インドール誘導体の研究 (第 17 報¹⁾) インドキシル誘導体の合成 その 3
3-Hydroxy-2-(1-methylthiovinyl)indole 誘導体と Amine 類との反応

小林五郎, 松田芳郎, 夏木令子, 富永義則, 岡村建彦, 板村明美
長崎大学薬学部²⁾

Studies on Indole Derivatives. XVII.¹⁾ The Synthesis of Indoxyl Derivatives. (3).
The Reactions of 3-Hydroxy-2-(1-methylthiovinyl)-
indole Derivatives with Amines

GORO KOBAYASHI, YOSHIRO MATSUDA, REIKO NATSUKI, YOSHINORI TOMINAGA,
TATEHIKO OKAMURA and AKEMI ITAMURA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University²⁾

(Received November 4, 1972)

Reaction of 1-acetyl-3-hydroxy-2-(2-methoxycarbonyl-1-methylthiovinyl)indole derivatives (Ia—d) and amines afforded the corresponding amino derivatives (V and X) with 4-aminopyrano[3,2-*b*]indol-2-one derivatives and 2-amino-3*H*-pyrrolo[1,5-*a*]indol-3-one derivatives. Application of hydrazine hydrate to Id gave a compound (XII) with pyrazolone in α -position of indole. Reaction of Id with diethylamine gave 9-amino-1-methylthio 3*H*-pyrrolo[1,5-*a*]indol-3-ones (XI), while the reaction of Ie with amines gave 1,9-di-amino-3*H*-pyrrolo[1,5-*a*]indol-3-one derivatives (XIVa, b).

前報において著者らは 1-acetyl-3-indolinone に種々の ketenethioacetal 類を反応させて 1-acetyl-3-hydroxy-2-(2-methoxycarbonyl-1-methylthiovinyl)indole (Ia—e), 4-(methylthio) pyrano [3,2-*b*]indol-2-one 類 (IIIa, b) および 2-methylthio-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (VIIa—d) の合成について報告した。¹⁾ 一般に ketenethioacetal 類の methylthio 基の一個は容易に求核試薬類と反応するが残りの一個を反応させるためにはより強い条件を必要とする。ところが著者らは、先に、indolyl 基で置換したものは比較的容易に反応することを見出している。³⁾ 今回、著者らは I, III, および VII 類が求核試薬に対して活性と思われる methylthio 基を有していることから種々の amine 類との反応を検討した。その結果、数種の amine 誘導体を得るとともに若干の興味ある知見を得たので報告する。

まず初めに、Ia と amine 類 (aniline, aminoacetal, ammonia, benzylamine, ethanolamine, dimethylamine, pyrrolidine) とを methanol 中加熱還流するか、水浴上で直接熔融すると、methylthio 基と置換反応すると同時に閉環して pyrone 環を形成した 4-amino-3-cyanopyrano[3,2-*b*]indol-2-one 類 (IIa—g) を与えた。これら amino 体 (IIa—g) は methylcellosolve 中 IIIa, IIIb に amine 類を作用させても得ることができた。また IIIc に pyrrolidine を反応させても同様に methylthio 基との置換生成物 (IIh) が得られた。IIa—h の収率、融点、元素分析値、infrared (IR), ultraviolet (UV) spectra などの結果を Table I に示す。

このように Ia, IIIa, および IIIb の methylthio 基は非常に活性である。特に IIIa が容易に amine 交換することは興味あることである。なぜならば、先に小林らは⁴⁾ 4-methylpyrano[2,3-*b*]indol-2-one 類を合成し、amine 類との反応を行なっているが 4-aminopyrano[2,3-*b*]indol-2-one 類は得られなかった。この事実は indoxyl が oxindole とやや異った性質を示していることを明らかにしている。

1) 第 16 報: Y. Tominaga, R. Natsuki, Y. Matsuda, G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **21**, 1658 (1973).

2) Location: *Bunkyo-machi, 1-14, Nagasaki*.

3) 小林五郎, 松田芳郎, 夏木令子, 富永義則, 薬誌, **92**, 1468 (1972).

4) 小林五郎, 古川 淳, 松田芳郎, 中村政記, 夏木令子, 薬誌, **87**, 1044 (1967).

Chart 1

前述のように容易に amino 体が得られるならば、これらを中間体として種々の indole 縮合環の合成が可能と思われる、そこで著者らは三環性の複素環を合成すべく aminoacetal 誘導体 (IIb) を濃塩酸で処理して indole の NH との閉環生成物 3-cyano-4H-pyradino[1,2,3-*e,d*]pyrano[3,2-*b*]indol-2-one (IV) を得ることができた。この IV の化合物の IR spectrum には 3200 cm^{-1} (NH), 2208 cm^{-1} (CN), 1700 cm^{-1} (C=O) の吸収が見られ、UV spectrum, および元素分析値 ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$) も IV の構造を満足するものである。

以上のように Ia と amine 類との反応で 3 位の hydroxy 基と閉環した IIa—c を得たが、hydroxy 基を他の置換基にするならば別の反応が期待できる。そこで著者らは hydroxy を種々の置換基で保護したものと amine 類との反応を検討した。

まず初めに acetyl 化した diacetyl 体 (Ic) と benzylamine とを methanol 中加熱還流して mp 140° の白色の結晶を得た。この化合物の元素分析値は $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$ に一致し、IR spectrum において 3230 と 3310 cm^{-1} に NH の吸収が、また 2210 cm^{-1} に cyano 基、 1715 , 1675 cm^{-1} に carbonyl 基の吸収が見られる。UV spectrum の吸収は閉環化合物 pyrano[3,2-*b*]indol-2-one 誘導体、3H-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one 誘導体とは異なり、原料である Ic に類似した。さらに nuclear magnetic resonance (NMR) (in pyridine) において 1.95 ppm に acetyl 基の methyl proton の存在を示し、 3.52 , 3.88 ppm に OCH_3 の二個の存在を示した。この二個の OCH_3 のうち一個は methylester のものであり、他の一個は分子化合物を作っている methanol のものである。これらの結果よりこの化合物の構造を 3-acetoxy-2-(1-benzylamino-2-cyano-2-methoxy-carbonylvinyl)indole (V) に methanol の付加したものと決定した。

ところが Ic と pyrrolidine, piperidine, morpholine との置換反応を試みたところ前記の pyrano[3,2-*b*]indol-2-one 類および V 類は得られず Chart 2 に示すごとく、methylthio 基と amine 類との置換反応が生起するとともに脱 acetyl 化し、indole 核の NH と閉環した化合物 1-amino-2-cyano-9-hydroxy-3H-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one 誘導体 (VIa, b, c) が得られた。これら VI 類は 2-cyano-9-hydroxy-1-methylthio-3H-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (VIIa) に pyrrolidine, piperidine あるいは morpholine を作用させても得ることができた。したがって、同種の化合物である 9-hydroxy-2-methoxycarbonyl-1-methylthio-3H-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (VIIb) と benzylamine との反応を試みたところ、methanol 中還流、または水浴上での熔融では反応し難く、 150° で過剰の benzylamine と 2 hr 熔融することによって始めて methylthio 基との置換生成物 (VIII) を得ることができた。ところが aniline との反応ではこの条件でも反応せず原料回収に終り、 180° で 8 hr 加熱することにより mp 219° の黄色の結晶生成物を得た。この化合物の元素分析値は $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ に一致し、IR spectrum において 3100 — 3360 cm^{-1} に NH または OH の吸収があり、 1600 — 1660 cm^{-1} に carbonyl 基の吸収が見られる。UV spectrum は VIIb の化合物とは異なり、I 類の化合物の吸収に類似した。これらの結果より、本化合物は 3-hydroxy-2-(1-anilino-2-anilinocarbonylvinyl)-indole (IX) である。

Hydroxy 基を tosyl 基で保護した化合物、1-acetyl-2-(2-cyano-2'-methoxycarbonyl-1-methylthiovinyl)-1-(*p*-toluenesulfonyloxy)indole (Id) に benzylamine を作用させたところ Ic の場合と同様の反応が生起し、2-(1-benzylamino-2-cyano-2'-methoxycarbonyl-1-methylthiovinyl)-1-(*p*-toluenesulfonyloxy)indole (X) を得た。X

Chart 2

は前に得た **V** の UV spectrum の他 IR spectrum においても NH および ester の carbonyl 基などの吸収と類似している。

つぎに **Ic** に methanol 中, hydrazine hydrate を作用させ加熱還流すると mp 215° の白色の綿状の結晶を好

Chart 3

収量で得た。この化合物の元素分析値は $C_{19}H_{14}O_4N_3S$ に一致し、IR spectrum において $3200\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$ に NH の吸収があり、 2240 cm^{-1} に cyano 基、 1620 cm^{-1} に pyrazolone 核の carbonyl 基の吸収が認められた。UV spectrum は Fig. 1 に示すごとく VIIc の化合物の吸収とは異なり、X の化合物に類似している。これらの結果よりこの化合物の構造は indole の α 位に pyrazolone 核を持つ、2-(4-cyano-5-oxopyrazol-3-yl)-3-(*p*-toluenesulfonyloxy)indole (XII) である。この種の pyrazolone 誘導体の合成については Gompper,⁵⁾ 小林,⁶⁾ Dornow ら⁷⁾ がすでに報告している。

以上のように著者らは methylthio 基との置換生成物を得たが、Id に diethylamine を反応させた場合、X および XII のような化合物は得ることができず、mp 173° の黄色の針状結晶を得た。この化合物は sodium nitroprusside によるイオウの検出反応は陽性であり、NMR ($CDCl_3$) において *p*-tosyl 基の代わりに diethylamino 基の吸収が現われ、 2.48 ppm に SCH_3 の存在を示している。IR spectrum は 2200 cm^{-1} に cyano 基、 1705 cm^{-1}

に五員環 lactam 型の carbonyl 基の吸収を示している。これらの結果よりこの化合物の構造は *p*-toluenesulfonyloxy 基が amine と置換した 2-cyano-9-diethylamino-1-methylthio-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (XI) である。XI は 2-cyano-1-methylthio-9-(*p*-toluenesulfonyloxy)-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (VIIc) に diethylamine を作用させても得ることができた。しかし Id および VIIc に morpholine や piperidine を作用させた場合、XI のような化合物は得ることができず (IVb, c) を得ただけであった。

Hydroxy 基を methyl 基で保護した 1-acetyl-2-(2-cyano-2-methoxycarbonyl-1-methylthiovinyl)-3-methoxyindole (Ie) に pyrrolidine, morpholine を作用させると methylthio 基と置換するとともに閉環した 1-amino-2-cyano-9-methoxy-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-2-one 誘導体 (XIIIa, b) を与えた。XIIIa と過剰の pyrrolidine とを水浴上、直接熔融すると 9 位の methoxy 基と pyrrolidine との置換生成物 2-cyano-1,9-dipyrrolidino-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (XIVa) を生成する。XIV 類の化合物は Ie に過剰の benzylamine を作用させても

Fig. 1. Ultraviolet Absorption Spectra in Ethanol

—: V, ----: X, - · - ·: XII

Chart 4

5) R. Gompper, W. Töpfel, *Chem. Ber.*, **95**, 2881 (1962).

6) 小林五郎, 古川 淳, 松田芳郎, 鷲田侑子, 薬誌, **87**, 857 (1967).

7) A. Dornow, K. Dehmer, *Chem. Ber.*, **100**, 2577 (1967).

mp (°C)	Yield (%)	X	B	Formula	Analysis (%)			IR (KBr) cm ⁻¹	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ)	
					Calcd. (Found)	C	H			N
IIa	>300	80	CN	-NH-	C ₁₈ H ₁₁ O ₂ N ₃	71.75 (71.18)	3.68 (3.73)	13.95 (13.53)	NH 3280 3240 CN 2220 CO 1630	340 (a))
IIb	266	95	CN	-NHCH ₂	C ₁₈ H ₂₁ O ₄ N ₃	63.33 (62.53)	5.61 (5.68)	12.31 (11.20)	CN 2220 CO 1630	294 (4.11) 338 (4.28)
IIc	>300	75	CN	-NH ₂	C ₁₂ H ₇ O ₂ N ₃	64.00 (64.03)	3.13 (3.25)	18.66 (18.20)	NH 3400 3260 CN 2220 CO 1640	250 (a)) 261 () 272 () 284 () 240 ()
II d	351	95	CN	-NH-CH ₂ -	C ₁₉ H ₁₃ O ₂ N ₃	72.37 (72.36)	4.16 (4.21)	13.33 (13.27)	NH 3390 3240 CN 2210 CO 1630	224 (4.44) 294 (4.13) 338 (4.21)
IIe	>300	85	CN	-NHCH ₂ CH ₂ OH	C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N ₃	62.45 (62.70)	4.12 (4.37)	15.61 (15.44)	OH 3540 NH 3400 3240 CN 2220 CO 1630	224 (a)) 259 () 281 () 294 () 338 ()
II f	>300	85	CN	-N<	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N ₃	66.39 (66.60)	4.38 (4.53)	16.59 (16.31)	NH 3360 CN 2200 CO 1660	232 (a)) 312 () 344 ()
II g	>300	90	CN	-N<	C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N ₃	68.80 (68.77)	4.69 (4.90)	15.05 (14.28)	NH 3280 CO 2200 OH 1660	232 (a)) 253 () 299 () 370 ()
II h	268	80	COOCH ₃	-N<	C ₁₇ H ₁₆ O ₄ N ₂	65.37 (65.48)	5.16 (5.22)	8.97 (8.61)	CN 3260 CO 1660	231 (a)) 300 () 335 ()

a) Concentration is unknown because of being insoluble.

mp (°C)	Yield (%)	X	B	Formula	Analysis (%)			IR (KBr) cm ⁻¹	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ)	
					Calcd. (Found)	C	H			N
VIa	>300	70	CN		C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N ₃	68.80 (69.68)	4.69 (4.78)	15.05 (14.48)	OH 2980 3100 CN 2190 CO 1675	232 (a)) 370 ()
VIb	285	65	CN		C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N ₃	69.61 (70.06)	5.15 (5.26)	14.33 (13.82)	OH 3000 3100 CN 2200 CO 1660	235 (4.47) 290 (4.09) 370 (3.82)

VIc	>300	65	CN		$C_{16}H_{13}O_3N_3$	65.08 (65.22)	4.44 (4.67)	14.23 (14.69)	OH 3000 3200 CN 2200 CO 1670	235 (a) 252 294	
VIII	>300	60	COOCH ₃		$C_{20}H_{16}O_4N_2$	68.96 (68.59)	4.03 (4.65)	8.04 (7.97)	NH 3000 OH 3320 CO 1660 1610	235 (4.80)	

a) Concentration is unknown because of being insoluble.

TABLE III

mp (°C)	Yield (%)	R	X	B	Formula	Analysis (%)			IR (KBr) cm ⁻¹	UV $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ m μ (log ϵ)	
						Calcd. (Found)					
						C	H	N			
XIIIa	254	80	OCH ₃	CN		C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N ₃	66.01 (66.48)	4.89 (5.15)	13.59 (13.14)	CN 2200 CO 1690	237 (4.42) 322 (4.26) 364 (4.27)
XIIIb	269	80	OCH ₃	CN		C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N ₃	69.61 (69.54)	5.15 (5.30)	14.33 (14.07)	CN 2200 CO 1690	235 (a) 310 320 360
XIVa	237	75		CN		C ₂₅ H ₂₀ ON ₄	76.51 (77.05)	5.14 (5.34)	14.28 (14.12)	NH 3400 CN 2190 CC 1670	248 (4.12) 294 (3.77) 410 (3.82)
XIVb	248	60		CN		C ₂₀ H ₂₀ ON ₄	72.27 (71.72)	6.07 (6.26)	16.86 (16.92)	CN 2200 CO 1690	240 (4.45) 315 (4.32) 420 (4.11)

a) Concentration is unknown because of being insoluble.

得ることができたが、XIII 類を得ることはできなかった。ここに得られた XIIIa, b, および XIVa, b は 2-cyano-9-methoxy-1-methylthio-3H-pyrrolo[1,2-a]indol-3-one (VIId) に piperidine, morpholine, benzylamine を作用させても得ることができた。

以上のようにこの種の methylthio 基が非常に活性であることが明らかになり、種々の amine 誘導体を合成することができた。今後他の求核試薬類との置換反応を試み種々のインドール誘導体を合成していく予定である。

実験の部

4-Aminopyrano[3,2-b]indol-2-one 類 (IIa-h) の合成 a) Ia 1 mole を MeOH にとかし、これに amine 類 2 mole を加え 2 hr 位加熱還流、溶媒留去後残渣を MeOH 少量で洗い吸引ろ取。Pyridine, または dimethylformamide から再結晶。

b) Ia 1 mole に対して amine 類 3—4 mole を加え水浴上で 1 hr 加熱、冷後少量の MeOH を加え過剰の amine を除く。数回 MeOH で洗い吸引ろ取。

c) III 1 mole と amine 類 1.2—1.5 mole を methylcellosolve 中に加えて 1 hr 加熱還流、溶媒留去後少量の MeOH を加えて吸引ろ取。

3-Cyano-(4H)-pyradino[1,2,3-e,d]pyrano[3,2-b]indol-2-one (IV) IIb 1 g を濃塩酸 20 ml 中に加えて水浴上で 5 hr 加熱、最初溶けにくい場合は少量の MeOH を加える。反応液は緑色をおび、2 hr 位すると緑黄色の針状結晶析出、冷後吸引ろ取。Dimethylformamide より再結晶。黄色針状晶。mp>300°. Anal. Calcd. $C_{14}H_7O_2N_3$ (m/e=249): C, 67.47; H, 2.83; N, 16.86. Found: C, 67.45; H, 2.73; N, 16.41. IR (KBr) cm⁻¹: CN, 2208; C=O, 1700. UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ m μ (log ϵ): 245 (4.59), 322 (4.36), 340 (4.28), 357 (4.42).

Ic と Benzylamine との反応 Ic 1 g とベンジルアミン 0.5 ml を MeOH 30 ml に加えて 1 hr 加熱還流、

溶媒留去後 MeOH 少量を加え一夜放置, 析出している結晶を吸引ろ取, MeOH より再結晶, 白色針状晶, mp 140°. Anal. Calcd. $C_{22}H_{19}O_4N_3 \cdot CH_3OH$: C, 65.54; H, 5.50; N, 9.97. Found: C, 65.69; H, 5.60; N, 9.54. IR (KBr) cm^{-1} : NH, 3230, 3310; CN, 2210; CO, 1715, 1675. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ): 297 (4.30). NMR (pyri-

dine) ppm: 1.95 (3H, singlet, $-\overset{||}{C}-CH_3$), 3.52 (3H, singlet, OCH_3), 3.88 (3H, singlet, OCH_3), 5.0 (2H, doublet, $N-CH_2-$).

Ic と Amine 類との反応 a) Ic 0.67 g (0.002 mole) を MeOH 30 ml にとかし, これに amine (pyrrolidine, piperidine, morpholine) 0.01 mole を加え 1 hr 加熱還流, 溶媒留去後塩酸酸性とし, 析出する沈殿物を吸引ろ取, methylcellosolve から再結晶.

b) Ic 0.67 g と amine 類 1 ml を加え水浴上で 1 hr 加熱, 冷後 10% 塩酸と MeOH で洗い, 粗結晶を methylcellosolve から再結晶 (Table II 参照).

VIIa と Amine 類との反応 VIIa 0.001 mole を methylcellosolve 30 ml にとかし, これに amine 類 (pyrrolidine, morpholine) 0.002 mole を加え 1 hr 加熱還流, 溶媒留去後残渣を Methylcellosolve から再結晶 (Table II 参照).

2-(1-Benzylamino-2-cyano-2-methoxycarbonylvinyl)-3-(*p*-toluenesulfonyloxy)indole (X) Id 1 g と benzylamine 0.5 g とを MeOH 30 ml 中に加え 1 hr 加熱還流. 溶媒留去後残渣を MeOH から再結晶, mp 208°. Anal. Calcd. $C_{27}H_{25}O_5N_3S$: C, 64.66; H, 4.62; N, 8.38. Found: C, 65.02; H, 44.81; N, 7.80. IR (KBr) cm^{-1} : NH, 3440, 3290; CN, 2210; CO, 1675. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ): 302 (4.22).

1-Benzylamino-9-hydroxy-2-methoxycarbonyl-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (VIII) VIIb 1 g と benzylamine 0.5 ml との混合物を 150° で 4 hr 加熱還流, 冷後 MeOH 10 ml を加えしばらく放置, 析出する結晶を吸引ろ取, MeOH+benzene から再結晶 (Table II 参照).

2-Hydroxy-2-(1-anilino-2-anilinocarbamoylvinyl)indole (IX) VIIb 1 g と aniline 1 g の混合物を 180° で 8 hr 加熱, 冷後 MeOH 10 ml を加え一夜放置, 析出する黄色の結晶を吸引ろ取, MeOH から再結晶. mp 219°. Anal. Calcd. $C_{23}H_{19}O_2N_3$: C, 74.78; H, 5.18; N, 11.38. Found: C, 74.23; H, 4.91; N, 11.68. IR (KBr) cm^{-1} : OH or NH, 3100—3360; CO, 1600—1660. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ): 265 (4.40), 325 (4.20).

2-(4-Cyano-5-oxopyrazol-3-yl)-3-(*p*-toluenesulfonyloxy)indole (XII) Id 1 g を MeOH 30 ml にとかし, これに hydrazine hydrate 0.1 g を加え 1 hr 加熱還流, 溶媒留去後析出する結晶を吸引ろ取, 石油ベンジンから再結晶, 白色綿状晶, mp 215°. Anal. Calcd. $C_{19}H_{14}O_4N_4S$: C, 57.86; H, 3.58; N, 14.21. Found: C, 58.16; H, 3.65; N, 14.02. IR (KBr) cm^{-1} : NH, 3420, 3260; CN, 2240; CO, 1620. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ): 225 (4.62), 302 (4.32).

2-Cyano-9-diethylamino-1-methylthio-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (XI) a) Id 1 g を MeOH 30 ml にとかし, これに diethylamine 0.2 g を加え 2 hr 加熱還流, 溶媒を半分まで留去, 冷後析出する結晶を吸引ろ取 MeOH から再結晶, 橙色針状晶, mp 173°.

b) VIIIc 1 g を MeOH 30 ml にとかし, これに diethylamine 0.2 g を加える, 以下 a) の場合と同じ. Anal. Calcd. $C_{17}H_{17}O_3N_3$: C, 65.58; H, 5.50; N, 13.50. Found: C, 65.40; H, 5.50; N, 13.48. IR (KBr) cm^{-1} : CN, 2200; CO, 1705. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ): 232 (4.37), 325 (4.20). NMR ($CDCl_3$, ppm): 2.45 (3H, singlet, SCH_3), 1.45 (6H, triplet, $C-CH_3$), 4.10 (4H, quartet, CH_2-C).

Id と Amine 類 (Piperidine, Morpholine) との反応 Id 0.001 mole と amine 0.005 mole とを MeOH 中に加え 1—2 hr 加熱還流, 溶媒留去後水を加え塩酸酸性とする. 析出する沈殿物を吸引ろ取, methylcellosolve から再結晶, この化合物は VI 類である.

Ie と Amine 類 (Pyrrolidi, Morpholine) との反応 Ie 0.001 mole を MeOH 30 ml にとかし, これに amine 0.005 mole を加え 4 hr 加熱還流, 溶媒留去後水を加え酢酸酸性とし析出する沈殿物を吸引ろ取, MeOH より再結晶 (Table III 参照).

VIIId と Amine 類との反応 Ie と amine 類との反応の場合と同様の方法で行なう.

1,9-Dibenzylamino-2-cyano-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (XIVa) a) Ic 1 g と benzylamine 0.2 g を MeOH 50 ml 中に加え 2 hr 加熱還流, 溶媒留去後残渣を MeOH から再結晶.

b) VIIId 1 g と benzylamine 0.2 g と MeOH 50 ml に加える. 以下 a) の場合と同じ (Table III 参照).

2-Cyano-1,9-dipyrrolidino-3*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-3-one (XIVb) XIIIb 1 g と pyrrolidine 0.5 g の混合物を水浴上で 4 hr 加熱. 過剰の amine を減圧留去し残渣を MeOH から再結晶, 黄色綿状晶 (Table III 参照).

謝辞 終りに元素分析を実施された馬詰久子氏, IR および UV スペクトルの測定をされた太渡 優氏, NMR スペクトルの測定をされた稲田勝博氏に感謝の意を表します.