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) $\longrightarrow$ ν_{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わ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 spectrum 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.

第2報において1,3-cyclohexanedione類のエノール体における ν_{OH} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 吸収帯について述べたが、その際、希薄クロロホルム溶液において1,3-cyclohexanedione類は単なる分子間水素結合による二量体を形成していることに触れた。しかし希薄クロロホルム溶液における $>C=O$ 吸収帯領域はクロロホルムの吸収により覆われるため充分なる観察が出来なかつた。そのため第2報に述べた化合物についてdioxane中における ν_{OH} , $\nu_{C=O}$ および $\nu_{C=C}$ 吸収帯を測定し、その結果をFig. 1, 2に示した。

ν_{OH} は主として 3450 cm^{-1} , $3100\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の2つが認められ、前者は希薄クロロホルム溶液において観察した位置に一致した。また $2600\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の範囲には弱い小吸収帯が連続し複雑であるが、 ν_{C-H} とassociated OHからなるものと考えられる。

$\nu_{C=O}$ 領域の波形と位置は、固体およびクロロホルム溶液における場合と著しく異なり、 $1640\sim 1656\text{ cm}^{-1}$ の範囲と、 $1609\sim 1612\text{ cm}^{-1}$ の範囲におおの1個の鋭い吸収帯が認められた。そして固体における 1610 cm^{-1} (ν_3)と 1560 cm^{-1} (ν_4)および溶液中の 1605 cm^{-1} の特徴的な吸収帯は全く観察されなかつた。(例えばFig. 1-a)

ここに2つの吸収帯の透過率あるいは吸光度の比は、すべての化合物において、ほぼ一定であり固体におけるcoupling vibration ν_3 , ν_4 の強度比に類する顕著な差は認められなかつた。

Fig. 1.
 ν_{OH} Band in Dioxane
(about 0.01M)

Fig. 2.
 $\nu_{C=O}$ and $\nu_{C=C}$ Band in
Dioxane (about 0.01M)

Fig. 3.
Relation of Hammett Value to Positions
of $\nu_{C=O}$ Band in Dioxane

しかし $1640\sim 1656\text{ cm}^{-1}$ 範囲における吸収帯の位置は、置換基の性質によつて規則的に変化し、置換基定数 σ と Fig. 3 に示す直線関係が観察された。このとき、 $1609\sim 1612\text{ cm}^{-1}$ 範囲における吸収帯は置換基により殆んど影響されなかつた。

以上の結果から dioxane 溶液における 1,3-cyclohexanedione 類は dioxane のプロトン受容性により、主として (I) に示した分子間水素結合を形成すると考えられる。すなわちエノール体は見かけの上で単量体として観察されたことになり、したがつて第 2 報に述べた $\nu_{\text{C=O}}$ と $\nu_{\text{C=C}}$ との coupling は消失し、 $\nu_{\text{C=O}}$ は $1640\sim 1656\text{ cm}^{-1}$ に、 $\nu_{\text{C=C}}$ は $1609\sim 1612\text{ cm}^{-1}$ のそれぞれに出現したと解釈され、この位置は *o*-hydroxy aromatic ketone の $\nu_{\text{C=O}}$ ¹⁾ と比較して特異的でない。

これと同様の考え方は、エノール -OH を -NH- にて置換した α,β -unsaturated β -aminoketone (前報) においても可能と考えられる。

そのため前報にのべた 3-anilino または 3-benzylamino あるいは 3-phenethylamino-2-cyclohexen-1-one 類における ν_{NH} , $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ 吸収帯を dioxane 中で測定し、その結果を Fig. 4, 5 に示した。

Fig. 4.

ν_{NH} Band in Dioxane (about 0.01M)

Fig. 5.

$\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ and $(\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{C-N}})$ Band in Dioxane (about 0.01M)

この場合には、前報にのべた $\nu_{\text{C=C}}$ と $\nu_{\text{C=O}}$ との coupling band ($\nu_1: 1610\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2: 1575\text{ cm}^{-1}$) は消失し、 $1628\sim 1638\text{ cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{C=O}}$, 1590 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=C}}$ が観察され、両者の強度比は anilino, benzylamino, phenethylamino のそれぞれにおいて前報に述べた様な甚だしい差は認めなかつた。しかし $\nu_{\text{C=O}}$ の位置は置換アミンの芳香族性の増加にしたがい高波数への移動を示した。なお anilino 誘導体の場合には、前報の coupling band ν_1 1610 cm^{-1} を残存するが (benzylamino 体にもわずかに認められる) これは dioxane との分子間水素結合の不完全さに原因すると思われる。このとき ν_{NH} は 2 本以上に枝分れを起した。

最後に amide II band と対応して考察してきた $(\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{C-N}})$ 吸収帯は、 1530 cm^{-1} 付近に認められ、前報の測定結果と一致した。

実 験 の 部

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

1) L. J. Bellamy: "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" 2nd Ed. 138(1958) Methuen, London.

本研究に際し御懇篤なる御指導を賜わ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。

田辺製薬株式会社大阪研究所

UDC 547.594.3 : 543.422.4

270. 小寺啓司：環状ジケトンの赤外部吸収スペクトル(第6報) 1,2-Cyclohexanedione と 2-Anilino-2-cyclohexen-1-one の検討

Keishi Kotera : The Infrared Absorption Spectra of Cyclic Diketones. VI. Studies on 1,2-Cyclohexanedione and 2-Anilino-2-cyclohexen-1-one.

(Osaka Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.*1)

Infrared absorption spectra of 1,2-cyclohexanedione, the representative cyclic α -diketone, and its deuterated compound were examined and it was found from the positions of OH and OD bands that there is no strong interaction here corresponding to the conjugated chelation in β -diketones. From the comparison with the result of measurement on diosphenol by Févre, *et al.*, and from the result of dilution with chloroform, the C=O stretching vibration at 1735 cm^{-1} in the spectrum of 1,2-cyclohexanedione was assumed to be due to the presence of a diketo form.

From the behavior of absorption bands in the region of $1500\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ in 2-anilino-2-cyclohexen-1-one, there was no marked resonance effect such as seen in α,β -unsaturated β -aminoketones.

(Received December 10, 1959)

代表的な環状 α -ジケトンである 1,2-cyclohexanedione の赤外部吸収スペクトル(以下 IR)を検討し、さきに報告した環状 β -ジケトンの構造との比較を試みた。環状 α -ジケトンの IR スペクトルは Févre ら¹⁾による diosphenol の研究がある。しかし 1,2-cyclohexanedione の詳細な検討は行なわれていないので、この両者を比較するのも興味あることと考えられる。また 1,2-cyclohexanedione に aniline を作用させて得られる 2-anilino-2-cyclohexen-1-one の吸収帯についても検討した。

1,2-Cyclohexanedione について 1,2-cyclohexanedione およびその重水素交換体のクロロホルム溶液を測定したスペクトルを Fig. 1 に図示し、Table I に 1,2-cyclohexanedione をわずかに加温し熔融せしめ液膜として測定した場合の主な吸収帯の位置と比較して記す。

Fig. 1. Infrared Spectra of 1,2-Cyclohexanedione (—) and Deuterated Compound (-----) in CHCl_3

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

1) R. J. W. L. Févre, F. Maramba, R. L. Werner : J. Chem. Soc. **1953**, 2496.