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 ƒÀ-Aminoenones

Takehiko NISHIO*, Choji KASHIMA* and Yoshimori OMOTE*

β-Aminoenones have three functional groups, i. e. amino, double bond, and carbonyl, and show the cha-
racteristic behaviors of these groups. They also behave as vinylogues of amide as well as enamine or enone.
Moreovere, ƒÀ-aminoenone has four geometrical isomers, trans-s-cis, trans-s-trans, cis-s-cis, and cis-s-trans.
From these points of view, ƒÀ-aminoenones are much interesting in synthetic, physicoorganic, biological, and
pharmaceutical works. Recently, a number of papers on ƒÀ-aminoenones have reported. This review contai-
nes the syntheses, reactions, and properties of ƒÀ-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一アミ ノエ ノンは ＞N-C=C-C=0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。

β-Aminoenone β-lminoketone

〔1〕

β-lminoenoI

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的見地よ り興
味深いものである。 しかも,こ れらの五変異性体は相対
的な安定性の問題からかな り β-アミノエ ノン型にかた

trans-s-trans trans-s-cis
〔2〕

cis-s-trans CIS -S -CIS

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一アミノエノ 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一ア 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 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っいて, 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

ひア ミノエノンの一般的な合成法は次のよ うに大 き

* 筑波大学化学系
* Department of Chemistry, The University of Tsu-
kuba

526

527 有機合成化学第34巻第8号(1976) (2)
く分類される。
2.1. β一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R1,R3により,2種類の
β一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ciu-u-ciu体が,三級アミノエノンではtmnu-5tramu体とtmnu-u-ciu体の構造異性体が存在する。
〔3〕
また,かさ高い置換基(R4,R5)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一-ケトンからは
tmnu-utγm3体の β一アミノエノンがえられる。
〔4〕
鹿島ら2)はひ-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,ci5-utmnu体
の β一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。
〔5〕
2.2.β 一クロロビニルケトンと種々のアミンの置換
反応8異性体を含むことなく種々の β一アミノエノン
を合成することが可能であり,かつ定量的に反応する。
〔6〕
2.3.イソオキサゾール誘導体の水添分解4,5)
〔7〕
この反応では直接N一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(R1諜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,R1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1:1一環化付加物の開裂
により β一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っの開裂様式がある。
〔8〕
R2=R4=Hのときは当然,2種類の β一アミノエノンの混
合物が生成する6の。
〔9〕
Opit3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。
〔10〕
また,過剰のケテンが存在すると,生成したかアミ
ノエノンとケテンの聞に1,4環化付加が起り,2Hゼ
ランー2一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 一アミノエノンがえ
られるが,同時に1:2付加物も生成する9)。

(3) β一アミノエノン化合物の化学 528
〔11〕
キノイドヨウ化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一アミノエノン
(2)がえられる10)。
〔12〕
(1) (2)
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)
〔13〕
ケトアセチレン化合物ヘアミンの付加反応12)
〔14〕
アミノイノン化合物ヘプロトン酸の付加反応13)
一〔15〕
3.β 一アミノエノンの反応
3.1.プロトン化 β一アミノエノンは箭にも述べた
ように,一方では酸アミドのvinylogueであり,他方で
(1) (工1) (工工工)
〔16〕
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一炭素原子上にプロトン化がおこることが考えら
れる。
NMRスペクトルを用いて,trmu-5-ci5,ciu-u-ci5,
tmnu-utmnu体のプロトン化の速度を調べると,ko》
k=》k。-cの順に主として,O一プロトン化が起る14)。同
様にAltらは1,皿,皿はそれぞれ,-エン,α,β一不
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一アミノエノンのプ
ロトン化をUV吸収スペクトルで検討し,O一プロトン
化が圧倒的に大きV・ことを報告している15)。ciu-u-tmn3
構造をもつ-ヒドロヒ。リドンでは窒素原子上にプロトン
化が起る16)。一方,Greenhi11ら17)によって,β 一アミノ
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一アミノエノン
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
〔17〕
求電子位置
〔18〕
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-リニャール反応などに多くみ
られる。
TypeIの例:Nアルキル化の例は非常に少い。Δ8・9一
オクタヒドロー7一キノロン(3)をアルキル化すると0一ア
ルキル化物(5)とほぼ同じ収率で,亙アルキル化物(4)
がえられる18)。
(3) (4) (5) 〔19〕

529 有機合成化学第34巻第8号(1976) (4)
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5)。
Type皿の例:シス型の β一アミノエノン(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一メチル化(Type皿)が0一メ
チル化(Type皿)に優先しておこる。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一アルキル化物およびO一
プロトン化物がえられる18,19)。
(6) (7) (8)
(8)
(9)
〔20〕
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=1～3では炭素原子上,酸素原子上の両方でアル
キル化がおこるが,n=4の場合にはC-アルキル化の
みであった。
〔21〕
非環状の β一アミノエノンのO一アルキル化はLeonard
らによって見出されている20)。
(10)
(11)
〔22〕
0一アシル化は化合物(1-)と酸塩化物の反応に見られ
る21,22)。この反応で,O一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一アシル化物がえられ
ないと説明されている。
(12)
(13) (14)
(15)
〔23〕
β一モルホリノエノン(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一ニトロベンゼンスルフェニルクロリドとの
反応で,C一アルキル化物に対応する(15)を与
える22)。
Type皿の例:非環状 β一アミノエノンを過
剰のヨウ化エチルと還流温度で反応させると,
0一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)。
〔24〕
(16)
環状のトランス β一アミノエノンにおいてはO一アル
キル化が唯一の反応経路である18'20)。
(17)
〔25〕
(18)
(19)
(20) (21)

(5) β一アミノエノン化合物の化学 530
0一アシル化はHunigらによって見出された23)。生成
物はケトエステルの形で単離。
(22)
〔26〕
(23)
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一アシル化物(25)と(26)の
ようなアミノエノンがえられる9)。
(24) (25)
〔27〕
(26)
Hickmottらは σ,β一不飽和酸塩化物との反応で環化
生成物をえている24)。
〔28〕
(27) (28)
この反応は最初O一またはN-アシル化後 〔3,3〕シ-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。
(29〕
塩化トリクロロアセチルとの反応では,O一アシル化
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。
〔30〕
(29)
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。
-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)。
〔31〕
(30)
β一モルホリノエノン(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)。
〔32〕
(31) (32)
TypeWの例:この反応は β一アミノエノン
の7位における炭素一炭素縮合反応に相当す
る。吉本ら27)は β一アミノエノンをブチルリチ
ウムを用いて,ニロゲン化アルキルと反応さ
せ,高収率で,γ 位のアルキル化物をえてい

531 有機合成化学)第34巻第8号(1976) (6)
る。環状 β一アミノエノンでも同様の結果をえている。
〔33〕
ハロゲン化アルキルの代りにアルデヒドを用いると γ
位に水酸基をもつ β一アミノエノンが生成する。一方,
ブチルリチウムの代りにp一トルエンスルホン酸1,4--
アザビシクロオクタン(DABCO)などを用いて,アル
デヒドと反応させても同様の反応がおこる29)。Bryson
ら28)はリチウム-イソプロピルアミドを用いて,分子内
で反応をおこさせ二環性化合物を合成している。
(33)
(34) 〔34〕
化合物(35)は4位(γ 位)と6位の炭素がメチル化さ
れる30)。
(35) (36) (37)
〔35〕
ジヒドロピリドン誘導体を液体アンモニア中,金属ア
ミドと処理して,ニロゲン化アルキルと反応させると,
5位がアルキル化される31)。
〔36〕
TypeVの例:フェニルリチウムとの反応がこれに含
まれる32)。
〔37〕
(39)
TypeVIの例:-リニャール試薬は β一アミノエノン
の β 位の炭素を求核的に攻撃して,エノン化合物に導
く33～35)。
一〔38〕
リチウムフェニルアセチリドとの反応でも同様の反応
が見い出されている36)。
〔39〕
(40)
3.3. ケテン,スルフェンとの反応 β一アミノエノ
ンはケテン,スルフェンと反応させると,〔4+2〕 付加
環化後,生成すると考えられるピロン,スルトン誘導体
を与える37)。
〔40〕
〔41〕
一方 ,吉本ら29)は β一アミノエノン(10)をDABCO
存在下,塩化メタンスルホニルと反応させて,チオピラ
ンー1,1--オキシド(41),(42)をえている。
〔42〕
(41) (42)

(7) β一アミノエノン化合物の化学 532
これは求核反応のType]V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。
〔43〕
(43)
-クロロケトンとの反応でも同様に,Type]V型の生
成物がえられている29)。
〔43〕
一方 ,Bignardiらは1,4一付加体の生成を報告してい
る38)。
〔44〕
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
異る39)。室温では β一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。
(44)
〔45〕
(45A)
(45A)と(45B)の存在はNMRスペクトルで確認
している。
(46)
〔46)
(47)
化合物(46),(47)は(45)の環化によって生成す
る。一方,Jirkovsky40)は β一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一アシ
ル化と類似の1:1付加物をえている。
(48)
(49) (50) 〔47〕
イソチオシアナートとの反応では,C一アシル化と類
似の生成物を与える41,42)。
〔48〕
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)。0一アミノベンゾフェノンはアミノ基と反応
する43)。
(51) (52)
〔49〕

533 有機合成化学第34巻第8号(1976) (8)
3.5. 光化学反応共役エノン系の光化学反応は詳
細に研究されているが β一アミノエノン系の光化学反応
はそれほど注目されていない。山田ら44～46)はtmn5-U-tmnu型の β一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。
〔50〕
増感,消光反応の実験より,いずれもn→ π*三重頂
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
メチル基を導した β一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。
〔51〕
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一アミノエノ
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3一アミノフランの生
成48)などが報告されている。
(53) (54) (55)
(52〕
(56)
〔53〕
(57) (58)
一方,鎖状の β一アミノエノンは光によってピ
ロール誘導体を,瓦N--アルキルアミノペンゾ
フェノンはインドール誘導体を与える49)。 〔54〕
いずれの反応も励起カルボニル酸素の δ一位の水素引
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。
〔55〕
分子内水素によりcゼU-U-C∫U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一ジプロモマレインイミドと α一炭
素上で求核置換反応をすることが報告されている50)。
(59)
〔56〕
(60)

(9) β一アミノエノン化合物の化学 534
2,5-ジアミノベンゾキノンも一種の β一アミノエノン
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)。
〔57〕
〔58〕
(61) (62)
この反応は励起キノン酸素の分子内 γ一水素引抜き反
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-ン誘導体を与える54)。
〔59〕
環状 β一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-ン
ジオン型の化合物が生成する55)。
〔60〕
Coatesら56)は β一アミノエノン(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。
〔61〕
(63) (64)
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一アミノエノンでは環拡大生成物
がえられる57)。
(65)
〔62〕
(66) {63〕
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)。
〔64〕
(67) (68)
この反応は(67)のカチオンラ-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。
〔65〕
一方 ,還元反応では二重結合が還元される59)。還元剤
〔66〕
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一クロローβ一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)。
〔67〕

535 有機合成化学)第34巻第8号(1976) (10)
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。
プロモ化は窒素上の置換基および反応条件により異
(40)
(69) (70)
〔68〕
(71)
鎖状 β一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)。
SC1、との反応ではスルフィドが生成するがS2C1、と
の反応では-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)。
(72)
(74)
(73) 〔69〕
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)。
〔70〕
-メチルスルポ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)。
〔71〕
4. β一アミノエノンの性質
β一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一アミノエノンの π→ π*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,-ヒドロヒ。リドン誘導体はci5-u-tmnu,3一アミノ
ー2一シクロヘキセンー1一オンはtr4nu-5tmn5 ,一および
二級アミノエノンはci5-5-ci5)された。 β一アミノエノ
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ーβ一アミノ基+75(nm)
N-アルキル+10
置換基などによる吸収帯のずれ
α一アルキル十10
β一アルキル十12
エキソニ重結合十5
エンドニ重結合+5
トランスーβ一アミノ基+65
シスーβ一アミノ基十75 〔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R1-CO--CH=C(R2)NR3R4
のように固定していない β一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一アミノエノンのUV吸収スペクトルの測定からかア
ミノ基の深色効果はcis-s-tmnu体では+80～90nm,
tranu-s-ciu体では+60～70nm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 Δ8・9-オクタヒドロー7一キノnン(3a)の互変
異性体は(3a)のN,およびO一アルキル化物(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。
(3a) (3b) (3c) 〔73〕

(11) β一アミノエノン化合物の化学 536
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,Greenhi11ら70)は3一ア
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一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108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～1)。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。
〔74〕
(78a) (～8b)
4.2. 赤外線(IR)吸収スペクトル β一アミノエノ
ンのIR吸収スペクトルは1500～1700cm-1と3000～
3700cm-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一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,tmn5-5-tmn3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
(75) (76) (77)
(79)
(80)
(81)
(79)は固体状態では1660(C=0),1573(C=C),3410,
3310cm-1(=H)に吸収を示す。一方,四塩化炭素溶液
中では1646(C=0),1561(C=C),3160cm-1(分子内
水素結合による=H)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トランスーシス異性化すること
を示すものである。さらに鎖状の β一アミノエノン;RL
CO-CH=CH=R2R3では1500～1700cm-1の領域にC=
0(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=0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u-ciu,u-tmnu異性体を決めることができる73)。
また,一級アミノエノンにおける=H2領域の2本の吸
収および0=C-C=C〈 領域の3本の吸収を低温ならび
に室温で測定し,トランスーシス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下げる
効果があることを報告している｡Dudek～5)はIR吸収ス
ペクトルにおける 〉=H,およびキレートによるカルボ
ニルの吸収と=MR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いガイドとなることを示唆
している。
4.3. 核磁気共鳴(=MR)スペクトル=MR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V・る。-ス(ア
セチルアセトン)エチレン-イミン(82)の=MR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)。
(82a) (82b1)
〔75〕
(82c)
i)アミノプロトンの化学シフト値が水素結合によっ
て,10ppm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-ナルが隣i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っのメチレンプロトンの化学シフト差(Δ δ)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;R-CO-CH=C(R)=HR'
の場合も,同様に95%以上アミノエノン型として存在

537 有機合成化学第34巻第8号(1976) (12)
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(Ha,
Hb)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)。
(83) R=Me R1= Me
(84) R=Me R1= CH2Ph
(85) R=Ph R1= Me
(86) R=Ph R1= CH2Ph
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(構造異性体の変
化をMOの計算と結びつけている。さらに,15N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(79)。われわれは80)種々の
構造異性体を有する β一アミノエノンの 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。
〔76〕
δ:化学シフト δ。:基準化合物の化学シフト
Δδstmc: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,Δ δA,: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,qo:
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;R-CO-CH=C(R1)
NR2R3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一
炭素原子問の回転障壁エネルギーを出している。それに
よると
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(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-カルを失った.M-17に特徴的なピー
クが観測される82)。
〔77〕
その他,各種スペクトルに関する報告は β-アミノエ
ノンに関する論文中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一ア
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(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目受理)
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, Tetra-hedron 24 4299 (1968)
d) H. BOhne, 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. Ya-mamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 46 310(1973)
5) C. Kashima, Y. Yamamoto, Y. Tsuda, J. Org.
Chem. 40 526 (1975)
6) H.Hoch, S. Hunig, 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

(13) β-アミノエノン化合物の化学 538

(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, Hely. 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. Dioxon, J.V. Greenhill, J. Chem. Soc.(Pe-rkin 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, Tetra-hedron 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. Hiinig, E. Liicke, 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, Tetra-hedron Lett. 1 973 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. KObrich, 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, Tetra-hedron Lett. 1974 51
36) P. Schiess, Hely. 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) 0. 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) 0. Tsuge, A. Inaba, Bull. Chem. Soc. Japan 46 2221 (1973)
43) A. Metallidis, A. Sotiriadis, D. Theodorponlds, J. Heterocycl. Chem. 12 359 (1975)
44) K. Yamada, T. Konakahara, S. Ishihara, H. Kanamori, T. Itoh, K. Kimura, H. Iida, Te-trahedron 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. Kashi-mura, H. Iida, Tetrahedron Lett. 1974 1741
47) C. Kashima, M. Yamamoto, Y. Sato, N. Su-giyama, Bull. Chem. Soc. Japan 42 3596 (1969)
48) T. Nishio, H. Aoyama, Y. Omote, Hetero-cycles 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, Synthe-sis 1974 58
60) M.E. Kuehne, C. Bayha, Tetrahedron Lett. 1966 1311
61) H. BOhme, R. Braum, Ann. Chem. 744 27 (1961)
62) 徳光隆雄,林 隆之,日 化誌1974915
63) 徳光隆雄,林 隆之,日 化誌19732152
64) R. Gompper, H. Enchner, H. Kast, Ann. Chem. 675 151 (1964)
65) 徳光隆雄,林 隆之,有 合化33478(1975)
66) P. Bravo, G. Gaudiano, A. Vmani-Ronchi, Tetrahedron Lett. 1969 679

539有機合成化学第34巻第8号(1976)(14)
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, Hely. 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, Spectro-chimica. 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. Vo1pp, 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. Mar-
 shall, 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(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 西村功ら
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-ニルマ-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(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一ベンゾ〔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