酸化ナトリウム水溶液でそれぞれ洗浄し、最後に水で洗浄したのち、無水炭酸ナトリウムで乾燥した。ベンゼンを留去後、減圧蒸留して bp_s 112°~130°C(浴温)の留分を 1.4 g 得た。IR: 1720 cm^{-1} (ケトン)。

3.11 グリニャール反応によるアルコール(V)の生成

100 ml のエーテル中でマグネシウム 2 g とヨウ化メチル 12 g とでグリニャール試薬を合成し、それに IV 1.4 g を 100 ml のエーテルに溶解したものを滴下し、30 分間室温でかきまぜたのち、38 時間還流下で反応を行なわせた。反応終了後 50 ml の飽和塩化アンモニウム水溶液で付加物を分離した。反応混合液からエーテルで反応生成物を抽出し、抽出液を 5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムで乾燥して粗生成物 1.4 g を得た。これをさらにアルミナ(25×8 cm, 2.0 g)カラムで液体クロマトグラフを行なった。展開は n -ヘキサン、ベンゼン、エーテル、アルコールの順で行ない、エーテル、アルコールで溶出してくる部分を V とした。収量 0.66 g。

3.12 アルコール(V)のゼレンによる脱水素

V 0.17 g に 0.3 g のゼレンを加え、窒素気流中で最初の 5 時間は 190°~200°C に加熱し、のち 20 時間 290°~300°C で加熱した。脱水素生成物はアルミナカラム(2.5×4 cm, 10 g)で n -ヘキサンを展開液としてクロマトグラフを行なった。収量 0.05 g。トリニトロベンゼン付加物、黄色針状結晶, mp 167°~169°C(2-メチルカダレントリニトロベンゼン付加物 mp 168.5°~169°C²⁰⁾),

分析値 C 61.95%, H 5.43%

$C_{22}H_{23}O_8N_3$ としての計算値 C 62.16%, H 5.45%

したがって、この脱水素生成物は 2-メチルカダレン(VI)と考えられる。

この研究を行なうにあたり、懸命の協力をおしまなかつた速水 醇一、大野惇吉両博士、ならびに正田 淳、馬場長士、四宮雅泰の三君に対し、また長年月にわたって研究試料の提供をいただいた甲南化工株式会社に対しそれぞれ深甚の感謝を表する。

(1965 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

チアゾロピリミジンの質量スペクトル^{*1}

(昭和 40 年 8 月 20 日 受理)

立松 晃^{*2}・井上 昭二^{*2}・杉浦 寿美^{*2}・後藤 俊夫^{*3}

異節環状化合物の質量スペクトルに関する研究の一つとして、チアゾロピリミジンを取りあげ、基本であるチアゾロピリミジンをはじめそのメチルおよびクロル誘導体を合成し、その質量スペクトルを測定した。そしてフラグメントイオンの解析からその脱離の位置と順序とを推定し、一般のフラグメンテーションとして第一の開裂箇所は C-5-N-4 であり、第二の開裂は C-2-N-1 の部分で起ることがわかった。

また 5 位の塩素が最初に脱離する化合物では、塩素ラジカルがとれてから C-7-N-6 の部分が開裂する別のフラグメンテーションも同時に起っていることが推定された。

1 緒 言

含窒素芳香族化合物の質量スペクトルの研究の一つとしてチアゾロピリミジンのフラグメンテーションについて報告する。

ピロールやピリジンなどのように窒素原子 1 個の芳香族化合物の場合、シアン化水素分子の脱離が起りやすい¹⁾、プリン、プテリンなど窒素原子と炭素原子とが交互に存在するような芳香族化合物では、シアン化水素がつぎつぎに脱離して環が開裂する²⁾。またプリンアルカロイドであるカフェイン、テオプロミンなどで

もシアン化水素の脱離が起る³⁾。

チアゾロピリミジンの場合も、その質量スペクトルはシアン化水素が 2 回つづいて脱離するだけであるが、分子中のどの箇所から開裂が始まるかは、シアン化水素の脱離の可能性の考えられる C-N 結合がたくさんあるので簡単には推定できない。

メチル基を導入した種々の誘導体の質量スペクトルを測定すれば、フラグメンテーションのどこかの段階でシアン化水素のかわりにアセトニトリルが脱離するので、その開裂の箇所や順序がある程度推定できる。

また、塩素原子などのハロゲン原子を導入すれば、塩素の天然同位体比は $^{35}Cl=75.8\%$ と $^{37}Cl=24.2\%$ であるので、質量スペクトルの上で塩素原子が含まれていれば、そのピークと質量数で +2 のピークとがおおよそ塩素原子 1 個について 3:1 の割合で出現する⁴⁾。その結果イオンに塩素が含まれているか否かは、すぐ判明するのでフラグメンテーションの推定には非常に有利である。

そこでチアゾロピリミジンのメチルおよびクロル誘導体を数種

*1 この報文を“有機質量分析(第3報)”とする; 前報(第2報), T. Goto, A. Tatematsu, Y. Nakajima, H. Tsuyama, *Tetrahedron Letters*, 1965, 757.

*2 Akira TATEMATSU, Syoji INOUE, Sumi SUGIURA 名城大学薬学部, 名古屋市昭和区天白町

*3 Toshio Goto 名古屋大学理学部, 名古屋市千種区不老町

1) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden-Day Inc., San Francisco(1964)p. 237, 253.

2) T. Goto, A. Tatematsu, S. Matsuura, *J. Org. Chem.*, 30, 1844(1965).

3) G. Spiteller, M. Spiteller-Friedmann, *Monatsh.*, 93, 634(1962).

4) W. R. Shields, T. J. Murphy, E. L. Garner, V. H. Dibeler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1519(1962).

合成し、その質量スペクトルからフラグメンテーションについて検討を加えた。

その結果、プテリジンなどの質量スペクトル⁵⁾にくらべて、イオウ原子の効果のためか、そのフラグメンテーションはかなり画一的で、最初に脱離するのは C-5-N-4 の部分であり、ついで脱離するのは C-2-N-1 の部分であることがわかった。

また一般に、7 位に水素原子のあるものは m/e 83 にピークが現われるが、水素のかわりに置換基、とくに塩素のような脱離しやすい基が入ると、 m/e 83 のかわりに m/e 82 のピークが現われる。

2 実 験

2.1 質量スペクトルの測定

質量スペクトルは、日立製質量分析器 RMU-6D 型を使用し、全ガラス製試料導入装置を用い、イオン化電圧は 70 eV、マルチプライヤーを使って測定を行なった。そのほかのおもな測定条件はつぎのとおりである。

イオン加速電圧: 1800 V

全放射電流: 80 μ A

イオンソース温度: 220°C

試料加熱温度: 120°~150°C

真空度: $0.3 \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mmHg

得られた質量スペクトルは、 m/e 35 以上に存在する最強のピークを 100(基準ピーク)として、各ピークの相対強度を記した。

3 結果および考察

3.1 チアゾロピリミジンおよびメチルチアゾロピリミジン

図 1 にチアゾロピリミジン(I)⁵⁾、2-メチル-(II)⁵⁾、5-メチル-(III)⁶⁾、7-メチルチアゾロピリミジン(IV)⁶⁾の質量スペクトルを示す。

図 1 チアゾロピリミジン(I)、2-メチルチアゾロピリミジン(II)、5-メチルチアゾロピリミジン(III)および 7-メチルチアゾロピリミジン(IV)の質量スペクトル

これら化合物のスペクトルは、すべて M^+ ピーク(親イオンピーク)が基準ピークとなり、他に 2~3 の強いピークが見られる。また図の中で *印で示したようにおもなフラグメンテーションに

表 1 各化合物に観察される準安定ピーク (m^*)

m^*	開 裂	化 合 物											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
174.2	$239^+ \rightarrow 204^+ + 35$ (Cl)												×
162.1	$213^+ \rightarrow 186^+ + 27$ (HCN)												×
140.8	$205^+ \rightarrow 170^+ + 35$ (Cl)									×	×		
121.4	$185^+ \rightarrow 150^+ + 35$ (Cl)							×	×				
120.0	$170^+ \rightarrow 143^+ + 27$ (HCN)					×	×				×		
108.2	$171^+ \rightarrow 136^+ + 35$ (Cl)												
101.7	$151^+ \rightarrow 124^+ + 27$ (HCN)		×		×								
101.0	$205^+ \rightarrow 144^+ + 61$ (ClCN)										×		
100.2	$204^+ \rightarrow 143^+ + 61$ (ClCN)											×	
88.5	$137^+ \rightarrow 110^+ + 27$ (HCN)	×											
87.5	$136^+ \rightarrow 109^+ + 27$ (HCN)							×					
80.3	$151^+ \rightarrow 110^+ + 41$ (CH_3CN)			×									
79.3	$150^+ \rightarrow 109^+ + 41$ (CH_3CN)								×				
75.6	$124^+ \rightarrow 97^+ + 27$ (HCN)				×			×					
70.8	$171^+ \rightarrow 110^+ + 61$ (ClCN)					×							
69.8	$170^+ \rightarrow 109^+ + 61$ (ClCN)									×			
62.5	$110^+ \rightarrow 83^+ + 27$ (HCN)	×		×		×							
61.6	$109^+ \rightarrow 82^+ + 27$ (HCN)						×		×				
55.5	$124^+ \rightarrow 83^+ + 41$ (CH_3CN)		×										
37.0	$186^+ \rightarrow 83^+ + 103$ (C_6H_5CN)												×

5) S. Inoue, Chem. Pharm. Bull., 6, 351(1958).

6) 井上, 杉浦, 未発表.

図 5 5,7-ジクロルチアゾロピリミジン(Ⅸ), 2,5-ジクロルチアゾロピリミジン(Ⅹ)および2,5,7-トリクロルチアゾロピリミジン(Ⅺ)の質量スペクトル

たく同様で、最初の開裂は C-5-N-4 であり、つぎは C-2-N-1 であると思われる。 m/e 77 のピークはフェニル陽イオンのピークである。

3.2 モノクロルチアゾロピリミジン

図4にチアゾロピリミジンのモノクロル置換体(V, VI), およびメチルチアゾロピリミジンのモノクロル置換体(VII, VIII)の質量スペクトルを示す。また図5にチアゾロピリミジンのジクロル置換体(Ⅸ, Ⅹ), およびトリクロル置換体(Ⅺ)の質量スペクトルを示す。

前にも述べたとおり、分子中に塩素が1個入ると V の M^+ ピークのように、 $M : M+2$ の相対強度が 3:1 となって現われる。また塩素原子の数が増えると、Ⅺのスペクトルのように、その数によって特徴あるピークを示すので、ピークの形からフラグメンテーションの解析が容易になる。

これら V—Ⅺ の 7 個の化合物に共通してみられる第 1 段階の開裂は、まず C-Cl 結合が弱いために、塩素ラジカルが脱離である。

7-クロルチアゾロピリミジン(V)⁷⁾ および 7-クロル-5-メチルチアゾロピリミジン(VII)⁸⁾ では第 1 段階で塩素ラジカルがとれ、Ⅴからは m/e 136, Ⅶからは m/e 150 のピークを与える。つぎの脱離はⅤではシアニ化水素であり、Ⅶではアセトニトリルが脱離して環が開裂し、Ⅴ, Ⅶともに m/e 109 となる。そして m/e 109 からはさらにシアニ化水素がとれて m/e 82 となる。この開裂は 3.1 で述べた I—V の化合物のフラグメンテーションとまったく一致する。図 6 にⅤのフラグメンテーションを示す。また式(V), 式(VII)にその開裂順序を破線を使って示した。

これに対して、5-クロルチアゾロピリミジン(V')⁹⁾ と 5-クロル-

図 6 7-クロルチアゾロピリミジンのフラグメンテーション

図 7

7-メチルチアゾロピリミジン(VII)⁸⁾ では塩素ラジカルが脱離したあと、つぎにCNラジカルがとれて環が開裂し、Ⅴからは m/e 110 のピーク, Ⅶからは m/e 124 のピークが現われる。そしてつぎの段階でシアニ化水素が脱離して m/e 83 (Ⅴ) と m/e 97 (Ⅶ) のフラグメントイオンとなる。この開裂順序もやはり今まで述べてきた過程とまったく同様である。式(V), 式(VII)にそれを示す。

図 8

7) K. Biemann, "Mass Spectrometry", McGraw Hill, New York(1963)p. 66.

8) S. Inoue, Chem. Pharm. Bull., 6, 677(1958).

しかし V, VI のスペクトルは VII, VIII ほど簡単ではなく, VII では上に述べた各ピークのほかに m/e 109, m/e 82 などのイオンが現われる。このフラグメンテーションはつぎのように推定できる。すなわち M^+ イオンから塩素ラジカルの脱離したあと, C-7-N-6 の部分の開裂が起り, アセトニトリルが脱離して m/e 109 のイオンとなり, さらに C-2-N-1 の部分からシアン化水素がとれて m/e 82 のイオンになると考えられる。すなわち式(VII-b)に示すような開裂である。

このことは化合物(V)のスペクトルにも m/e 109, m/e 82 のピークがある程度の相対強度で出現していることから裏づけられるし, X のスペクトルでさらにくわしく述べることにする。

3.3 ジおよびトリクロルチアゾロピリミジン

5,7-ジクロルチアゾロピリミジン(XI)⁹⁾および2,5,7-トリクロルチアゾロピリミジン(XII)⁹⁾の質量スペクトルはわりに簡単である。どちらも塩素ラジカルの脱離ののちに, クロルシアンが脱離によって環が開裂し, つぎにXIからはシアン化水素, XIIからはクロルシアンが脱離する。このフラグメンテーションはいままで述べた開裂過程から推定すると, まず7位の塩素がラジカルとしてとれ, 環の開裂は C-5-N-4 の部分で起り, ついで C-2-N-1 の脱離が起ると考えられる(式(XI), 式(XII))。

しかし 2,5-ジクロルチアゾロピリミジン(X)⁹⁾では, 前に述べた 5-クロル誘導体(V および VI)と同じように, 2 種のフラグメンテーションが同時に起っていると考えられる。

一つは 5-位の塩素ラジカルの脱離後, CN ラジカルがとれて m/e 144 を与え, ついでクロルシアンが脱離して m/e 83 のピークを与えるフラグメンテーション式(X)であり, 他の一つは 5 位の塩素ラジカルの脱離後, VII の場合と同様に C-7-N-6 の部分からシアン化水素が開裂して m/e 143 のピークとなり, ついでクロルシアンがとれて m/e 82 のイオンとなるフラグメンテーション

9) 井上, 杉浦, 鈴木, 未発表。

式(X-b)である。

どちらのフラグメンテーションが多く起るかは, はっきりしないが, 2 位の塩素と 5 位の塩素との脱離の順位は X のスペクトルで V と同様に, 第 1 段階でクロルシアンの脱離の準安定ピークも観察されることから, 5 位の方が優先的にきれると推定される。

つぎに 7 位の塩素と 5 位の塩素との脱離をくらべてみると, XI と XII のフラグメンテーションの解析で著者らは最初に 7 位の塩素ラジカルが脱離すると推定して, フラグメンテーションを考えてきた。

しかし X と同じように, 最初に 5 位の塩素がラジカルとして脱離したと考えても XI, XII のフラグメンテーションは説明できる。すなわちつぎの式(XI-b)および式(XII-b)の開裂順序と考えると, 得られるスペクトルはまったく同一のはずであるからである。

しかしながら, チアゾロピリミジンおよび前述の塩素置換体のフラグメンテーションから, 5 位より 7 位の塩素が優先的に脱離する考えるのが妥当である。

またチアゾロピリミジン類においては, プテリジンの場合²⁾と違って, ピリミジン環が全部開裂してデヒドロチアゾール陽イオン(図3のb)を生成することは, フラグメンテーションの解析からまずないと考えられる。これは 5 員環の張力によるものではないかと考えられる。

終りにのぞみ, 質量分析器購入のための助成金を賜った“東洋レーヨン科学振興会”に深謝する。