スピロオキサジン誘導体の合成と特性

中 村 正 孝*・谷 口 孝*

Synthesis and Characteristic of Spiro-oxazine Compounds

Masataka NAKAMURA* and Takashi TANIGUCHI*

The recent results concerning the synthesis and characteristic of spiro-oxazine compounds have been summarized.

The absorption bands of usual spiro-oxazine compounds are changed from colorless to colored form by irradiation of ultraviolet ray.

This mechanism is derived from the cleavage of oxazine ring. Such properties are dependent on its chemical structure and surrounded matrix of spiro-oxazine compounds.

The chemical structure of this compound is similar to the well known spiropyran. But, spiro-oxazine compounds have been noticed recently, because of excellent high light-sensitivity and superior fatigue-resistant property. This compounds are already applied as photochromic lens, clothes and UV light checker.

Key words : Spiro-oxazine ; Photochromism ; Nitroso compound ; Indoline compound ; Condensation reaction ; Fatigue-resistance.

1. はじめに

フォトクロミズム現象は、その変化が直接人間の目で観察されることから昔から注目され、多くの研究者によって研究されてきた。

フォトクロミズムを示す化合物も多く知られており、ハロゲン化銀に代表される無機化合物¹⁾からスピロピラン、スピロオキサジン、フルギド、アゾ化合物、ジアリールエテンなどの有機化合物²⁾、さらにはジチゾン水銀などの有機金属³⁾まで多種多様である。特に近年はこれらのフォトクロミズムを光記録に応用しようとする試みが活発であり、産官学が一体となって取り組まれている。

一方、フォトクロミズム現象を反応機構別に大別してみると以下のとおりとなる。

開環・閉環反応——スピロピラン、スピロオキサジン、フルギド、ジアリールエテンなど

シス-トランス異性化——アゾ化合物など

酸化還元反応——ハロゲン化銀、タンゲステ

ン化合物など

光二量化反応——縮合多環系化合物⁴⁾など

これらのフォトクロミック化合物の中でも、スピロピランに代表されるスピロ化合物は、古くから活発に検討されてきた物質である。一方、入江によってスピロオキサジンの繰り返し耐久性が非常に高いことが示され⁵⁾てからは、この化合物に対する関心がますます高まってきた。

スピロオキサジン化合物はスピロピランの環状エーテル中に窒素原子を含む化合物であり、一般には閉環、無色が安定状態で、紫外光の照射によって開環するとともに可視部に吸収を有する準安定状態となる。さらには、かかる準安定状態は熱または光によって閉環し、安定状態にもどるのが通常の挙動である。

スピロオキサジン化合物はスピロピラン化合物に比べて合成が難しいことを著者らも経験している。また、これらの合成に関する論文、総説類も少ない。本稿においてはスピロオキサジン化合物の合成を中心に述べるとともに、構造と特性の関係についても触れてみたいと思う。

なお、多くの研究は特許として報告されており、論文として発表されている研究が少ないことから、化学構造の確かさについては疑問のあるものもあることを付け加えておかねばならないと考える。

* 東レ(株)高分子研究所機能高分子研究室
()

* Specialty Polymers Lab. Polymers Res. Labs., Toray Industries, Inc. ()

2. スピロオキサジン化合物

スピロオキサジンと一口に言っても、その基本骨格だけとっても非常に多数の合成例があり、そのそれぞれについて様々の置換基を有する多くの化合物が知られてい

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

いずれも縮合反応によってオキサジン環を形成するものである。なお、O2, O5 についてはルート C で合成されるが⁽²⁹⁾反応機構的にはルート A1 と同一のものと見なされる。以下、3.2. ~3.4. に(式1)中の I ~IV について、各々の合成法を述べる。

3.2. I, II の合成法 I, II の化合物は、A ~F, K ~N の場合は 3,3-二置換(G, H の場合は 5,5-二置換)である必要がある。これは、そうでない場合、IV のニトロソに対する求核点が 2 位(G, H の場合 6 位)の置換基上の炭素から、3 位(G, H の場合 5 位)の炭素に変わってしまうためである。

Table 2 Typical examples of spiro-oxazine compounds.

ring-system	substituents on α -ring	substituents on β -ring	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ or color	medium	m.p./ $^{\circ}\text{C}$	Ref
A1	1-ethyl-3,3-dimethyl	—	red	toluene	98–101	6)
A2	1,3,3-trimethyl	—	560	methanol	104–105	7), 8)
			580	toluene		
A3	1,3,3-trimethyl	—	purple	PVB ^{a)}	×	9)
A4	1,3,3-trimethyl	3-methyl	violet	toluene	136–137	6)
A5	1,3,3-trimethyl	—	×	—	×	9)
A6	1,3,3-trimethyl	—	violet	toluene	127–129	6)
A12	1,3,3-trimethyl	—	orange	PVB ^{b)}	×	10)
A13	1,3,3-trimethyl	—	×	—	×	11)
B1	1,3,3-trimethyl	—	442,500	ethanol	131–132	12)
B2	1,3,3-trimethyl	—	590	toluene	122–124	13)
B3	1,3,3-trimethyl	—	violet	PMMA	134	14)
B4	1,3,3-trimethyl	—	600	PMMA	195–196	15)
B5	1-benzyl-3,3-dimethyl	—	violet	PVB	×	16)
B6	1,3,3-trimethyl	—	610	PMMA	186–188	17)
B7	1,3,3-trimethyl	—	blue	ethanol	×	18)
B8	1,3,3-trimethyl	—	blue	×	×	19)
B9	1,3,3-trimethyl	—	blue	×	×	19)
B10	1,3,3-trimethyl	—	blue	×	×	19)
B11	1,3,3-trimethyl	—	blue	×	×	19)
B12	1,3,3-trimethyl	—	red	PMMA	×	10)
B13	1,3,3-trimethyl	—	green	PVB	158	11)
B14	1,3-dimethyl-3-ethyl	2-piperidino-10-[N-(2-methacryloyloxyethyl)carbamoyloxy]	red	acetone	×	11)
B15	3,3-, -(CH ₂) ₅ -	7-(4-ethenylbenzyl)	red	acetone	×	11)
B16	5-(N-acryloylamino)	—	red	acetone	×	11)
B17	1,3,3-trimethyl	11-methyl	red	acetone	×	11)
C1	1,3,3-trimethyl	7-methoxy	purple	PMMA	×	20)
C2	1,3,3-trimethyl	—	light blue	methanol	218	21)
C5	1,3,3-trimethyl	—	light blue	methanol	218	21)
C12	1,3,3-trimethyl	—	purple	PVB	×	10)
C13	1,3,3-trimethyl	—	green	PMMA	×	11)

Table 2 continued.

ring-system	substituents on α -ring	substituents on β -ring	λ_{max}/nm or color	medium	m.p./ $^{\circ}C$	Ref
D1	1-(4-ethenylbenzyl)- 3,3-dimethyl	5,7-dimethoxy	claret	c)	×	20)
D2	1-benzyl-3,3-dimethyl	9-methacryloyloxy	violet	c)	×	22)
D4	1,3,3-trimethyl	3-thiomor pholino-10-ethyl	535	PMMA	242-244	23)
D12	1,3,3-trimethyl	—	purple	PVB	×	10)
D13	1,3,3-trimethyl	10-bromo	×	—	×	11)
E4	1-ethyl-3,3-dimethyl	3-(<i>N,N</i> -dibenzylamino)- 7-bromo	610	PMMA	283-290	23)
F4	1,3,3-trimethyl	3-(<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -methylamino)- 8-nitro	590	PMMA	290-295	23)
G4	5,5,7-trimethyl	3-(1-piperazinyl)	600	PMMA	211-213	23)
H4	5,5-dimethyl-7-propyl	3-(<i>N</i> -phenyl- <i>N</i> -methylamino)	595	PMMA	222-227	23)
I1	3-methyl	3,7-dimethoxy	claret	PVC ^{d)}	173-178	24)
I2	3-methyl	—	580	PMMA	106-108	25)
J1	3-methyl	3-methyl-7-(<i>N,N</i> -diethylamino)	red	PMMA	×	26)
J2	3-methyl	2-phenyl	yellow ^{e)}	acetone ^{e)}	×	27)
J5	3-benzyl	3,12-dimethyl	yellow ^{e)}	2-butanone ^{e)}	×	27)
K4	1-(2-phenylethyl)- 3,3-dimethyl	3-(1-pyrrolidinyl)-8-(<i>N,N</i> - dimethylamino)	530	PMMA	256-258	23)
L2	1,3,3-trimethyl	—	×	—	136	28)
L4	1-butyl-3,3-dimethyl	8-amino	590	PMMA	197-200	23)
L7	1,3,3-trimethyl	—	×	—	188	28)
M2	1,3,3-trimethyl	9-methyl	×	—	151	28)
N2	1,3,3-trimethyl	9-methoxy	×	—	131-133	28)
O2	—	—	610	ethanol	×	29)
O5	—	—	610	ethanol	×	29)
Z	f)	f)	green	PMMA	×	30)

a) poly(vinyl butylal)

b) poly(methyl methacrylate)

c) co-polymerized with 2,2-bis(3,5-dibromo-4-methacryloyloxy ethoxyphenyl) propane, styrene, and diethyleneglycol bis allyl carbonate

d) poly(vinylidene chloride)

e) This compound shows no photochromic behavior, however, its solution is colored under acidic condition.

3.2.1. I_B , II_B の合成法 I_B , II_B の合成法としては(式2)に示す Fischer 法, (式3)に示す Bischler 法が一般的である³¹⁾。また(式4)に示す方法³²⁾など, 他にも多くの合成法がある。なお, $I \rightarrow II$ への変換は塩基で処理

して脱酸することによって可能である。

また C~H, K~N に対応する I , II についても I_B , II_B と同様の手法で合成ができるものと思われる。

3.2.2. I_A , II_A の合成法 (式5)に示すような例が知られている¹¹⁾。

3.2.3. I , I' , II , II' の合成法 (式6)に示す方法で行われる。 α -置換酞酸クロライドのかわりに、 α -置換酞酸を用いることもできる^{33,34)}。

3.3. IVの合成法

3.3.1. 一般的な方法 IVは、一般には芳香族ヒドロキシ化合物を亜硝酸でニトロソ化することによって得られる。亜硝酸は亜硝酸塩と酸から発生させる。一般には水系の溶媒が用いられるが³⁵⁻³⁸⁾、含窒素芳香族化合物を溶媒に用いると、水系溶媒では合成できないニトロソ化合物が得られることも知られている³⁹⁾。

これらの反応は、ナフトールでは比較的良好な結果が得られるが、フェノールの場合は、*p*-ニトロソ化が起こったり、電子吸引性置換基を有するフェノールでは反応が困難であったりする。

3.3.2. Baudisch 反応 2価遷移金属イオンの存在下、芳香族炭化水素またはヒドロキシ芳香族化合物から、*o*-ニトロソヒドロキシ芳香族化合物を得る反応を、Baudisch 反応と総称している。反応種はニトロシルラジカルであると言われている。生成物は、酸等で処理しないかぎりにおいて、遷移金属の錯体として得られる。

Baudisch 反応と呼ばれるものの中には、いくつかの種類があるようである。

(a) ヒドロキシ芳香族化合物を原料にし、過酸化物を併用する方法⁴⁰⁻⁴²⁾。2-ナフトールを原料に用いると、水酸基の転位が起こる⁴²⁾。

(b) 芳香族炭化水素を原料にする方法^{43,44)}。過酸化物を併用してもよいが、空気酸化でも反応は起こる。

(c) ヒドロキシ芳香族化合物を原料にし、過酸化物を用いずに、ニトロソ化する方法⁴⁵⁻⁴⁸⁾。この場合は水酸基の転位は起こっていないようである。

Baudisch 反応は、前述の一般的なニトロソ化法では得られない *o*-ニトロソフェノールの合成例が多数あり、興味深い。

3.3.3. キノンのオキシム化 *o*-キノンのモノオキシム化によっても、互変異性体である *o*-ニトロソヒドロキシ芳香族化合物が得られる⁴⁹⁾。

3.4. IIIの合成法 IおよびIIをニトロソ化すれば、転位してオキシムとなり、IIIが生成する。ニトロソ化の手法としては3.3.1. とほぼ同様である^{50,51)}。

3.5. α 環への置換基の導入法 α 環への置換基の導入法で、最も容易かつ有用な方法はI, IIの合成の際に目的の置換基を有する原料を用いることであるが、以下にはそれ以外の導入法をいくつか述べる。

3.5.1. N位の置換基 N-無置換の前駆体(Bの場合ならインドレニン)をハロゲン化アルキルやアルキルスルホネートなどを反応させるとN-置換体が容易に得られる。このためこの位置の置換基はバリエーションが豊富であり、非常に多くの例が報告されている。

またN位にアミノ基を有する例もあり、(式15)にその合成法を示す⁵²⁾。

3.5.2. II_Bのメチレン基への置換基導入 II_Bを、アルキルハライドなどと反応させるとメチレン基に置換基が入る³¹⁾。このとき条件によっては2位と3位の置換基が転位して交換する(Plancher 転位)⁵³⁻⁵⁵⁾。

3.5.3. II_Bの芳香環への置換基導入 (式17), (式18)に示す方法によってII_Bの5位へ、アミノ基やアミノメチル基を導入できる^{56,57)}。また(式19)の方法によればII_Bの5位および6位へハロゲン基を導入できる⁵⁷⁾。

3.5.4. 重合性官能基の導入

(a) α 環への重合性官能基の導入法としては(式20), (式21)に示すように、 α 環上の置換基の水酸基およびアミノ基を(メタ)アクリロイル化する方法が一般的であ

る。水酸基、アミノ基は R^8 を介せず直接 α 環に結合していてもよい。また、(メタ)アクリロイル化反応は、I, II に対して行ってもよいし、スピロオキサジン環を形成してから行ってもよい。

この重合性官能基の位置としては B の 1 位 (N 位) が最も多く、 R^8 の例として図 6 に示すものが挙げられる^{58,59)}。また B の 5 位のメタクリロイルオキシ基⁵⁹⁾、B の 5 位のアクリロイルアミノ基¹¹⁾などの例もある。(b) スチレン型重合基を有するものとして、(式 22) に示す例がある⁶⁰⁾。

Fig. 6

3.6. β 環への置換基の導入法 目的の置換基を有する原料を用いて IV, V を合成するのが有効であるのは、 α 環の場合と同様である。以下にそれ以外の導入法をいくつか挙げる。

3.6.1. パーフルオロアルキル化 芳香環にパーフルオロアルキル基を導入する例として、(式 23) で示される反応が報告されている⁶¹⁾。

3.6.2. 複素環基の導入 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸を出発原料として 5 位に種々の複素環置換基を導入する方法がある⁶²⁾。(式 24), (式 25) に例を示す。

3.6.3. アミノ基の導入(その 1) ニトロソナフトール、ニトロソキノリノールを II_B と反応させる際、ピペリジン、モルホリンなどの N, N-二置換アミンを共存させると、2, 7 の 2 位にこれらのアミンが導入される⁶³⁻⁶⁵⁾。反応機構の詳細は不明である。

3.6.4. アミノ基の導入(その 2) (式 27) に示すように、3.6.3. と同様の手法で 2, 7 の 6 位にアミノ基が導入できる^{49,64-67)}。

3.6.5. 重合性官能基の導入 β 環への重合性官能基導入法も基本的に α 環の場合と同様である〔式 (28) 参照〕。具体例をいくつか挙げると 2 の場合、9-(メタ)アクリロ

イルオキシ、5-(メタ)アクリロイルオキシ⁵⁹⁾、8-(メタ)アクリロイルオキシ、9-グリシドキシ⁶⁸⁾；14 の場合、10-[N-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシ]¹¹⁾などがある。

また 15 の 7 位に 4-エテニルベンジル基を有する例もある¹¹⁾。

4. フォトクロミック特性と今後の展望

フォトクロミック特性としては、それぞれ用途によって要求特性が異なることは言うまでもない。

本節ではいくつかの基本特性とスピロオキサジン化合物の化学構造との関係を中心に述べることにする。

4.1. 着色種の吸収波長

(1) 骨格による影響

スピロオキサジンの開環体における吸収波長を分子軌道法から求めようとする試み⁶⁹⁾がなされようとしている。しかし、現時点では実験的に求められたものが圧倒的に多い。表 2 には各種スピロオキサジンの基本骨格による吸収波長が示してある。この表から、着色体の吸収波長は図 1 における α 環および β 環の共役系が短くなれば短波長に、また共役系が長くなれば長波長にシフトすることが一般的傾向として認められる。しかし、その吸収波長も 550 nm から 610 nm 前後までが多く、500 nm 以下に吸収波長を有する化合物はほとんど知られていない。

(2) 置換基による影響

スピロインドリノナフトオキサジンのベンゼン環およびナフタレン環に種々の置換基を導入することも試みられているが⁷⁰⁾、その λ_{max} の変化は大きくなく、たかだか数 nm 程度であることが報告されている。一方、2' 位にアミノ基を導入したスピロオキサジン化合物がアミノ基の違いによって 530 nm から 610 nm まで大きく変動が可能であるとの興味ある報告もなされており²³⁾、理論的解明を含めて今後の展開が期待される。

4.2. 熱安定性について スピロオキサジン化合物は、一般には熱消色速度が速く、調光レンズなどの用途

には好ましい性質を有している。しかし光記録材料として用いる場合には、記録の長期保存を達成するために、着色種の熱安定性向上が必要であり、熱消色速度を遅くしなければならない。このような目的で長鎖置換基の導入⁷¹⁾や、スピロオキサジン開環体を金属キレート化することが試みられている⁷²⁾。熱安定性の向上効果は確認されているが、溶液中であること、熱安定性がまだ不十分であるなど、まだまだ改良の必要があるのが現状である。

4.3. 耐繰り返し性について フォトクロミック化合物の繰り返し耐性に関する報告は少なく⁵⁾、さらにはどのような機構で劣化が進行するかも明らかになっていない。しかし、応用展開を考える際には非常に重要な特性であり、実用面では多くの提案がなされている⁷³⁾。その代表的な例としてはヒンダードアミン系光安定剤や重項酸素クエンチャーを添加する系が挙げられる。今後はもっと基礎的な解明による抜本的改良が期待される。

4.4. 着色濃度の向上 フォトクロミック化合物は一般には無色体と着色体の平衡状態を形成している。しかし、実用上は着色時の濃度は高ければ高いほど好ましいことは言うまでもない。スピロオキサジン化合物の着色時における ϵ は他のフォトクロミック化合物に比べて必ずしも小さくはない⁷⁴⁾。

さらに着色濃度を高めることを目的としてポリマー中への溶解性を向上させて良好なフォトクロミック感光材料を得ることも試みられている⁷⁵⁾。

4.5. その他 フォトクロミック化合物を直接ポリマー主鎖中に導入しようとする試みはスピロピラン化合物ではすでに多くの報告がなされている⁷⁶⁾。しかし、スピロオキサジン化合物ではほとんど報告はない。最近になって、特許などで提案がなされるようになったが⁵⁹⁾、その効果、特性については不明な点が多く、今後に残された課題と言えるだろう。

(平成 3 年 2 月 1 日受理)

文 献

- 1) L. Chalkley, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1084 (1952); 作花 清夫, 材料科学, **8**, No.4, 5, 191 (1971); S.D. Cohen, G.A. Newman, *J. Photographic Science*, **15**, 290 (1967); C.J. Parker, *Applied Optics*, **7**, No.5, 735 (1968)
- 2) G.H. Brown, "Techniques of chemistry, Vol. III, Photochromism", Wiley-Interscience, New York, 1971; S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.*, **53**, 6136 (1988); 中村 振一郎, 材料技術, Vol.8, No.2, 19 (1990)

- 3) W.H. Foster, Jr. and J. Kazan, *Textile. Res. J.*, May, 376 (1967)
- 4) W.J. Tomlinson, E.A. Chandross, R.L. Fork, C.A. Pryde, A.A. Lamola, *Applied Optics*, 11, No.5, 533 (1972)
- 5) 入江正浩, 林晃一郎, 高分子学会予稿集, 34 3 号, 459 (1985)
- 6) 松岡信吾, 田中 隆, 木田泰次, 特開昭 63-179879 (1988)
- 7) S. Kawauchi, H. Yoshida, N. Yamashina, M. Ohira, S. Saeda, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 267 (1990)
- 8) 川内 進, 佐枝 繁, 吉田晴雄, 特開昭 62-145089 (1987)
- 9) 山本信一, 谷口 孝, 特開平 1-203392 (1989)
- 10) 山本信一, 谷口 孝, 特開昭 64-19081 (1989)
- 11) S. Yamamoto, T. Taniguchi, *PCT WO 89/007104*
- 12) 1), p92
- 13) 1), p91
- 14) 山本信一, 谷口 孝, 特開昭 62-33184 (1987)
- 15) 田中 隆, 松岡信吾, 木田泰次, 特開昭 62-205185 (1987)
- 16) 山本信一, 谷口 孝, 特開昭 62-164685 (1987)
- 17) 田中 隆, 木田泰次, 特開昭 62-72778 (1987)
- 18) ウオン スークワ, ロドニー ジョン ハーディッテ, 特開昭 60-112880 (1985)
- 19) メルツイツヒ マンフレッド, 特表昭 63-500719 (1988)
- 20) 中島幹人, 井領毅明, 最上隆夫, 特開昭 63-267785 (1988)
- 21) 山本信一, 谷口 孝, 特開昭 62-195075 (1987)
- 22) 中島幹人, 井領毅明, 最上隆夫, 特開昭 63-267784 (1988)
- 23) 松岡信吾, 田中 隆, 木田泰次, 特開昭 63-66186 (1988)
- 24) 中島幹人, 最上隆夫, 井領毅明, 特開昭 63-238085 (1988)
- 25) 田中 隆, 木田泰次, 特開昭 62-72779 (1987)
- 26) 山本信一, 谷口 孝, 特開平 1-207292 (1989)
- 27) 山本信一, 谷口 孝, 特開昭 63-185982 (1988)
- 28) マーチン リックウッド, 特開昭 63-190889 (1988)
- 29) U-W. Grummt, M. Reichenbacher, R. Paetzold, *Tetrahedron Lett.*, 20, 3945 (1981)
- 30) 町田克一, 藤井康文, 阪上輝夫, 特開昭 63-30584 (1988)
- 31) 1), p245
- 32) P.G. Gassman, D.P. Gilbert, T.J. van Bergen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 201
- 33) F.M. Hamer, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1480
- 34) S. Arakawa, K. Kawasumi, J. Seto, *USP*, 4,485,168 (1984)
- 35) C.S. Marvel, P.K. Porter, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. I 411 (1941)
- 36) H.H. Hodgson, D.F. Nicolson, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1808
- 37) E. Kremers, N. Wakeman, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. I 511 (1941)
- 38) G.M. Bennett, E.V. Bell, *ibid.*, Coll. Vol. II 223 (1943)
- 39) 山本信一, 谷口 孝, 特開平 1-193261 (1989)
- 40) K. Maruyama, I. Tanimoto, R. Goto, *J. Org. Chem.*, 32, 2516 (1967)
- 41) I. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 139 (1970)
- 42) I. Tanimoto, *ibid.*, 43, 182 (1970)
- 43) O. Baudisch, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 622 (1941)
- 44) O. Baudisch, *Science.*, 92, 336 (1940)
- 45) G. Cronheim, *J. Org. Chem.*, 12, 1 (1947)
- 46) G. Cronheim, *ibid.*, 12, 7 (1947)
- 47) G. Cronheim, *ibid.*, 12, 20 (1947)
- 48) W.S. Kwak, *USP*, 4,785,097 (1988)
- 49) マーチン・リックウッド, ジョン・デビッド・ヘッブワース, 特開昭 62-288830 (1987)
- 50) O. Touster, *Org. React.*, 7, 327 (1953)
- 51) 山本信一, 谷口 孝, 特開昭 63-301885 (1988)
- 52) R.F. Meyer, *J. Org. Chem.*, 30, 3451 (1965)
- 53) M. Nakazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33, 461 (1960)
- 54) M. Nakazaki, K. Yamamoto, K. Yamagami, *ibid.*, 33, 466 (1960)
- 55) M. Nakazaki, *ibid.*, 33, 472 (1960)
- 56) D.J. Gale, J.F.K. Wilshire, *J. Soc. Dyers Colour.*, 90, 97 (1974)
- 57) D.J. Gale, J. Lin, J.F.K. Wilshire, *Aust. J. Chem.*, 30, 689 (1977)
- 58) 井領毅明, 中島幹人, 最上隆夫, 特開昭 63-250381 (1988)
- 59) 明石量磁郎, 特開平 2-42084 (1990)
- 60) 詫摩啓輔, 黒田静雄, 相賀宏, 特開昭 63-93788 (1988)
- 61) 館岡康雄, 佐川孝俊, 特開昭 62-288682 (1987)
- 62) マンフレッド・メルツィグ, 特開平 1-290681 (1989)
- 63) メルツィク・マンフレッド, 特表昭 61-501145 (1986)
- 64) 村山徹郎, 前田修一, 三ッ橋和夫, 特開平 2-225486 (1990)
- 65) 村山徹郎, 前田修一, 三ッ橋和夫, 特開平 2-243694 (1990)
- 66) ニコーラ・カジツリ, ルチアーナ・クリン, フィオレンツ・レンジ, フランコ・リベッチ, 特開平 1-163184 (1989)
- 67) 山科直子, 川内 進, 大平 学, 特開平 2-221282 (1990)
- 68) 中島幹人, 井領毅明, 最上隆夫, 特開昭 63-250380 (1988)
- 69) 中村振一郎, 有機エレクトロニクス材料研究会,

- 第24回研究会講演要旨集, 7 (1988)
- 70) 入江正浩, 前田修一, 特開昭 61-186390 (1986)
- 71) 吉武順一, 宗像康充, 筒井哲夫, 齊藤省吾, 日化誌 1989, 127
- 72) 玉置 敬, 市村國宏, 高分子学会予稿集, 38, 790 (1989)
- 73) ノリ・ワイ・シー・チュー, 特開昭 61-241383 (1986)
- 74) N.Y.C. Chu, *Can. J. Chem.*, 61, 300 (1983)
- 75) 前田修一, 入江正浩, 特開昭 62-153292 (1987)
- 76) 原田 修, 化学と工業, 29, 700 (1976); 入江正浩, 梶受 彰, 林晃一郎, 日化誌, 1984, 227

次 号 予 定

巻 頭 言

有機合成で新機能性分子を追う.....大 野 雅 二

総説および総合論文

ギ酸-パラジウム触媒系によるアリル化合物の加水素分解反応: その有機合成への応用.....清 水 功 雄
大 長 正 和
辻 二 郎
萬 代 勝
佐 藤 忠 久
川 俊 雄
古 信 生
前 田 侯 子
三 上 幸 一
寺 田 真 浩
中 井 武 之
小 倉 克 隆
稲 葉 之

写真用 1H-ピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール型マゼンタカプラーの開発と実用化.....佐 藤 忠 久
古 信 生

分子集合体におけるホトクロミズム.....前 田 侯 子

前周期遷移金属チタンの活用: 高選択的チタン反応剤.....三 上 幸 一
寺 田 真 浩
中 井 武 之

光学活性アミノ酸合成の最近の進歩.....小 倉 克 隆
稲 葉 之

ラウンジ

わが研究の回顧.....中 川 正 澄

ケミカルス覚え書き

ニコチン酸.....直 井 嘉 威
ヘキサメチルジシラザン.....佐 藤 則 夫

十 字 路

2座配位子.....清 水 功 雄
Photochromism }前 田 侯 子
Polymorphic crystal }

反磁性環電流と常磁性環電流.....中 川 正 澄

REVINDEX, 新しい合成, ほか