実験の部

2-Acetylcyclohexane-1,3-dione (I), **2-acetyldimedone (II)** Smith⁴⁾ の報告にしたがつて合成した。(I) bp₂₅ 126~128° 微黄色油状液体, (II) bp₂ 87° 無色油状液体.

2-Carbamoylcyclohexane-1,3-dione (III) 白色針状 mp 104~107°, C₇H₉O₃N 計算値 C 53.82, H 5.60, N 9.13, 実験値 C 54.19, H 5.85, N 9.03.

2-Methylcarbamoylcyclohexane-1,3-dione (IV) 白色プリズム状 mp 53°, C₈H₁₁O₃N 計算値 C 56.79, H 6.55, N 8.28, 実験値 C 56.92, H 6.86, N 8.61.

赤外分光器 Perkin-Elmer Model 21 (NaCl optics) を使用した.

本研究に際し御鞭撻を給わつた田辺製薬研究室長 藤沢正男博士, 大阪研究所長 杉本典夫博士ならびに佐藤善重博士および試料を恵与された富野耕一博士に厚く感謝申し上げます.

田辺製薬株式会社大阪研究所

UDC 547.594.3 : 543.422.4

268. 小寺啓司：環状ジケトンの赤外部吸収スペクトル(第4報^{*1})

Keto-amine 誘導体の検討

Keishi Kotera: Infrared Absorption Spectra of Cyclic Diketones. IV.

Studies on Keto-amine Derivatives.

(Osaka Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.^{*2})

Of the three absorption bands, ν_1 , ν_2 and ν_3 , present in the region of 1600~1500 cm⁻¹ in α,β -unsaturated β -amino-ketones formed by substitution of enolic hydroxyl in 1,3-cyclohexanediones with anilino, benzylamino, and phenethylamino group, ν_3 corresponds to the amide-II band in the secondary amide, and ν_1 and ν_2 were considered to be explainable in a same manner as the coupling vibration of C=O and C=C described in Part I of this series. The intensity of this in-phase vibration was found to be proportional to the aromaticity of the substituted amines.

(Received March 17, 1960)

β -diketone の enol 体 -OH を -NHR によつて置換した β -amino α,β -unsaturated ketone は amide NH および amide II ($\delta_{NH} + \nu_{C-N}$) に該当する吸収帯を示す^{1,2)}. しかし amide I ($\nu_{C=O}$) に相当すべき吸収帯は著しい移動を示し特に 1757 cm⁻¹ 付近に強い吸収帯を認めるが, この吸収帯は amide には存在しない.

これらの吸収帯の帰属のため 3-anilino (I), 3-benzylamino (II), 3-phenethylamino (III), 3-anilino-5,5-dimethyl (IV), 3-benzylamino-5,5-dimethyl (V) および 3-phenethylamino-5,5-dimethyl-2-cyclohexenone (VI) ならびにそれらの塩酸塩と重水素交換体の赤外部吸収帯を測定し, 主な吸収帯を総括して Table I に記した.

(I)~(VI) の ν_{NH} および ν_3 ($\delta_{NH} + \nu_{C-N}$) 吸収帯の位置ならびに重水素交換に対する性質は Table I に記載したように amide ν_{NH} および amide II 吸収帯と極めて類似している. これは (I)~(VI) における共役系 (a)↔(b) を amide における電位偏在 (c) の vinylogy に見做し得ることを示唆する.

*1 第 80 回日本薬学会年会で発表(1960). 第 3 報: 本誌 80, 1273(1960).

*2 Kashima-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) N.H. Cromwell, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3337(1949).

2) J. Weinstein, G.M. Wyman: J. Org. Chem. **23**, 1618(1958).

Fig. 1.

—(I) in Nujol, -----(I') in Nujol, - · - · -(I) in CHCl_3

Fig. 2.

—(II) in Nujol, -----(II') in Nujol, - · - · -(II) in CHCl_3

Fig. 3.

—(III) in Nujol, -----(III') in Nujol, - · - · -(III) in CHCl_3

しかし塩酸塩を与える性質ならびに 1602 cm^{-1} 付近の吸収帯 ν_1 および 1575 cm^{-1} 付近の ν_2 の性質は Table I において amide I ($\nu_{\text{C=O}}$) に比較して特異的である。さらにクロロホルム中における ν_1 と ν_2 の強度 ($e^a = 1/c \cdot l \cdot \log I_0/I$) を比較したところ Table II に示す結果を得た。すなわち置換アミンの芳香族性と ν_1 の強度は比例的に増減することがわかった。

共役系 (a) $\leftrightarrow$ (b) において (b) の寄与は C-N 結合の結合次数を増大し、C=C および C=O のそれを減少させるため、O=C-C=C-NH- 結合における各原子間の force constant は平均化される傾向にある¹⁾と考えられる。そのため enamine C=C と C=O の間には diketone enol 体に考察した場合と同一の coupling vibration ν_s ,

Fig. 4.

— (IV) in Nujol, ---- (IV') in Nujol, -.-.- (IV) in CHCl₃

Table I.

	Solid (Nujol)	Soln. (CHCl ₃)	H→D (soln. in CHCl ₃)	Hydrochloride (Nujol)
ν_{NH}	3200~3230	3400 (sharp)	2640~2680 (sharp)	2600~2640 (m)
(ν_{ND})	(m)	3220 (broad)	2520~2540 (broad)	2530 (m)
$(\nu_{\text{NH}_2^+})$		(w-m)	(w-m)	2430~2470 (w)
				2320~2350 (w)
ν_1	1595~1600...1602 (s)	1610 (w-m-s)	1607...1611~1615 (m-s)	1600...1604~1610 (s)
ν_2	1570...1572~1580 (vs)	1582...1585~1590 (vs)	1590...1582~1587 (vs)	1560...1562~1565 (s-vs)
ν_3	1522~1542 (s)(broad)	1511...1515~1520 (s)(broad)	(1500~1560)	1520...1526~1560 (vs)(broad)
$(\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{C-N}})$			very weak or absent	
$\nu_{\text{C-N}}$	1277~1318 (m)	1260~1320 (m)	1410~1430 (m)	1333~1342 (m)
δ_{ND}			1120~1145 (s)	
sec. Amide ³⁾	ν_{NH} near 3270	3420~3460 (m-w)	near 2450 (solid)	
	(ν_{ND}) (m)	near 3270 (m-w)	(w-m)	
	I ($\nu_{\text{C=O}}$) 1680~1630 (s)	1700...1715~1670 (s)	1680~1630 (solid) (s)	
	II ($\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{C-N}}$) 1570~1515 (s)	1550~1510...1505 (s)	weak or absent	
	III ($\nu_{\text{C-N}} + \delta_{\text{NH}}$) near 1290 (m)	near 1290 (m)		
δ_{ND}			1130 (s)	

v : very strong, s : strong, m : medium, w : weak

... only shows the anilino type (-NH-).Table II. Molecular Extinction Coefficient in CHCl₃

M	$\epsilon^a \nu_1$			$\epsilon^a \nu_2$				
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)		
0.05	560	309	245 ^{a)}	1000	1110	1160 ^{a)}		(I) R = -C ₆ H ₅
0.025	590	322	290	1040	1080	1250		(II) -CH ₂ ·C ₆ H ₅
0.0125	500	340	230	1040	1060	1220		(III) -CH ₂ ·CH ₂ ·C ₆ H ₅
	(IV)	(V)	(VI)	(IV)	(V)	(VI)		(IV) R = -C ₆ H ₅
0.05	520 ^{a)}	305 ^{a)}	250 ^{a)}	1120 ^{a)}	1136 ^{a)}	1125 ^{a)}		(V) -CH ₂ ·C ₆ H ₅
0.025	500	275	220	1010	1072	1220		(VI) -CH ₂ ·CH ₂ ·C ₆ H ₅
0.0125	450	318	260	950	1163	1040		

^{a)} thickness 1.5 mm, others, 1.0 mm. ν_a が推測される。

Table II において芳香族性の大きなアミンの置換体では (b) への寄与の大きなため ν_s に関する選択律は成立し得ず ν_s すなわち ν_1 の強度は増加すると判断される。これに対し ν_a は赤外不活性逆対称振動に相当するた

め強度に基だしい変化を示さないと解釈される。

また溶液における ν_1 は固体に較べると著しく弱いうえ、 ν_2 は高波数へ移動する。この事実は固体における分子間水素結合の崩壊 (ν_{NH} 3220 cm^{-1} soln. (Nujol) $\longrightarrow \nu_{\text{NH}}$ 3440, 3220 cm^{-1} (CHCl_3) の変化から諒解される。) による (b) への寄与減少を意味する。

ついで、塩酸塩における ν_1 は強く、 ν_2 の低波数への移動は enamine hydrochloride が通常、(b) への寄与を増大する^{4,5)} ことに帰せられる。

実 験 の 部

Material	m.p. (°C)	Formula	Calcd.			Found		
			C	H	N	C	H	N
(I) dark yellow	173~175	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$	76.97	7.00	7.48	76.67	7.16	6.96
(II) greenish yellow prisms	122~124	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}$	77.61	7.41	6.97	77.58	7.44	6.98
(III) pale yellow prisms	104~105	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$	78.10	7.96	6.51	78.12	7.74	6.46
(IV) pale yellow prisms	174~177	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$	78.10	7.96	6.51	77.98	8.05	6.71
(V) white leaflets	129~130	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}$	78.60	8.29	6.11	78.26	7.99	6.22
(VI) white prisms	126	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}$	78.97	8.70	5.76	80.07	8.63	5.65

赤外分光器 Perkin-Elmer Model 21 (NaCl optics) を使用した。

本研究に際し御鞭撻を賜った田辺製薬研究室長 藤沢正男博士、大阪研究所長 杉本典夫博士ならびに佐藤善重博士に厚く感謝申し上げます。なお試料を恵与された吉川 浩氏に深謝します。

田辺製薬株式会社大阪研究所

4) N. J. Leonard, V. W. Gash : J. Am. Chem. Soc. **76**, 2781(1954).

5) N. J. Johnson, *et al.* : *Ibid.* **78**, 430(1956).

UDC 547.594.3 : 543.422.4

269. 小寺啓司：環状ジケトンの赤外部吸収スペクトル (第5報^{*1})

1,3-Cyclohexanedione 誘導体のジオキサン溶液における検討

Keishi Kotera : Infrared Absorption Spectra of Cyclic Diketones. V.

Studies on 1,3-Cyclohexanedione Derivatives in Dioxane Solution.

(Osaka Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.^{*2})

Infrared spectra of 1,3-cyclohexanedione derivatives in dioxane solution were measured. It was found that the enol compounds of these derivatives underwent intermolecular hydrogen bonding with dioxane, by which dimerization was inhibited. The infrared spectra on did not show the coupling vibrations (ν_3 , near 1610 cm^{-1} and ν_4 , near 1560 cm^{-1}) present in the solid and two sharp absorption bands were observed for $\nu_{\text{C=O}}$ at 1640~1656 cm^{-1} and for $\nu_{\text{C=C}}$ at 1609~1612 cm^{-1} . The position of $\nu_{\text{C=O}}$ indicated linear relationship with Hammett's constant σ but there was no marked difference in intensity ratio between that and $\nu_{\text{C=C}}$.

Similar examinations were made on 3-anilino-2-cyclohexenone derivatives and the infrared spectra showed the absence of characteristic bands of the solid at 1610 and 1575 cm^{-1} , and two sharp absorption bands of $\nu_{\text{C=O}}$ at 1628~1638 cm^{-1} and $\nu_{\text{C=O}}$ at 1590 cm^{-1} were observed.

(Received October 5, 1959)

^{*1} 第4報：本誌 **80**, 1275(1960).

^{*2} Kashima-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.