β-アミノエノン化合物の化学

西尾建彦*・鹿島長次*・表 美守*

Chemistry of β-Aminoenones

Takehiko NISHIO*, Choji KASHIMA* and Yoshimori OMOTE*

β-Aminoenones have three functional groups, i. e. amino, double bond, and carbonyl, and show the characteristic behaviors of these groups. They also behave as vinylogues of amide as well as enamine or enone. Moreover, β-aminoenone has four geometrical isomers, *trans-s-cis*, *trans-s-trans*, *cis-s-cis*, and *cis-s-trans*. From these points of view, β-aminoenones are much interesting in synthetic, physicoorganic, biological, and pharmaceutical works. Recently, a number of papers on β-aminoenones have reported. This review contains the syntheses, reactions, and properties of β-aminoenones.

1. はじめに

β-アミノエノンは以前は有用な反応中間体としてよく知られているエナミンの一分野程度にしかみられていなかったが、1950年代の後半における Leonard らの研究以来、飛躍的に発展をとげ、現在まで、種々の合成法、性質および反応に関して数多くの報告がなされている。

β-アミノエノンは $\text{>N}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ の構造から明らかなようにアミノ基とエノン原子団が結合したものであり、当然アミンとしての性質とエノンとしての性質を有している。また、見方をかえればエナミンとケトンの2つの原子団が結合した化合物でもあり、当然、両者の性質も兼ねそなえている。さらにエナミンがケトイミンの互変異性体を有することはよく知られているのと同様にβ-アミノエノンもβ-イミノケトンおよびβ-イミノエノール型の互変異性体がある。

これらの互変異性体はβ-ジケトンと極めて類似したものであり、生化学的見地および合成化学の見地より興味深いものである。しかも、これらの互変異性体は相対的な安定性の問題からかなりβ-アミノエノン型にた

よっているため、この性質を利用した位置選択的な反応も報告されている。さらに見方をかえるならばβ-アミノエノンは酸アミドの vinylogue であるため、アミドと類似の性質を示す。また、この立体構造は共役により、一つの平面上にすべての原子が存在し、その回転異性体が4種類(式[2])考えられ、それぞれの異性体に対して特徴的なスペクトルの吸収を示す。それ故、回転異性体とスペクトルの関係を論じた報告も多い。このようにβ-アミノエノンは簡単な構造を有する一群の化合物でありながら、その性質は極めて複雑であり、最近多くの報告がなされている。しかし、エナミンに関する総説の中に、一部の報告が収められている以外にβ-アミノエノンに関する総説は見当たらない。そこで、ここにβ-アミノエノンの合成法、反応および化学的性質について、最近の発表された論文を中心にまとめ、その有用性等を整理してみた。

2. β-アミノエノンの合成

β-アミノエノンの一般的な合成法は次のように大

* 筑波大学化学系 ()

* Department of Chemistry, The University of Tsukuba ()

く分類される。

2.1. β -ジケトンと種々のアミンの反応¹⁾ 最も一般的な合成法であるが置換基 R^1, R^3 により, 2種類の β -アミノエノンが生成してくる。二級アミノエノンでは主として *cis-s-cis* 体が², 三級アミノエノンでは *trans-s-trans* 体と *trans-s-cis* 体の構造異性体が存在する。

また, かさ高い置換基 (R^4, R^5) をもつ二級アミンとの縮合が困難である欠点もある。環状 β -ジケトンからは *trans-s-trans* 体の β -アミノエノンがえられる。

鹿島ら³⁾は β -ジケトンを液体アンモニア中, 金属アミドの存在下, シッフ塩基と反応させて, *cis-s-trans* 体の β -アミノエノンの一種である, 2,3-ジヒドロピリドン誘導体をえている。

2.2. β -クロロビニルケトンと種々のアミンの置換反応³⁾ 異性体を含むことなく種々の β -アミノエノンが合成することが可能であり, かつ定量的に反応する。

2.3. イソオキサゾール誘導体の水添分解^{4,5)}

この反応では直接 N-置換アミノエノン化合物はえられないが, イソオキサゾールの5位がメチル基($R^1=\text{Me}$)の場合, 塩基存在下, 種々の求核試薬と選択的に反応する⁴⁾ので, R^1 に異った置換基を導入することができる。

2.4. エナミンとケテンあるいは酸塩化物との反応⁶⁻¹⁰⁾ エナミンとケテンの1:1-環化付加物の開裂により β -アミノエノンがえられるが収率は余り芳しくない。

また, 置換基によって, 2つの開裂様式がある。

$\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ のときは当然, 2種類の β -アミノエノンの混合物が生成する^{6,7)}。

Opitz ら⁸⁾は6員環エナミンとケテンの反応で, 二重結合の異性化した生成物も同時にえている。

また, 過剰のケテンが存在すると, 生成した β -アミノエノンとケテンの間に1,4-環化付加が起り, 2H-ピラン-2-オンまで反応が進行する⁷⁾。

エナミンと酸塩化物の反応でも, β -アミノエノンがえられるが, 同時に1:2付加物も生成する⁹⁾。

キノイドヨウ化合物のアルカリ処理によってえられるエナミン (1) のベンゾイル化で、複素環 β-アミノエノン (2) がえられる¹⁰⁾。

2.5. その他 その他に特殊な製法を以下にあげておくが、いずれも合成法としての適用範囲は限られている。

酸アミドとホスゲンの反応¹¹⁾

ケトアセチレン化合物へアミンの付加反応¹²⁾

アミノイノン化合物へプロトン酸の付加反応¹³⁾

3. β-アミノエノンの反応

3.1. プロトン化 β-アミノエノンは前にも述べたように、一方では酸アミドの vinylogue であり、他方で

はエナミンであるので、酸素原子上、窒素原子上、さらには α-炭素原子上にプロトン化が起こることが考えられる。

NMR スペクトルを用いて、*trans-s-cis*, *cis-s-cis*, *trans-s-trans* 体のプロトン化の速度を調べると、 $k_O \gg k_N \gg k_{\alpha-C}$ の順に主として、O-プロトン化が起る¹⁴⁾。同様に Alt らは I, II, III はそれぞれ、ジエン、α,β-不飽和ケトンおよびカルボニル類似の紫外線吸収スペクトルを示すだろうとの予想のもとに β-アミノエノンのプロトン化を UV 吸収スペクトルで検討し、O-プロトン化が圧倒的に大きいことを報告している¹⁵⁾。*cis-s-trans* 構造をもつジヒドロピリドンでは窒素原子上にプロトン化が起る¹⁶⁾。一方、Greenhill ら¹⁷⁾によって、β-アミノエノンの加水分解速度が測定されており、はじめにプロトン化が酸素原子上に起り、二級アミンの場合には水の付加がこれに続く。三級アミンでは pH によって律速段階が異なることが述べられている。

3.2. 求核反応および求電子反応 β-アミノエノンの求核位置および求電子位置は式 [17], [18] のように表わすことができる。

求核位置

求電子位置

求核反応の例としてはアルキル化、アシル化などが、求電子反応の例としてはグリニャール反応などに多くみられる。

Type I の例: N-アルキル化の例は非常に少ない。^{4,9-}オクタヒドロ-7-キノロン (3) をアルキル化すると O-アルキル化物 (5) とほぼ同じ収率で、N-アルキル化物 (4) がえられる¹⁸⁾。

一方、*N*-アシル化体は一級アミノエノンとハロゲン化アシルの反応でえられる²¹⁾。

Type II の例：シス型の β -アミノエノン(6)を種々の溶媒中で、ヨウ化メチルを用いてアルキル化すると溶媒依存の現象がみられる。すなわち、非プロトン性溶媒中では *C*-メチル化 (Type II) が *O*-メチル化 (Type III) に優先して起こる。溶媒の誘電率の減少にしたがって、この傾向は大きくなる。一方プロトン性溶媒中では *O*-アルキル化物および *O*-プロトン化物がえられる^{18,19)}。

さらに環の影響についても検討がされていて、その結果 $n=1\sim3$ では炭素原子上、酸素原子上の両方でアルキル化が起こるが、 $n=4$ の場合には *C*-アルキル化のみであった。

非環状の β -アミノエノンの *O*-アルキル化はLeonardらによって見出されている²⁰⁾。

O-アシル化は化合物(12)と酸塩化物の反応に見られる^{21,22)}。この反応で、*O*-アシル化も起っているのだろうが中間体(13)で、塩化物イオンがカルボニル炭素を攻撃して原料に戻るため、安定な *O*-アシル化物がえられないと説明されている。

β -モルホリノエノン(14)は化合物(12)に比べて反応性に乏しい。また、化合物(12)は *O*-ニトロベンゼンスルフェニルクロリドとの反応で、*C*-アルキル化物に対応する(15)を与える²²⁾。

Type III の例：非環状 β -アミノエノンを過剰のヨウ化エチルと還流温度で反応させると、*O*-アルキル化物のみが生成する。この反応は式〔22〕の反応と対比でき、理由については反応物の立体的効果か、反応温度によるのかは明らかでない²⁰⁾。

環状のトランス β -アミノエノンにおいては *O*-アルキル化が唯一の反応経路である^{18,20)}。

O-アシル化は Hünig らによって見出された²³⁾。生成物はケトエステル形で単離。

一方、化合物 (24) を塩化ベンゾイルと反応させるとシスおよびトランス体の O-アシル化物 (25) と (26) のようなアミノエノンがえられる⁹⁾。

Hickmott らは α, β -不飽和酸塩化物との反応で環化生成物をえている²⁴⁾。

この反応は最初 O-または N-アシル化後 [3, 3] シグマトロピック転位をして、ケテンを生成、さらに環化して (28) が生成すると説明されている。

塩化トリクロロアセチルとの反応では、O-アシル化後、塩化物イオンとトリクロロ酢酸イオンが置きかわった化合物 (29) が生成する²²⁾。化合物 (29) は過塩素酸塩として安定に単離。

この反応は酸塩化物のアニオンとしてのよい脱離基、弱い求核性に基づいている。

ジエチルカルバモイルクロリドとの反応ではエナミン誘導体が生成する²⁵⁾。

β -モルホリノエノン (14) と塩化トリクロロアセチルの反応ではクロロエンイミニウム塩 (31) のほかにトリクロロメチル基の付加した (32) がえられる²⁶⁾。

Type IV の例：この反応は β -アミノエノンの r 位における炭素-炭素縮合反応に相当する。吉本ら²⁷⁾は β -アミノエノンをブチルリチウムを用いて、ハロゲン化アルキルと反応させ、高収率で、 r 位のアルキル化物をえてい

これは求核反応の Type IV に相当する反応によって、中間体 (43) から生成すると説明されている。

ジクロロトンとの反応でも同様に、Type IV 型の生成物がえられている²⁹⁾。

一方, Bignardi らは 1,4-付加体の生成を報告している³⁸⁾。

3.4. イソシアナート、イソチオシアナートとの反応

イソシアナートとの反応では反応温度によって生成物が異なる³⁹⁾。室温では β -アミノエノンとイソシアナートの 1:2 付加物が、ベンゼン還流温度では 1:2、および 1:3 付加体が生成してくる。

(45A) と (45B) の存在は NMR スペクトルで確認している。

化合物 (46), (47) は (45) の環化によって生成する。一方, Jirkovsky⁽⁴⁰⁾ は β -アミノエノンをベンゼン還流下, フェニルイソシアナートと反応させ, C-アシル化と類似の 1:1 付加物をえている。

イソチオシアナートとの反応では、C-アシル化と類似の生成物を与える^{41,42)}。

ナフチルイソチオシアナートとの反応では溶媒の影響を受ける⁴²⁾。o-アミノベンゾフェノンにはアミノ基と反応する⁴³⁾。

3.5. 光化学反応 共役エノン系的光化学反応は詳細に研究されているが β -アミノエノン系的光化学反応はそれほど注目されていない。山田ら⁴⁴⁻⁴⁶⁾は *trans-s-trans* 型の β -アミノエノンの光反応を検討し、カルバゾールおよびベンゾアゾシン誘導体の生成を報告している。

増感, 消光反応の実験より, いずれも $n \rightarrow \pi^*$ 三重項励起状態より反応は進行している。ベンゾアゾシン誘導体の生成機構は2位, およびRに重水素を, また6位にメチル基を導入した β -アミノエノンを合成して詳しく調べられていて, 4位の脱メチレンが起こる式[51]のような機構が出されている。

また, 生成物のベンゾアゾシンはNMRスペクトルより極性溶媒中では 6π 系擬芳香族性によってエノール型が安定であるといわれている。他の環状 β -アミノエノンの光反応はジヒドロピリドン(53)の光異性化反応⁴⁷⁾, 4員環アミノエノン(57)からの3-アミノフランの生成⁴⁸⁾などが報告されている。

一方, 鎖状の β -アミノエノンは光によってピロール誘導体を, *N,N*-ジアルキルアミノベンゾ

フェノンはインドール誘導体を与える⁴⁹⁾。

いずれの反応も励起カルボニル酸素の δ -位の水素引き抜きによって反応が起こっている。ピロール誘導体の生成は δ 水素引き抜き後, いったん中間体にアジリジニルケトン(A)を通る機構で説明されている。

分子内水素により *cis-s-cis* 体に構造が固定されている二級アミノエノンは光に対して不活性である。しかし化合物(57)は α, β -ジブROMマレイニミドと α -炭素上で求核置換反応をすることが報告されている⁵⁰⁾。

2,5-ジアミノベンゾキノンも一種の β-アミノエノンと見なすと、これらは光反応によってベンゾオキサゾリンあるいはベンゾオキサゾール誘導体を与える⁵¹⁻⁵³⁾。

この反応は励起キノン酸素の分子内 π -水素引き抜き反応によって始まり、さらに水素移動、環化、芳香化によって生成物がえられる。

3.6. その他の反応 ケトンとの反応では縮合脱水、環化生成物であるピリジン誘導体を与える⁵⁴⁾。

環状 β-アミノエノンとアルデヒドの反応は反応条件によって、多少異なるが一般にヘキサヒドロアクリジンジオン型の化合物が生成する⁵⁵⁾。

Coates ら⁵⁶⁾は β-アミノエノン (35) を触媒存在下、エノンと反応させて、三環性セスキテルペン; Calarene の合成経路で重要な中間体(63), (64)を合成している。

三重結合を有するアセチレンジカルボン酸ジメチルと

の反応ではエナミンと類似の反応、すなわち [2+2] 付加環化をする。環状 β-アミノエノンでは環拡大生成物がえられる⁵⁷⁾。

酸化反応はテトラヒドロピリジン (67) の硝酸銀による酸化が報告されている⁵⁸⁾。

この反応は (67) のカチオンラジカル種から進んでいると考えられている。すなわち、このカチオンラジカルの二量化、水和、酸化によって化合物(68)がえられる。

一方、還元反応では二重結合が還元される⁵⁹⁾。還元剤

に水素化リチウムアルミニウムを用いても、同様である⁶⁰⁾。

α-クロロ-β-アミノエノンと求核試薬の反応は α 炭素上で置換反応が起こる⁶¹⁾。

求核試薬によって構造異性体が異ってくる。チオール類との反応は林ら⁶²⁾によって詳しく報告されており、とくに芳香族チオール類のパラ位の電子的効果と求核性の関係について検討されている。

ブロモ化は窒素上の置換基および反応条件により異なる⁴⁰⁾。

鎖状 β -アミノエノンのハロゲン化は一般に α 炭素原子上に起こる⁶³⁾。

SCl_2 との反応ではスルフィドが生成するが S_2Cl_2 との反応ではジスルフィド, またはスルフィドが生成する。反応条件によってはチオフェン誘導体が生成する⁶⁴⁾。

ジチオシアンとの反応では α 位にチオシアンが付加した生成物がえられるが, 条件によりチアゾール誘導体まで進む⁶⁵⁾。

ジメチルスルホニウムイリドと反応させると五員ヘテロ環が生成する⁶⁶⁾。

4. β -アミノエノンの性質

β -アミノエノンは最初の項にも述べたように, 互変異性体の存在および4種の構造異性体が存在するためそれらに関する各種スペクトルの研究が多くなされている。

4.1. 紫外線 (UV) 吸収スペクトル Ostercamp⁶⁷⁾

は β -アミノエノンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく UV 吸収スペクトルを測定し, Woodward 則の適用を試みた。その結果 UV 吸収スペクトルの吸収帯から4種の構造異性体を区別できることを報告している。すなわち, 最初に環または分子内水素結合によって構造が固定 (たとえば, ジヒドロピリドン誘導体は *cis-s-trans*, 3-アミノ-2-シクロヘキセン-1-オンは *trans-s-trans*, 一および二級アミノエノンは *cis-s-cis*) された。 β -アミノエノンの UV 吸収帯と異性体の相関関係を求め, 深色移動の効果を式 [72] のように表わした。

キレートによるシス- β -アミノ基	+75(nm)
N-アルキル	+10
置換基などによる吸収帯のずれ	
α -アルキル	+10
β -アルキル	+12
エキソ二重結合	+5
エンド二重結合	+5
トランス- β -アミノ基	+65
シス- β -アミノ基	+75...[72]

また分子吸光係数はアルコール中で, シス異性体は, 11,000~18,100, トランス異性体は 21,150~32,500 に含まれる。これらのことから $\text{R}^1-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{R}^2)\text{NR}^3\text{R}^4$ のように固定していない β -アミノエノンの構造はおおよそ予想できる。一方, 鹿島ら⁶⁸⁾も種々の構造をもつ β -アミノエノンの UV 吸収スペクトルの測定から β -アミノ基の深色効果は *cis-s-trans* 体では +80~90 nm, *trans-s-cis* 体では +60~70 nm の範囲に含まれると報告している。

互変異性体の UV 吸収スペクトルによる検討は同じ系をもつアルキル化物との比較でなされている例が多い。たとえば $4^{\text{H}}, 9^{\text{H}}$ -オクタヒドロ-7-キノロン(3a)の互変異性体は(3a)の N, および O-アルキル化物(75), (76)の UV 吸収スペクトルと比較して, アミノエノン型(3a)が一般に優先することが Grob ら⁶⁹⁾によって見出されている。

しかしながら、化合物 (77) のように芳香族環をもつ系 (この場合イミノエノールが優先) では特殊な要因により例外も多々存在する。一方、Greenhill ら⁷⁰⁾は 3-アミノシクロヘキセノンの系で互変異性体の存在割合をアルキル化物の UV 吸収スペクトルと比較して求めている。さらにアミノエノンと *O*-メチル化物の解離定数からアミノエノン型とイミノエノール型の存在比を求め、前者が 10^8 倍多いことを報告している。また測定条件による変化も見出されている⁷¹⁾。化合物 (78) は中性でアミノエノン型 (78a) が、アルカリ性ではイミノエノールのアニオン型 (78b) で存在する。

4.2. 赤外線 (IR) 吸収スペクトル β -アミノエノンの IR 吸収スペクトルは $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ と $3000\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ の領域に二重結合、カルボニルおよびアミンの伸縮振動に基づく特徴的な吸収が観測され、異性体の議論に有効な助けとなる。

Dabrowski ら⁷²⁾は β -アミノメチレンシクロヘキサノン (79, 80) の IR 吸収スペクトルを固体、および液体状態で測定し、*trans-s-trans* 型に固定した化合物 (81) の IR 吸収スペクトルと比較している。すなわち、化合物

(79) は固体状態では 1660 (C=O) , 1573 (C=C) , 3410 , 3310 cm^{-1} (NH) に吸収を示す。一方、四塩化炭素溶液中では 1646 (C=O) , 1561 (C=C) , 3160 cm^{-1} (分子内水素結合による NH) に吸収を示す。このことは固体状態から溶液状態になると *trans-s-trans* 異性化することを示すものである。さらに鎖状の β -アミノエノン; $R^1\text{-CO-CH=CHNR}^2\text{R}^3$ では $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の領域に C=O (最も高波数), C=C (最も低波数) の伸縮振動に基づく吸収とその中間に、恐らく回転異性化 (固定された環状アミノエノンでは観測されない) による C=O 伸縮振

動に基づく 3 本の吸収が観測される。この吸収の解析によって *s-cis*, *s-trans* 異性体を定めることができる⁷³⁾。また、一級アミノエノンにおける NH_2 領域の 2 本の吸収および O=C-C=C 領域の 3 本の吸収を低温ならびに室温で測定し、*trans-s-trans* 異性化が起こることも見出されている⁷⁴⁾ Leonard ら²⁰⁾は α , β 位に置換基を導入して、カルボニルの伸縮振動に基づく吸収スペクトルの変化を観察し、カルボニルと窒素原子間の電子的相互作用は立体障害に一致してその吸収を低波数にする効果があることを報告している。Dudek⁷⁵⁾ は IR 吸収スペクトルにおける NH , およびキレートによるカルボニルの吸収と NMR スペクトルにおける NH の化学シフトの関係を求め、酸性プロトンの化学シフトが互変異性と水素結合の大きさによりガイドとなることを示唆している。

4.3. 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル NMR スペクトルは互変異性体および構造異性体の研究に大きな力を発揮する。互変異性体の NMR スペクトルによる研究は Dudek らによって精力的になされている。ビス (アセチルアセトン) エチレンジイミン (82) の NMR スペクトルを種々の溶媒中で測定し、そのアミノプロトンの解析より互変異性体について議論されている⁷⁶⁾。

i) アミノプロトンの化学シフト値が水素結合によって、 10 ppm 付近に観測される。ii) 窒素原子の隣りのメチレンのプロトンのシグナルが隣りのメチレンプロトンの影響によるよりもさらに多く分裂する。iii) 溶媒による影響がほとんどない。iv) 芳香族系溶媒によって、2つのメチレンプロトンの化学シフト差 ($\delta\delta$) が大きくなる。このことは溶媒とカルボニル酸素の弱い水素結合を示唆する。以上のことから、この互変異性体は主として、水素原子は窒素原子に付いたアミノエノン型 (82c) (多少イミノエノール型 (82b) が混ざる) が存在する。また、二級アミノエノン; $\text{R-CO-CH=C(R)NHR}'$ の場合も、同様に 95% 以上アミノエノン型として存在

する⁷⁷⁾。一方、 β 位に置換基のない β -アミノエノン(83) ~ (86) の NMR スペクトルのオレフィンプロトン(H_a , H_b) の結合定数から、その構造異性体の変化が検討されている⁷⁸⁾。

たとえば、化合物(83)は重クロロホルム中ではシス、トランスの両方が存在し、アミノ基とカルボニル基間の弱い水素結合によって、濃度を1モルから1.9モルに変化させるとトランス/シスの比が0.34から0.59に増加する。また置換基 R, R' の変化による構造異性体の変化を MO の計算と結びつけている。さらに、 ^{15}N の NMR スペクトルを測定し、アミノエノン型が優先的に存在することも確認されている⁷⁹⁾。われわれは⁸⁰⁾種々の構造異性体を有する β -アミノエノンの α 位のプロトンの化学シフトと単純 HMO 法によって求めた α 位の電子密度の間に式 [76] のような関係が成り立つことを見出した。

$$\delta = \delta_0 - \Delta\delta_{\text{struc}} - \Delta\delta_{\text{Ar}} + K(q - q_0) \dots \dots \dots [76]$$

δ : 化学シフト δ_0 : 基準化合物の化学シフト

$\Delta\delta_{\text{struc}}$: 基準化合物から構造異性体を考慮に入れた磁気異方性による化学シフトの差, $\Delta\delta_{\text{Ar}}$: アリール基の磁気異方性による化学シフトの差, K : 定数, q, q_0 : 電子密度

その結果、 α -プロトンの化学シフトの測定値と計算によって求めた化学シフトの比較から異性体の明瞭でない、たとえば鎖状の β -アミノエノン; $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{R}^1)\text{NR}^2\text{R}^3$ の構造を求めることができる。Cone ら⁸¹⁾は環状 β -アミノエノンの α 位のプロトンの化学シフトの値から β 位の置換アミノ基による α 位の電子的効果を求めている。また、他のスペクトルの結果を総合して窒素-炭素原子間の回転障壁エネルギーを出している。それに

よると $\text{H}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHN} \langle 15.8 \text{ kcal/mol},$

13.5 kcal/mol, 15.9 kcal/mol である。

4.4. 質量スペクトル β -アミノエノンの質量スペクトルの系統的な報告はほとんどなく、エナミン、エナミノエステルなどの一部に取りあげられているにすぎない。一般に β -アミノエノンの質量スペクトルにおける開裂様式はイミノケトン異性体から考えられる $M-A$, お

よびヒドロキシラジカルを失った $M-17$ に特徴的なピークが観測される⁸²⁾。

その他、各種スペクトルに関する報告は β -アミノエノンに関する論文にも随所に見られる。

5. おわりに

本稿では数多い β -アミノエノンに関する報告の内、ほんの一部について述べたにすぎない。このほか、アミノエノンに関しては α -アミノエノン、アミノケトエステルなどの報告も数多くあるがぼう大になるので β -アミノエノンに限った次第である。 β -アミノエノンは最初にも述べたように、いろんな性質および異性体が存在するので、それらを巧みに用いることによって合成方面の利用に大いに役立つものと考えられる。筆者らはできる限りの論文を引用したが、極めて多く関係する論文が報告されているため見落した文献も多いと思うが、この小文が読者諸氏にいくらかでもお役に立てば幸いである。最後に、この小文を書くにあたっていろいろ有益なご助言をくださった千葉大学の山田和俊助教授、筑波大学の青山弘講師、山本恭裕修士、東京教育大学の津田可彦博士に深く感謝の意を表わす次第である。

(昭和50年12月24日受理)

文 献

- 1a) たとえば H.M.D. Brown, D.C. Monhebel, *Tetrahedron* **24** 5655 (1968)
- b) D.L. Ostercamp, *J. Org. Chem.* **30** 1169 (1965)
- c) P. Crable, B. Halpern, E. Santos, *Tetrahedron* **24** 4299 (1968)
- d) H. Böhne, R. Braum, *Ann. Chem.* **744** 20 (1971)
- 2) N. Sugiyama, M. Yamamoto, C. Kashima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 1357 (1969), **43** 3556 (1970)
- 3) A.E. Poland, W.R. Benson, *Chem. Rev.* **69** 161 (1966)
- 4) C. Kashima, S. Tobe, N. Sugiyama, M. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 310 (1973)
- 5) C. Kashima, Y. Yamamoto, Y. Tsuda, *J. Org. Chem.* **40** 526 (1975)
- 6) H. Hoch, S. Hünig, *Chem. Ber.* **105** 2660 (1972)
- 7) G.A. Berchtold, G.R. Harvey, G.E. Wilson, Jr., *J. Org. Chem.* **30** 2642 (1965)
- 8) G. Opitz, E. Tempel, *Ann. Chem.* **699** 74

- (1966)
9) R. Helmers, *Acta. Chem. Scand.* **19** 2139(1965)
10) G.H. Alt, *J. Org. Chem.* **31** 2384 (1966)
11) R. Buyle, H.G. Viehe, *Tetrahedron* **24** 4217 (1968)
12) R. Mestres, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1972** 805
13) A. Niederhauser, M. Niederhauser, *Helv. Chim. Acta.* **56** 1331 (1973)
14) H.E. Kramer, *Ann. Chem.* **696** 15 (1966)
15) G.H. Alt, A.J. Spezial, *J. Org. Chem.* **30** 1407 (1965)
16) N. Sugiyama, M. Yamamoto, C. Kashima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 2690 (1969)
17) K. Dixon, J.V. Greenhill, *J. Chem. Soc. (Perkin II)* **1974** 164
18) A.I. Meyers, A.H. Reine, R. Gault, *J. Org. Chem.* **34** 698 (1969)
19) A.I. Meyers, A.H. Reine, R. Gault, *Tetrahedron Lett.* **1967** 4049
20) N.J. Leonard, J.A. Adamcik, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** 595 (1959)
21) G.H. Alt, A.J. Spezial, *Tetrahedron Lett.* **1963** 111
22) G.H. Alt, A.J. Spezial, *J. Org. Chem.* **29** 798 (1964)
23) S. Hünig, E. Lücke, *Ber.* **92** 652 (1959)
24) P.W. Hicknoff, G. Sheppard, *J. Chem. Soc. (C)* **1971** 2112
25) G.H. Alt, A.J. Spezial, *J. Org. Chem.* **29** 794 (1964)
26) G.H. Alt, A.J. Spezial, *J. Org. Chem.* **31** 2073 (1966)
27) M. Yoshimoto, N. Ishida, T. Hiraoka, *Tetrahedron Lett.* **1973** 39
28) T.A. Bryson, R.B. Gammill, *Tetrahedron Lett.* **1974** 3963
29) M. Yoshimoto, T. Hiraoka, Y. Kishida, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **18** 2469 (1970)
30) J.E. Telschow, W. Reusch, *J. Org. Chem.* **40** 862 (1975)
31) N. Sugiyama, M. Yamamoto, C. Kashima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 3937 (1970)
32) G. Köbrich, W.E. Breckoff, *Ann. Chem.* **704** 42 (1967)
33) J. Ficinni, H. Normant, *Bull. Chim. Soc. France* **1964** 1294
34) P.M. Weintraub, *Chem. & Ind.* **1966** 1497
35) P. Duhamel, L. Duhamel, V. Truxillo, *Tetrahedron Lett.* **1974** 51
36) P. Schiess, *Helv. Chim. Acta.* **55** 238 (1972)
37) G. Opitz, E. Tempel, *Ann. Chem.* **699** 74 (1966), **699** 68 (1966)
38) G. Bignard, F. Evangelist, P. Schenone, A. Bargagna, *J. Heterocycle. Chem.* **9** 1071(1972)
39) O. Tsuge, A. Inaba, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 286 (1973)
40) I. Jirkovsky, *Can. J. Chem.* **52** 55 (1974)
41) J. Goerdeler, U. Keuser, *Chem. Ber.* **97** 2209 (1964)
42) O. Tsuge, A. Inaba, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 2221 (1973)
43) A. Metallidis, A. Sotiriadis, D. Theodoropoulou, *J. Heterocycl. Chem.* **12** 359 (1975)
44) K. Yamada, T. Konakahara, S. Ishihara, H. Kanamori, T. Itoh, K. Kimura, H. Iida, *Tetrahedron Lett.* **1972** 2513
45) K. Yamada, T. Konakahara, H. Iida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 2504 (1973)
46) K. Yamada, M. Kamei, Y. Nakano, H. Kashimura, H. Iida, *Tetrahedron Lett.* **1974** 1741
47) C. Kashima, M. Yamamoto, Y. Sato, N. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 3596 (1969)
48) T. Nishio, H. Aoyama, Y. Omote, *Heterocycles* **3** 703 (1975)
49) H. Aoyama, T. Nishio, Y. Hirabayashi, T. Hasegawa, H. Noda, N. Sugiyama, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1975** 298, *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)* **1972** 775
50) H. Wamhoff, G. Szilagy, P. Sohar, *Chem. Ber.* **108** 464 (1975)
51) D.W. Camerson, R.G.F. Giles, *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 1461
52) R.G.F. Giles, *Tetrahedron Lett.* **1972** 2253
53) R.G.F. Giles, P.R.K. Mitchell, G.H.P. Roos, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1973** 493
54) E. Breitmaier, E. Bayer, *Tetrahedron Lett.* **1970** 3291
55) J.V. Greenhill, *J. Chem. Soc. (C)* **1971** 2699
56) R.M. Coates, J.E. Shaw, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 5657 (1970)
57) C.F. Huebner, L. Dorfman, M.M. Robinson, E. Donoghue, W.G. Pierson, P. Strachan, *J. Org. Chem.* **28** 3134 (1963)
58) B.W. Herten, G.A. Poulton, *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)* **1975** 456
59) V.W. Weselowsky, A.M. Moiseenkov, *Synthesis* **1974** 58
60) M.E. Kuehne, C. Bayha, *Tetrahedron Lett.* **1966** 1311
61) H. Böhme, R. Braum, *Ann. Chem.* **744** 27 (1961)
62) 徳光隆雄, 林 隆之, 日化誌 **1974** 915
63) 徳光隆雄, 林 隆之, 日化誌 **1973** 2152
64) R. Gompper, H. Enchner, H. Kast, *Ann. Chem.* **675** 151 (1964)
65) 徳光隆雄, 林 隆之, 有合化 **33** 478 (1975)
66) P. Bravo, G. Gaudiano, A. Vmani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **1969** 679

- 67) D.L. Ostercamp, *J. Org. Chem.* **35** 1632(1970)
 68) C. Kashima, M. Yamamoto, N. Sugiyama, *J. Chem. Soc. (C)* **1970** 111
 69) C.A. Grob, H.J. Wilkens, *Helv. Chim. Acta.* **50** 725 (1967)
 70) J.V. Greenhill, *J. Chem. Soc. (B)* **1969** 299
 71) H. Sterk, W. Remp, H. Junek, *Tetrahedron* **28** 2065 (1972)
 72) J. Dabrowski, V. Dabrowski, *Chem. Ber.* **101** 2365 (1968)
 73) J. Dabrowski, K. Kamienska-Trela, *Spectrochimica. Acta.* **22** 211 (1966)
 74) J. Dabrowski, *Spectrochimica. Acta.* **19** 475 (1963)
 75) G.O. Dudek, *J. Org. Chem.* **30** 548 (1965)
 76) G.O. Dudek, R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** 2099 (1961)
 77) G.O. Dudek, R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** 2691 (1962)
 78) G.O. Dudek, G.O. Volpp, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 2697 (1963)
 79) G.O. Dudek, E.P. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** 4283 (1964)
 80) C. Kashima, H. Aoyama, Y. Yamamoto, T. Nishio, K. Yamada, *J. Chem. Soc. (Perkin II)* **1975** 665
 81) E.J. Cone, R.H. Garner, A.W. Hayls, *J. Org. Chem.* **37** 4436 (1972)
 82) H.J. Jakobsen, S.O. Lawesson, J.T.B. Marshall, G. Schroll, D.H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)* **1966** 940

次 号 予 定

総 説

- 植物および動物タール中の有効成分とその合成 小 菅 卓 夫ら
 リコリンおよび関連アルカロイドの全合成 津 田 喜 典ら
 有機ケイ素化合物を用いる合成反応 永 井 洋 一 郎

報 文

- カテコール合成への酵素の利用 西 村 功 郎
 アシルアミノフェナレン類に関する研究 (第1報) 横 手 正 夫ら

ノ ー ト

- β -ドロキシ酸エステルとビニルマグネシウムクロリドの反応 渡 辺 昭 次ら
 1-メチル-2-イソプロピルナフタレンの合成 安 達 和 郎ら
 アミノ酸を原料とする 6,7-ベンゾモルファンの合成 (第6報) 玉 置 健 太 郎ら

新しい試薬

- 有機銅錯体 野 依 良 治

業界情勢

- 感光材料工業界の展望 友 田 宜 忠

化合物合成法

- 14H-ベンゾ [a, j] キサンテン 大 田 弘 毅
 α -ニトロ-p-キシレン 福 永 公 寿

新しい反応, 他