Dimethoxyindanone 類のマスペクトルについて

加藤 旭, 赤木公子, 入江 寛,^{1a)} 上尾庄次郎,^{1b)} 大橋 守^{1c)}
京都大学薬学部,^{1a)} 武庫川女子大学薬学部,^{1b)} 電気通信大学材料科学科^{1c)}

Mass Spectra of Dimethoxyindanones

AKIRA KATO, KIMIKO AKAGI, HIROSHI IRIE,^{1a)}
SHOJIRO UYEO,^{1b)} and MAMORU OHASHI^{1c)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University,^{1a)} Faculty of Pharmaceutical
Sciences, Mukogawa Women's University,^{1b)} and Department of Materials
Science, The University of Electro-Communications^{1c)}

(Received October 19, 1974)

Mass spectra of the isomeric indanones, 4,5-dimethoxy-, 5,6'-dimethoxy-, and 6,7-dimethoxy-1-indanone, were studied. These indanones equally exhibited the fragment ions (M-15), (M-43), (M-57), and (M-71) in their mass spectra. On the other hand, the ions (M-28), (M-58), and (M-29) are characteristic fragment ions for 5,6-dimethoxy-, 4,5-dimethoxy-, and 6,7-dimethoxy-indanone, respectively. Based on these findings, the fragmentation mechanism for each isomer was discussed, and it was confirmed that the ion (M-29) in the case of 6,7-dimethoxyindanone was produced by the loss of CHO group by the migration of hydrogen from *ortho*-methoxyl group to the carbonyl-oxygen.

Indanone 誘導体のマスペクトルは、すでに Bowie²⁾ および Boocock ら³⁾ によって、重水素ラベル法を用いた研究の報告がある。しかし、ベンゼン核上にアルコキシ基をもつ indanone 類についてのくわしい報告は、今までのところ見られない。

著者らは、spirobenzylisoquinoline アルカロイドの合成に際し、その中間体 21 種のケトンのマスペクトルを測定した結果、alkoxy 基の結合位置により (M-29) と (M-59) ピークの強度に極めて特徴的な差異のあることを見出した。⁴⁾ この知見をもととして、indanone 類のマスペクトルのより詳細な検討を行なうため、5,6-dimethoxy-1-indanone (1), 4,5-dimethoxy-1-indanone (4), 6,7-dimethoxy-1-indanone (5) およびそれらの二、三の重水素誘導体 (2, 3, 6, 7 および 8) を合成し、そのマスペクトルについて検討を加えたので、その結果を報告する。

5,6-Dimethoxy-1-indanone (1) のマスペクトル

化合物 (1) およびその重水素化物のマスペクトルを Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Mass Spectrum of 5,6-Dimethoxyindanone (1) and Deutero-derivatives

- 1) Location: a) Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto; b) 4-16, Edagawa-cho, Nishinomiya, Hyogo, 662, Japan; c) 1-5-1, Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo.
- 2) J.H. Bowie, *Aust. J. Chem.*, **19**, 1619 (1966).
- 3) D.G.B. Boocock, E.S. Waight, *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 258.
- 4) 加藤 旭, 入江 寛, 赤木公子, 上尾庄次郎, 薬誌, 「投稿中」.

m/e 177 (M-15) ピークは, 2 では大部分 m/e 180 ヘシフトするのに対して, 3 では m/e 177 のイオン強度が高いことから, 離脱するメチル基は, 主として, 6 位 methoxy のメチル基である.

m/e 164 (M-28) は, いずれの重水素化物も m/e 167 ヘシフトするから, 5 および 6 位の methoxy とは関係なく, 五員環部分が開裂し, 28 質量単位を失ったイオンでなければならない.

m/e 149 (M-43) は, 2, 3 いずれも 3 質量増加するが, 3 では m/e 149 のピークも存在するから, 主として 6 位 methoxy のメチルが切断に関与したイオンであろう.

m/e 135 (M-57) は, 化合物 2 のみ m/e 138 ヘシフトするから, 5 位 methoxy のメチルを持つイオン構造であろう.

m/e 121 (M-71) は, 2, 3 とともに m/e 124 ヘシフトするが, 3 では, 一部 m/e 121 も含まれるので, 6 位 methoxy のメチルの切断が関係したイオン構造であろう.

m/e 107 (M-85) は, 2 のみ m/e 110 ヘシフトするため, 5 位 methoxy を持つイオン構造である.

以上, 1 およびその重水素メチル誘導体 2 および 3 のスペクトル上の変化と, 各スペクトル上のメタステー

ルピークの存在から、次の開裂過程が判明した。

ついで、これらのイオンを与える開裂に対して著者が推定した機構を Chart 1, 2 に示した。

すなわち、分子イオンより、主として6位のメチル基の脱離 (2 および 3 のスペクトルより、その比はほぼ 2:1 である) により、フラグメントイオン a を生成し、ついで cyclopentenone 環からケテンが離脱してイオン b となる。b は、CO を失なってイオン c を生じた後、CH₂O がとれて d を生成する。一方、M⁺

Fig. 2. Mass Spectrum of 4,5-Dimethoxyindanone (4)

TABLE I. Metastable Ions of 1

		Calcd.	Found
M ⁺	→ a	163.2	163.3
a	→ b	103.0	103.0
c	→ d	55.4	55.6
M ⁺	→ e	140.0	140.1
e	→ f	135.4	135.4
a	→ f	125.4	125.5
f	→ g	98.3	98.5
g	→ h	68.4	68.6
g	→ i	92.9	92.9
i	→ j	57.4	57.5

が CO を放って e を生ずる。e は benzycyclobutane で、2 個の OCH₃ は等価となり、原化合物の 5 位および 6 位 methoxy のメチル基が、ほぼ同程度に開裂する (イオン f)。CO に続いて CH₂O を失なってトロピリウムカチオン h を生ずる。g からメチルラジカルと CO が離脱すれば、イオン j を生成する。

a→m/e 149 の開裂過程に、離脱する 28 質量としては CO と CH₂=CH₂ の両者が考えられる³⁾ が、生成するイオン組成は高分解能マスペクトルより C₉H₉O₂ (Calcd. 149.0602, Found: 149.0616) と判明したことにより、a→k の過程は否定される。

この開裂機構を支持するメタステーブルイオンを Table I に示す。

4,5-Dimethoxy-1-indanone (4) のマスペクトル

4 のスペクトルは、1 のそれに極めて類似している。ただ、m/e 164 (M-28) は見られず、m/e 134 (M-58) および m/e 106 (M-86) の観察されるのが特徴である。したがって、1 に見られたメチル基の離脱に引きつづくケテンの脱離が 4 では抑制されていると考えられる。その原因については、現在明確ではない。

メタステーブルイオンの観察から、M⁺→m/e 177→m/e 149→m/e 134→m/e 106→m/e 78 の開裂過程の存在が判明した。この開裂機構を Chart 3 に示す。

すなわち、脱メチルイオン l から CO が離脱して m (M-43) を生ずる。しかし、m の構造としては pentalene 型のイオン m と oxepin 型構造⁵⁾ m' とが可能であり、m がメチル基を失なえばイオン n (m/e 134) となり、

TABLE II. Metastable Ions of 4

	Calcd.	Found
M ⁺ → l	163.2	163.2
l → m	125.4	125.3
m → n	120.5	120.5
n → i	83.9	83.5
i → j	57.5	57.7
m → o	98.3	98.4
121 → 106	92.9	92.8
121 → 91	68.4	68.5
107 → 77	55.4	55.6

Fig. 3. Mass Spectrum of 6,7-Dimethoxy-1-indanone (5) and Deutero-derivatives

5) C.S. Barnes, J.L. Occolowitz, *Aust. J. Chem.*, **16**, 219 (1963).

TABLE III. Metastable Ions of 5

	Calcd.	Found
$M^+ \rightarrow 177$	163.2	163.0
$177 \rightarrow 135$	103.0	103.2
$149 \rightarrow 121$	98.3	98.5
$121 \rightarrow 91$	68.4	68.5
$M^+ \rightarrow p$	138.4	138.4
$p \rightarrow g$	89.8	89.8

て p を生ずる。したがって、イオン p では 7 位の OCH_3 が OCD_3 の場合、二個の重水素が残ることになる。つぎにイオン p はイオン q となり、ケテンを失なって、g を生成する。以上の開裂機構を支持するメタステーブルイオンを Table III に示す。

なお、 m/e 121 イオンは 8 のスペクトルで弱いながら m/e 123 が観測されることから、このイオン生成にはイオン q からケテンが脱離する機構の他に Chart 3 に示した $m' \rightarrow o$ の開裂機構も存在することを示唆している。

このような、(M-29) イオンの生成については、かつて、Biemann ら⁶⁾ が meconine のマススペクトルに関する研究で、carbonyl のオルト位に methoxy がある場合、強い (M-29) が観察されると報告している事実と符合するものである。彼らの、その開裂機構については詳細な記述がない。今回、著者らは、重水素化法により、carbonyl のオルト位、すなわち、7 位の methoxy 水素が carbonyl に転位した後、CHO を放つことを確認することができた。

以上の結果を要約すれば、dimethoxy-1-indanone 類に共通するピークは、(M-15)、(M-43)、(M-57) および (M-71) であるが、各異性体により、つぎのフラグメントイオンの存在が特徴である。

すなわち、4,5-dimethoxy-1-indanone では (M-58)、5,6-dimethoxy-1-indanone では (M-28)、6,7-dimethoxy-1-indanone では (M-29) である。

このうち、特に (M-29) はきわめて大きいイオン強度を持ち、その生成には carbonyl 基のオルト位 methoxy 水素が、一たん、carbonyl へ転位して生ずる点は興味を持たれる。また、この転位は、9,10-置換 fumariline 型塩基の (M-29) イオン強度の増大⁴⁾ と密接な関連を持つものであろう。

実 験 の 部

装置および測定条件 日立 RMU-6C 質量分析計（全硝子加熱導入系，直接試料導入系付）を使用。

全放射電流 80 μ A，イオン化電圧 70 eV，イオン加速電圧 1.8 kV，イオン化室温度 200°，試料加熱温度 100—200°。

6,7-Dimethoxy-2,2-dideutero-1-indanone (8) の合成 51 mg を 0.05 ml の乾燥ジオキサンに溶解し、NaOH 1.1 mg を 0.05 ml の重水に溶解した溶液 0.01 ml を加え、10 分放置後、ポンプで溶媒を留去し、間接導入で測定。

謝辞 本研究に際し、高分解能マススペクトルを測定して下さった日立那珂工場の佐藤 弘，加藤義昭氏に深謝致します。

6) B.K. King, D.A. Evans, K. Biemann, *Org. Mass Spectrom.*, **3**, 1049 (1970).