525, 1430, 1140, 1120 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 564 (4.55), 330 (4.01), 254 (4.42), 237 (4.42); ^1H -nmr (CDCl_3) δ : 1.68 (3H, t, $J=7.2$ Hz, CH_2CH_3), 3.07 (3H, s, NMe), 3.80 (3H, s, OMe), 4.60 (2H, q, $J=7.2$ Hz, CH_2CH_3), 6.65 (1H, bs, =CH), 7.51 (1H, m, 6-H), 7.68–7.83 (5H, m, 3, 4, 5, 7, 8-H); Ms (EI) m/z : 339 ($M^+ + 1$, 21), 338 (M^+ , 82), 307 (17), 280 (31), 279 (100), 278 (10), 253 (14), 222 (11), 195 (15), 194 (31), 193 (13), 192 (10), 168 (10), 167 (17), 166 (17), 143 (31), 128 (12), 69 (13), 57 (14), 55 (14), 44 (86), 43 (16), 41 (13).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4=338.366$: C, 67.45; H, 5.36; N, 8.28. Found: C, 66.60; H, 5.36; N, 8.12.

1-エチル-2-(4-シアノ-2-メトキシイミノ-1-メチル-5-オキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,2-ジヒドロキノリン (**3e**)

1-エチル-2-メチルキノリニウム ヨージド (0.60 g, 2.0 mmol) と 1-メチル-4-メチルチオ-5-メトキシイミノ-3-オキソ-ピロール-3-カルボニトリル (0.42 g, 2.0 mmol) とから (**3a**) の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールとトルエンの混合溶媒から再結晶し、収率 94% (0.63 g, 1.9 mmol) で緑色プリズム結晶 (**3e**) を得た。mp 210–212°C; IR (KBr) ν_{\max} : 2180 (CN), 1718 (C=O), 1522, 1430, 1375, 1440 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{\max} nm (log ϵ): 578 (4.75), 365 (3.65), 333 (3.79), 238 (4.39); ^1H -nmr (CDCl_3) δ : 1.57 (3H, t, $J=7.1$ Hz, CH_2CH_3), 3.18 (3H, s, NMe), 3.98 (3H, s, OMe), 4.36 (2H, q, $J=7.1$ Hz, CH_2CH_3), 5.87 (1H, s, =CH), 7.36 (1H, m, 6-H), 7.44 (1H, d, $J=9.3$ Hz, 3-H), 7.50 (1H, d, $J=8.5$ Hz, 8-H), 7.61–7.68 (2H, m, 5, 7-H), 7.74 (1H, d, $J=9.3$ Hz, 4-H); Ms (EI) m/z : 335 ($M^+ + 1$, 24), 334 (M^+ , 100), 319 (8), 303 (8), 275 (8), 256 (8), 246 (16), 219 (10), 191 (14), 167 (15), 143 (37), 128 (11), 69 (27), 57 (25), 44 (96).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2=334.381$: C, 68.25; H, 5.43; N, 16.76. Found: C, 68.34; H, 5.46; N, 16.68.

1-エチル-2-(4-メトキシカルボニル-2-メトキシミノ-1-メチル-5-オキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,2-ジヒドロキノリン (3f)

1-エチル-2-メチルキノリニウム ヨージド (0.60 g, 2.0 mmol)とメチル1-メチル-4-メチルチオ-5-メトキシミノ-5-オキソ-ピロール-3-カルボキシラート (0.49 g, 2.0 mmol)とから(3a)のA法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールから再結晶し、収率89%(0.66 g, 1.8 mmol)で黒色の針状結晶(3f)を得た。mp 137-139°C; IR(KBr) ν_{\max} : 2950, 1705 (C=O), 1680, 1545, 1435, 1215, 1040 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 566(4.86), 552(4.86), 325(4.14), 263(4.59), 246(4.61); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 1.51(3H, t, $J=7.3$ Hz, CH_2CH_3), 3.54(3H, s, NMe), 3.80(3H, s, OMe), 3.99(3H, s, OMe), 4.21(2H, q, $J=7.3$ Hz, CH_2CH_3), 5.98(1H, s, =CH), 7.13-7.18(2H, m, 3,6-H), 7.26-7.30(2H, m, 4,8-H), 7.45(1H, d, $J=7.3$ Hz, 5-H), 7.48(1H, m, 7-H); Ms(EI) m/z: 368($\text{M}^+ + 1$, 25), 367(M^+ , 100), 308(28), 143(23), 69(24), 57(20), 44(25), 43(21).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4=367.408$: C, 65.38; H, 5.76; N, 11.44. Found: C, 65.44; H, 5.80; N, 11.57.

1-メチル-2-(4-シアノ-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-2,3-ジヒドロベンゾチアゾール (3g)

2,3-ジメチルベンゾチアゾリウム ヨージド (1.45 g, 5.0 mmol)と1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド(1.07 g, 5.0 mmol)とから(3a)のA法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールとトルエンの混合溶媒で再結晶し、収率92%(1.37 g, 4.6 mmol)で黒紫色針状結晶(3g)を得た。mp 328-330°C; IR(KBr) ν_{\max} : 2180(CN), 1725(C=O), 1660(C=O), 1140, 980, 770 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm: 523, 291, 239; UV(EtOH) λ_{\max} nm: 358, 272, 220; $^1\text{H-nmr}$ (DMSO) d: 2.96(3H, s, NMe), 3.98(3H, s, NMe), 6.34(1H, s, =CH), 7.44(1H, m, aromatic-H), 7.62(1H, m, aromatic-H), 7.85(1H, m, aromatic-H), 8.12(1H, m, aromatic-H); Ms(EI) m/z: 298($\text{M}^+ + 1$, 19), 297(M^+ , 100), 212(17), 148(22), 75(17), 44(84), 43(19).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}=297.334$: C, 60.59; H, 3.73; N, 14.14; S, 3.81. Found: C, 60.14; H, 3.81; N, 13.88; S, 10.65.

1-メチル-2-(4-メトキシカルボニル-1-メチル-2,5-ジオキソ-1Hピロール-3-イル)メチレン-2,3-ジヒドロベンゾチアゾール (3h)

2,3-ジメチルベンゾチアゾリウム ヨージド (0.58 g, 2.0 mmol) と 1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (0.43 g, 2.0 mmol) とから (3a) の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールとトルエンの混合溶媒で再結晶し、収率 88% (0.58 g, 1.8 mmol) で黒色針状結晶 (3h) を得た。mp 315–318°C; IR (KBr) ν_{max} : 1724 (C=O), 1682 (C=O), 1645, 1540, 1300, 1150 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} nm (log ϵ): 546 (4.73), 303 (4.29), 248 (4.17), 221 (4.31); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.09 (3H, s, NMe), 3.89 (3H, s, NMe), 3.89 (3H, s, OMe), 7.38 (1H, m, 7-H), 7.39 (1H, s, =CH), 7.54 (1H, m, 5-H), 7.70 (1H, d, $J=7.7$ Hz, 4-H), 7.75 (1H, m, 6-H); Ms (EI) m/z : 331 ($M^+ + 1$, 20), 330 (M^+ , 100), 299 (33), 271 (32), 187 (14), 186 (22), 44 (33).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ =330.361 C, 58.14; H, 4.27; N, 8.48; S, 9.70. Found: C, 58.18; H, 4.27; N, 8.48; S, 9.58.

1-メチル-4-(4-シアノ-1-メチル-2,5-ジオキソ-1Hピロール-3-イル)メチレン-1,4-ジヒドロピリジン (3i)

1,4-ジメチルピリジニウム ヨージド (1.17 g, 5.0 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.91 g, 5.0 mmol) とから (3a) の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールとトルエンの混合溶媒で再結晶し、収率 52% (0.62 g, 2.6 mmol) で黒色針状結晶 (3i) を得た。なお B 法からは 92% の収率で得られた。mp 313–315°C; IR (KBr) ν_{max} : 2196 (CN), 1725 (C=O), 1675 (C=O), 1560, 1432, 1140 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} nm (log ϵ): 545 (4.51), 303 (3.96), 245 (4.19); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.82 (3H, s, NMe), 4.05 (3H, s, NMe), 6.20 (1H, s, =CH), 7.73 (2H, d, $J=7.2$ Hz, 3,5-H), 8.39 (2H, d, $J=6.4$ Hz, 2,6-H); Ms (EI) m/z : 242 ($M^+ + 1$, 16), 241 (M^+ , 100), 156 (37), 107 (10), 79 (17), 78 (18), 69 (11), 57 (15), 55 (14), 44 (45), 43 (19).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ =241.249: C, 64.72; H, 4.60; N, 17.42. Found: C, 64.46; H, 4.70; N, 17.21.

1-メチル 1-4-(4-メトキシカルボニル-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,4-ジヒドロピリジン(3j)

1,4-ジメチルピリジニウム ヨージド (1.17 g, 5.0 mmol) と 1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド(1.0 g, 5.0 mmol) とから (3a) の B 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールから再結晶し、収率 83%(1.15 g, 4.2 mmol) で暗紫色針状結晶(3j)を得た。mp 263-265°C; IR(KBr) ν_{\max} : 1710(C=O), 1665(C=O), 1632, 1550, 1440, 1370, 1140 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 534(4.47), 308(4.08), 266(4.29); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 2.83(3H, s, NMe), 3.58(3H, s, OMe), 4.00(3H, s, NMe), 6.29(1H, s, =CH), 7.05(1H, d, J=6.2 Hz, 5-H), 8.13(1H, d, J=6.8 Hz, 3-H), 8.22-8.28(2H, m, 2,6-H); Ms(EI)m/z: 275($\text{M}^+ + 1$, 5), 274 (M^+ , 27), 243(10), 216(7), 44(100), 43(14).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ =274.276: C, 61.31; H, 5.14; N, 10.21. Found: C, 61.02; H, 5.13; N, 10.17.

1-イソアミル-4-(4-シアノ-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,4-ジヒドロキノリン(3k)

レピジン イソアミール ヨージド(0.68 g, 2.0 mmol) と 1-メチル-3-シアノ-4-メチルチオマレイミド (0.68 g, 2.0 mmol) とから (3a) の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールとトルエンの混合溶媒から再結晶し、収率 92%(0.75 g, 1.8 mol) で暗緑色小葉状結晶(3k)を得た。mp 235-237°C; IR(KBr) ν_{\max} : 2950, 2175(CN), 1730(C=O), 1670(C=O), 1540, 1430, 1380, 1225, 1140 cm^{-1} ; UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 603(4.71), 308(4.02), 283(3.89), 244(4.39); $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3) d: 1.07(6H, d, J=6.0 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.79(1H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.83(2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.08(3H, s, NMe), 4.40(2H, t, J=7.7 Hz, NCH_2), 6.91(1H, s, =CH), 7.58(1H, brs, 3-H), 7.63(1H, ddd, J=8.5, 7.5, 1.0 Hz, 6-H), 7.68(1H, d, J=8.5 Hz, 8-H), 7.84(1H, ddd, J=8.5, 7.5, 1.0 Hz, 7-H), 8.03(1H, d, J=7.0 Hz, 2-H), 8.42(1H, dd, J=8.5, 1.0 Hz, 5-H); $^{13}\text{C-nmr}$ (CDCl_3): 22.3, 24.4, 26.2, 38.1, 53.9, 96.9, 116.4, 116.6, 117.4, 126.8, 126.9, 133.1, 137.4, 140.7, 143.3, 151.4, 170.5, 170.8; Ms(EI)m/z:

348 ($M^+ + 1$, 10), 347 (M^+ , 10), 192 (11), 44 (14), 43 (26).

Anal. Calcd. for $C_{21}H_{21}N_3O_2 = 347.420$: C, 72.60; H, 6.09; N, 12.10. Found: C, 72.58; H, 6.12; N, 11.99.

1-イソアミル-4-(4-メトキシカルボニル-1-メチル-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,4-ジヒドロキノリン (3l)

レピジン イソアミール ヨージド (0.68 g, 2.0 mmol) と 1-メチル-3-メトキシカルボニル-4-メチルチオマレイミド (0.43 g, 2.0 mmol) とから (3a) の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールから再結晶し、収率 87% (0.83 g, 2.2 mmol) で暗紫色針状結晶 (3l) を得た。mp 204–206°C; IR (KBr) ν_{max} : 1730 (C=O), 1685 (C=O), 1650, 1530, 1430, 1380, 1225, 1160 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} nm (log ϵ): 595 (4.62), 306 (4.04), 243 (4.35); 1H -nmr ($CDCl_3$) δ : 1.04 (6H, d, $J=5.5$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.79–1.84 (3H, m, $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$), 3.07 (3H, s, NMe), 3.84 (3H, s, OMe), 4.35 (2H, t, $J=6.9$ Hz, NCH_2), 7.35 (1H, bs, 3-H), 7.55–7.60 (3H, m, =CH, 6,8-H), 7.72 (1H, d, $J=7.6$ Hz, 2-H), 7.76 (1H, m, 7-H), 8.45 (1H, d, $J=8.5$ Hz, 5-H); Ms (EI) m/z : 381 ($M^+ + 1$, 18), 380 (M^+ , 66), 354 (24), 349 (10), 322 (14), 321 (44), 320 (10), 278 (20), 158 (15), 69 (11), 58 (10), 57 (11), 55 (16), 45 (14), 44 (100), 43 (24), 41 (16).

Anal. Calcd. for $C_{22}H_{24}N_2O_4 = 380.437$: C, 69.46; H, 6.36; N, 7.36. Found: C, 69.30; H, 6.41; N, 7.37.

1-イソアミル-4-(4-シアノ-2-メトキシイミノ-1-メチル-5-オキソ-1H-ピロール-3-イル)メチレン-1,4-ジヒドロキノリン (3m)

レピジン イソアミール ヨージド (0.68 g, 2.0 mmol) と 1-メチル-2-メトキシイミノ-3-メチルチオ-4-ニトリル-5-カルボニル-1H-ピロール (0.49 g, 2.0 mmol) とから 3a の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールから再結晶し、収率 86% (0.65 g, 1.73 mmol) で暗紫色小葉状結晶 (3m) を得た。mp 203–205°C; IR (KBr) ν_{max} : 2970, 2930, 2195 (CN), 1695 (C=O), 1615, 1525, 1510, 1385, 1225 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} nm (log ϵ): 614 (4.92), 344 (3.91), 308 (3.90), 248 (4.35); 1H -nmr ($CDCl_3$) δ : 1.03 (6H, d, $J=6.1$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.75–1.80 (3H,

m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.19 (3H, s, NMe), 3.99 (3H, s, OMe), 4.19 (2H, t, $J=1.8$ Hz, NCH_2), 6.72 (1H, s, =CH), 7.05 (1H, d, $J=7.0$ Hz, 3-H), 7.41 (1H, d, $J=7.9$ Hz, 8-H), 7.46 (1H, m, 6-H), 7.52 (1H, d, $J=7.9$ Hz, 7-H), 7.66 (1H, m, 2-H), 8.29 (1H, d, $J=8.7$ Hz, 5-H); Ms (EI) m/z : 377 ($M^+ + 1$, 27), 376 (M^+ , 100), 69 (35), 57 (30), 55 (30), 44 (91), 43 (39), 41 (32).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2=376.462$: C, 70.79; H, 6.43; N, 14.88. Found: C, 70.24; H, 6.49; N, 14.92.

1-イソアミル-4-(2-メトキシイミノ-4-メトキシカルボニル-1-メチル-5-オキソ-1*H*-ピロール-3-イル)メチレン-1,4-ジヒドロキノリン (3n)

レピジン イソアミール ヨージド (0.68 g, 2.0 mmol) と 1-メチル-2-メトキシイミノ-3-メチルチオ-4-ニトリル-5-カルボニル-1*H*-ピロール (0.49 g, 2.0 mmol) とから 3a の A 法と同様の合成法で合成した。生成物をメタノールとヘキサンとの混合溶媒から再結晶し、収率 86% (0.70 g, 1.7 mmol) で黄金色針状結晶 (3n) を得た。mp 158–160°C; IR (KBr) ν_{max} : 2900, 1710 (C=O), 1620, 1520, 1440, 1382, 1230 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} nm ($\log \epsilon$): 587 (4.61), 341 (3.88), 270 (4.17), 244 (4.28), 205 (4.65); ^1H -nmr (DMSO) d: 0.94 (6H, d, $J=4.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.59 (3H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.03 (3H, s, NMe), 3.76 (3H, s, OMe), 3.79 (3H, s, OMe), 4.12 (2H, m, NCH_2), 6.14 (1H, s, =CH), 6.46 (1H, m, 3-H), 7.37 (1H, m, 6-H), 7.60 (3H, m, 2, 7, 8-H), 8.00 (1H, d, $J=7.6$ Hz, 5-H); Ms (EI) m/z : 410 ($M^+ + 1$, 29), 409 (M^+ , 100), 158 (25), 143 (27), 57 (31), 44 (91), 43 (32).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4=409.489$: C, 67.46; H, 6.65; N, 10.28. Found: C, 67.30; H, 6.60; N, 10.28.

参考文献

1. Gotta, M.-F. & Mayr, H. *J. Org. Chem.* 63, 9769 (1988).
2. Sainsbury, M. *Aromatic Chemistry*. (Oxford University Press, 1982).
3. Tominaga, Y., Yoshioka, N. & Kataoka, S. *Heterocycles* 43, 1597 (1996).
4. *Organic Synthesis* 4, 953 (1963).
5. Peters, A.-T. & Freeman, H.-S. *Colour Chemistry: The Chemistry of Blue Disperse Dyes, Past and Present*. (Elsevier, 1991).
6. Waring, D.-R. & Hallas, G. *The Chemistry and Application of Dyes: Dyes for Polyester Fibers*. pp 107 (Plenum, 1991).
7. Tsurubou, S., Sakai, T. & Shibata, S. *Chem Pharm Bull* 31, 2905 (1983).
8. Tsukahara, I. *Talanta* 24, 633 (1977).
9. Ackermann, G. & Roder, H. *Talanta* 24, 99 (1977).
10. Branshaw, J., Izatt, R.-M., Bordanov, A.-V., Zhu, C.-Y. & Hathaway, J.-K. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. 1, (Pergamon, 1986).
11. Hayashita, T. & Takagi, M. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. 1, pp 635 (Pergamon, 1996).
12. Junek, H., Klade, M., Biza, P., Geringer, M. & Sterk, H. *Liebigs Annalen der Chemie* 741 (1990).
13. 東原巖. *分析化学* 28, 253 (1979).
14. Cheng, K.-L. *Mikrochimica Acta* 820 (1967).
15. 桐原恭二., 小野世志恵. & 宮田晴夫. *分析化学* 31, 458 (1982).
16. *Lawesson's Reagent (LR)*:
2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiodiphosphetane-2,4-disulfide.
17. Fang, F.-G. & Danishefsky, S.-J. *Tetrahedron Lett.* 30, 2747 (1989).
18. Fang, F.-G., Feigelson, G.-B. & Danishefsky, S.-J. *Tetrahedron Lett.* 30, 2743 (1989).
19. Drexhage, K.-H. *Topics in Applied Physics: Dye Laser*. pp 144

- (Springer-Verlag, Berlin, 1973).
20. *Cache work system ver. 4.1.* (Cache Scientific Inc.)
 21. *Gaussian 98 (Revision A.10).* (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).
 22. *MOLPRO ver. 2000.1.* (University of Birmingham, Birmingham, UK, 2000).
 23. Goto, H. & Osawa, E. *CONFLEX ver. 3*
 24. Dewar, M.-J., Zoebisch, E.-G., Healy, E.-F. & Stewart, J.-J. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985).
 25. Stephens, P.-J., Devlin, J.-F., Chabalowski, C.-F. & Frisch, M.-J. *J. Phys. Chem.* 98, 11623 (1994).
 26. Dunning, T.-H. *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).
 27. Barone, V. & Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* 102, 1995 (1998).
 28. Nishimoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 66, 1876 (1993).
 29. Petiau, M. & Fabian, J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 538, 253 (2001).
 30. Fabian, J. & Hess, B.-A. *Int. J. Quant. Chem.* 90, 1055 (2002).
 31. Koch, W. & Holthausen, M.-C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory.* (Wiley-VCH, 2001).
 32. Vosko, S.-J., Wilk, L. & Nusair, M. *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
 33. Becke, A.-D. *J. Chem. Phys.* 98, 5468 (1993).
 34. Fabian, J., Diaz, L.-A., Seifert, G. & Niehaus, T. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 594, 41 (2002).
 35. Hsu, C.-P., Hirata, S. & Gordon, M.-H. *J. Phys. Chem. A* 105, 451 (2001).
 36. Fabian, J. *Theor. Chim. Acta* 12, 200 (1968).
 37. Fabian, J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 250, 377 (1972).
 38. Kogo, Y. *Dyes and pigments* 6, 31 (1985).
 39. Tozer, D., Amos, R., Handy, N., Roos, B.-O. & Serrano-Andres, L. *Mol. Phys.* 97, 859 (1999).
 40. Burcl, R. & Handy, N.-C. *Chem. Phys. Lett.* 355, 8 (2002).
 41. Casida, M. & Salanub, D. *J. Chem. Phys.* 108, 4439 (1998).
 42. Buss, V., Schneider, M. & Fuelscher, M. *Angewandte Chemie International Ed in English* 40, 3189 (2003).

43. Taurins, A. *Chem. Heterocycl. Comp.* 30, 271 (1977).
44. Matsumoto, K., Uchida, T. & Yamauchi, J. *有機合成化学協会誌* 35, 739 (1977).
45. Flitsch, W. & Kramer, U. *Advance in Advance in Heterocyclic Chemistry*. 22, pp 321 (Academic Press, New York, 1978).
46. Flitsch, W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. 4, pp 443 (Pergamon Press, 1984).
47. Boekelheide, V. & Windgassen, R.-J. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2020 (1958).
48. Windgassen-R-J, J., Sauders-W-H, J. & Boekelhides, V. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1459 (1959).
49. Tominaga, Y., Shiroshita, Y., Kurokawa, T., Gotou, H., Matsuda, Y. & Hosomi, A. *J. Heterocyclic Chem.* 26, 477 (1989).
50. 中川正澄. *アヌレンの化学*. (大阪大学出版会, 1996).
51. 吉田善一. & 大沢映二. *芳香族性 (化学モノグラフ 22)*. (化学同人, 1971).
52. Tominaga, Y., Shiroshita, Y. & Hosomi, A. *Heterocycles* 27, 2251 (1988).
53. 相原惇一. *熱測定* 12, 61 (1985).
54. 相原惇一. *化学* 42, 415 (1989).
55. 相原惇一. *化学* 49, 415 (1994).
56. Hanson, W.-A. *Acta Crystallogr* 14, 124 (1961).
57. Dewar, M. *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. (McGraw-Hill, 1969).
58. Hess B-A, J. & Schaad, L. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2413 (1971).
59. Hess B-A, J. & Schaad, L.-J. *J. Org. Chem.* 36, 3418 (1971).
60. Schaad, L.-J. & Hess B-A, J. *J. Chem. Wduc.* 51, 640 (1974).
61. Aihara, J. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2750 (1976).
62. Kurihara, T., Kerim, A. & Ohta, A. *J. Heterocyclic Chem.* 31, 929 (1994).
63. Masamune, S. & Darby, N. *Account. Chem. Res.* 5, 272 (1972).

64. Aihara, J. *Pure and Applied Chemistry* 54, 1115 (1982).
65. Leupin, W. & Wirz, J. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6068 (1980).
66. Leupin, W., Berens, S.-J., Magde, D. & Wirz, J. *J. Phys. Chem.* 88, 1376 (1984).
67. Dewar, M.-J. & Trinajstic, N. *J. Chem. Soc.* 1754 (1969).
68. Sabljic, A. & Trinajstic, N. *J. Mol. Struct.* 49, 415 (1978).
69. Depompei, M. & Paulder, W. *J. Org. Chem.* 41, 1661 (1976).
70. Palmer, M.-H., Leaver, D., Nisbet, J.-D. & Millar, R.-W. *J. Mol. Struct.* 42, 85 (1977).
71. Takeda, R., Yamanaka, S. & Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* 366, 321 (2002).
72. Grimme, S. *Chem. Phys. Lett.* 259, 128 (1996).
73. Grimme, S. & Maletzke, S. *J. Chem. Phys.* 111, 5645 (1999).
74. Mizoguchi, M., Ishiyama, M., Shiga, M. & Sasamoto, K. *分析化学* 45, 111 (1996).
75. Tominaga, Y., Shigemitsu, Y. & Hirayama, S. *Heterocycles* 57, 2227-2230 (2003).
76. Takehi, A., Ito, S., Uchiyama, K. & Kondo, K. *J. Org. Chem.* 43, 2896 (1978).
77. Takehi, A., Ito, S., Funahashi, T. & Ogasawara, N. *Chem. Lett.* 919 (1975).
78. Dewar, M.-J., Zoebisch, E.-G., Healy, E.-F. & Stewart, J.-J. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985).
79. Burling, F. & Goldstein, B. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 2313 (1992).
80. Nagao, Y. & Hirata, T. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 3104 (1998).
81. Wu, S. & Greer, A. *J. Org. Chem.* 65, 4883 (2000).
82. Iwaoka, M. & Tomoda, S. *Chem. Lett.* 132 (2001).
83. Adachi, M., Murata, Y. & Nakamura, S. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 4331 (1993).
84. Adachi, M., Murata, Y. & Nakamura, S. *J. Org. Chem.* 58, 5238 (1993).

85. Dunning T-H, J. & Mckoy, V. *J. Chem. Phys.* **47**, 1735 (1967).
86. Foresman, J.-B., Keith, T.-A. & Frish, M.-J. *J. Phys. Chem.* **100**, 16098 (1996).
87. Schneider, M., Buss, V. & Fuelscher, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3906 (2001).