o-ヒドロキシアセトフェノン類の質量スペクトル

Mass Spectra of Some *o*-Hydroxyacetophenones

江口 鎮子*・野田 吉弘*・松尾 昭彦*・中山 充*

林 修一*

SHIZUKO EGUCHI, YOSHIHIRO NODA, AKIHIKO MATSUO, MITSURU NAKAYAMA
AND SHŪICHI HAYASHI

(1973年12月6日受理)

Mass spectra of some *o*-hydroxyacetophenones were studied. The fragmentation is discussed on the basis of high resolution data and deuterium labeling. The resulting fragment patterns are clearly influenced by the position of the methoxy group.

It is shown that the significant structural information can be obtained from mass spectra of *o*-hydroxyacetophenones.

1. 緒 言

天然から単離された酸素環式化合物の一群として、*o*-ヒドロキシアセチルクロメン誘導体 (例えばエボジオノール (I)¹⁾、デスメチルエンセカリン (II)²⁾、リパリオクロメンA³⁾ など) が知られている。著者らはこれらの化合物の全合成を行ない、構造を確定した⁴⁾。今回はこれらの化合物の質量スペクトルを考察するために、モデル化合物として *o*-ヒドロキシアセトフェ

ノン (III) および3種のモノメトキシ-*o*-ヒドロキシアセトフェノン (IV, V, VI) の質量スペクトルを検討したので報告する。

アセトフェノン類の質量スペクトルに関する報告は、Meyersonの研究⁵⁾ や置換アセトフェノン類の置換基効果の研究⁶⁾ など数多く知られている⁷⁾。しかし、*o*-ヒドロキシアセトフェノン類特にメトキシ基の位置異性体相互の質量スペクトルを比較した報告はみあたらない。

*広島大学理学部化学教室 (広島市東千田町)

Faculty of Science, Hiroshima University (Higashisenda-machi, Hiroshima, 730 Japan)

2. 実験

2.1 質量スペクトルの測定

通常の質量スペクトルの測定には日立 RMS-4 型質量分析計を、また高分解能質量スペクトルの測定には日立 RMU-7 L 型質量分析計と O O 2 型データライザーのオンラインシステムをそれぞれ用いて測定した。

測定条件はつぎのとおりである。

イオン加速電圧： 1.5 kV (RMS-4)
 3.2 kV (RMU-7L)
 イオン化電圧： 80 V (RMS-4)
 70 V (RMU-7L)

全放射電流： 80 μ A
 試料加熱温度： 200 $^{\circ}$ C

2.2 試料

o-ヒドロキシアセトフェノン類 (Ⅳ～Ⅵ) はそれぞれ文献記載の方法で合成した。また、それぞれの重水

素メチルエーテル (Ⅶ～Ⅸ) は相当するヒドロキシ体から Merwe らの方法⁸⁾ またはアセトン中炭酸カリウムを縮合剤とする沃化重メチルとの反応を用いて合成した。

3. 結果および考察

3.1 *o*-ヒドロキシアセトフェノン (Ⅲ) の質量スペクトル

o-ヒドロキシアセトフェノン (Ⅲ) の質量スペクトルおよびその主要ピークの高分解能質量スペクトルから得られたエレメントテーブルを Fig. 1 と Table 1 に示した。

アセトフェノンは分子イオンからアセチル基のメチル基がメチルラジカル ($\cdot\text{CH}_3$) として脱離することが知られている⁷⁾。Ⅲにおいても同様な開裂が起り、分子イオン (M^+ ; m/e 136) からメチルラジカルが脱離した m/e 121 が基準ピークとなり、引き続き一酸化炭素 (CO) が 2 回脱離して m/e 93 および m/e 65 のピーク

Fig. 1. Mass spectrum of *o*-hydroxyacetophenone (Ⅲ).

Table 1. Element table of *o*-hydroxyacetophenone (Ⅲ).

Intensity	Element	m/e (Obs.)	m/e (Calc.)
24	C_5H_5 ← —CO	65.0395	65.0391
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_1$ ← —CO	93.0362	93.0340
9	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_1$ ← —CO	94.0148	94.0418
100	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ← —CH ₃ —CH ₂ =C=O	121.0283	121.0288
51	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ← —CH ₃ —CH ₂ =C=O	136.0533	136.0524

ークが生成する。Ⅲに特有なものとしては、メタステーブルイオンピークは観測されなかったが、分子イオンからケテン ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) の脱離した m/e 94 のピークが観測された。Ⅲの主なフラグメンテーションを Scheme 1 に示した。

3.2 2-ヒドロキシ-4-メトキシアセトフェノン (Ⅳ) の質量スペクトル

Ⅲの4位にメトキシ基を1個もった2-ヒドロキシ-4-メトキシアセトフェノン (Ⅳ) の質量スペクトルおよび主なピークのエレメントテーブルを Fig. 2 およ

Fig. 2. Mass spectrum of 2-hydroxy-4-methoxyacetophenone (Ⅳ).

Table 2. Element table of 2-hydroxy-4-methoxyacetophenone (Ⅳ).

Intensity	Element	m/e (Obs.)	m/e (Calc.)
2	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_1$ ←	80.0265	80.0262
8	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_1$ ←	95.0462	95.0496
8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ←	108.0188	108.0210
2	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2$ ←	123.0470	123.0446
100	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$ ←	151.0399	151.0395
44	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ ←	166.0640	166.0629

び Table 2 に示した。

Ⅳの質量スペクトルはⅢのそれと類似しているが、一般にピークは小さい。基準ピークは分子イオン (m/e 166 : $C_9H_{10}O_3$) からメチルラジカルが脱離した m/e 151 ($C_8H_7O_3$) である。このメチルラジカルがアセチル基あるいはメトキシ基のいずれから脱離したかを明らかにするため、Ⅳの重水素メチルエーテル (Ⅶ) を合

成し比較検討した (Fig. 3, Table 3)。

Ⅶの質量スペクトルからⅣ、Ⅶの基準ピーク ($M-CH_3$) はアセチル基のメチルラジカルが脱離したものであることがわかった。このことは、2-ヒドロキシ-4, ω -ジメトキシアセトフェノン (Ⅹ) および2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニルベンジルケトン (Ⅺ) に $M-CH_3$ のフラグメントイオンが存在しないことから支

Fig. 3. Mass spectrum of 2-hydroxy-4-deuteromethoxyacetophenone (Ⅶ).

Table 3. Element table of 2-hydroxy-4-deuteromethoxyacetophenone (Ⅶ).

Intensity	Element	m/e (Obs.)	m/e (Calc.)
13	$C_6H_4O_1D_3$ ←	98.0687	98.0685
6	$C_6H_4O_2$ ← —CO— CD_3	108.0208	108.0210
3	$C_7H_4O_2D_3$ ← —CO—	126.0625	126.0634
100	$C_8H_4O_3D_3$ ← —CO—	154.0574	154.0582
40	$C_9H_7O_3D_3$ ←	169.0822	169.0817

持される。基準ピークから、さらにⅢと同様に一酸化炭素が引き続いて2回脱離して、Ⅳでは m/e 123, 95, Ⅶでは m/e 126, 98 のピークが生成する。Ⅳでは新たに m/e 123 のイオンから4位のメトキシ基のメチルラジカルが脱離して m/e 108, ついで一酸化炭素が脱離して m/e 80 のピークを生成した。Ⅳの主なフラグメンテーションを Scheme 2 に示した。

3.3 2-ヒドロキシ-5-メトキシアセトフェノン (V) の質量スペクトル

2-ヒドロキシ-5-メトキシアセトフェノン (V) の質量スペクトルおよび主なピークのエレメントテーブルを Fig 4 および Table 4 に示した。

V の質量スペクトルには、Ⅳと共通な m/e 166, 151, 123, 108, 95 などのイオンピークの外に、 m/e 148,

133, 105 の特異なイオンピークが観測された。高分解能スペクトルの測定結果から m/e 148 ($C_9H_9O_2$) は分子イオン (m/e 166: $C_9H_9O_3$) から水の脱離したものであり、 m/e 133 ($C_9H_8O_2$) は基準ピーク (m/e 151: $C_9H_7O_3$) から水の脱離したピークである。 m/e 151 のフラグメントイオンが観測されたことから、基準ピーク (m/e 151) がアセチル基とメトキシ基のそれぞれからメチルラジカルが脱離したイオンであることを予測させる。これらの事実を明確にするために、V の重水素メチルエーテル (Ⅷ) を合成し、その質量スペクトルを測定した (Fig. 5, Table 5)。

Ⅷのエレメントテーブルから、 m/e 151 のピークは分子イオン (m/e 169: $C_9H_7O_3D_3$) から水が脱離した $C_9H_5O_2D_3$ ($M-H_2O$) と5位のメトキシ基から

Fig. 4. Mass spectrum of 2-hydroxy-5-methoxyacetophenone (V).

Table 4. Element table of 2-hydroxy-5-methoxyacetophenone (V).

Intensity	Element	m/e (Obs.)	m/e (Calc.)
12	$C_6H_7O_1$ ←	95.0495	95.0495
11	$C_7H_5O_1$ ←	105.0349	105.0340
12	$C_8H_4O_2$ ←	108.0226	108.0211
13	$C_7H_7O_2$ ←	123.0449	123.0455
12	$C_8H_5O_2$ ←	133.0265	133.0289
5	$C_9H_8O_2$ ←	148.0523	148.0523
100	$C_8H_7O_3$ ←	151.0377	151.0394
70	$C_9H_9O_3$ ←	166.0655	166.0629

Fig. 5. Mass spectrum of 2-hydroxy-5-deuteromethoxyacetophenone (VIII).

Table 5. Element table of 2-hydroxy-5-deuteromethoxyacetophenone (VIII).

Intensity	Element	<i>m/e</i> (Obs.)	<i>m/e</i> (Calc.)
15	C ₆ H ₄ O ₁ D ₃	98.0686	98.0684
7	C ₇ H ₃ O ₁	105.0341	105.0340
13	C ₆ H ₄ O ₂	108.0198	108.0210
19	C ₇ H ₄ O ₂ D ₃	126.0600	126.0633
15	C ₈ H ₃ O ₂	133.0272	133.0289
13	C ₈ H ₄ O ₃	151.0402	151.0395
4	C ₉ H ₃ O ₂ D ₃	151.0741	151.0719
100	C ₈ H ₄ O ₃ D ₃	154.0590	154.0583
68	C ₉ H ₅ O ₃ D ₃	169.0801	169.0817

Scheme 3

重メチルラジカルが脱離した $C_8H_7O_3$ ($M-CD_3$)の二重ピークであることが知られる。この結果、Vの基準ピーク (m/e 151) は分子イオンのアセチル基からメチルラジカルが脱離して生じたイオンと5位のメトキシ基からメチルラジカルが脱離したイオンとが100 : 13の割合で存在することがわかった。

さらに、水の脱離によって生じた m/e 151 ($C_8H_6O_2D_3$) および m/e 133 ($C_8H_5O_2$) のピークは、ともにオルト位の水酸基とアセチル基との間で脱水していることが明らかである⁹⁾。その他、 m/e 133のピークから一酸化炭素が脱離して生じる m/e 105のピークも観測された。メタステーブルイオンピークの観測と合せて、V、Ⅶのフラグメンテーションを考察し、Ⅷのフラグメンテーションを Scheme 3に示した。

3.4 2-ヒドロキシ-6-メトキシアセトフェノン (Ⅶ) の質量スペクトル

2-ヒドロキシ-6-メトキシアセトフェノン (Ⅶ) の質量スペクトルおよび主なピークのエレメントテーブルを Fig. 6および Table 6に示した。

ⅣとⅤにおいては主要開裂が同一であったのに対し、メトキシ基がアセチル基に対してオルト位にあるⅦにおいては、これらとはやや異なった質量スペクトルを与え、独自のフラグメンテーションを示している。特に連続2回のメチルラジカル脱離による m/e 136 ($C_7H_4O_3$) のイオンの生成は顕著で、この一連の開裂には、相当するメタステーブルイオンもかなりの強度で観測された。

第1段階がアセチル基からのメチル基の脱離による

Fig. 6. Mass spectrum of 2-hydroxy-6-methoxyacetophenone (Ⅶ).

Table 6. Element table of 2-hydroxy-6-methoxyacetophenone (Ⅶ).

Intensity	Element	m/e (Obs.)	m/e (Calc.)
5	$C_8H_5O_1$	93.0361	93.0340
19	$C_8H_4O_2$	108.0198	108.0211
2	$C_7H_5O_2$	121.0314	121.0289
17	$C_7H_4O_3$	136.0159	136.0160
100	$C_8H_7O_3$	151.0387	151.0394
45	$C_8H_6O_3$	166.0634	166.0629

Fig. 7. Mass spectrum of 2-hydroxy-6- deuteromethoxyacetophenone (IX).

Table 7. Element table of 2-hydroxy-6- deuteromethoxyacetophenone (IX).

Intensity	Element	<i>m/e</i> (Obs.)	<i>m/e</i> (Calc.)
5	C ₆ H ₄ O ₁ D ₁	94.0395	94.0402
13	C ₆ H ₄ O ₂	108.0181	108.0210
2	C ₇ H ₄ O ₂ D ₁	122.0377	122.0352
11	C ₇ H ₄ O ₃	136.0140	136.0160
3	C ₉ H ₅ C ₂ D ₃	151.0684	151.0712
100	C ₈ H ₄ O ₃ D ₃	154.0560	154.0582
39	C ₉ H ₇ O ₃ D ₃	169.0831	156.0818

Scheme 4

ことは、 m/e 151 ($C_8H_7O_3$) からホルマリン(CH_2O)が脱離して m/e 121 ($C_7H_5O_2$) が生成していることから容易に推察できる。また、 m/e 151がVの場合と異なりアセチル基からのメチル基の脱離にもとづくことも、($M-\dot{C}H_3-H_2O$)に相当する m/e 133のピークがないことから推察される。これらの推察を確認するために、VIの重水素メチルエーテル (IX) を合成し、その質量スペクトルを測定した。

IXでは分子イオン (m/e 169: $C_8H_7O_3D_3$) のアセチル基からメチルラジカルが脱離して、まず m/e 154 ($C_8H_4O_3D_3$) を生成することがエレメントテーブルの考察から明らかとなり、つづいて重メトキシ基の重メチルラジカル ($\dot{C}D_3$) が脱離して m/e 136 ($C_7H_4O_3$) のピークを生成することもメタステーブルイオンピーク (m^* : 113.6) の観測から明らかとなった。 m/e 136は次に一酸化炭素を脱離して m/e 108 ($C_6H_4O_2$) となる。

一方、VIにおける m/e 121 ($C_7H_5O_2$) のピークは、IXにおける m/e 122 ($C_7H_4O_2D_1$) と同様に、基準ピークの6位のメトキシ基から重ホルマリン (CD_2O) が脱離して生成することが明らかである。関係するメタステーブルイオンの観測はできなかったが、この開裂は含メトキシ基化合物にはよくみられるものである¹⁰⁾。 m/e 122 からさらに一酸化炭素が脱離した m/e 94 ($C_6H_4O_2D_1$) のピークはメタステーブルイオンピークと共に観測された。また、小さいながらVと同様に分子イオンから直接水の脱離した m/e 151 ($C_8H_5O_2D_3$) のピークも観測された。以上の結果から、IXの主なフラグメンテーションを Scheme 4 にまとめた。

4. 結 語

モノメトキシ-o-ヒドロキシアセトフェノン類は類似した質量スペクトルを示した。しかし、重水素メチルエーテルを合成して、個々のフラグメンテーションを検討したところ、メトキシ基の置換位置によりフラグメンテーションにかなりの差異があることが明らかになった。天然産o-ヒドロキシアセチルクロメン誘導体の構造決定に、質量スペクトルは十分利用できる。今後さらに、ポリメトキシ置換誘導体およびクロメン誘導体について検討し、天然産o-ヒドロキシアセチルクロメン誘導体の質量スペクトルの解析を試みたい。

文 献

- 1) F. M. Dean, "Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds", Butterworths Press, London (1963), p. 224.
- 2) F. Bohlmann and M. Grenz, *Chem. Ber.*, **103**, 90(1970).
- 3) T. Anthonsen, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 3605(1969).
- 4) a) 中山 充・西村新二・松井隆尚・林 修一・福井憲二, 日化, **91**, 1174(1970).
b) M. Nakayama, M. Ohno, S. Hayashi and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3371(1970).
c) M. Nakayama, S. Hayashi, M. Tsukayama, T. Horie and M. Masumura, *Chem. Lett.*, **1972**, 315.
- 5) S. Meyerson and P. N. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1058(1957).
- 6) M. S. Chin and A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 1073(1969).
- 7) D. H. Williams, Senior Reporter, "Mass Spectrometry", Vol. 1, The Chemical Society, Burlington House, London (1971), p. 108.
- 8) K. J. Van der Merwe, P. S. Steyn and S. H. Eggers, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3923.
- 9) 中山 充・江口鎮子・松尾昭彦・林 修一, 未発表.
- 10) 中山 充・江口鎮子・松尾昭彦・林 修一・菱田真三郎・加藤義昭, 質量分析, **20**, 89(1972).