

第3章 4-メチルチオマレイミドと各種求核試薬から誘導される新規色素(2): 合成と発光スペクトル特性予測に向けた計算化学的解析

本章では、4-メチルチオマレイミドの5位にアリール基を導入した新規化合物を合成し、その光吸収・発光の基礎的データを測定した。その結果、これらの幾つかについて、溶液および固体状態において強い蛍光を有する興味深い知見を見出した。この性質は、生化学分野における蛍光ラベル化剤としての従来用途のみならず、有機発光材料としても有望と期待される。また、生化学・薬理学的応用にわたる見地から、このアリールマレイミド誘導体の立体選択的還元を亜鉛を用いて試みた。さらに、その発光メカニズムについて分子軌道計算に基づく定性的考察を行った。

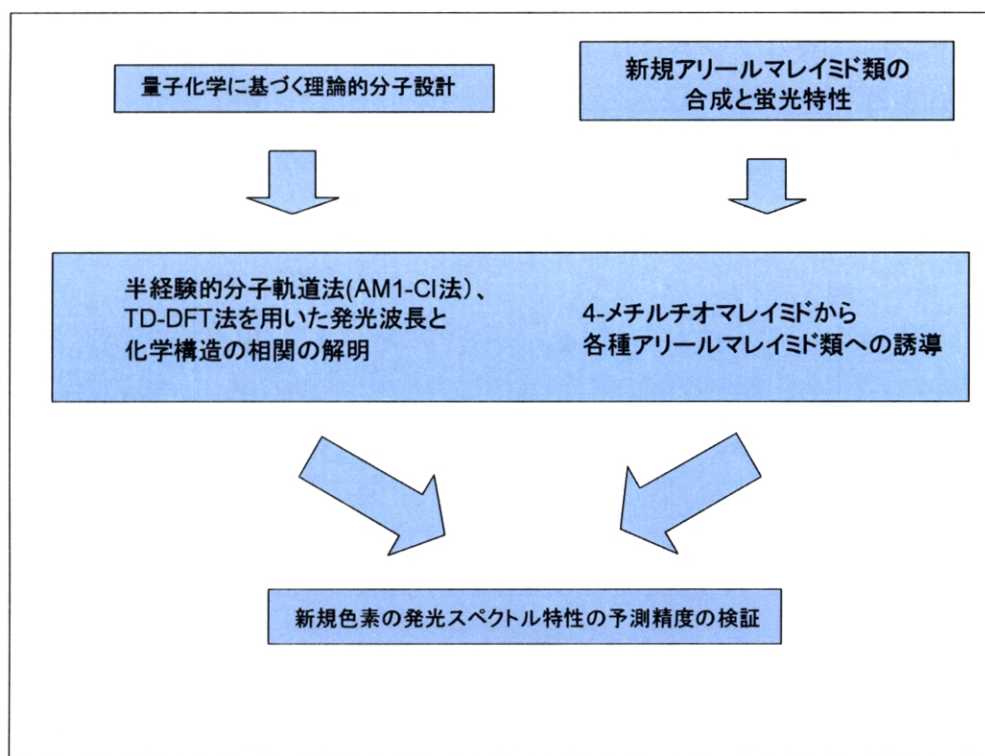
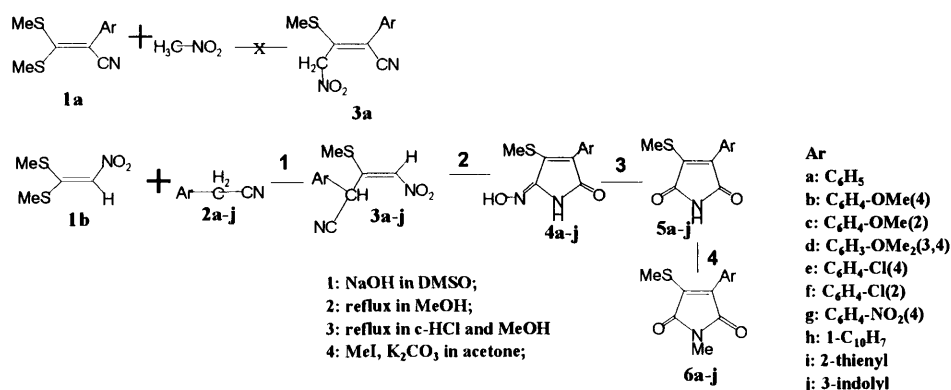


図 3.1 新規アリールマレイミド類の合成化学と計算化学

3-1 合成および電子・蛍光スペクトル測定

5位にシアノ基やメトキシカルボニル基などの電子吸引基を有するメチルチオマレイミドは、ケテンジチオアセタール[1, 2]とニトロメタンの反応により得られるが[3]、電子供与性のアリール基を有するメチルチオマレイミドを合成することはできなかった。そこで、ニトロケテンジチオアセタールとアリールアセトニトリルをジメチルスルホキシド中、水酸化ナトリウム存在下室温で反応させたところ、目的のアリールマレイミド(5a-j)を得ることができた[4]。ただしパラニトロフェニル基の導入に関しては、水酸化ナトリウムの代わりに炭酸カリウム下で反応が進行した。同様なスキームで双環およびヘテロ環 π 過剰化合物とも反応が進行した。(4a-j)を濃塩酸中、加熱環流して加水分解を行うことで、3-アリール-4-メチルチオマレイミド(5a-j)が得られ、更に(5a-j)はアセトン中炭酸カリウム存在下、ヨウ化メチルとの反応で効率よく*N*-メチル体(6a-j)を与えた。



| Entry | Ar | 4 | m.p. Yield | 5 | m.p. Yield | 6 | m.p. Yield |
|-------|--|----|---------------|----|---------------|----|---------------|
| | C ₆ H ₅ | 4a | 234-235 84 | 5a | 93-94 91 | 6a | 61-62 94 |
| | C ₆ H ₄ OMe(4) | 4b | 214-215 85 | 5b | 175-178 90 | 6b | 74-75 94 |
| | C ₆ H ₄ OMe(2) | 4c | 195-196 77 | 5c | 131-132 84 | 6c | 91-92 94 |
| | C ₆ H ₃ OMe ₂ (3,4) | 4d | 202-203 84 | 5d | 182-183 91 | 6d | 110-111 95 |
| | C ₆ H ₄ Cl(4) | 4e | 250-251 74 | 5e | 134-135 84 | 6e | 70-71 96 |
| | C ₆ H ₄ Cl(2) | 4f | 200-202 67 | 5f | 127-128 98 | 6f | 58-59 95 |
| | C ₆ H ₄ NO ₂ (4) | 4g | 233-235 48 | 5g | 141-143 92 | 6g | 137-139 86 |
| | 1-naphthyl | 4h | 250-251 75 | 5h | 144-145 74 | 6h | 124-125 92 |
| | 2-thienyl | 4i | 239-241 54 | 5i | 152-153 79 | 6i | 69-70 92 |
| | 3-indolyl | 4j | 249-251 38 | 5j | 185-187 88 | 6j | 131-132 92 |

図3.2 アリールマレイミド類の合成スキーム (上段: 失敗、下段: 成功)、融点と収率

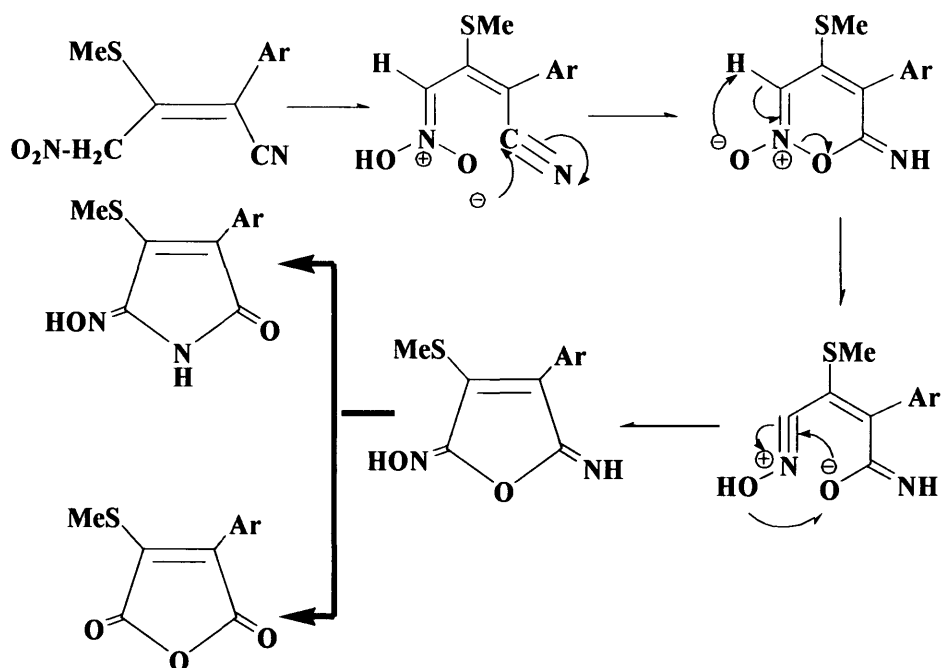


図 3.3 反応機構

3-2 3-アリール-4-メチルチオマレイミドおよび 3-アリール-4-メチルチオ-5-ヒドロキシイミノマレイミドの亜鉛による立体選択的還元

Zn/AcOH は、高い化学的選択性を示す還元試薬として、炭素—炭素、炭素—ヘテロ原子結合の還元的開裂や脱ハロゲン反応等へ用いられている[5]。アリール基のシス/トランス立体異性制御を目的として、以下の反応条件を試みた。

3-アリール-4-メチルチオマレイミドの還元

Zn/AcOH による還元条件によって、二重結合の還元によるアリール基のシス/トランス異性体およびメチルチオ基脱離体の合計 3 種類の生成物が得られた。まず、メチルチオ基の脱離による 4-アリールスクシンイミドへの誘導は、大過剰の亜鉛と酢酸中、加熱環流を行うことで 100% 選択的に達成された。

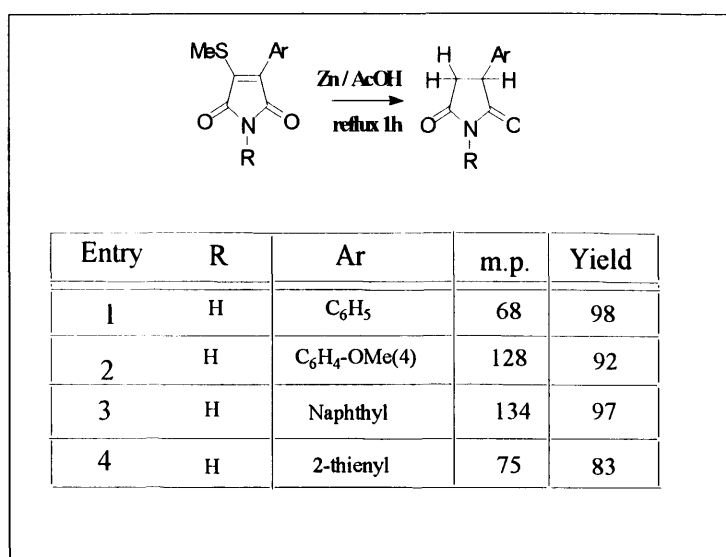


図 3.5 3-アリアル-4-メチルチオマレイミドの還元
(4-アリアルスクシンイミドへの誘導)

また、シス体は、3-5 倍等量の亜鉛に少量のエタノールと水の存在下、氷浴中で穏やかに還元することで高選択的に得られた。

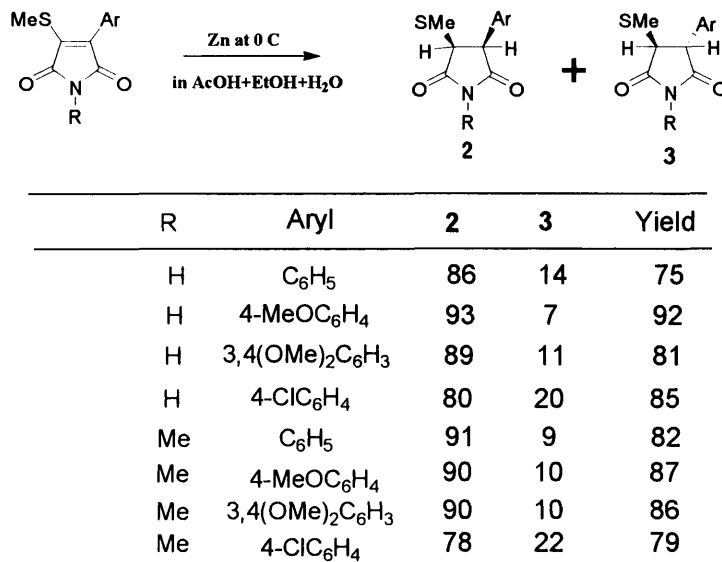


図 3.6 3-アリアル-4-メチルチオマレイミドのシス体優位還元条件

トランス体が優先的に得られる条件を探すため、メチル体(6a)を用いて、亜鉛の投入量、反応温度、溶媒(AcOH+EtOH)を変化させたが、該当する条件は見出せなかった。

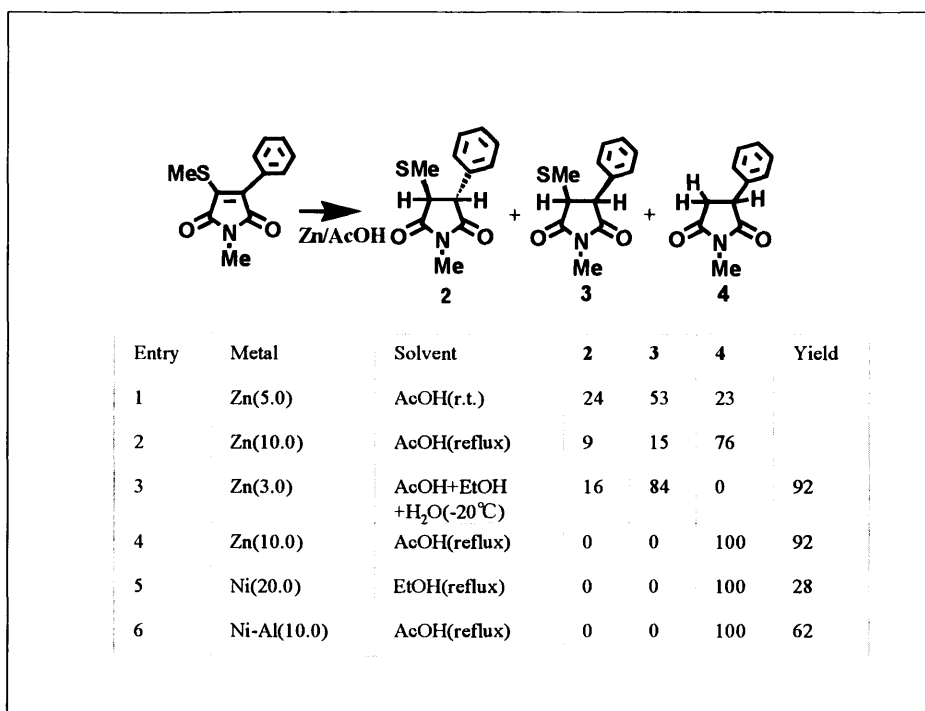


図 3.7 3-アリアルール-4-メチルチオマレイミドの各種還元条件での生成比

3-アリアルール-4-メチルチオ-5-ヒドロキシイミノマレイミドの還元

ヒドロキシイミノマレイミドに5倍等量の亜鉛を加え、室温で1時間攪拌することで顕著なトランス選択性が見られ、これを加水分解することで対応する3-アリアルール-4-メチルチオマレイミドのトランス還元体を効率よく得ることができた。

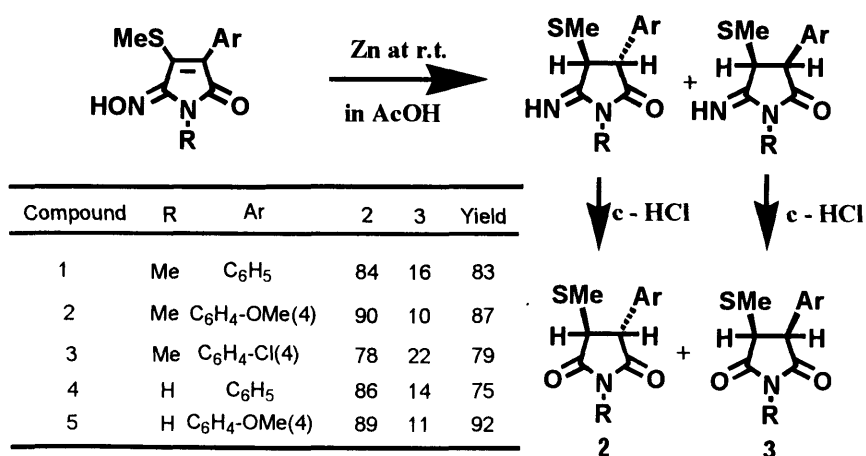


図 3.8 ヒドロキシイミノマレイミドのトランス体優位還元条件

以上の反応により、マレイミド二重結合還元の立体が Zn/AcOH 中の還元条件により制御できることが示された。すなわち、シス体生成にはメチルチオマレイミドに対して3-5倍等量の亜鉛に少量のエタノールと水の存在下で氷浴中穏やかに還元する条件が好ましく、トランス体生成にはヒドロキシマレイミドに5倍等量の亜鉛を加え室温で1時間攪拌することで得られる中間体を塩酸処理する条件が好ましいことが明らかとなった。

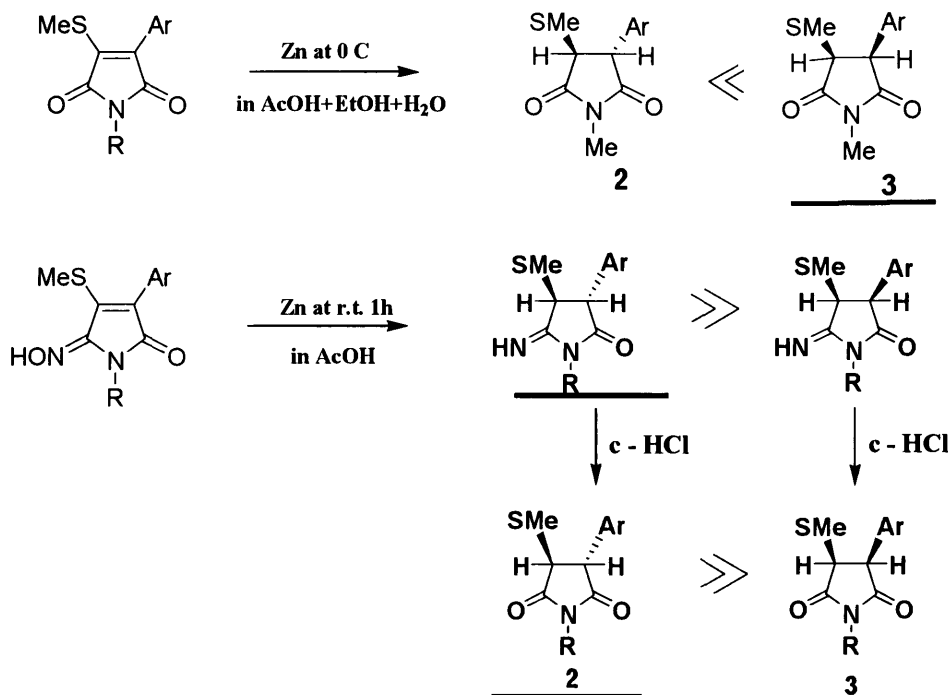


図 3.9 アリールマレイミド類の Zn/AcOH 還元条件と立体選択性

3-3 蛍光スペクトルの発光波長予測に関する分子軌道計算

蛍光ラベル化合物としてのマレイミド誘導体は、通常それ自身が蛍光を示すことはなく、マレイミド環内二重結合の還元が引き金となってマレイミドに結合した蛍光部位が発光する。しかし、今回合成したアリールマレイミド類は、環内二重結合を保持した状態でマレイミド自体が発光を示す点で興味深い。特に、(5a, 5d)は結晶および非晶状態でも強い蛍光を有しており、有機 EL などの光機能性材料への応用見地からも興味を持たれる。同様な固体発光は、トリア

リール- α -ピロン類や[6]、ピラジン誘導体[7]でも報告されている。この発光メカニズムを電子レベルで理解することを目的として分子軌道計算を行った。半経験的分子軌道計算には CaChe software package、非経験的分子軌道計算には GAUSSIAN98 を用いた。

S₁ 状態の構造最適化

最初に半経験的分子軌道計算 AM1 を用いて(5a-j) の S₁ 状態(π - σ^*), S₂ 状態(π - π^*)の最安定構造を探索し、得られた構造を CI 計算でさらに精密に最適化した。CI 計算では、S₁ および S₂ の平面構造において大きな一電子励起 CI 係数を有する 4 つのフロンティア近傍軌道に 4 つの電子を 2 電子励起まで考慮した (AM1-SDCI (4, 4))。あわせて CIS/3-21G*による構造最適化計算も行い、AM1-SDCI の構造最適化の妥当性を検討した。すべての計算において溶媒効果は考慮していない。

量子化学計算によるヘテロ環化合物の蛍光スペクトルの定性的予測に関する興味深い事例として、Broo らの一連の報告がある[8-10]。彼らの計算対象である核酸塩基の S₁ 状態の構造最適化では、CASSCF と CIS との最適構造に大きな違いは報告されていない。我々の系(5d)においても、S₂(π - π^*)に対する AM1-SDCI と CIS の対応する結合長が 0.1 Å 以内で一致することから、この構造は高精度な CASSCF レベルと同等の信頼性があると期待される。第 1 章でマレイミドの基底状態および励起状態について NRT 解析を行い、 π - π^* 励起状態ではカルボニル結合が若干伸びることが予測されていた。S₂(π - π^*)に対する AM1-SDCI レベルの計算でも、この予測と合致した結果が出ている。

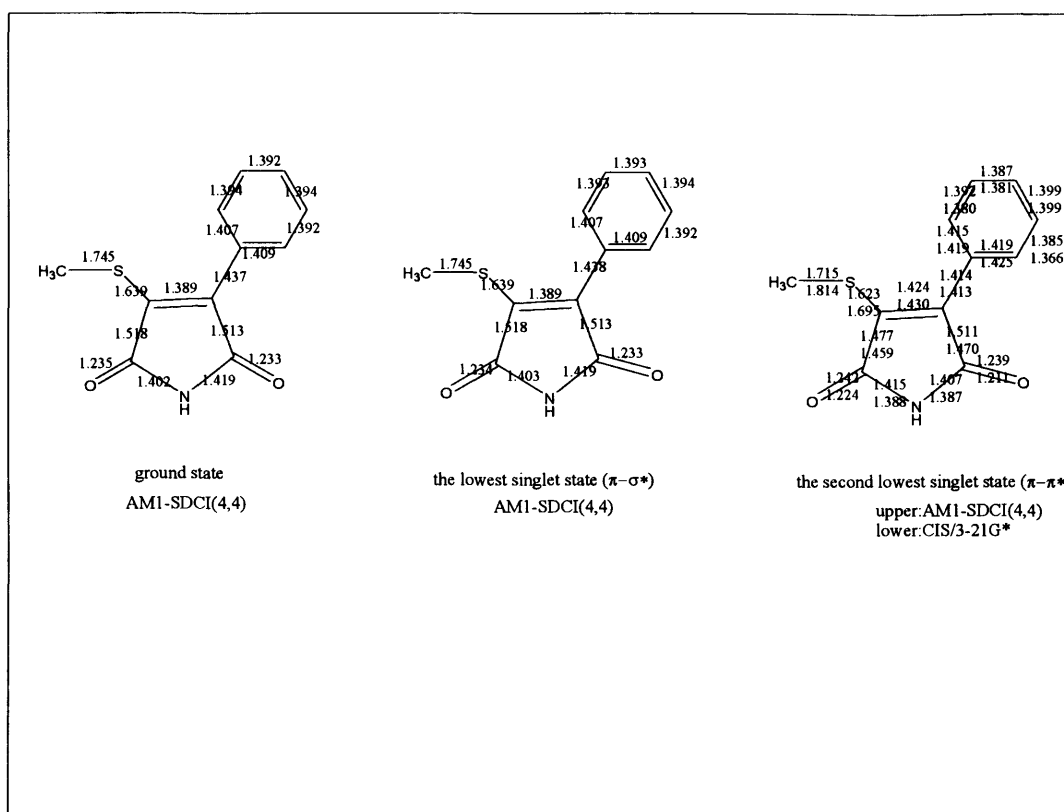


図 3.10 (5d) の最適構造

(左) 基底状態 (中央) $S_1(\pi-\sigma^*)$ 状態 (右) $S_2(\pi-\pi^*)$ 状態

発光波長の予測

蛍光スペクトルのピークが励起状態の平衡構造から基底状態への垂直遷移エネルギーに近似的に対応する仮定に基づき、励起状態での構造最適化を行い、その位置からの垂直遷移を仮定することで蛍光波長を近似的に見積もった。まず半経験的分子軌道法 ZINDO を用いて、AM1-SDCI(4,4) で最適化した励起状態の構造での発光波長および振動子強度を算出した。次に、CIS/3-21G* による構造最適化を行い、ZINDO, CIS/3-21G*, TDDFT/6-31+G* により、発光波長および振動子強度を算出した。TDDFT 計算では、二種類の交換相関ポテンシャル BPW91 および B3LYP を用いてそれらのパフォーマンスの違いを検討した。ゼロ点振動エネルギーは考慮していない。

(5a-j) の実測吸収ピークは、400 nm 付近に、実測発光ピークは 550 nm 付近に現れる。マレイミドの 3 位への置換基効果は概して小さい。(5a) はマレイミ

ド環とベンゼン環のオルト位塩素との立体反発のため、203 nm の最大ストークスシフトが観測された。一方、(5c) では同様な立体反発があるにも関わらず非常に小さいストークスシフトしか観測されなかった。ZINDO および CIS の発光スペクトル計算結果は、両方ともに実験値から 100 nm 以上の乖離（短波長側）が見られた。Broo らの計算では核酸塩基の電子スペクトル予測に CIS を使い、スケールファクター 0.72 を乗じて実験値との良い一致を見ているが、今回の系ではこの補正を行っても依然短波長側に予測される。(5a) について、AM1-SDCI によって最適化された構造に対する ZINDO 計算では、368 nm (振動子強度 0.29) を与えるのに対して、CIS/3-21G*最適構造に対する ZINDO 計算では 393 (同 0.09), 418 (同 0.11) に算出される。AM1-SDCI と CIS の構造最適化の微妙な違いが、両者の理論発光ピークの違いに影響している。実験で得られるスペクトルは肩のない対称構造をしており、スペクトルは一本であると推定される。全体的な傾向として、ZINDO//AM1-SDCI (4, 4) の予測波長は ZINDO//CIS のそれよりも長波長側に出る傾向がある。

2 種類の異なった交換相関ポテンシャルを用いた TDDFT 計算は、ZINDO 計算の予測波長とは異なった傾向を与えた。B3LYP では実験との系統的誤差が見られないのに対して、BPW91 の予測波長は全体的に発光波長を長波長側へ過大算出された。BPW91 の予測ピークが B3LYP より長波長側へ算出される傾向は、前章の一連の新規色素と同様である。

表 3.1 (5a-5j) の吸収および発光スペクトル (実測値)

| Entry | experimental emission $\lambda_{\max}(\text{nm}) / \log \epsilon$ (in EtOH) | experimental absorption $\lambda_{\max}(\text{nm}) / \log \epsilon$ (in EtOH) | Stokes shift (nm) |
|-----------|--|--|-------------------|
| 5a | 572 | 369/3.62 | 203 |
| 5b | 551 | 440/3.91 | 111 |
| 5c | 549 | 381/3.60 | 168 |
| 5d | 562 | 395/3.65 | 167 |
| 5e | 568 | 399/3.89 | 169 |
| 5f | 554 | 418/3.96 | 136 |
| 5g | 557 | 395/3.66 | 162 |
| 5h | 555 | 375/3.62 | 180 |
| 5i | 564 | 412/4.16 | 152 |
| 5j | 551 | 421/3.85 | 130 |

表 3.2 (5a-5j) の発光スペクトル (計算値 : ZINDO, CIS, TDDFT)

| Entry | θ (degree) | | Theoretical emission maxima (nm) / Oscillator strength | | | | |
|-----------|-------------------|------|--|---------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| | AMI-CI | CIS | ZINDO | | | TDDFT | |
| | | | AMI-CI | CIS | CIS (3-21G*)/CIS | B3LYP(6-31+G*)/CIS | BPW91(6-31+G*)/CIS |
| 5a | 91.4 | 34.5 | 368/0.29 | 418, 393/0.09, 0.11 | 333/0.36 | 530/0.10 | 613/0.06 |
| 5b | 10.0 | 12.6 | 483/0.45 | 466/0.41 | 354/0.50 | 570/0.15 | 643/0.12 |
| 5c | 27.0 | 33.1 | 433/0.39 | 420, 389/0.07, 0.22 | 291/0.46 | 488, 403/0.10, 0.04 | 615/0.05 |
| 5d | 7.2 | 14.1 | 427/0.43 | 441, 387/0.21, 0.14 | 351/0.39 | 556/0.11 | 633/0.08 |
| 5e | 13.0 | 13.8 | 356/0.64 | 428, 384/0.24, 0.30 | 350/0.46 | 541, 399/0.17, 0.02 | 615/0.12 |
| 5f | 0.3 | 11.2 | 431/0.50 | 368, 350/0.02, 0.26 | 277/0.41 | 481, 409/0.08, 0.01 | 575/0.05 |
| 5g | 8.1 | 35.0 | 421/0.46 | 361, 336/0.03, 0.25 | 275/0.36 | 466, 377/0.10, 0.12 | 554/0.07 |
| 5h | 44.5 | 61.0 | 465/0.32 | 408, 390/0.06, 0.39 | 284/0.22 | 554, 455/0.05, 0.02 | 708, 550/0.03, 0.02 |
| 5i | 0.3 | 34.9 | 443/0.51 | 368, 353/0.15, 0.18 | 280/0.44 | 479, 407/0.14, 0.04 | 574/0.11 |
| 5j | 0.2 | 33.0 | 449/0.53 | 368, 350/0.20, 0.12 | 281/0.44 | 486, 459/0.14, 0.03 | 631, 555/0.07, 0.06 |

発光メカニズムに関する理論的考察を行うため、フェニル基を有する最もシンプルな(5d)について、AM1-SDCIにより幾つかの低い励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を計算した。ねじり角(θ)の値を変えながら各点で構造最適化を行いつつ分子軌道やCI係数の変化を追跡し、Pseudo-Jahn-Teller効果[11, 12] (π - π^* 励起状態と n - π^* 励起状態の混合による無輻射失活) および項間交差に関する定性的見積もりを行った。CIに用いられている4つの軌道は, AM1-RHFのレベルでは、それぞれ、 π (ベンゼン環内に局在)、 π (マレイミド環と硫黄原子に局在)、 π^* (マレイミド環とカルボニル基の π 軌道)、 σ^* (チオメチル基の σ^* 軌道および硫黄原子の n^* 軌道)となっている。

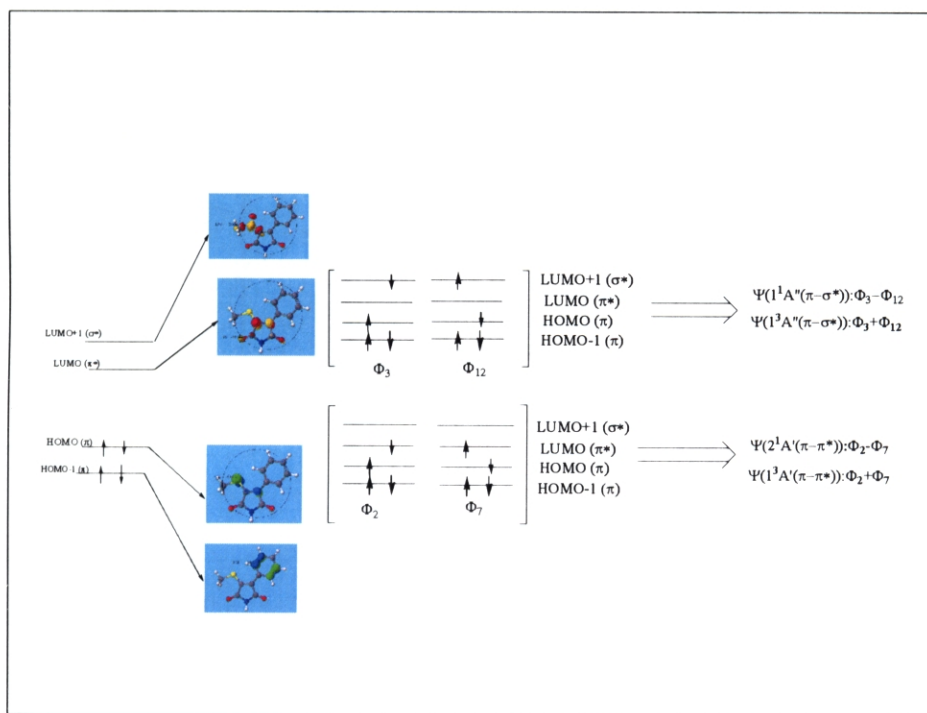


図 3.11 (5d)の低い励起状態

(5d) は基底状態では、ほぼ平面構造をとっている。AM1-SDCI では、 S_1 は π - σ^* であり、禁制遷移となっている。各励起状態の PES の θ 依存性を計算した結果、(5d)の光励起と失活過程は以下のように推測される。まず、光励起によって S_1 状態 (π - σ^* : 対称禁制)ではなく、 S_2 状態 (π - π^* : 許容遷移)に移る。ここから、 S_2 -PES に沿って移動し、浅い井戸 ($\theta=7.2$ degree)で基底状態に戻る際に

蛍光を伴う。第一章 1.4.2 で説明したとおり、 $\pi-\pi^*$ の S-T エネルギー差は $\pi-\sigma^*$ より大きいいため、 S_2 状態の近傍には三重項励起状態が存在せず、スピン軌道相互作用による失活の確率は少ないと考えられる。また、Pseudo-Jahn-Teller 効果の原因となる S_1 状態 ($\pi-\pi^*$) と S_2 状態 ($n-\pi^*$) の混合も、両者のエネルギーレベルが大きく異なるため起きにくいと推測される。(5a-j) が効率よく蛍光を示す原因は、以上の2つの事情によるものと考えられる。

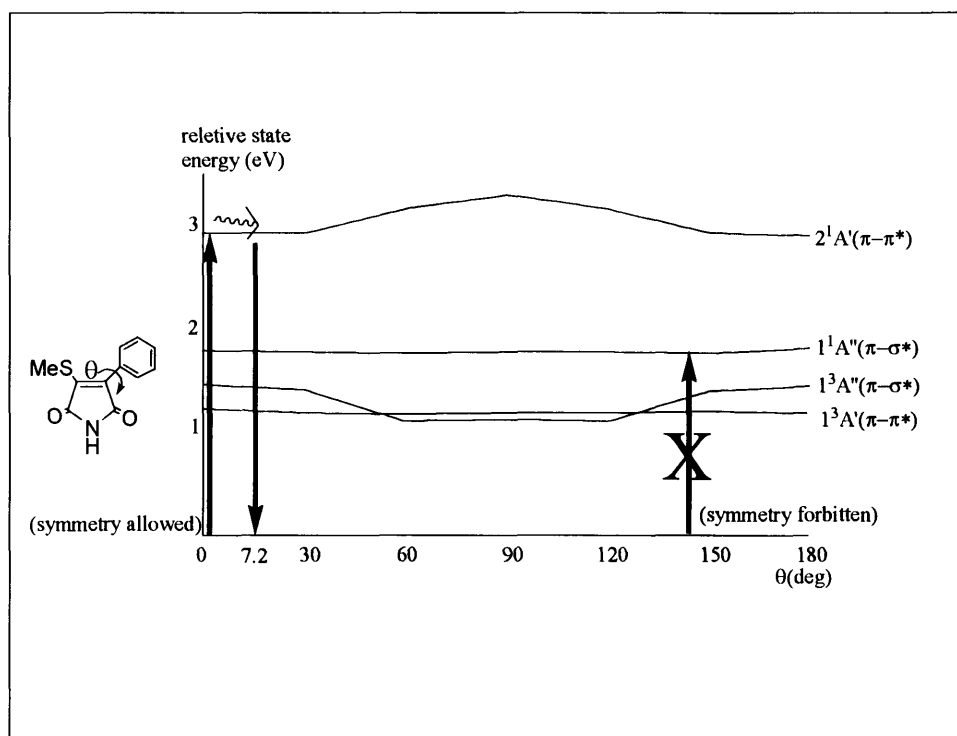


図 3.12 (5d) の発光機構の理論的解釈 (AM1-SDCI 計算)

本計算の問題点と今後の課題について整理する。AM1-SDCI (4, 4) のレベルで実験結果の定性的解釈に成功したが、AM1 で用いられている NDDO 近似は本質的に σ 結合周りの回転障壁の再現に問題があることが指摘されており [13, 14]、回転障壁再現に信頼性のある CS-INDO、もしくは励起状態の最適構造について信頼性の高い CASSCF 等の高精度 *ab-initio* MO 計算による PES の再検討が必要である。 $\pi-\sigma^*$ 吸収に由来する肩は観測されていないが、 $\pi-\sigma^*$ 励起状態と $\pi-\pi^*$ 励起状態とのエネルギーレベルが接近した場合には両者の振電相互作用による

失活経路も考慮する必要がある。計算で求めている発光垂直遷移エネルギーと 0-0 遷移エネルギー、実測で得られている発光端や発光ピークとの対応も詳細に検討する必要がある。また、今回は π 平面間のねじり角 θ に沿った最小エネルギー経路を求めたが、厳密には S_1, S_2 状態の固有反応経路(IRC)に沿った PES を探索する必要がある、それに基づいて $\pi-\pi^*$ 励起状態の円錐交差 (conical intersection) [15]の検証と発光効率との関連等の見積もりも行う必要がある。また、(5a)と(5d)で観測された固体状態での発光について、スタッキング効果が発光効率に及ぼす特異的影響も今後検討すべき課題である。

3-4 第3章のまとめ

本章において、薬理活性や蛍光ラベル化合物として有望な新規アリールマレイミド化合物の合成、立体選択性制御、分子軌道計算による発光特性の解析について述べた。

3-1 では、ニトロケテンジチオアセタールとアリールアセトニトリルを DMSO 中 NaOH/KOH 存在下で反応させ、新規アリールマレイミド化合物の合成ルートを開拓した。

3-2 において、還元試薬 Zn/AcOH を利用して、アリールマレイミドの 3 位アリール基と 4 位メチルチオ基のシス/トランス立体選択的還元を実現した。すなわち、アリールマレイミドを最も強い還元条件(大量の Zn/AcOH 中で加熱還流)で処理すると、3 位、4 位の両置換基が脱離した 4-フェニルスクシンイミド誘導体を一意的に与えた。シス体は、3-5 倍等量の亜鉛に少量のエタノールと水の存在下、アリールマレイミドを氷浴中で穏やかに還元することで高選択的に得られた。中間生成物であるヒドロキシイミノマレイミドに 5 倍等量の亜鉛を加え室温で 1 時間攪拌することで顕著なトランス選択性が見られ、これを加水分解することで対応するトランス体を効率よく得ることができた。

3-3 において、アリールマレイミド誘導体の蛍光特性について、半経験的分子軌道計算を用いた定性的解析を行った。一連の化合物は溶液状態だけでなく、固体状態においても顕著な蛍光を示し、有機 EL などの光機能性材料への応用見地から興味深い。各種誘導体の発光 λ_{\max} を予測したところ、ZINDO および CIS では 100 nm 以上短波長側へ予測された。実験値との絶対的一致は TDDFT (BPW91)/6-31+G*計算がおおむね良好であるが、ばらつきも大きく、前章のポリメチン型色素の吸収スペクトルの場合のような系統的ずれを見出せなかった。発光強度について、 S_1 , S_2 状態近傍での励起 3 重項状態のエネルギーレベルを見積もり、スピン-軌道相互作用失活の可能性について考察した。その結果、 S_1 の近傍には T_1 , T_2 が存在するものの、 S_1 が禁制遷移のために S_2 への遷移が主となり、 S_2 の近傍に励起 3 重項状態が存在しないためスピン-軌道相互作用が小さく、その結果強い蛍光が観測されると考えられる。

3-5 実験の部

(2E)-2-(4-methoxyphenyl)-3-methylthio-4-nitrobut-2-enenitrile (3b)

16. 5g (100mmoles) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と
17. 6g (120mmoles) の (4-methoxyphenyl) acetonitrile (2b) を 50ml の DMSO に溶かし、10. 0g (220mmole) の水酸化ナトリウムを加えて室温で 5 時間攪拌する。反応物を 500ml の氷水に注ぎ、10%塩酸で中和する。混合物を 200ml のジクロロメタンから抽出し、有機層を 300ml の飽和食塩水で処理した後、硫酸マグネシウムで脱水し、ジクロロメタンをエバポレーターで除去する。残渣を 30ml のエタノールから再結晶し、無色針状の目的物 (3b) 12. 3g (46. 7mmole, yield 48%) を得た。

Ir(KBr) ν max cm^{-1} :2205(CN), 1600, 1545, 1505, 1245, 1182, 1020, 836.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ):279(3.90), 324(3.99), 388(3.84).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ :2.59(3H,s,SMe), 3.84(3H,s,OMe), 5.24(2H,s, $\text{CH}_2\text{-NO}_2$), 6.95(2H,d, $J=8.9\text{Hz}$,3',5'-H), 7.32(2H,d, $J=8.9\text{Hz}$,2',6'-H).

MS m/z :264(M^+ ,21), 218(76), 171(M^+ ,100), 170(64), 128(17).

HRMS : calcd:for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}=264.0569$. Found:264.0571.

(2E)-2-(2-methoxyphenyl)-3-methylthio-4-nitrobut-2-enenitrile (3c)

16. 5g (100mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と
17. 6g (120mmole) の (2-methoxyphenyl) acetonitriles (2c) から、(3b) と同様の方法で得た。エタノールから再結晶し、無色針状の目的物 (3c) 12. 21g (46. 25mmole, yield 46%) を得た。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :2202(CN), 1555, 1495, 1420, 1240, 1120, 755.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :308(3.99)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ :2.60(3H,s,SMe), 3.84(3H,s,OMe), 5.10(2H,s, $\text{CH}_2\text{-NO}_2$), 6.96(1H,dd, $J=1.0,8.4\text{Hz}$,3'-H), 7.00(1H,ddd, $J=1.0,7.5,8.4\text{Hz}$,4'-H), 7.26(1H,dd, $J=1.7,7.6\text{Hz}$,6'-H), 7.42(1H,ddd, $J=1.7,7.5,7.6\text{Hz}$,5'-H).

MS m/z :264(M^+ ,23), 218(50), 171(55), 170(100), 157(49), 140(33), 128(21),

115(16).

Anal. calcd: for $C_{12}H_{12}N_2O_3S=264.299$: C, 54.53, H, 4.58, N, 10.60. Found: C, 54.41, H, 4.55, N, 10.50

(2E)-2-(2-chlorophenyl)-3-methylthio-4-nitrobut-2-enenitrile (3f)

16.5g (100mmoles) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (**1b**) と 15.1g (100mmoles) の (2-chlorophenyl) acetonitrile (**2f**) から、(**3b**) と同様の方法で得た。メタノールから再結晶し、無色針状の目的物 14.2g (54.0mmole, yield 54%) を得た。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}): 2202(CN), 1560, 1425, 1375, 1140, 760.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 306(3.71), 378(3.95)

1H -NMR($CDCl_3$) δ : 2.64(3H, s, SMe), 5.02(1H, d, J=10Hz, CH-NO₂), 5.12(1H, d, J=10Hz, CH-NO₂), 7.34-7.53(4H, m, Phenyl-H)

MS

m/z : 270(6), 268(15), 233(42), 224(6), 22(17), 188(14), 187(100), 176(20), 174(55), 140(80).

Anal. calcd: for $C_{11}H_9N_2ClO_2S=268.717$: C, 49.17, H, 3.30, N, 10.42. Found: C, 49.18, H, 3.40, N, 10.38

(2E)-3-methylthio-4-nitrobut-2-(2-nitrophenyl) 2-enenitrile (3h)

3.24g (20mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (**1b**) と 3.24g (20mmole) の (2-nitrophenyl) acetonitrile (**2h**) から、(**3b**) と同様の方法で無色針状の目的物 2.85g (10.2mmole, yield 51%) を得た (精製は行わず)。融点 114-115°C.

1H -NMR($CDCl_3$) δ : 2.65(3H, s, SMe), 5.02(2H, s, CH-NO₂), 7.52(1H, dd, J=1.5, 7.3Hz, 6-H), 7.71(1H, ddd, J=1.5, 5.0, 7.3Hz, 5-H), 7.77(1H, ddd, J=1.5, 5.0, 7.7Hz, 4-H), 8.24(1H, dd, J=1.5, 7.7Hz, 3-H)

MS m/z : 279(M⁺, 41), 219(11), 191(100), 187(40), 172(36), 140(62).

5-Hydroxyimino-3-methylthio-4-phenyl-1H-pyrrol-2-one (4a)

16. 5g (100mmole) の 1, 1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と
11. 7g (100mmole) の phenylacetonitrile (2a) を 50ml のジメチルスルホキシドに
溶かし、10. 0g (220mmole) の水酸化ナトリウムを加えて室温で 5 時間攪拌する。
反応物を 500ml の氷水に注ぎ、10%塩酸で中和する。混合物を 200ml の
dichloromethane から抽出し、有機層を 300ml の飽和食塩水で処理した後、硫酸
マグネシウムで脱水し、ジクロロメタンをエバポレーターで 30°C以下で除去す
る (100°Cを超えると中間生成物
(2E)-and(2Z)-3-methylthio-4-nitro-2-phenylbut-2-enenitrile (3a) が分解す
る)。残渣を 300ml メタノール中で 10 時間加熱還流する。100ml まで濃縮した後、
室温で 2-3 時間放置する。得られた結晶を冷メタノールで洗い、
14. 51g (6. 20mmole, yield 62%) の目的物を得た。30ml のエタノールから再結晶
し、黄色針状の精製物を得た。融点 234-234°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹): 3360(OH), 3180(NH), 1682(CO), 1630, 1325, 940.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 245(3.97), 302(4.08)

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 2.45(3H, s, SMe), 7.43-7.45(3H, m, phenyl-H), 7.51-7.54(2
H, m, phenyl-H).

MS m/z : 235(M⁺⁺, 15), 234(M⁺, 100), 217(35), 201(12), 159(13), 89(21).

Anal. calcd: for C₁₁H₁₀N₂O₂S=234.275: C, 56.40, H, 4.30, N, 11.96. Found:
C, 54.32, H, 4.31, N, 11.95

5-Hydroxyimino-4-(4-methoxyphenyl)-3-methylthio-1H-pyrrol-2-one (4b)

16. 5g (100mmole) の 1, 1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と
17. 6g (120mmole) の (4-methoxyphenyl) acetonitrile (2b) から、(4a) と同様の方
法で得た (22. 4g (84. 8mmole), yield 85%)。また、(3b) をメタノール中で加熱
還流しても得られる (yield 92%)。メタノールから再結晶して透明柱状の精製
物を得た。融点 214-215°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹): 3340, 3230(NH, OH), 1710(CO), 1650, 1605, 1500, 1255, 935.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 292(4.14), 364(3.92)

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 2.46(3H, s, SMe), 3.81(3H, s, OMe), 7.00(1H, d, J=8.9Hz, 3, 5-
H), 7.52(2H, d, J=8.9Hz, 2, 6-H), 10.87(1H, s, NH), 11.59(1H, s, OH).

MS

m/z :264(M⁺,23),218(50),171(55),170(100),157(49),140(33),128(21),115(16).

Anal. calcd:for C₁₂H₁₂N₂O₃S=264.3010:C,54.53,H,4.58,N,10.60.Found:
C,54.63,H,4.62,N,10.53.

5-Hydroxyimino-4-(2-methoxyphenyl)-3-methylthio-1H-pyrrol-2-one (4c)

16.5g (100mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と 17.6g (120mmole) の (2-methoxyphenyl)acetonitrile (2c) から、(4a)と同様の方法で得た (20.3g (76.9mmole), yield 77%)。また、(3b)をメタノール中で加熱還流しても得られる (yield 92%)。メタノールから再結晶して透明柱状の精製物を得た。融点 195-196°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) :3200(broad,NH,OH),1710(CO),1660,1460,1015,935.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :254(3.87),298(4.10)

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ :2.26(3H,s,SMe),3.78(3H,s,OMe),6.93(1H,ddd,J=0.8,7.4,7.6Hz,3H),7.06(1H,d,J=7.9Hz,3-H),7.23(1H,dd,J=1.8,7.6Hz,6-H),7.87(1H,dd d,J=1.7,7.4,7.9Hz,4-H).

MS m/z :264(M⁺,100),247(36),232(18),217(28),216(16),171(11).

Anal. calcd:for C₁₂H₁₂N₂O₃S=264.3010:C,54.53,H,4.58,N,10.60.Found:
C,54.46,H,4.55,N,10.69

5-Hydroxyimino-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-methylthio-1H-pyrrol-2-one (4d)

8.25g (50mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と 8.85g (50mmole) の (3,4-dimethoxyphenyl)acetonitrile (2d) から、(4a)と同様の方法で得た (12.32g (41.9mmole), yield 84%)。また、(3d)をメタノール中で加熱還流しても得られる (yield 87%)。メタノールから再結晶して黄色柱状の精製物を得た。融点 202-203°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) :3430,3200(broad,NH,OH),1710(CO),1640,1510,1330,1260,1145.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ) :255(4.08),302(4.09),369(3.92).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :2.47(3H,s,SMe),3.77(3H,s,OMe),7.03(1H,d,J=8.4Hz,5-H),7.13(1H,dd,J=1.9,8.4Hz,6-H),7.18(1H,d,J=1.9Hz,2-H)

MS m/z :295(M^++1 ,17),

294(M^++1 ,100),278(11),277(15),268(22),263(12),246(15),233(33).

*Anal. calcd:*for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ =294.325:C,53.05,H,4.79,N,9.52.*Found:*
C,52.92,H,4.72,N,9.48

4-(4-Chlorophenyl)-5-Hydroxyimino-3-methylthio-1H-pyrrol-2-one (4e)

16.5g(100mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と 15.2g(100mmole) の (4-chlorophenyl)acetonitrile (2e) から、(4a)と同様の方法で得た (19.9g(74.1mmole), yield 74%)。メタノールから再結晶して無色柱状の精製物を得た。融点 250-251°C。

Ir(KBr) ν_{\max} (cm^{-1}) :3300(broad,NH,OH),1722(CO),1655,1482,1090,940.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ) :252(4.06),306(4.06).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :2.48(3H,s,SMe),

7.51(2H,d,J=8.8Hz,3,5-H),7.55(2H,d,J=8.8Hz,2,6-H),11.02(1H,bs,NH) MS

m/z :271(M^++1 ,6), 270(M^+ ,39),269(M^++1 ,16),

268(M^+ ,100),235(24),215(15),167(19).

*Anal. calcd:*for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{ClO}_3\text{S}$ =268.717:C,49.17,H,3.38,N,10.42.*Found:*
C,49.31,H,3.45,N,10.41

4-(2-Chlorophenyl)-5-Hydroxyimino-3-methylthio-1H-pyrrol-2-one (4f)

16.5g(100mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と 15.2g(100mmole) の (2-chlorophenyl)acetonitrile (2f) から、(4a)と同様の方法で得た (15.32g(67.4mmole), yield 67%)。また、(3f)をメタノール中で加熱還流しても得られる (yield 91%)。メタノールから再結晶して無色柱状の精製物を得た。融点 200-202°C。

Ir(KBr) ν_{\max} (cm^{-1}) :3370,3200(broad,NH,OH),1690(CO),1640,1320,1080,1020,940.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ) :304(4.10).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :2.25(3H,s,SMe),

7.35-7.43(2H,m,phenyl-H),7.46(1H,m,phenyl-H),7.53(1H,m,6-H),11.07(1H,bs,NH),11.49(1H,bs,OH).

MS m/z :271(M^++1 ,4), 270(M^+ ,30),269(M^++1 ,11),

268(M^+ ,76),233(1000),217(22),216(20).

Anal. calcd:for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{ClO}_3\text{S}$ =268.717:C,49.17,H,3.38,N,10.42.Found:

C,49.24,H,3.38,N,10.39

5-Hydroxyimino-3-methylthio-4-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrol-2-one (4g)

16.5g (100mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と

16.2g (100mmole) の 4-nitrophenylacetonitrile (2g) を 100ml の DMSO に溶かし、

27.6g (200mmole) の水酸化カリウムを加えて室温で 5 時間攪拌する。反応物を 500ml の氷水に注ぎ、10%塩酸で中和する。茶褐色の油状物をデカンテーションで集め、300ml のメタノールを加えて 10 時間加熱還流する。50ml まで濃縮した後、室温で 2-3 時間放置する。得られた結晶を冷メタノールで洗い、

9.85g (35.3mmole, yield 35%) の目的物を得た。エタノールから再結晶し、黄色針状の精製物を得た。融点 233-235°C。

Ir(KBr) ν_{\max} (cm^{-1}) :3380(broad,OH),3190(broad,NH),1685(CO),1520.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ) :268(4.23),299(4.15),370(4.01).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ :2.51(3H,s,SMe),7.81(2H,d,J=8.7Hz,phenyl-H),8.31(2H,d,J=8.7Hz,phenyl-H),11.18(1H,s,NH),11.77(1H,s,OH).

MS m/z :280(M^++1 ,15),279(M^+ ,100),262(11),214(10),132(10),75(14),44(25).

Anal. calcd:for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ =279.2702:C,47.31,H,3.25,N,15.05.Found:

C,47.85,H,3.42,N,15.09

5-Hydroxyimino-3-methylthio-(2-nitrophenyl)-1H-pyrrol-2-one (4h)

3.30g (20mmoles) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と

3.24g (20mmole) の (2-nitrophenyl)acetonitrile (2e) から、(4g) と同様の方法で得た (4.82g (17.3mmole), yield 87%)。メタノールから再結晶して黄色柱状

の精製物を得た。融点 215–216°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :3400,3200(broad,NH,OH),1685(CO),1640,1525,940.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :296(4.08).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :2.33(3H,s,SMe), 7.61(1H,d,J=7.6Hz,6-H),7.71(1H,near t,4 or 5-H),8.13(1H,d,J=8.1Hz,6-H),11.12(1H,s,NH),11.48(1H,s,OH).

MS m/z :280(M^++1 ,20), 279(M^+ ,100),232(24),216(47),144(40),44(87).

Anal. calcd:for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ =279.2702:C,47.31,H,3.25,N,15.05.Found: C,47.35,H,3.32,N,15.03.

5-Hydroxyimino-3-methylthio-4-(1-naphthyl)-1H-pyrrol-2-one (4i)

16.5g(100mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (**1b**) と 16.7g(100mmole) の (1-naphthyl) acetonitrile (**2i**) から、(**4a**) と同様の方法で得られる (21.16g(74.5mmole), yield 75%)。メタノールから再結晶して黄色柱状の精製物を得た。融点 250–251°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :3370,3170(broad,NH,OH),1690,1680(O),1630,1330,1000,935.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :221(4.91),290(4.20).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :2.10(3H,s,SMe), 7.47(1H,d,J=6.7Hz,aromatic-H),7.51-7.59(3H,m,aromatic-H),7.67-7.72(1H,m,aromatic-H),7.94-8.00(2H,m,aromatic-H),11.07(1H,br s,NH),11.38(1H,bs,OH).

MS m/z :285(M^++1 ,20), 284(M^+ ,100),268(22),267(60),252(37),44(97).

Anal. calcd:for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ =284.335:C,63.36,H,4.25,N,9.85.Found: C,63.58,H,4.40,N,9.80.

5-Hydroxyimino-3-methylthio-4-(2-thienyl)-1H-pyrrol-2-one (4j)

16.5g(100mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (**1b**) と 12.3g(100mmole) の (2-thienyl) acetonitrile (**2j**) から、(**4a**) と同様の手続きで得た (12.99g(54.1mmole), yield 54%)。メタノールから再結晶して無色針状の精製物を得た。融点 239–241°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :3370,3200,3100(broad,NH,OH),1680(CO),1530,1410,1350,1320,1090.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :267(3.99),290(4.00),328(4.00),384(3.96).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :2.66(3H,s,SMe),

7.19(1H,dd,J=3.8,5.1Hz,4-H),7.78(1H,dd,J=1.2,5.1Hz,5-H),7.88(1H,dd,J=1.2,3.8Hz,3-H),10.95(1H,br s,NH),11.69(1H,br s,OH).

MS m/z :241(M^{++1} ,14), 240(M^+ ,100),223(17),207(39),165(11),139(15).

Anal. calcd:for $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ =240.2963:C,44.99,H,3.36,N,11.66.Found:
C,44.98,H,3.32,N,11.58.

5-Hydroxyimino -4-(3-indolyl)-3-methylthio-1H-pyrrol-2-one (4k)

3.30g (20mmole) の 1,1-bis(methylthio)-2-nitroethylene (1b) と 3.12g (20mmole) の (3-indole) acetonitrile (2k) から、(4a) と同様の方法で得られる (1.97g (7.22mmole), yield 72%)。メタノールから再結晶して無色針状の精製物を得た。融点 249–251°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :3425,3355,3055(broad,NH,OH),1670(CO),1570,1350,930,750.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :219(4.50),283(4.19),399(3.85)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :2.20(3H,s,SMe),

7.06(1H,m,5-H),7.15(1H,m,6-H),7.44(1H,d,J=8.0Hz,7-H),7.59(1H,s,2-H),7.73(1H,d,J=7.7Hz,4-H),10.72(1H,s,NH),11.43(br s,NH),11.64(1H,s,OH).

MS m/z :274(M^{++1} ,18), 273(M^+ ,91),257(25),172(16),233(11),44(100).

Anal. calcd:for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ =273.3115:C,57.13,H,4.06,N,15.37.Found:
C,57.09,H,4.11,N,15.32

4-methylthio-3-phenyl-1H-pyrrol-2,5-dione(5a)

4.68g (2.0mmole) の (4a) を 60ml の濃塩酸中で 4 時間加熱還流する。溶媒を除く後、残滓を 100ml の水で洗う。メタノールから再結晶し、橙色針状の精製物を得た (3.98g (18.2mmole), yield 91%)。融点 93–94°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :3190(broad,NH),1760(CO),1715(CO),1355,1320,1050.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ) :248(4.25),383(3.76).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ :2.66(3H,s,SMe),7.41-7.50(3H,m,phenyl-H),7.4-7.68(2H,m,phenyl-H),7.98(broad,NH).

MS

m/z :220(M^{++1} ,17),219(M^+ ,94),204(19),186(22),174(26),148(49),133(70),115(42),89(100),75(20).

Anal. calcd:for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$ =219.257:C,60.26,H,4.14,N,6.39,S,14.62.Found: C,60.34,H,4.32,N,6.28,S,14.55.

4-(4-methoxyphenyl)-3-methylthio-1H-pyrrole-2,5-dione (5b)

13.2g(50mmole)の(4b)から、(5a)と同様の方法で得た(0.38g(1.53mmole), yield 15%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 175-178°C。

$\text{Ir}(\text{KBr})\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$:3190(broad,NH),1760(CO),1710(CO),1605,1502,1260,1180,1021,824.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ) :253(4.21),307(3.63),401(3.89).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ :

2.68(3H,s,SMe),3.86(3H,s,OMe),6.98(2H,d,J=9.0Hz,3',5'-H),7.54(H,br s,NH),7.71(2H,d,J=9.0Hz,2',6'-H).

MS m/z :250(M^{++1} ,15),

249(M^+ ,100),216(13),173(15),163(28),148(10),145(13),44(12).

Anal. calcd:for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ =249.284:C,57.82,H,4.456,N,5.629.Found: C,57.62,H,4.32,N,5.62.

4-(2-methoxyphenyl)-3-methylthio-1H-pyrrole-2,5-dione (5c)

13.2g(50mmole)の(4c)から、(5a)と同様の方法で得た(10.5g(42.2mmole), yield 84%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 131-132°C。

$\text{Ir}(\text{KBr})\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$:3180(broad,NH),1765(CO),1700(CO),1335,1250,1040,1025,755.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 214(4.34), 252(4.12), 369(3.72).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$:

6.97(1H, dd, $J=1.0, 8.5\text{Hz}$, 3'-H), 7.02(1H, ddd, $J=1.0, 7.0, 7.6\text{Hz}$, 5'-H), 7.29(1H, dd, $J=1.8, 7.6\text{Hz}$, 6'-H), 7.41(1H, ddd, $J=1.8, 7.0, 8.5\text{Hz}$, 4'-H), 7.72(1H, br s, NH).

MS m/z : 250(M^++1 , 19), 249(M^+ , 100), 163(17), 156(31), 131(42), 120(26), 91(35).

Anal. calcd: for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}=249.284$: C, 57.82, H, 4.45, N, 5.67. Found: C, 57.83, H, 4.49, N, 5.61.

4-(3, 4-dimethoxyphenyl)-3-methylthio-1H-pyrrole-2, 5-dione (5d)

14.7g (50mmole) の (4d) から、(5a) と同様の方法で得られる (12.7g (45.5mmole), yield 91%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 182-183°C。

Ir(KBr) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3250(NH), 1730(CO), 1510, 1260.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 259(4.25), 409(3.96), 411(3.60)..

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$:

2.71(3H, s, SMe), 3.93(3H, s, OMe), 3.94(3H, s, OMe), 6.96(1H, d, $J=9.1\text{Hz}$, 5'-H), 7.37(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, 2'-H), 7.37(1H, dd, $J=2.0, 9.1\text{Hz}$, 5'-H), 7.37(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, 2'-H), 7.37(1H, dd, $J=2.0, 9.1\text{Hz}$, 6'-H), 7.57(1H, br s, NH).

MS m/z : 280(M^++1 , 17), 279(M^+ , 100), 264(8), 248(6), 246(9), 193(9), 150(9).

Anal. calcd: for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}=279.313$: C, 55.90, H, 4.69, N, 5.01. Found: C, 55.76, H, 4.65, N, 5.09.

4-(4-Chlorophenyl)-3-methylthio-1H-pyrrole-2, 5-dione (5e)

2.68g (10mmole) の (4e) から、(5a) と同様の方法で得た (1.37g (5.42mmole), yield 84%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 134-135°C。

Ir(KBr) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3200(broad, NH), 1765(CO), 1720(CO), 1480, 1322, 1072, 825.

UV(EtOH) λ_{\max} nm(log ϵ): 253(4.24), 383(3.76).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$: 2.71(3H, s, SMe),

7.44(2H,d,J=8.8Hz,3',5'-H),7.66(2H,d,J=8.8Hz,2',6'-H),7.75(1H,br s,NH).

MS m/z :256(M⁺⁺,17), 255(M⁺,39), 254(M⁺⁺,24),

253(M⁺,100),220(17),218(25),182(25),167(33),149(23),123(22),44(14).

Anal. calcd:for C₁₁H₈ClO₂S=253.703C,52.080,H,3.18,N,5.52.Found:
C,52.10,H,3.34,N,5.62.

4-(2-Chlorophenyl)-3-methylthio-1H-pyrrole-2,5-dione (5f)

2.68g (10mmole) の (4f) から、(5a) と同様の方法で得た (1.31g (5.18mmole), yield 52%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 127-128°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) :3180(broad,NH),1770(CO),1705(CO),1340,1290,1040,740.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :288(396).

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 2.29(3H,s,SMe), 7.33-7.50(4H,m,phenyl-H), 7.88(1H,br s,NH).

MS m/z :256(M⁺⁺,4), 255(M⁺,25), 254(M⁺⁺,10),

253(M⁺,67),219(16),218(100),182(17),175(21),123(22).

Anal. calcd:for C₁₁H₈ClO₂S=253.705C,52.08,H,3.18,N,5.52.Found:
C,52.10,H,3.27,N,5.50.

3-methylthio-4-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (5g)

2.79g (10mmole) の (4g) から、(5a) と同様の方法で得た (2.42g (9.17mmole), yield 92%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 141-142°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) :3250(broad,NH),1770,1720(CO),1600,1522,1342,855.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :265(4.21),392(3.99).

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 2.80(3H,s,SMe), 7.60(1H,br s,NH),

7.91(2H,d,J=9.1Hz,phenyl-H),8.31(2H,d,J=9.1Hz,phenyl-H).

MS m/z :265(M⁺⁺,15),

264(M⁺,100),247(13),193(11),132(20),182(24),175(22),44(52).

Anal. calcd:for C₁₁H₈N₂O₄S=264.2574:C,50.00,H,3.05,N,10.60.Found:

C,50.00,H,3.12,N,10.56.

3-methylthio-4-(2-nitrophenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (5h)

1.40g (5.0mmole) の (4h) から、(5a) と同様の方法で得た (1.09g (4.12mmole), yield 83%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 145–147°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}): 3170(broad,NH), 1770, 1701(CO), 1520, 1350, 1030.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 241(4.27), 366(3.76), 296(4.08).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$: 2.51(3H,s,SMe), 7.52(1H,dd,J=1.5,7.5Hz,6-H),

7.63(1H,ddd,J=1.5,7.5,8.1Hz,4-H), 7.68(1H,br

s,NH), 7.74(2H,ddd,J=1.2,7.5,7.5Hz,5-H), 8.20(1H,dd,J=1.2,8.1Hz,3-H).

MS m/z : 265(M^{++1} , 11), 264(M^+ , 50), 165(74), 146(100), 132(32), 104(42).

Anal. calcd: for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ = 264.2574: C, 50.00, H, 3.05, N, 10.56. Found: C, 49.91, H, 3.09, N, 10.51.

3-methylthio-4-(2-naphthyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (5i)

2.84g (10mmole) の (4i) から、(5a) と同様の方法で得た (1.09g (4.12mmole, yield 83%)。メタノールから再結晶して黄色葉状の精製物を得た。融点 144–145°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}): 3200(broad,NH), 1765(CO), 1720(CO), 1480, 1322, 1072, 825.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 221(4.87), 362(3.68).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$: 2.04(3H,s,SMe),

7.46(4H,m,aromatic-H), 7.63-7.66(1H,m,aromatic-H), 7.84-7.88(2H,m,aromatic-H), 8.27(1H br s,NH).

MS m/z : 270(M^{++1} , 21), 269(M^+ , 100), 236(13), 198(15), 183(27), 139(26).

Anal. calcd: for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClO}_2\text{S}$ = 253.703: C, 52.08, H, 3.18, N, 5.52. Found: C, 52.10, H, 3.34, N, 5.62

3-methylthio-4-(2-thienyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (5j)

(4j) から、(5a) と同様の方法で得た。メタノールから再結晶して黄色柱状の精製物を得た。融点 151–153°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}): 3180(broad, NH), 1760(CO), 1702(CO), 1408, 1335, 1055, 720.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 264(4.23), 418(3.96).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.87(3H, s, SMe), 7.20(1H, dd, $J=3.9, 5.1$, 4'-H) 7.39(1H, br s, NH), 7.62(1H, dd, $J=1.1, 5.1$ Hz, 5'-H), 8.04(1H, dd, $J=1.1, 3.9$ Hz, 3'-H).

MS m/z : 226(M^++1 , 13),

225(M^+ , 100), 192(43), 154(17), 149(14), 139(52), 95(26), 69(17).

Anal. calcd: for $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}_2=225.280$: C, 47.98, H, 3.13, N, 6.22. Found: C, 48.01, H, 3.20, N, 6.25.

4-(3-Indolyl)-3-methylthio-1H-pyrrole-2,5-dione (5k)

0.546g (2.0mmoles) の (4k) から、(5a) と同様の方法で得た (0.456g (1.77mmole), yield 88%)。メタノールから再結晶して黄色葉状の精製物を得た。融点 185–187°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}): 3255(broad, NH), 1755, 1680(CO), 1560, 1425, 1340, 1185, 745.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 220(4.53), 333(3.47), 440(3.91).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 2.25(3H, s, SMe), 7.35–7.43(2H, m, phenyl-H), 7.46(1H, m, phenyl-H), 7.53(1H, m, 6-H), 11.07(1H, bs, NH), 11.49(1H, bs, OH).

MS m/z : 271(M^++1 , 4), 270(M^+ , 30), 269(M^++1 , 11),

268(M^+ , 76), 233(100), 217(22), 216(20).

Anal. calcd: for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}=258.2968$: C, 60.45, H, 3.90, N, 10.852. Found: C, 60.58, H, 4.08, N, 10.72.

1-methyl-4-methylthio-5-methoxyimino-3-phenyl-1H-pyrrole-2-one (6a) (method A)

11.7g (50mmol) の (4a) に 2 規定の水酸化ナトリウムと 100ml の DMSO を加える。

氷浴を用いて系を 10°C に冷却し硫酸ジメチル 12.6g (100mmol) を加えて 30 分間攪拌後、室温でさらに一時間攪拌を続ける。内容物を 300ml の氷水に開け、ろ過採取する。採取物をメタノールから再結晶すると青黄色針状結晶が得られる。(8.38g (32.0mmol), yield 64%)。

(method B)

2.19g (10.9mmol) の (5a)、2.76g (20mmol) の炭酸カリウム、50ml のアセトンに、4.23g (30mmol) のヨウ化メチルを加えて強く攪拌し、1 時間過熱還流する。冷却後、炭酸カリウムをろ過除去し、アセトンを減圧除去し、残渣をトルエンでカラムクロマトグラフィーに掛けて精製する。2.19g (9.4mmol), yield 74% の黄色針状結晶として目的物を得る。融点 99–100°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹): 1705(C=O), 1615, 1430, 1035.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ): 246(3.86), 313(4.06).

¹H-NMR(CDCl₃) δ :

2.49(3H,s,SMe), 3.52(3H,s,NMe), 3.93(3H,s,OMe), 7.35–7.55(5H,m,phenyl-H).

MS m/z : 263(M⁺+1, 16), 262(M⁺, 100), 231(23), 229(13), 197(28), 159(24).

Anal. calcd: for C₁₃H₁₄N₂O₂S = 262.3287: C, 59.52, H, 5.38, N, 10.68. Found: C, 59.37, H, 5.43, N, 10.64.

3-(4-Chlorophenyl)-5-methoxyimino-1-methyl-4-methylthio-1H-pyrrole-2-one (6e)

5.36g (20.0mmole) の (4e) から、(6a) と同様の方法で得た (5.77g (19.5mmole), yield 98%)。メタノールから再結晶して無色針状の精製物を得た。融点 99–100°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹): 1720(C=O), 1620, 1435, 1375, 1015.

UV(EtOH) λ max(log ϵ)nm : 253(4.04), 318(4.13).

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ :

2.53(3H,s,SMe), 3.51(3H,s,NMe), 3.93(3H,s,OMe), 7.39(2H,d,J=9.8Hz,3,5-H), 7.48(2H,d,J=8.8Hz,2,6-H).

MS m/z : 229(M⁺+1, 7), 298(M⁺, 39), 297(M⁺+1, 18), 296(M⁺, 100), 267(22), 265(17), 231(39), 149(26).

Anal. calcd:for C₁₃H₁₃N₂ClO₂S=296.7737:C,52.61,H,4.42,N,9.44.Found:
C,52.49,H,4.42,N,9.57.

3-(2-Chlorophenyl)-5-methoxyimino-1-methyl-4-methylthio-1*H*-pyrrole-2-one (6f)

2.68g (10.0mmoles) の (4f) から、(6a) と同様の方法で得られる

(2.42g (8.17mmole, yield 82%)). トルエンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーに掛け、黄色油状体を得た。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹):2940,1720(C=O),1620,1435,1380,1030,895.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ):313(4.14).

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ :

2.50(3H,s,SMe),3.38(3H,s,NMe),3.72(3H,s,OMe),7.27-7.33(1H,m,3-H),7.40-7.49(2H,m,4,5-H),7.55(1H,m,6-H).

MS m/z :229(M⁺⁺,1,7), 298(M⁺,39), 297(M⁺⁺,1,18),

296(M⁺,100),267(22),265(17),231(39),149(26).

Anal. calcd:for C₁₃H₁₃N₂ClO₂S=296.7737:C,52.61,H,4.42,N,9.44.Found:
C,52.49,H,4.42,N,9.57.

1-methyl-3-methylthio-2-methoxyimino-4-(4-nitrophenyl)-1*H*-pyrrole-2-one (6g)

5.58g (20.0mmole) の (4g) から、(6a) と同様の方法で得た

(5.49g (17.9mmole), yield 89%). メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点 140-141°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹):2940,1720(C=O),1520,1158,1042.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ):269(4.26),306(4.18).

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ :

2.59(3H,s,SMe),3.53(3H,s,NMe),3.94(3H,s,OMe),7.71(2H,d,J=9.0Hz,phenyl-H),8.27(2H,d,J=9.0Hz,phenyl-H)..

MS m/z :308(M⁺⁺,1,17), 307(M⁺,39), 292(7),262(9),230(9),169(13),114(10).

Anal. calcd:for C₁₃H₁₃N₃O₄S=307.323:C,50.81,H,4.26,N,13.67 Found:

C,50.74,H,4.28,N,13.60.

1-methyl-3-methylthio-5-methoxyimino-4-(1-naphthyl)-1H-pyrrole-2-one (6i)

2.84g (10.0mmole) の (4i) から、(6a) と同様の方法で得た (2.87g (9.20mmole), yield 92%)。トルエンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーにかけ、青黄色柱状体を得た。融点. 156-158°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :1685(C=O),1575,1430,1260,800.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :223(4.93),281(3.97),371(4.35).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :

2.38(3H,s,SMe),3.11(3H,s,NMe),3.80(3H,s,OMe),7.40-7.43(1H,m,aromatic-H),7.56-7.62(4H,m,aromatic-H),7.93-7.99(2H,m,aromatic-H)..

MS m/z :313($\text{M}^{++1,20}$), 312(M^+ ,100),

281(63),266(35),248(14),234(20),183(11),177(13),139(12).

Anal. calcd:for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ =312.3893:C65.36,H,5.16,N,8.97.Found:

C,65.21,H,5.24,N,8.84.

1-methyl-3-methylthio-2-methoxyimino-4-(2-thienyl)-1H-pyrrole-2-one (6j)

10.0g (41.67mmole) の (4j) から、(6a) と同様の方法で得た (10.26g (38.3mmole), yield 92%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点. 154-155°C。

Anal. calcd:for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ =268.3484:C49.23,H,4.51,N,10.44.Found:

C,49.51,H,4.50,N,10.61

1-methyl-4-methylthio-3-phenyl-1H-pyrrole-2,5-dione (7a)

(method A)

5.24g (2.0mmol) の (6a), 30ml の濃塩酸を 50ml のメタノール中で 4 時間加熱還流する。溶媒除去の後、残滓を 100ml の水で洗い、メタノールから再結晶させて目的化合物を得た。(3.36g (14.4mmol), yield 72%)。融点. 61-62°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :1705(C=O),1610,1505,1430,1255.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :250(4.14),395(3.65).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$: 2.67(3H,s,SMe),3.09(3H,s,NMe),
7.43-7.47(3H,m,phenyl-H),7.66-7.69(2H,m,phenyl-H) ,.

MS m/z :235($\text{M}^++1,6$), 233($\text{M}^+,100$),

218(24),200(16),148(25),133(31),115(35),89(39).

Anal. calcd:for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}=233.2869$:C61.78,H,4.75,N,6.00,S,14.62.Found:
C,61.64,H,4.88,N,5.79.

4-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-3-methylthio-1*H*-pyrrole-2,5-dione(7b)

(method A)

14.6g(50mmole) の (6b) から、(7a) と同様の方法で得た
(7.63g(29.0mmole), yield 58%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製
物を得た。融点. 74-75°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :1755,1700(C=O),1600,1500,1260,1185.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :258(3.81),412(4.16).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$: 2.67(3H,s,SMe),3.08(3H,s,NMe),

3.86(6H,s,OMe),6.98(1H,d,J=9.1Hz,5H),7.71(2H,d,J=9.1Hz,2,6-H) MS

m/z :264($\text{M}^++1,16$), 263($\text{M}^+,100$),230(15),173(30),163(30),145(29).

Anal. calcd:for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}=263.313$:C59.3,H,4.98,N,5.32.Found:
C,59.09,H,4.91,N,5.23.

4-(2-methoxyphenyl)-1-methyl-3-methylthio-1*H*-pyrrole-2,5-dione(7c)

(method B)

(5c) にアセトン中炭酸カリウム存在下でヨウ化メチルを加えて 94 パーセン
トの収率で得た。メタノールから再結晶を行い、無色針状の生成物を得る。融
点. 101-102°C。

Ir(KBr) ν max(cm^{-1}) :1755,1700(C=O),1435,1385,1250.

UV(EtOH) λ max(log ϵ)nm :215(4.32),261(4.10),381(3.60).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$: 2.67(3H,s,SMe),3.08(3H,s,NMe),

3.86(3H,s,OMe),6.96(1H,dd,J=1.0,8.4Hz,3H),7.02(1H,ddd,J=1.0,7.5,7.6Hz,5-H),7.28(1H,dd,J=1.8,7.6Hz,6-H),7.40(1H,ddd,J=1.8,7.5,8.4Hz,4-H)..
MS m/z :264(M⁺+1,16), 263(M⁺,100), 191(11),170(11),163(12),145(11),131(20).
Anal. calcd:for C₁₃H₁₃NO₃S=263.313:C59.30,H,4.98,N,5.32. Found:
C,59.59,H,4.99,N,5.35.

4-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-methyl-3-methylthio-1*H*-pyrrole-2,5-dione (7d)

(method B)

(5d)にアセトン中炭酸カリウム存在下でヨウ化メチルを加えて95パーセントの収率で得た。メタノールから再結晶を行い、無色針状の生成物を得る。融点. 110-111°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹):1755,1700(C=O),1520,1440,1340,1275. UV(EtOH) λ max nm(log ϵ):264(4.24),421(3.85).

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 2.70(3H,s,SMe),3.07(3H,s,NMe),
3.92(6H,s,OMe),6.94(1H,d,J=9.1Hz,5H),7.36(1H,dd,J=12.1,9.1Hz,6-H),7.38(1H,d,J=2.1Hz,2-H).

MS m/z :294(M⁺+1,18), 293(M⁺,100), 278(9),263(26).

Anal. calcd:for C₁₄H₁₅NO₃S=293.3399:C57.32,H,5.15,N,4.77,S,14.62.Found:
C,57.36,H,5.12,N,4.78.

4-(4-Chlorophenyl)-1-methyl-3-methylthio-1*H*-pyrrole-2,5-dione (7e)

(method A)

5.92g(20mmole)の(6e)から、(7a)と同様の方法で得た(3.92g(14.7mmole), yield 74%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物を得た。融点. 70-71°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹): 1700(C=O),1440,1385,825.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ):256(4.19),395(3.66).

¹H-NMR(CDCl₃) δ :

2.71(3H,s,SMe),3.09(3H,s,NMe),7.43(2H,d,J=8.8Hz,3,5-H),7.57(2H,d,J=8.81

Hz,2,6-H)

MS m/z :270(M⁺+1,5), 269(M⁺,39), 268(M⁺+1,16),
267(M⁺,100),234(25),232(29),182(23),167(37),149(43).

Anal. calcd:for C₁₂H₁₀NClO₂S=267.732:C53.84,H,3.76,N,5.23.Found:
C,53.63,H,3.82,N,5.37.

4-(2-Chlorophenyl)-1-methyl-3-methylthio-1*H*-pyrrole-2,5-dione (7f)
(method A)

1.0g (3.38mmole) の (6f) から、(7a) と同様の方法で得た
(0.87g (3.26mmole), yield 97%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製
物を得た。融点. 58-59°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) : 1760,1705(C=O),1440,1380,1000.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :212(4.30),258(4.05),369(3.62).

¹H-NMR(CDCl₃) δ :

2.28(3H,s,SMe),3.10(3H,s,NMe),7.29-7.42(3H,m,3.4.5-H),7.47(1H,m,6-H).

MS m/z :270(M⁺+1,6), 269(M⁺,27), 268(M⁺+1,11),
267(M⁺,69),233(16),232(100),182(24),175(22),167(31),132(23).

Anal. calcd:for C₁₂H₁₀NClO₂S=267.732:C53.84,H,3.76,N,5.23.Found:
C,53.73,H,3.72,N,5.22.

1-methyl-3-methylthio-4-(4-nitrophenyl)-1*H*-pyrrole-2,5-dione (7g)
(method A)

3.07g (10.0mmole) の (6g) から、(7a) と同様の方法で得られる
(2.55g, 9.17mmole, yield 92%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製物
を得た。融点. 137-139°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) : 1762,1700(C=O),1600,1440,1345,850.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :272(4.24),399(3.89).

¹H-NMR(CDCl₃) δ :

2.80(3H,s,SMe),3.11(3H,s,NMe),7.91(2H,d,J=9.1Hz,phenyl-H),8.31(2H,d,J=9
.1Hz,phenyl-H).

MS m/z :279(M⁺⁺,16), 278(M⁺,100),
263(6),232(6),193(15),160(15),142(14),132(19).

Anal. calcd:for C₁₂H₁₀N₂O₄S=278.2825:C51.79,H,3.62,N,10.07. Found:
C,51.71,H,3.74,N,10.21.

1-methyl-3-methylthio-4-(2-nitrophenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (7h)
(method A)

1.12g(4.24mmole)の(6h)から、(7a)と同様の方法で得られる
(0.875g(3.15mmole), yield 74%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製
物を得た。融点. 124-125°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) : 1760,1705(C=O),1440,1380,1000.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :212(4.30),258(4.05),369(3.62)

¹H-NMR(CDCl₃) δ :

2.51(3H,s,SMe),3.10(3H,s,NMe),7.50(1H,dd,J=1.6,7.5Hz,6-H),7.62(1H,m,4-H),
7.72(1H,m,5-H),8.22(1H,dd,J=1.4,8.2Hz,3-H).

MS m/z :279(M⁺⁺,16), 278(M⁺,36),
215(20),193(21),165(70),146(100),104(37),90(26).

Anal. calcd:for C₁₂H₁₀N₂O₄S=278.2825:C51.79,H,3.62,N,10.07. Found:
C,51.78,H,3.72N,10.05.

1-methyl-3-methylthio-4-(1-naphthyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (7i)
(method A)

1.56g(5.0mmole)の(6h)から、(7a)と同様の方法で得られる
(1.30g(4.59mmole), yield 92%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製
物を得た。融点. 113-115°C。

Ir(KBr) ν max(cm⁻¹) : 1700(C=O),1435,1375.

UV(EtOH) λ max nm(log ϵ) :222(4.88),270(4.07),375(3.62).

¹H-NMR(CDCl₃) δ :

2.05(3H,s,SMe),3.15(3H,s,NMe),7.47(1H,dd,J=1.4,7.2Hz,aromatic-H),7.50-7.
57(3H,m,aromatic-H),7.69(1H,m,aromatic-H),7.89-7.95(1H,m,aromatic-H).

MS m/z :284(M⁺⁺1,20), 283(M⁺,100),
269(22),268(20),209(15),193(22),198(14),183(36),139(33).

Anal. calcd:for C₁₆H₁₃NO₂S=283.3442:C67.82,H,4.62,N,4.94. Found:
C,68.14,H,4.72,N,5.06.

1-methyl-3-methylthio-4-(2-thienyl)-1*H*-pyrrole-2,5-dione (7j)
(method A)

5.13g (19.1mmole) の (6j) から、(7a) と同様の方法で得られる
(3.57g (14.9mmole), yield 78%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精製
物を得た。融点. 69-70°C。

Anal. calcd:for C₁₀H₉NO₂S=239.3089:C50.19,H,3.79,N,5.85. Found:
C,50.10,H,3.90,N,6.03.

4-(3-indolyl)-1-methyl-3-methylthio-1*H*-pyrrole-2,5-dione (7k)
(method A)

0.133g (0.516mmole) の (6k) から、(7a) と同様の方法で得られる
(10.135g (0.472mmole), yield 92%)。メタノールから再結晶して黄色針状の精
製物を得た。融点. 131-132°C。

Ir(KBr)_v max(cm⁻¹) : 1760,1685(C=O),1585,1425,1380,735.

¹H-NMR(CDCl₃)δ: 2.25(3H,s,SMe),

7.35-7.43(2H,m,phenyl-H),7.46(1H,m,phenyl-H),7.53(1H,m,6-H),11.07(1H,bs
,NH),11.49(1H,bs,OH).

MS m/z :273(M⁺⁺1,6), 272(M⁺,100), 257(11),172(31),128(10).

Anal. calcd:for C₁₅H₁₄N₂O₂S=286.3510:C62.92,H,4.93,N,9.78. Found:
C62.98,H,4.98,N,9.77

参考文献

1. Standstrom, J. & Wennerbeck, I. *Acta Chem Scand* 24, 1191 (1970).
2. Shigemitsu, Y. & Tominaga, Y. *Heterocycles* 55, 2257 (2002).
3. Tominaga, Y. & Matsuda, Y. *J. Heterocyclic Chem.* 22, 937 (1985).
4. Tominaga, Y. & Matsuda, Y. *有機合成協会誌* 43, 669 (1985).
5. Batty, C., Manthey, M., Kirk, J., Manthey, M. & Cristopherson, R. *J. Heterocyclic Chem.* 34, 1355 (1997).
6. Hirano, K., Minakata, S. & Komatsu, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74, 1567 (2001).
7. Shirai, K., Matsuoka, M. & Fukunishi, K. *Dyes and Pigments* 47, 107 (2000).
8. Holeman, A. & Broo, A. *Int. J. Quant. Chem.* 22, 113 (1995).
9. Broo, A. & Holeman, A. *J. Phys. Chem. A* 101, 3589 (1997).
10. Broo, A. *J. Phys. Chem. A* 102, 526 (1998).
11. Wassam, W.-A. & Lin, E.-C. *J. Chem. Phys.* 68, 433 (1978).
12. Lin, E.-C. *J. Chem. Phys.* 90, 6770 (1986).
13. Hoffmann, H.-J. & Birner, P. *J. Mol. Struct.* 39, 145 (1977).
14. Kiss, A.-J. & Lukovits, I. *Chem. Phys. Lett.* 65, 169 (1979).
15. Garavelli, M., Celani, P., Bernardi, F., Robb, M.-A. & Olivucci, M. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6861 (1997).

第4章 開環型スピロオキサジンの $S_1 \leftarrow S_0$ 励起エネルギー予測

本章では、スピロオキサジン類のフォトクロミック反応の準安定状態として現れるメロシアニン発色系を量子化学的に解析する。最初に、この発色系に関する過去の電子状態計算を概観し、次にその電子共鳴構造の NRT 解析 (1章 1.4.2 を参照) を行う。これらの知見をもとに、 $S_1 \leftarrow S_0$ 励起エネルギーを各種分子軌道計算によって予測し、スピロオキサジン類の色彩予測と理論的分子設計の有効性について検討する。

4-1 序論

外部刺激によって引き起こされる準安定状態においてポリメチン型発色系を出現させ、有機光分子デバイスとして利用する試みがある。このような興味深い現象の一つに、光による構造異性化反応であるフォトクロミズムが挙げられる。多様なフォトクロミック分子のうち、スピロオキサジン類は繰り返し耐久性に優れており、既に一部の誘導体がフォトクロミックサングラス等へ実用化されている [1-3]。この性質に着目し、スピロオキサジン骨格に様々な修飾を行うことによって多彩な色調を出す試みがなされている [4]。

スピロオキサジン類は、紫外線照射により最安定型である閉環型から準安定型である開環型へ構造変化し、可視光もしくは室温で元の閉環型へ戻り、2つの化学種で吸収スペクトルパターンが変化する。代表的なスピロオキサジンである 1,3,3-トリメチルインドリノスピロナフトオキサジン (SNO) では、無色である閉環型から青色 ($\lambda_{\max} = 603 \text{ nm}$ in EtOH) に着色した開環型へ構造変化する。閉環型では、スピロ炭素によって繋がっているインドリン環とナフタレン環がほぼ直交しており、二つの π 共役系が孤立しているため、各々の環に由来する吸収が紫外部に現れる。これに対して、光照射によってスピロ炭素と酸素原子間の結合が切れて生じる開環型は、オキサジン環の開裂によってメロシアニン構造をとることで π 電子が分子全体に非局在化し、可視部に吸収を示す。この準安定な開環型は X 線構造解析がされておらず、その分子構造や電子状態は不明である。このよ

うな実験的に捕捉困難な化学種に対しては、量子化学計算による解析が期待される。本章では、開環型の色彩を決定している $S_1 \leftarrow S_0$ 励起エネルギーを一連の量子化学計算によって予測しその有効性を検証した。スピロオキサジン類を計算対象として選んだ理由は、上記で述べた工学的応用可能性（優れた繰り返し耐久性）以外にも、計算対象としての扱い易さが挙げられる。すなわち、実験の示唆から基底状態は双性イオン型ではなくケト型の電子状態を取ると推測されているため、Hartree-Fock 単一行列式で適切な記述が可能と期待され、複雑な多配置計算を必要としない見込みがある[5]。

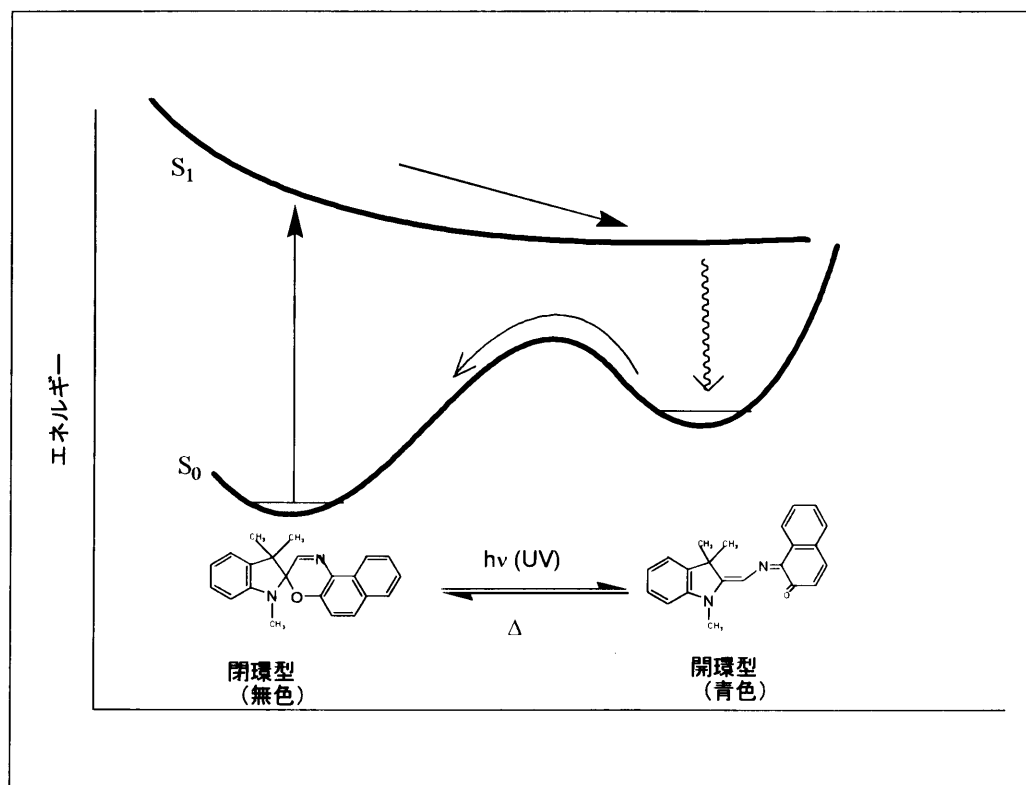


図 4.1 1,3,3-トリメチルスピロインドリノナフトスピロオキサジンのフォトクロミズム

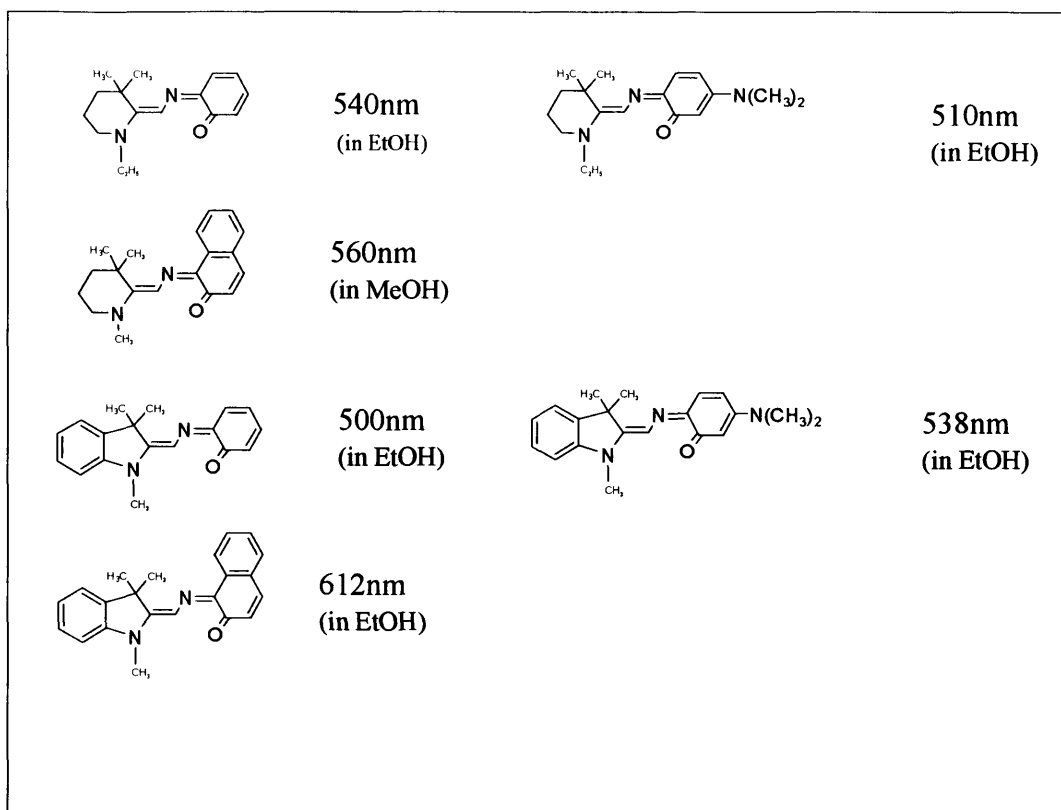


図 4.2 スピロオキサジン開環発色型のベンゼン環数と発色の関係[6]