イサチン誘導体の質量スペクトル^{*1,2}

(昭和 44 年 11 月 13 日 受理)

山田 和俊・小中原 猛雄・飯田 弘忠^{*3}

インジゴ系染料の構造研究および質量スペクトルにおける開裂経路を決定するために、まず簡単なイサチン誘導体の質量スペクトルを測定した。それらの準安定イオンピーク、高分解能質量スペクトル、同位体ピークおよび二価イオンピークを解析しそれぞれの開裂経路を解明した。

イサチン、5-クロル-6-メトキシイサチンにおいては 2 個の CO が順次脱離し、インドール 5 員環部からの開裂が優先し、ついでアニリン開裂に類似の開裂パターンがみられた。なお分子イオンからの HNC⁺O の脱離の副経路も認められた。

1-メチルイサチン、1-メチル-5-クロル-6-メトキシイサチンにおいては 1 個の CO が脱離したあとさらに CO または CH₂NH を脱離した。CO を脱離した場合はベンズアゼチニウムイオン (C₇H₆N⁺) が必ず認められ、わずかではあるが 1 位からの脱メチル反応も附随して表われた。全化合物にわたり 5, 6 位の塩素原子やメトキシ基の脱離は非常におこりにくいことがわかった。

1 緒 言

現在染料の種類は非常に多く、その数は膨大なものになっている。これらの合成、物性についての多くの報告が知られているが、構造研究および分析手段として有用であると考えられる質量スペクトルの応用についての研究は少ない¹⁾。したがってそれら化合物の開裂経路などについてはいまだ充分に解析されたとはいえない。そこで、ここに π -共役系化合物の electron impact 反応研究の一環として、インジゴ系染料の基本骨格をもつと考えられるイサチン誘導体を取りあげた。簡単なインドール誘導体の質量スペクトルについては二、三の報告²⁻⁴⁾がみられるが、イサチン誘導体についての研究はまったく知られていない。これらイサチン誘導体の質量スペクトルを、種々のマス技術およびミリマスをもちいて詳細に検討し、開裂経路をほぼ推定できたのでここに報告したい。これらの解析は勿論インジゴ系染料の質量スペクトル解析にあたり有用な知見を与えるものである⁵⁾。

2 実 験

2.1 質量スペクトル測定条件

通常の質量スペクトルは二重収束質量分析計(日立)RMU-6 E 型を用い、イオン化電圧 70 eV、全放射電流 80 μ A で測定した。イサチン、1-メチルイサチンについては、それぞれ蒸発温度 200 °C、180 °C でイオンソース温度 250 °C における加熱導入方式をとり、5-クロル-6-メトキシイサチン、1-メチル-5-クロル-6-メトキシイサチンについてはそれぞれソースヒーター温度 320 °C、240 °C における直接導入方式を採用した。また 1-メチルイサチンについては、高分解能質量スペクトルを C.E.C 二重収束質量

分析計 110 B 型を用い直接導入方式、イオン化電圧 70 eV にて測定した。

2.2 試 料

(a) イサチン 市販品を常法により精製し TLC で単品であることを確認した。

(b) 1-メチルイサチン⁶⁾ 減圧下約 40 °C で乾燥して用いた。mp 127 °C。

(c) 5-クロル-6-メトキシイサチン⁶⁾, (d) 1-メチル-5-クロル-6-メトキシイサチン⁶⁾ シリカゲルクロマトグラフィーにより精製後減圧下約 40 °C で乾燥して用いた。

3 結果および考察

3.1 イサチン イサチンの質量スペクトルは図 1 のような開裂経路を考えると主要ピークを説明することができる。なお図中 () 内の数字は m/e 37 以上の各ピークについての相対強度を示す。すなわち分子イオン M⁺ ピーク (m/e 147) (1) と M-CO ピーク (m/e 119) (4) が基準ピークである。(1)→CO→(4) の開裂における炭素脱離の位置 (2 か 3 位) はピーク解析からは決定できない。しかし HMO による結合次数 P_{rs} の計算結果^{*4}は、2 位での一酸化炭素脱離の可能性を強く支持している。

(4) は CO をさらにうしなって C₆H₅N⁺ (5) (m/e 91, 相

図 1

6) Y. Omote, H. Tazawa, Y. Fujinuma, N. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 3016 (1969).

$$*4 \quad \begin{cases} \begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 0 \\ | \quad | \quad | \\ 1 \quad 2 \quad 1 \\ | \quad | \quad | \\ 9 \quad 8 \quad 7 \end{array} & P_{13}=0.0037 \\ & P_{24}=-0.0438 \end{cases}$$

*1 この報文を「染料の質量スペクトル (第 1 報)」とする。

*2 マスと光反応との関係についての予報, 飯田弘忠, 小中原猛雄, 山田和俊, 第 10 回有機ラジカル討論会要旨集, p. 116.

*3 Kazutoshi YAMADA, Takeo KONAKAHARA, Hirotada IIDA 千葉大学工学部合成化学科: 千葉市弥生町 1.

1) J. A. Völlmin, P. Pachlatko, W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 52, 737 (1969).

2) C. Djerassi "M. S. of Org. Comp." Holden-Day Inc., San Francisco (1967) p. 610.

3) J. C. Powers, *J. Org. Chem.*, 33, 2044 (1968).

4) 表 美守, 安田紘子, 藤沼好守, 杉山 登, 日化, 89, 594 (1968).

5) 山田和俊, 小中原猛雄, 飯田弘忠, 工化, 73, 984 (1970).

対強度 29%) になる (準安定イオンピーク (m^*) が認められた) が, この (5) は, 大部分プロトン付加した (7) (m/e 92, 99%) になり, 一部は転位して (6) となり開裂する。(7) はアニリンの質量スペクトル⁷⁾における M-1 イオンに相当し, その相対強度 (99%) が非常に強いのは, 図 2 のような共鳴による安定化に帰因するものと考えられる。アルキルベンゼンにおけるトロピリウムイオンのように (5) および (7) が転移による環拡大をともなったアゼビニウムイオンラジカル (6) およびアゼビニウムイオン (8) になることについては Djerassi ら^{8,9)} の ^{13}C -アニリンなどの研究により明らかにされている。これによると (5) よりも (7) の方が, 転移しやすいことになる。(6), (8) は H_2CN , HCN を失って, それぞれ C_6H_3^+ m/e 63, およびシクロペンタジエニルイオンラジカル m/e 64 とシクロペンタジエニルイオン m/e 65 とを生じ, さらにアセチレンを失う。(5) (または (6)) および (7) (または (8)) はアセチレンを失ってそれぞれ $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}^+$ m/e 65, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^+$ m/e 66 (2%) を生じるとも考えられるが^{*5}, 後者の相対強度が非常に小さいことによりこの開裂はこの系では無視してもよい。(9), (10) よりアセチレンが失われると m/e 38, m/e 39 にピークを生じ, さらに m/e 39 は脱水素されて m/e 38 を生じること, (m^*) により確認された。(9) は $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$ (m/e 90, 15%) からの $\cdot\text{CN}$ の脱離によっても得られることが推察される。また M^+ はイサチンの特徴的なスペクトルとして m/e 104 (2) ($\text{M}-\text{HNCO}$, 2%) を経て (m^* が認められた)^{*6}, CO を失ないベンザインイオンラジカル (3) (m/e 76, 15%) を生じる。(2) の相対強度が弱いのは (2) の不安定性と二価イオン $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^{2+}$ (m/e 52, 12%) の存在などに基づくものと思われる。(3) はさらにアセチレンを失って $\text{C}_4\text{H}_2^{++}$ m/e 50 を生成する。この開裂経路は他のイサチン誘導体にもみられた。イサチンの質量スペクトルにおいては二, 三の強い二価イオンピークが観察されたことは前述のとおりであり, これらについては後述する。イサチンの開裂においては, CO と HCN , H_2CN および HNCO の脱離が主であり, インドール部分から開裂がおこると結論される。

3.2 1-メチルイサチン

1-メチルイサチンの質量スペクトル結果およびその推定した開裂経路は図 3, 図 4 に示した。() 内は図 1 と同様であり以下これに従う。なお { } 内には高分解能質量スペクトルにおける各イオンの質量数 (計算値 Calc., 観測値 Obs.) を示した。

分子イオン M^+ (11) (m/e 162) が基準ピークであり, まず CO を失なって (12) m/e 133 (33%) を生じる。(12) は CH_2NH ,

図 2

図 3

図 4

CO , H_2CN および HCN を失うと考えられるが, (12) からこれらのフラグメントが失われる開裂経路を, 図のようにそれぞれ, (A), (B), (C), および (D) とする。

(A) の経路では CH_2NH を失って, イサチンの質量スペクトルにおいて観察された (2) (m/e 104) が 89% の相対強度であらわれ (相当する二価イオンピークも認められた), さらに CO ,

5 Djerassi は 3) の報告でこれを (m^) により確認している。

6 ジヒドロベンゾフラン-3-オンの質量スペクトルにおいても (2) のイオンの存在が知られている (m^ が認められている); H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, "Structure Elucidation of Natural Products by M. S. (II)", Holden-Day, Inc., San Francisco (1964) p. 275.

7) P. N. Rylander, S. Meyerson, E. L. Eliel, J. D. McCollum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2723 (1963).

8) A. V. Robertson, C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 6992 (1968).

9) K. L. Rinehart Jr., A. C. Buchholz, G. E. Van Lear, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1073 (1968).

表 1 塩素の同位体ピーク (Doublet)

相 対 強 度 (測定値) (%)	(m/e)*	5-Chloro-6-methoxyisatin				1-Methyl-5-chloro-6-methoxyisatin				
		相 対 強 度 (計算値) (%)				相 対 強 度 (計算値) (%)				
		M ⁺	M-CO	M-(2CO+1)	M-(2CO+CH ₃)	M ⁺	M-CO	M-2CO	M-(2CO+1)	M-(2CO+CN+1)
³⁷ Cl	32.39	(213) 36.25	(185) 37.33	(158) 38.68	(142) 40.76	(227) 39.82	(199) 38.72	(171) 34.48	(170) 43.55	(144) 35.25
³⁵ Cl	100.0	(211) 100.0	(183) 100.0	(156) 100.0	(140) 100.0	(225) 100.0	(197) 100.0	(119) 100.0	(168) 100.0	(142) 100.0

* 上段の () 内は m/e の値を示し、下段の値は相対強度を示している。

アセチレンとを失ってイサチンとまったく同じように開裂する。この m/e 104 のピークについては若干問題があるがこれについてはつぎの項で説明する。(B) および (C) の経路においては (12) は CO, または H₂CN を失って m/e 105 にそれぞれ C₇H₇N⁺, C₇H₅O⁺ を生じる。(19) は図により明らかなようにその共鳴によりかなり安定していると考えられる。しかしミリマスの測定結果により C₇H₇N の存在を示している (C) の開裂経路はとらないで、(B) の経路すなわちベンズアゼチニウムイオン (17) (89%) を生じる経路をとることになる。ここで前にふれたように m/e 104 のピークとして C₇H₄O⁺ と (17) の二つが考えられるわけであるが、図により明らかなとおり、ミリマスの測定結果は後者すなわちベンズアゼチニウムイオンの存在を支持している。しかし (13), (14) のピークが認められることより前者の存在をまったく否定することはできない。さらにこれらのピークのほかに (15) および (17) より HCN がそれぞれ脱離した (16) および (18) が図示した組成を示すことを高分解能質量スペクトルによって確かめた。

(D) の経路では (12) より HCN がとれ、さらに・OH がとれたイオンが考えられるが、この経路を無視するほど、各ピークの相対強度が小さい。一方、M⁺ はメチル基を失い (図 4), 続いて CO を失って (20) m/e 118 (2%) を生じる。しかし (20) は不安定なためすぐプロトン付加されて (21) m/e 119 (3%) になり、続いて CO を失って (m* が認められた) イサチンとまったく同じ経路を通る。しかしイサチンの場合にくらべて対応するイオンの相対強度は弱かった。これはイサチンの場合 (4) が親基準ピークと同じ相対強度を持つのにに対し、1-メチルイサチンでは M-CH₃ イオン (m/e 146, 5%) の相対強度が非常に弱いので (4) に対応するイオン (21) も弱くなることが推察される。(21) から (22) への開裂でイサチンの場合と同じように準安定イオンが認められたことは前述のとおりであるが、m/e 39→m/e 38 においても同様に準安定イオンピークが認められた。なお (20) はイサチンの場合と同様に CO を失なって C₆H₄N⁺ m/e 90 (14%) になり、CN の脱離により m/e 64 を生じる経路も考えられる。1-メチルイサチンにおいてもイサチンの場合と同じように 2 価イオンピークが認められたので後述する。

3.3 5-クロル-6-メトキシイサチン

5-クロル-6-メトキシイサチンの質量スペクトルは複雑であるが、推定した主な開裂経路を図 5 に示す。この場合 3・1, 3・2 とことなり相当する準安定イオンピーク (m*) は認められなかったが、³⁷Cl と ³⁵Cl による同位体ピーク (以下 i-ピークとする) が認められ、表 1 より明らかなとおり計算値とある程度一致したの

図 5

でこれを用いて開裂経路を決定した。基準ピークは、分子イオン M⁺ m/e の 211 (53%) より CO が脱離したイオン C₈H₆NO₂Cl⁺ m/e 183 (23) のピークであり、それぞれ m/e 213 (19%) と m/e 185 (37%) とに i-ピークが認められた。その相対強度は計算値とかなりの一致をみているので、塩素原子が開裂により失なわれていないことを示している。m/e 183 はさらに CO を失い m/e 155 (5%) (24) になる。(24) は不安定なためプロトン付加されて (25) m/e 156 (27%) になるかまたはメチル基を失って (28) m/e 140 (32%) になる。(25) の i-ピークは m/e 158 に 10% の相対強度で認められたが (28) の i-ピークは、後述する (27) のピーク (m/e 142) と重なるため認められなかった。(25) はメトキシ置換基よりメチル基を失って (26) m/e 141 (23%) になる。これにプロトンが付加して m/e 142 (23%) (27) を生じる。これが (28) の i-ピークと重なることは前述のとおりである。また m/e 143 にかかなり強いピーク (46%) が認められたが、これを生じる開裂経路は考えられず、m/e 142 がさらにプロトン付加されたものではないかと考えている。以上の各ピークの大部分に i-ピークが観察されたが計算値と観測値とが比較的一致しているものについてのみ表 1 にあげた。しかしながら図中の各ピークより塩素原子が脱離したピークは認められなかった。このことは芳香核に結合している塩素原子が非常に脱離ににくいことを示している。3・1, 3・2 の場合と同様に二価イオンピークが認められたので後述する。

3.4 1-メチル-5-クロル-6-メトキシイサチン

1-メチル-5-クロル-6-メトキシイサチンも複雑な開裂を示し、その開裂経路を決定するのはかなり困難である。3・3 と同様に (m*) は認められなかったが、塩素による i-ピークを利用して主な開裂経路を推定し図 6 に示した。基準ピークは m/e 63 に認められるがその構造ははっきりしない。分子イオン M⁺ m/e 225 (50%) は二つの開裂経路をとるが、主に CO を失って m/e 197

図 6

(42%) (29) になる。(29) は CH_2NH を失って m/e 168 (50%) (30) になるか、または、さらに CO を失って m/e 169 (44%) (31) になり、(31) は水素原子を失ってベンズアゼチニウムイオン構造 (32) m/e 168 (50%) を生じる。しかし前述のとおり、 m/e 168 には (30) と (32) との二つのイオンが、イサチンの場合前者が認められ、1-メチルイサチンの場合には両方が認められたので、この場合も両方が寄与しているものと思える。(32) は水素原子または $\cdot\text{CN}$ を失ってそれぞれ m/e 167, m/e 142 にピークを生じる (相対強度はそれぞれ 23%, 14% であった)。i-ピークは m/e 227, 199, 171, 170, 144 にそれぞれあらわれている (表 1)。 m/e 167 に対する i-ピークは m/e 169 のピークと重なっていると推定される。他方 M^+ は 1 位またはメトキシ基からメチル基を失なって m/e 210 に相対強度 5% のピークを生じる。(33) はメトキシ基からメチル基が脱離した場合の図である。この m/e 210 のピークは CO を失って m/e 182 に相対強度 5% のピークを生じる (34)。これらの相対強度が小さいのは、この反応の起こりにくさを反映しているもので、1-メチルイサチンの場合の脱メチル反応と似ている。なお 5-クロロ-6-メトキシイサチンの場合と同様に脱塩素イオンのピークは認められなかった。そして、前記 3 化合物と同様に 2 価イオンピークが認められた。

3.5 二価イオンピーク

2 価イオンピークは脂肪族化合物ではプロパン ($\text{C}_3\text{H}_3^{2+}$, m/e 19.5)¹⁰⁾ に認められる以外あまり認められていないが、芳香族化合物¹¹⁾ ではしばしば認められ、インドール類⁹⁾ でも認められている。以上述べた 4 化合物の質量スペクトリにも数個の 2 価イオンピークが認められたので図 7, (a), (b) にまとめた。図 7 で→印の左辺は一価イオン、右辺は二価イオンを示している。イサチンの場合を除き二価イオンピークの相対強度は非常に弱く、わずか 3~4% を示すのみであった。前述のように二価イオンピークは開裂経路の決定に大きな役割を果たしている。たとえばイサチンの開裂における (2) の存在はその相対強度が小さくてもその二価イ

図 7 (a)

図 7 (b)

オン (35) の存在により確定される。なぜならば、1-メチルイサチンの場合と違って (2) 以外に m/e 104 にピークを生じる開裂が認められないからである。このほかにも同様のことが言えるので開裂決定への二価イオンピークの寄与は大きい。

4 結 論

以上よりイサチン類の質量スペクトルにおける開裂は CO の脱離によるインドール部分の分解にはじまり 1 位にメチル基の置換基がない場合 (または、最初に M^+ よりメチル基を失った場合) は、 m/e 91 に $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ を生じ、そのまま転移するかまたはプロトン付加されたあとと転移して HCN , H_2CN など失ってアニリン同様に開裂する。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ は図のような構造であるかまたはナイトレン構造であると考えられる。なおベンゼン核上の置換塩

10) 日本化学会編, “実験化学講座 (続) 第 14 巻, 質量スペクトル”, 丸善 (1966) p. 214.

11) E. J. Gallegos, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3452 (1968).

素, メトキシ基は脱離しにくく $C_6H_5N^+$ 型構造にもそのまま残っている。1 位にメチル基がある場合, 大部分は, ベンゾアゼチニウムイオンを経て開裂し, 1 位での脱メチル反応はおこりにくい。ベンゼン核上の塩素, メトキシ基による開裂のおこりにくさは 1 位にメチル基がない場合と同じである。 M^+ よりの CO の脱離による開裂のほか M^+ よりの $HNCO$ または $CO+CH_2NH$ の脱離による $C_7H_4O^+$ を経る開裂も認められた。これらの質量ス

ペクトルの解析には, (m^*) のみでなく, 同位体ピークおよび二価イオンピークを適宜応用し, 以上の開裂経路を決定した。

(1969 年 10 月, 第 10 回有機ラジカル反応討論会 (大阪) 一部発表)

最後にこの研究を行うにあたり, 貴重な試料を御提供下さった東京教育大学理学部表美守助教授に深く感謝致します。

インジゴおよびチオインジゴ系染料の質量スペクトル^{*1,2}

(昭和 44 年 11 月 13 日 受理)

山田 和 俊・小中原 猛雄・飯田 弘 忠^{*3}

イサチン類の質量スペクトルの知見りにもとづいて, インジゴ系染料の質量スペクトルを解析した。

インジゴの質量スペクトルにおいて分子イオン M^+ は相当する準安定イオンピークを伴い, CO を順次 2 個失う。そしてさらに水素原子を失ったあとイオンの中央より分解しデヒドロベンゾアゼチニウムイオンラジカル $C_7H_5N^+$ を生じる。このイオンは M^+ より分子内水素結合に基づく脱フェニル化反応によっても生じ, このあとプロトン付加されてベンゾアゼチニウムイオンを生じるかまたは HCN , $\cdot CN$ などを失って開裂する。インジゴの場合にも 1-メチルイサチン¹⁾の場合と同様にベンゾアゼチニウムイオンと $C_7H_4O^+$ の二つの生成が考えられた。これらの経路は 5,7,5',7'-テトラブロムインジゴの同位体ピークによっても確かめられた。なおチオインジゴ系染料の質量スペクトルについても類似の経路が認められた。

1 緒 言

さきにインジゴ系染料の質量スペクトルの研究の一環として, イサチン類の質量スペクトルについて報告したが¹⁾, 今回これらの知見をもとにしてインジゴ系染料およびチオインジゴ系染料の質量スペクトルにおける開裂経路を準安定イオンピークおよび同位体ピーク (以下 i -ピークと略す) の比較検討により決定できたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 質量スペクトルの測定条件

測定は日立製二重収束質量分析計 RMU-6 E 型を用い, イオン化電圧 70 eV, 全放射電流 80 μA で測定した。インジゴについては蒸発温度 150°C でイオンソース温度 250°C における加熱導入方式を採用し, 5,7,5',7'-テトラブロムインジゴについては, ソースヒーター温度 320°C における直接導入方式を, また 6,6'-ジエトキシチオインジゴ, 5,5'-ジクロル-7,7'-ジメチルチオインジゴおよび 6,6'-ジクロル-4,4'-ジメチルチオインジゴについてはすべてソースヒーター温度 310°C における直接導入方式を採用した。

2.2 試料の調製

(a) 5,7,5',7'-テトラブロムインジゴ^{*4} 真空昇華法を用い, 減圧下 280~290°C で約 6 時間加熱し精製して, TLC を用いて単品であることを確認後使用した。

(b) インジゴ 市販品を常法によりハイドロサルファイトアルカリ溶液で還元し, これを空気酸化して精製したものを TLC を用いて単品であることを確認後使用した。

(c) 6,6'-ジエトキシチオインジゴ^{*4}, 5,5'-ジクロル-7,7'-ジメチルチオインジゴ^{*4} および 6,6'-ジクロル-4,4'-ジメチルチオインジゴ^{*4} 真空昇華法をもちい, 減圧下それぞれ 230~240°C, 約 12.5 時間; 270~280°C, 約 4 時間; 240~260°C で約 9 時間加熱し精製して, TLC を用いて単品であることを確認後使用した。

図 1 (a)

*1 この報文を「染料の質量スペクトル (第 2 報)」とする。

*2 前報, 山田和俊, 小中原猛雄, 飯田弘忠, 工化, 73, 980 (1970)。

*3 Kazutoshi YAMADA, Takeo KONAKAHARA, Hirotada IIDA 千葉大学工学部合成化学科: 千葉市弥生町 1。

1) *2 参照。

*4 これらの試料は三井東圧化学 K.K. より頂いたものである。