ベンゾクロモン誘導体のフラグメンテーション

The Mass Spectra of Benzochromones.

立 松 晃*・福島清吾**・野呂忠敬**・斉木保久**

AKIRA TATEMATSU, SEIGO FUKUSHIMA, TADATAKA NORO, YASUHISA SAIKI,

上 野 明**・赤堀幸男**・中田尚男***

AKIRA UENO, YUKIO AKABORI AND HISAO NAKATA

(1970年11月27日受理)

The mass spectra and fragmentations of several benzochromone derivatives, Ia-IIIId, are discussed. For unsubstituted benzochromones, Ia, IIa, and IIIa, the expulsion of carbon monoxide and the retro-Diels-Alder (RDA) cleavage of their hetero rings were shown to be the two major fragmentation pathways (Scheme 1).

The three mono-methoxylated derivatives, Ib, IIb, and IIIb, exhibited a strong M-15 peak that is attributed to the loss of a methoxyl methyl group from the molecular ion. For the compounds IIb and IIIb, this M-15 ion then undergoes an RDA cleavage of the hetero ring to afford an intense peak at m/e 185, followed by the loss of carbon monoxide to give the m/e 157 ion (Scheme 2). In the case of Ib, however, the M-15 ion gave an ion at m/e 169 with simultaneous loss of two carbon monoxide units (Scheme 3). The stability of a respective ion appears to be responsible for these differences.

On the other hand, no M-15 peak was observed in the spectra of Ic, IIc and IIIc. This result is accounted for by assuming the localization of an ion radical at an ether oxygen atom in their molecular ions. The fragmentations of Ic are shown in Scheme 4. When the methoxyl group and the carbonyl group are in a peri-position, an intense M-CHO peak appears. The participation of the methoxyl group on this fragmentation is confirmed by the deuteriated derivative, IIIc-d₃.

Dimethoxylated compounds, Id and IIId, showed M-CH₃ and M-CH₃-CO peaks, while isomeric IId afforded M-CH₃ and M-CH₃-CHO peaks. Their fragmentations are depicted in Scheme 5.

1. 緒 言

クロモン誘導体の質量スペクトルについては、すでにいくつかの報告¹⁻⁴⁾が見られるが、ベンゾクロモン類についての研究は従来あまり行なわれていない。この系統の化合物では、芳香環のπ電子、カルボニル基、エーテル型の酸素原子などとりやすい電子をもった3種類のグループがあり、そのフラグメンテーションもかなり複雑になるのではないかと予想される。

今回われわれは、つぎのようなI~IIIの基本骨格をもったベンゾクロモンをえらび、それぞれについて誘導体a~dを合成⁵⁻⁷⁾してそのフラグメンテーション

を検討したので報告する。

(I)

(II)

(III)

	(a)	(b)	(c)	(d)
R ₁ =	H	OCH ₃	H	OCH ₃
R ₂ =	H	H	OCH ₃	OCH ₃

* 名城大学薬学部 (名古屋市中区)

Faculty of Pharmacy, Meijo University (Showa-ku, Nagoya)

** 静岡薬科大学 (静岡市小鹿)

Shizuoka College of Pharmacy (Oshika, Shizuoka)

*** 愛知教育大学化学教室 (刈谷市井ヶ谷町)

Department of Chemistry, Aichi Kyoiku University (Igaya, Kariya, Aichi)

2. 質量スペクトルの測定

質量スペクトルは日立 RMU-7 型質量分析計を用い、つぎの条件で測定した。

イオン加速電圧 1800V
イオン化電圧 70eV
全放射電流 80 μ A
イオンソース温度 200~250 $^{\circ}$ C

3. フラグメンテーションの解析

3.1 化合物 Ia, IIa, IIIa.

単純なベンゾクロモン誘導体 Ia, IIa, IIIa では、とくに新しいフラグメンテーションはなく、 γ -ピロン環のフラグメンテーション⁸⁾と同じく、分子イオン

からの脱一酸化炭素反応と、retro-Diels-Alder 開裂 (RDA 開裂) とがおもなフラグメンテーションとなっている。

たとえば Ia では、m/e 210 の強い分子イオンピークのほかに、脱一酸化炭素にもとづく m/e 182 のピーク、RDA 開裂による m/e 170 のピークが顕著に現われている (Fig. 1)。また、準安定イオンピークの検討から、それらのフラグメンテーションの過程を Scheme 1 のように推定することができる。

なお、化合物 Ia, IIa, IIIa について注目すべき点は、これらの化合物がメチル基をもっているにもかかわらず、分子イオンからメチル基の脱離した M-15 のフラグメントイオンが全く現われないことであろう。

Fig. 1. The Mass Spectrum of Ia.

Scheme 1. Fragmentations of Ia.

3.2 化合物 Ib, IIb, IIIb.

つぎに、化合物 Ib, IIb, IIIb ではいずれも M-15 のピークが現われている (Fig. 2)。これはおそらくメトキシ基のメチルの脱離によるものと思われ、そのフラグメンテーションも分子イオンのイオンラジカルを driving force として無理なく説明できる。

一方、IIb, IIIb ではこの M-15 の m/e 225 のイオンからヘテロ環の開裂がおきて m/e 185 のイオンとなり、さらにこれから脱一酸化炭素によって m/e 157 のイオンが生成している。(Scheme 2)

しかし Ib ではこのフラグメンテーションが認められず、比較的弱い M-15 のイオンからは 56 質量単位

Fig. 2. The Mass Spectrum of II b.

Scheme 2. Fragmentations of II b and III b.

Fig. 3. The Mass Spectrum of I b.

Scheme 3. Fragmentations of I b.

(おそらく 2 CO) 少ない m/e 169 が現われている (Fig. 3)。これは II b, III b と同様に M-15 イオンの開裂を考えた場合、生成されるべき m/e 185 に相当するイオンが芳香環を全く失なって 2 つの不安定なオルトキノン型になってしまうためと思われる。したがってこの場合には、それよりもむしろ M-15 のイオンから 2 個の CO を失なうフラグメンテーションの方が優先するのであろう (Scheme 3)。

3.3 化合物 I c, II c, III c .

化合物 I c, II c, III c では興味あることに、メトキシ基が存在するにもかかわらず M-15 のピークは全く現われない (Fig. 4)。これは、分子イオンにおいてイオンラジカルが局在する酸素原子に対しメトキシ基がいずれもメタ位にあり、フラグメンテーションに必要な電子の移動が不可能なためと思われる。同様な考察はメトキシ基をもった α -クマリン誘導体の場合にも報告されている。⁹⁾

一方、II c, III c では非常に強い M-CHO (m/e 211) のイオンが現われている (Fig. 4)。ベンゼン環に 2 つの酸素原子がメタ位に結合した *m*-ジメトキシベンゼンの場合にも M-CH₃ ではなくて M-CHO のピークが現われていることが知られている¹⁰⁾ ので、おそらくこ

れも同様なフラグメンテーションによるものと思われる。

しかし同じメタ位の関係にあっても I c のスペクトルではこの M-CHO のピークが現われず、そのフラグメンテーションは分子イオンからの脱一酸化炭素と、それにつづくメチル基の脱離となる (Scheme 4)。したがって、II c, III c の M-CHO のフラグメンテーションでは、隣接したカルボニル基がこれに関与しているのかも知れないが、現在のところその詳細な機構は不明である。

ただ、脱離する CHO ラジカルが、II c, III c のメトキシ基と密接な関係のあることだけは重水素ラベルの方法により確認することができた。すなわち、化合物 III c のメトキシ基を OCD₃ にした III c-*d*₃ では、対応するピークが M-30 に現われ、CDO ラジカルの失われたことがはっきりわかっているからである。

(Fig. 5)

3.4 化合物 I d, II d, III d

化合物 I d, II d, III d では、いずれも M-CH₃ のイオンが強く現われている (Fig. 6)。また、I d, III d ではこの M-CH₃ のイオンから脱一酸化炭素したフラグメントイオンが m/e 227 に現われている。一方、化

Fig. 4. The Mass Spectra of I c and III c.

Scheme 4. Fragmentations of I c.

Fig.5. The Mass Spectrum of IIIc-d₃.

Fig.6. The Mass Spectrum of IIId.

Scheme 5. Fragmentations of Id, IIId, and IIIId.

合物 IIId だけは、 $M-CH_3$ のイオンから CHO ラジカルがとれて、 m/e 226 にフラグメントイオンが現われている。これらの化合物のフラグメンテーションを Scheme 5 に示した。IIId の $M-CH_3$ イオンにおける CHO の脱離はさきの IIc, IIIc の $M-CHO$ のフラグメンテーションと比較して興味あるものであるが、その詳細な機構は今後の検討に待たねばならない。

4. 結 論

以上の結果からみると、ベンゾクロモン誘導体のフラグメンテーションは予想に反して比較的簡単であった。しかし、一般に、有機化合物分子のフラグメンテーションは構造の変化に微妙な影響をうけるので、ここにとり上げた化合物以外の、もっとちがった置換基をもったベンゾクロモン類についても上と同様の簡単なフラグメンテーションを期待できるかどうかは、なお検討の余地があるものと考えられる。

最後に、今回われわれの取り扱った化合物に関する限り、フラグメンテーションの解析にあたってはつぎの3つの基本的な考え方が極めて有効であった。

1) 分子イオンにおけるイオンラジカルは特定の原子上に局在していて、フラグメンテーションはそのイオンラジカルを *driving force* としてひきおこされる。

2) 結合の開裂の原因となるべき電子の移動は、このイオンラジカルを出発点とした、電子のスムーズな再配分にもとずいておこる。

3) このようにして生成されたフラグメントイオンは、その構造の安定性が有機化学的にみて納得できるものでなくてはならない。

文 献

- 1) R. I. Reed and J. M. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5949.
- 2) C. S. Barnes and J. L. Occolowitz, *Aust. J. Chem.*, **17**, 975 (1964).
- 3) Y. Itagaki, T. Kurokawa, and S. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 538 (1966).
- 4) H. Audier, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 2892.
- 5) A. Ueno and S. Fukushima, *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 129 (1966).
- 6) 福島, 野呂, 斉木, 上野, 赤堀, 薬学雑誌, **88**, 1135 (1968).
- 7) 福島, 野呂, 斉木, 上野, 赤堀, 薬学雑誌, **89**, 851 (1969).
- 8) 中田, 立松, 質量分析, **15**, 5 (1967).
- 9) R. H. Shapiro and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **30**, 955 (1965).
- 10) C. S. Barnes and J. L. Occolowitz, *Aust. J. Chem.*, **16**, 219 (1963).