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 HNCN 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。

3 結果および考察

3.1 5,7,5',7'-テトラブロムインジゴ

天然に存在する同位体臭素, ^{81}Br , ^{79}Br の存在比はそれぞれ 49.463%, 50.537% であり, 5,7,5',7'-テトラブ

表 1 臭素の同位体ピーク (Quintet)

4 Br*	Calc. Rel. Abundance (%)	Obs. % (m/e)**	Obs. % (m/e)	Obs. % (m/e)	Obs. % (m/e)
		M ⁺	M-1	M-CO	(M-1)-CO
4^{81}Br	15.97	(582) 14.11	(581) 18.42	(554) 11.33	(553) 14.16
$^{79}\text{Br}3^{81}\text{Br}$	65.25	(580) 62.60	(579) 65.51	(552) 47.12	(551) 54.98
$2^{79}\text{Br}2^{81}\text{Br}$	100.00	(578) 100.00	(577) 100.00	(550) 100.00	(549) 100.00
$3^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	68.11	(576) 66.71	(575) 66.97	(548) 113.41	(547) 89.96
4^{79}Br	17.40	(574) 21.65	(573) 17.02	(546) 88.29	(545) 18.96

* 4 Br は 1 イオン中に臭素元素が 4 原子含まれていることを示す。

** 表中 () 内は m/e の値を示し, その下は相対強度を示す。

ロムインジゴの質量スペクトルにおいては, その i-ピークが M⁺ ピークのみならず他の数種のフラグメントイオンピークにも, はっきりと認められた。5,7,5',7'-テトラブロムインジゴの質量スペクトルを図 1 (a), (b) に m/e 150 以上について再現し, 各 i-ピークを各系の中で最も強いものを 100% とした相対強度で表わし, かつそれぞれのピークの相対強度を計算値と比較して表 1, 2 にまとめた。表より明らかなように M⁺, M-1,

表 2 臭素の同位体ピーク

Quartet		
3 Br	Calc. Rel. Abundance	Obs. % (m/e)
		M-Br
3^{81}Br	31.93%	(501) 31.66
$2^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$	97.87	(499) 96.94
$^{81}\text{Br}2^{79}\text{Br}$	100.00	(497) 100.00
3^{79}Br	34.06	(495) 37.63
Triplet		
2 Br	Calc. Rel. Abundance	Obs. % (m/e)
		M-(CO+2Br)
2^{81}Br	48.94%	(392) 65.38
$^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$	100.00	(390) 100.00
2^{79}Br	51.09	(388) 51.57
Doublet		
1 Br	Calc. Rel. Abundance	Obs. % (m/e)
		M-(CO+3Br)
^{81}Br	97.87%	(311) 63.64
^{79}Br	100.00	(309) 100.00

M-Br の各 i-ピークの相対強度は計算値とかなりよく一致し, わずかに 2~3% のずれを示すのみである。M-CO, (M-1)-CO, M-(CO+2Br), M-(CO+3Br) の各ピーク群の中には計算値と大きくずれ, 中にはそのピーク群の傾向すら失われているものもあるが (M-CO, M-(CO+2Br)), 1 回限りの測定では何とも言いがたい。しかし全体的にみればピークの大体の傾向は予想どおりであるので, この i-ピークを用

図 1 (b)

図 2

図 3

いて 5,7,5',7'-テトラブロムインジゴの開裂経路を解析でき, さらにこれらの結果を用いてインジゴの開裂経路を推定できること

がわかる。 m/e の値があまり小さいピークは複雑に重なり合っているため、 m/e 250 以上について解析し、開裂経路を決定できた (図 2, 3)。5,7,5',7'-テトラブロムインジゴの質量スペクトルはイサチン類¹⁾ のそれとことなり $M-1$ が基準ピークであり、 M^+ (五重線, m/e 582, 3%; m/e 580, 13%; m/e 578, 21%; m/e 576, 14%; m/e 574, 4%) は前述のように水素原子を失って $M-1(1)$ (五重線, m/e 581, 18%; m/e 579, 66%; m/e 577, 100%; m/e 575, 67%; m/e 573, 17%) になるか CO または臭素原子を失ってそれぞれ $M-CO$ (9) (五重線, m/e 554, 0.3%; m/e 552, 1%; m/e 550, 3%; m/e 548, 3%; m/e 546, 2%), $M-Br$ (10) (四重線, m/e 501, 3%; m/e 499, 11%; m/e 497, 11%; m/e 495, 4%) を生じるが、これがさらに (11) になる。(9) および (11) はそれぞれ臭素原子または CO を失って $M-(CO+Br)$ (12) (四重線, m/e 473, 3%; m/e 471, 8%; m/e 469, 6%; m/e 467, 4%) を生じる。(12) はさらに臭素原子または CO を順次失って開裂するが (図 3 参照), 相当する準安定イオンピークが認められなかったため、臭素原子と CO とのうちどちらが先に脱離されるか決めることはできなかった。 $M-1$ イオンは二つの開裂経路を示し、そのうち一つは、CO の脱離する経路である。(M-1)-CO (五重線, m/e 553, 1%; m/e 551, 5%; m/e 549, 8%; m/e 547, 5%; m/e 545, 2%) の構造としては、(2) と (3) の両方が考えられ、これらは、CHO を (または水素原子と CO を連続的に) 失って (4) (五重線, m/e 524, 1%; m/e 522, 2%; m/e 520, 3%; m/e 518, 2%; m/e 516, 1%) を生じる。(4) はイオンの中央より分解して m/e 261, 259, 257 に三重線を生じると考えられるが、ここには他のイオンによる多重線があるため見分けることはできなかった。他方、 $M-1$ は、臭素原子を失って (M-1)-Br (四重線, m/e 500, 3%; m/e 498, 4%; m/e 496, 3%; m/e 494, 1%) になる。(2)・(3) と同じようにこれにも (5) および (6) の二つの構造が考えられる。これらは CO を失って (7) を生じ m/e 472, 470, 468, 466 に四重線を与える。(7) はさらに CO を失って (8) になるかまたは、臭素原子を失って $C_{15}H_5N_2OBr_2^+$ になり、これは CO または臭素原子を失って $[C_{14}H_5N_2Br_2]^+$, $[C_{15}H_5N_2OBr]^+$ を生じる。

インドール類²⁾ やイサチン類¹⁾ の質量スペクトルおよび縮合環芳香族化合物の質量スペクトル³⁾ においてみられる二価イオンピークが M^{2+} と $(M-1)^{2+}$ について m/e 291 (0.4%), 290 (1.2%), 289 (1.4%), 288 (1.7%), 287 (0.9%) と m/e 290.5 (5.6%), 289.5 (6.8%), 288.5 (15.1%), 287.5 (6.8%), 286.5 (6.3%) とにそれぞれ五重線が認められた。これらはその i -ピークの相対強度からみても臭素を 4 原子含んでいることは確かである。

上述の開裂経路における準安定イオンピークは残念ながら認められなかったが、前述のように各開裂経路は臭素による

図 4

i -ピークを用いて決定した。これより 5,7,5',7'-テトラブロムインジゴは、 M^+ よりも $M-1$ の方が安定であり、両イオンは、それぞれ CO または臭素原子を失って開裂することがわかった。これらのことより臭素原子の脱離を除いては、イサチン類と同様にインドール部分からの開裂が優先することを示唆している。

3.2 インジゴ

インジゴの質量スペクトルはこれまでの知見をもとに考えればその開裂経路の推定はそれほど困難ではない。その結果を図 4 に示した。

インジゴの質量スペクトルにおける基準ピークは、分子イオン M^+ m/e 262 であり、これはおもに二つの経路を経て開裂する。大部分の M^+ は CO を失って二つのインドール部分のうち一つが 4 員環になり m/e 234 (26%) (16) を生じる (準安定イオンピークを確認した)。このことはイサチン類における CO の脱離反応と同じ挙動である。(16) は残りのインドール部分からさらに CO を準安定イオンピークを伴って失い、生じた m/e 206 (12%) (17) は水素原子を失ってかなりの強度 (26%) で m/e 205 にピークを生じた (18)。(18) はこのイオンの中央の炭素-炭素結合が切れ、さらに、窒素原子に結合していた水素が隣接炭素に移動したデヒドロベンズアゼチニウムイオンラジカル $C_7H_5N^+$ (22) (m/e 103, 26%) になると思われる。これはプロトン付加されて 1-メチルイサチン¹⁾ やヒドロキシインドール²⁾, 3-クロル-3-メチルヒドロキシインドール²⁾, 3-オキシインドールシアノ酢酸²⁾ などの質量スペクトルにおいて認められるベンズアゼチニウムイオン (23) (m/e 104, 34%) になる可能性が十分考えられる。一方、分子イオン M^+ の一部分は分子内 O...H 水素結合により 7'-水素の移動が起こり脱フェニル化して (19) (m/e 185, 4%) を生じる (準安定イオンピークが認められた)。このことはインジゴの分子内水素結合^{*5} の存在の証明にもなり得る。(19) は CO を失ってシアノ誘導体 (20) (m/e 157, 10%) になりさらに $\cdot CN$ を失ってインドロニウムイオンラジカル (21) (m/e 131,

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

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

*5 Wyman らはインジゴの光照射によりシス-トランス異性化がおこらないことより分子内水素結合の存在を証明している; W. R. Brode, E. G. Person, G. M. Wyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1034 (1954).

14%) になると思われる。この経路における各イオンピークの相対強度が小さいのは脱フェニル化反応より CO の脱離反応の方が主であるためと、これらのイオンが不安定であるためである。インドロニウムイオンラジカル (21) は CO または HCN を失ってそれぞれデヒドロベンズアゼチニウムイオンラジカル (22) と $C_7H_4O^+$ (25) (m/e 104, 34%) とを生じる。前者の反応には準安定イオンピークは認められなかったが後者には認められた。結局 (22) は (18), (21) の両方から生じ、その強度もこのことを裏づけている。なお m/e 104 のピークは 1-メチルイサチン質量スペクトルと同じようにベンズアゼチニウムイオン (23) と $C_7H_4O^+$ (25) とが重なっているので高分解能質量スペクトルを測定してみなければその割合は吟味できない。(22) は二つの開裂経路を持つと考えられ、その一つは $\cdot CN$ の脱離である。これにより $C_6H_6^+$ (24) (m/e 77, 12%) を生じ、さらにアセチレンを失って $C_4H_3^+$ m/e 51, (7%) を生じる。これらのイオンは普通の芳香族化合物の質量スペクトルで、よくみられるイオンである。(22) のもう一つの開裂経路は HCN の脱離であり、ベンザインイオンラジカル $C_6H_4^+$ (26) (m/e 76, 17%) を生じる。またこの (26) は (25) よりの CO 脱離によっても与えられ、さらにアセチレンを失って $C_4H_2^+$ m/e 50 (6%) を生じる。

以上からインジゴは大部分 CO を順次失い、ついには分子中央の炭素-炭素結合の切断により二分されて開裂するかまたは水素結合の存在に起因するフェニル基の脱離により開裂して、オキシインドールおよびイサチン類に似た反応をするものと考えられる。脱フェニル化反応はインジゴに特有の反応といえることができる。

3.3 チオインジゴ系染料

6,6'-ジエトキシチオインジゴの質量スペクトルを解析してえた開裂経路は図5に示したとおりである。基準ピークの分子イオン M^+ ピークはインジゴと同じように準安定イオンピークを伴って CO を失い、 m/e 356 (17%) にピークを生じる (27)。(27) はさらに CO を失って (28) (m/e 328, 24%) になるが、このあと置換基エトキシ基に基づく開裂を行う。すなわちエチル基とエチレンの脱離が続いておこり、そのあと CO または C_7H_4SO を失ってそれぞれ (29) (m/e 243, 7%), (30) (m/e 135, 15%) を生じる。なお図中の各ピークには ^{32}S と ^{34}S とに基づく i -ピークが認められたが、その同位体存在比 ($^{32}S : ^{34}S = 95.4 : 4.2$) が大きくかたよっているため 5,7,5',7'-テトラブロモインジゴの場合のように開裂経路の解析に利用することはできなかった。このことは他のチオインジゴ染料についても同様であった。このほかに $M+1$, $M+3$ の各ピークも観察された。

次に 5,5'-ジクロル-7,7'-ジメチルチオインジゴの質量スペクトルについて検討した。推定できたそのおもな開裂様式はインジゴ同様に CO の脱離であった (図6)。基準ピークは分子イオン M^+ ピーク*6であり、これは CO を失うと同時に水素原子を失って (31) (m/e 363, 2%) になり、アルキルベンゼンの場合のト

図 5

図 6

ロピリウムイオンのように環拡張を行なって (32) を生じるものと思われる。そのあと (32) は CO を失なって m/e 335 (5%) にピークを生じる (33)。(33) は塩素原子を失うが、その相対強度 (2%) が小さいことより (35) へのプロトン付加がすぐおこるのであろう。一方、 M^+ は、一部分 CO にさきだって塩素原子を脱離していた。この $M-Cl$ (36) (m/e 357, 3%) は (37) のように環拡張がおこっていると推察される。

6,6'-ジクロル-4,4'-ジメチルチオインジゴの場合、そのおもな開裂経路を図7に示したが、酸素とメチル基のオルト効果によりまず CHO が脱離されて (38) (m/e 363, 78%) を生じる。これは基準ピークである M^+ ピーク同様塩素による i -ピークが三重線にあらわれていた。(38) は 5,5'-ジクロル-7,7'-ジメチルチオインジゴの場合と同じように環拡張を行ない、さらに CO を失って m/e 335 (7%), 337 (7%), 339 (5%) にピークを生じる (39)。(39) はインジゴの場合にみられたようにイオンの中央よ

*6 図より明らかとなっており、塩素の存在に基づく i -ピークが三重線として認められたが、その相対強度は計算値と大きくはずれ、5,7,5',7'-テトラブロモインジゴの場合のようにはっきりとしたものでなく、ただハロゲン原子の有無を確かめるのに用いられるのみであった。他のピークについても同様である。

り分解して (40) になることが塩素の i -ピークの存在より確認された。そして (40) は (38) と同じように環拡張を行なうと思われる。これは $\cdot\text{CS}$ を失い (41) (m/e 124, 19%; 126, 9%) になり、さらに、塩素原子を失ってトロピリウムイオン m/e 89 (23%) になり、続いてアセチレンを脱離して C_5H_3^+ m/e 63 を生じる。5,5'-ジクロル-7,7'-ジメチルチオインジゴの場合と同様にわずかではあるが M^+ よりの塩素原子の脱離による開裂が認められた。また m/e 196~198 に M^{2+} の二価イオンピークが認められ、 $\text{M}+1$, $\text{M}+3$ の各ピークも認められた。

4 結 論

以上の結果よりインジゴ系染料の質量スペクトルにおける開裂はイサチン類同様に CO の脱離によるインドール部分の分解にはじまり、1 位に置換基がない場合は分子内水素結合に基づく γ -水素の移動が起こり、その結果脱フェニル化反応がおこる。そのあと CO および $\cdot\text{CN}$ を失うがイサチン類のスペクトルにあらわれないインドロニウムイオンラジカルを生じる。このインドロニウムイオンラジカルからの CO の脱離による開裂または M^+ よりの CO の脱離による開裂のいずれのコースを通ったとしても必ずデヒドロベンズアゼチニウムイオンラジカルを生じ、そして 1-メチルイサチンに特有なベンズアゼチニウムイオン m/e 104 を生じる。しかし 1-メチルイサチンの場合と同様に $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}^+$ とベンズアゼチニウムイオンとのピークの重なりはさけられなかった。

CO の脱離に始まる分子イオン M^+ の開裂はチオインジゴ系染料についてもインジゴ系染料の場合とまったく同じであり、この場合チオインジゴの開裂に特有の $\cdot\text{CS}$ の脱離が認められる。前報¹⁾において質量スペクトルの開裂決定に同位体ピークがきわめて重要な役割を演ずることを報告したが、5,7,5',7'-エトラブromインジゴ、6,6'-ジクロル-4,4'-ジメチルチオインジゴ、5,5'-

図 7

ジクロル-7,7'-ジメチルチオインジゴの質量スペクトル中に同位体ピークが認められ、特に 5,7,5',7'-テトラブromインジゴと 6,6'-ジクロル-4,4'-ジメチルチオインジゴとの場合は開裂決定における同位体ピークの役割は非常に大きい。また置換基として塩素をもつイサチン類の質量スペクトル、5,7,5',7'-テトラブromインジゴの質量スペクトルおよび塩素置換基をもつチオインジゴ誘導体の質量スペクトルの開裂経路より明らかなとおり、芳香族化合物の質量スペクトルでは開裂に対する塩素・臭素の影響は少なく、したがって開裂決定の手段として同位体をもつハロゲン特に臭素を分子内に導入することは、非常に有用であると思われる。

(1969 年 10 月, 第 10 回有機ラジカル反応機構討論会 (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いました三井東圧化学 K.K に深く感謝致します。