有機化合物のマスペクトル

McLafferty 転位を中心にして

佐々木 慎一・板垣 又丞*

Mass Spectrometry in Organic Chemistry.
McLafferty Rearrangement

Shin-ichi SASAKI* and Yasuhiro ITAGAKI*

はじめに

質量分析法は有機化学の分野では石油化学の方面で組成分析等に利用されていたにすぎなかったが、全ガラス導入系、直接導入法、高分解能マスペクトロメーターの開発など分析機器自体の目ざましい改良、進歩と共に試料が微量(r 単位)で測定できるという特性とあいまって、現在では分子量の大きい(たとえば 1000 程度のもの)有機化合物の構造解析に利用されるようになった。したがって発表される報告の数も急速に増加し、また物理定数として、核磁気共鳴スペクトルの τ 値、赤外線吸収スペクトルの波数と共に文献に記載されるようになってきた。

* 東北大学理学部(宮城県仙台市片平丁)

* Department of Chemistry, Tohoku University (Katahira-cho, Sendai, Miyagi-ken, Japan)

図 1 cholestan-6-one のマスペクトル

- a) CEC 21-103C 全ガラス導入系間接導入法 200°Cで気化(イオン化室温度 250°C)
b) CEC 21-103C 直接導入法(イオン化室温度 250°C)
c) AEI MS-9 直接導入法(イオン化室温度 250°C)
d) Atlas CH-4 直接導入法(TO4 イオン源, 70°C)

しかしながら実際にわが国の有機化学者が質量分析計を利用し始めてからの歴史が浅いこと、また従来有機化学者が取り扱ってきた化学的手法と性質を全く異にしていること、さらに測定条件および使用した質量分析計の機種によって得られるスペクトル図には相当の違いがみられることなど¹⁾から(図 1), 多くの人々にとって必ずしも身近な分析法でないことは否めない事実であり、解析を行なうさいにも開裂の機構に多くの可能性が考えられ、ある場合にはまったく推測の域を出ないこともあり、実際のスペクトルを手にして相当困惑を感じられる人の少なくないのが現状ではあるまいか。

質量分析の本質的な問題、たとえば熱電子線で衝撃された時の試料の状態、イオン化され、励起状態にある分子がさらに安定なフラグメントイオン、中性分子、ラジカル等へ開裂を起こして行くさいの機構等本質的要因については深く研究が掘さげられており、一方応用方面ではスペクトルにあらわれる全組成の高分解能マススペクトロメーターによる決定などの試みが多くの人々によってなされている。したがって質量分析法は単なる分子量決定、分析のための利用という時期を過ぎ、いまや未知物(特に天然物)の構造解明に普通に利用しうるほど精度の高い手段になってきているといえよう。ここでは主に電子衝撃を受けた有機化合物が開裂を起こして行く場合の機構とそれを支配する要因および構造解析に対する種々の応用についてのべてみたいと思う。

I. 歴 史

マススペクトルは 1800 年代の末にすでに研究が開始され、J.J. Thomson はこれによって 1912 年にネオンの 2 個の同位体の存在を認め、続いて F.W. Aston, A. J. Dempster らが研究を行なっている。一方機器の改良については、K.T. Bainbridge, W. Bleakney, H. D. Smyth そして特に A.O. Nier らの功績が大きい。しかし最初マススペクトロメーターは同位体の存在比の決定等に利用されたにすぎず、実際に有機化合物を対象として利用されはじめたのは 1940 年に入ってからであり、しかも石油化学において炭化水素のような液体化合物の分析に使われていたにすぎない。その後機器の進歩、特に導入部の改良にともない複雑な有機化合物、ステロイド、アルカロイド、テルペン、アミノ酸、糖などにもこれが利用されるようになり、有機化学者がこの分野に新しい可能性を開拓しはじめたのである。この有機化合物質量分析の黎明期ともいべき時期は大ざっぱに二つに大別できる。すなわち 1950 年から 1959 年頃までに Beynon²⁾, Stenhagen, Ryhage^{3,4)}, Meyerson⁵⁾ さらに Mc Lafferty⁶⁾ らは簡単な 1 個の官能基だけを有する一連の系列の化合物のマススペクトルを測定し、開裂機構の一般則に関する研究をおこなった。この間に未知物質特に有機天然物の構造決定に必要な諸経験則が提出されたが、依然として化合物の同定にマススペクトルを用いる

aliphatic hydrocarbons
alkylbenzenes
olefins
aliphatic alcohols
steroids
vinyl ethers
aliphatic ethers
aromatic esters and acids
quinones and polycyclic ketones
phenols and aromatic alcohols
furanes.
aliphatic amines
aliphatic amides
amino esters
aliphatic nitriles
fluorocarbons
halogenated compounds

aromatic ethers
acetals
aliphatic aldehydes
aromatic aldehydes
aliphatic ketones
cyclic ketones
aliphatic esters (dibasic)
nitro alkanes
nitro benzenes
alkyl pyridines
alkyl pyrazines
alkyl indoles
alkyl mercaptans
dialkyl sulfides
thiophenes
silylethers

aliphatic esters (alkyl-substituted)
aliphatic esters (unsaturated)
aliphatic esters(hydroxy-, oxo-, epoxy-)
lactones

マススペクトルの
関連する部門

1) 機 器 部 門

2) 分 析 部 門

3) 物理化学部門

4) 有機構造部門

5) 有機反応部門

6) 合 成 部 門 | {
{
{
{
{
{ | a) 単収斂, 二重収斂型マススペクトロメーター等スペクトロメーターの開発
b) 付属する導入系, 記録計の開発
c) 特殊な目的のための装置, 出現電圧の測定等 |
| | | a) 無機化学, 地球化学
b) 有機化学(石油化学, 定量分析) |
| | | Thermodynamics, Quasi-equilibrium Theory イオン-分子反応等 |
| | | 未知物(天然物等)の構造決定, フラグメンテーション, 開裂機構の研究, 立体構造等の推定 |
| | | ラベル化合物による生合成, 反応機構の決定, 光化学, 放射化学, 熱化学への応用
マススペクトロメーターのために新たに生じた特殊部門で, 重水素化体をはじめとする標識化合物の合成法, マススペクトルの測定に便利な誘導体の合成 |

といった分析的色彩の濃いものであった。この時期になされた一連の化合物の系列は 911 ページに示すものである^{8a)}。

続いての 1960 年代に入ると微量にしか得られないアルカロイドの構造決定に示されるような K. Biemann⁷⁾の研究, C. Djerassi, H. Budzikiewicz, D.H. Williams^{9a, b)}らにみられるような新しい手法が展開されてきた時期であり, その目的も有機化学的な面にしばってても以下のように相当多岐にわたっていることが理解されよう。

II. イオンの開裂と転位

1. 一般に有機化合物がイオン化室内で熱電子線の衝撃を受けるとき, その電子流のエネルギーがその化合物のイオン化ポテンシャルと同じ程度のものであれば, 単に分子イオンを与えるに過ぎないが, 加えるエネルギーを漸次増してゆけば分子イオンは解離エネルギー以上のエネルギーを有するようになり, 開裂をおこしてフラグメントイオンを生成する。

なおこれらのフラグメントイオンがさらに余分なエネルギーを有している場合にはつぎつぎと開裂をくり返し, 小さなフラグメントイオンを生成して安定化する。この場合熱電子から有機化合物に対して移るエネルギー量は正確には知られていないが, 恐らく衝撃のさいに気化した化合物分子に電子が命中したか, もしくはかすめ去ったかという程度の違いによって移るエネルギー量は違ってくるといわれている¹⁰⁾。いずれにせよ普通の化合物においては衝撃する熱電子のエネルギーを変化させると図 2 に示されるように熱電子のエネルギーが 50eV 以

図 2 ビリジンの分子イオン (M^+) と $M-1$ イオンの相対強度と電子エネルギーとの関係

上になると各イオンの相対強度は熱電子のエネルギーの差をあまり受けず, ほとんど一定となり, 再現性のあるスペクトルが得られるようになる^{8b)}。そのため有機化合物の構造解析には主としてこの程度のエネルギーをもつ熱電子が用いられている。開裂にあたっては正イオ

ン, 負イオン, 中性分子, ラジカルが生成し, このうち正イオンだけがリペラー電圧によってイオン化室出口に押し出され, さらに加速されて磁界に入ってゆく, ここで正イオン群のうち次の条件を満足させるものだけが r なる偏向半径で偏向されてコレクターに収束される。

$$m/e = 4.82 \times 10^{-5} \times \frac{r^2 H^2}{V}$$

m : 正イオンの質量 r : 分析管の半径
 e : 電荷 (e.s.u.) H : 磁場の強さ (ガウス)
 V : 加速電圧 (ボルト)

それよりも m/e (質量数) の大きいイオンは外側へ, 小さいイオンは内側へ分散する。一方陰イオンの測定は困難であり, 正イオンの $1/10^4$ 程度の量しか生成せず主に Von Ardenne¹¹⁾ が研究を行なっているほか C. Djerassi¹²⁾ が芳香環を有する化合物について正イオンと対比させて報告を行なっている程度で分子量の決定にきわめて便利なる場合があることが知られているが, 有機化合物を対象とした本格的な研究はいまだになされておらず今後の研究が待たれる。

2. 開裂をおこすまでの分子の状態 化学反応においては試薬がある特定の官能基もしくは結合部を攻撃するわけであるが, マススペクトロメーター中において熱電子が分子のある特定の位置を衝撃するというようなことはない。化合物の分子に比して十分無視しうほどの大きさしかない熱電子は分子のいかなる場所をも通り抜けるために, 結合性, 非結合性電子の区別なしに電子を叩き出し, 異なった励起された状態の分子を与える。しかしこの電子が叩き出されたところで結合や開裂が起こるのではなく, 10^{-14} sec 程度の速さで, 開裂が起こる前に電子の再配列がなされる。しかもイオン化の過程で結合や開裂の間にはかなりの時間 (10^{-6} sec まで) があって分子イオンを構成する原子核の位置も変りうる。こうして電子衝撃によって分子に与えられたエネルギーのうちイオン化ポテンシャル以上のエネルギーは分子全体のいたるところに均一に分配され各結合を活性化させる¹³⁾。しかしこの考えは大きい分子においては開裂が起こる前に分子内のある一部にしかもエネルギーが行きわたらない, すなわち衝撃部分に励起エネルギーが局在化し, その部分が分子イオンから“抜け落ちる”とする gurév¹⁴⁾ 理論とは背反し, いまだ十分な結論が出されているとはいえないがメタステーブルピークの位置を決定する式 $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$ は上の考え方から導き出され非常に良く説明されることから現在最も信頼されているものである。

このようにして活性化されたもののうちあるものは単分子分解反応における活性錯合体 (activated complex あるいは遷移状態 transition state) に相当し, この活

性化エネルギーの小さい結合ほど開裂しやすい。このようにして生成したフラグメントイオンの相対強度は、活性化エネルギーが小さければ増加し、さらにできたイオンそのものが安定かどうかという2つの要素に支配される。例えば置換基を有さない芳香化合物では π -電子のため比較的低いエネルギーでイオン化され、生じたカチオンは π -電子によって共鳴安定化され、この分子イオンがさらに開裂を起こすにはより高いエネルギーを必要とする。このため芳香環を有するような化合物においては分子イオンの生成が非常に多く、フラグメントイオンをあまり多く生じない。

一方飽和の炭化水素においては σ -電子が叩き出される。この σ -電子は π -電子よりも安定で、イオン化にはそれだけよいエネルギーを必要とするが分子イオンにおいて正電荷は共鳴などにより安定化されることがない。従って分子イオンは小さくなりフラグメントイオンの生成量が增大する。

図3 naphthalene のマススペクトル

3. ピークの種類 多原子分子 ABCD は上に述べた機構で開裂してゆくがこれを模式的に示すとつぎのようになる^{8c)}。

i. 分子イオン 分子から電子が1個叩き出されて生成するイオンで一般には M^+ で表わす。 M^+ の質量数はこの分子の分子量に相当するが高分解能マススペクトルメーターを用いれば分子量だけでなく分子式をも知ることができるので最も重要なピークである。しかしこのものの強度は試料の性質によって相当変化し、全然検出できない場合もある。また非常にまれな場合であるが(4)

の機構によって生成したイオンによって実際の分子量より大きな質量数を与えることもあるので注意を必要とする^{8c)}。また分子イオンは 10^{-8} sec 程度以上の寿命がないとイオンコレクターに到達する前に分解してしまつて分子イオンとしては観測されないことになる。

ii. 単純開裂イオン (Fragment ion) 分子イオンの結合の一つが単純開裂したイオンで、フラグメントイオンという。分子イオンから多くの競争的開裂反応によって種々のフラグメントイオンを生成する。Biemannはこの開裂機構を8種類の型に分類している^{8d)}。そしてこの場合のイオン強度は生成したイオンの安定性によるものであり McLafferty は偶数電子を有するイオンが奇数電子を有するラジカル・イオンよりも安定であるといっている¹⁵⁾。

単純開裂機構

図4 n-triacontane $H_3C-(CH_2)_{28}-CH_3$ のマススペクトル

iii. 転位イオン (rearrangement ion) マススペクトルにみられる上記の単純開裂イオンだけでは説明できず原子もしくは原子団の転位を考えなければならないピークがある。この場合炭化水素のように各結合のエネルギー差が小さいときは各所で多数の転位がおこる。このような場合を McLafferty は無差別転位 (random-rearrangement)¹⁵⁾ と呼んだ。たとえば ¹CD₃-²CD₂-³CD₂-⁴CH₃ のスペクトルを測定すると

C₃H₅D₅ (3.1%), C₃H₄D₆ (3.8%) C₂H₄D₄ (1.1%)

C₃D₇ (20%), C₂D₅ (3.2%) (total ion 量を 100% とする)

のように種々のピークが観察され、C₁-C₂, C₁-C₃, C₁-C₄ 更には C₂-C₃ 間の H と D の交換がおこっていることを示している。しかしこれはすべての結合がばらばらになるほど同時に弱まって原子の再結合がおこることではなくて、単に多数の転位過程が各所でおこっていることである。一方官能基があったり分子内の分極が大きいこと、さらに転位生成するイオンが非常に安定であるため、開裂が非常に低い活性化エネルギーでよい場合は、他の高い活性化エネルギーを必要とする機構を通らずに優先的にこの転位だけがおこる。この場合 McLafferty は特殊転位 (Specific rearrangement)¹⁵⁾ と呼んだ。この転位の型についても Biemann は以下のような分類を行っている。

また最近になって McLafferty¹⁶⁾ もこのような数多くの開裂機構に対する考察をラジカルとカチオンと二つの観点からそれぞれ分子イオンに及ぼす影響を以下のように定義し、これにしたがって開裂の型を7つに分類している。

ラジカル側：不対電子と一方の隣接する原子から一電子 (half-arrow で表記) をとってもらう一方の相隣る原子とさらに結合をするか、ラジカルがどこか他の原子を攻撃し転位によって新しい結合を生成する。

カチオン側：電子対 (full-arrow で表記) が正電荷を有する方に移動し、電荷が移動すると共に開裂がおこるか、原子もしくは原子団の攻撃によって新しい結合を生成すると共に電荷を有する部分の結合が切れる。

なる一般式で表わされる化合物全てについてみることで、さらにカルボキシル基を C^{13} で標識した酪酸のマススペクトルにも C^{13} をふくむ相当するイオンのあらわれることが確認された²⁰⁾。また di-tert-butyl ketone (1) においては

なる開裂のみを行ない、 r -位に水素をもつ di-isobutyl ketone (2) になるとはじめて

の開裂が見られることも同じ頃に観察された。McLafferty 転位はこのような研究的背景をもとにして提出されたものである。この転位によって生成したイオンの形は、(a) のケト形および (b) のエノール形の2つが考え

られるがイオンの出現電圧を測定した結果 (b) のエノール形をとっていることが明らかにされた^{8e)}。最終的には butyric acid ester とその重水素化誘導体のスペクトルを検討することによって r -位の水素が選択的に転位することが明らかにされている²¹⁾。

McLafferty 転位は鎖状の化合物ばかりでなく環状のものでも r -位に水素があれば起きることが 2-ethylcyclopentanone (3) のマススペクトルによって知られている²²⁾。

なおこの開裂について研究が進み、数多くの報告がなされるようになるとカルボニルを有する部分が正電荷を有するばかりでなく、中性分子として離脱していった部分にも電荷の存在することが報告された²²⁾。

すなわち置換基 R が二重結合に入ると m/e 74 が π 電子で安定化されると同様に M-74 も電荷を有するようになる。またアルカロイド Vobasin (4)²³⁾ にみられるごとく C-5, C-6 間の結合が切れ C-5 位に正電荷が残り、これが N の不対電子と共鳴安定化し (c) を生じついで McLafferty 転位をおこして (d) イオンが生成するという例もある。

2. McLafferty 転位における立体的要素

いまで述べた McLafferty 転位をおこなう化合物はいずれも鎖状もしくは長い側鎖をもつ環状化合物であり、酸素原子に r -位の水素が近づくため容易に 6 員環遷移状態をとり得るが、固定された分子構造をもつ化合物たとえばステロイド、テルペン等においてはたとえ 6 員環

を形成しうる位置にカルボニル基と γ 水素が存在しても環状遷移状態に関与する原子間の距離、環状体が生成した場合の平面性等が考慮されなければならない。すなわち以前はステロイド等の McLafferty 転位はかならずしも立体的な要因を考えずにその機構を適用してきた²⁴⁾。しかしながら

最近になって Djerassi らは固定された化合物におけるこの機構を検討するために各種のステロイドケトンの重水素化体を合成しそのマススペクトルから McLafferty 転位が起きる場合の立体的な問題について考察しているので、それについてのべてみたい。

3. McLafferty 転位に及ぼす同位体効果 有機化合物の必要な位置を重水素でラベルすることは開裂機構および特別の転位機構を洞察するために非常に有用な方法である。置換基の変化もしくは新たな置換基の導入もおこなわれるが往々にして全体の開裂様式を全く変化させてしまうことがあるのに反し、重水素でラベルする方法は開裂様式に何等の変化ももたらさず、単に同位体効果を考慮すればよい点きわめて便利である。同位体効果とはたとえば重水素化した炭化水素においては水素

図 6 methyl-butyrat (5) のマススペクトル

より重水素のほうが離脱しにくく、環状ケトンやシクロヘキサノールから脱水が起きる場合に重水素と水素とのとり込みに差がみられるといった現象をいう。したがって McLafferty 転位を考えるさいにもこの効果を考慮しなければならない。methyl-butyrat (5) は McLafferty 転位を起こし m/e 74 なるピークを与えるが、このものと合成によって得た γ - d_1 , γ - d_2 体のマススペクトルから同位体効果 (I.E.) を求めるとつぎのようになる²⁵⁾。

表 1 methyl- γ - d_1 -butyrat(6)および methyl- γ - d_2 -butyrat (7) の同位体効果

	a	b	c	d	I.E.
(6) m/e 74	100	100	96.6	69.6	$\frac{30.4}{34.8}=0.875$
m/e 75	46.2	42.3	42.3	30.4	

a: 実測値

b: m/e 75 に対する C_{13} の寄与を差引いた値

c: 重水素化されないものの寄与を差引いた値

	a	b	c	d	e	I.E.
(7) m/e 74	67.0	57.4	57.4	54.6	36.1	$\frac{31.95}{36.1}=0.886$
m/e 75	100	100	97.8	96.4	63.9	

a: 実測値

b: m/e 74 に対する C_{13} の寄与を差引いた値

c: m/e 75 に対する C_{13} 寄与を差引いた値

d: 完全に重水素化されないものの寄与を差引いた値

表 1 から明かなように重水素が入った場合にその I. E. はほぼ 0.88 となり以下にのべる McLafferty 転位を考えるさいにもこれを適用することになる。

4. ステロイドケトンにおける McLafferty 転位 前にも述べたように 11-ケトステロイド (8) が m/e 164 のピークを示し同様の機構が 1,7, または 15-ケトステロイド体においても報告されている²⁴⁾。しかし 11-ケトステロイドの場合 C-1 位を重水素で置換したものを測定してもその位置から重水素の移動は全くみられず、表に示すように C-1 位以外の炭素からの移動が観察され (表 2), きわめて複雑な転位のおこっているのがわかる^{26,29)}。

表 2 イオン m/e 164 の生成に寄与する水素のオリジン

	Dが m/e 164 に移動する割合		Dが m/e 164 から離れる割合
C-1	0.0	C-8	0.83
C-2	0.15	C-9	0.21~0.27
C-3	0.10	C-12(α)	0.15
C-4	0.56	C-12(β)	0.01
C-5	0.24~0.30	C-17	0.0
C-6	0.16~0.44		
計	1.21~1.55	計	1.20~1.26

したがってこの場合は McLafferty 転位をおこしうる位置に水素が存在はするが、この機構を通るものではない

く C-8 位なり C-4 位なりの水素がつぎのように移動するものと考えられる。

同様に C-5, C-6, C-19 位の水素の移動はつぎのように考えられよう。

ただし 19 位からの水素の移動は C-19-d₃ 体の測定結果からその寄与が非常に少ないことがわかっている²⁷⁾。一方 17-β-alkyl-5α-androstan-16-ones²⁸⁾

R=H (r-位Hなし) (9)
 R=methyl (r-位Hなし) (10)
 R=ethyl (r-位H有) (11)
 R=isopropyl (r-位H有) (12)

においても McLafferty 転位を経て生じたとと思われるイオンが m/e 259 にあらわれる (図 7, 8, 9, 10)。

このときRが水素もしくはメチル基の場合は当然ながら m/e 259 は非常に強度が小さい。(わずかにこのピークがみられることは他にもこの質量数を与える機構があることを意味している。)しかしRがエチルとなればしいにその強度を増し, r 位の水素の 60% が McLafferty 転位を起こすようになりさらにRがイソプロピルのときはその 89% がこの転位を起こしていることがそれぞれの重水素化体で理解される。

R: ethyl (13)
 R: isopropyl (14)
 R: isobutyl (15)
 R: 3-methyl butyl (16)

なおRが 13, 14, 15, 16 のようになれば m/e 259 の強度はいちじるしく増加し McLafferty 転位が圧倒的に他の開裂に優先して起っていることがわかる。(図11, 12, 13, 14)。このとき転位する水素は 表 3 から明らかなように 21, 21, 21- d_3 体ではその 3% が m/e 260 に移り, 15, 15, 21, 21, 21- d_5 体でやはり 3% m/e 261 が m/e 262 に移動する。

一方 21, 21, 21, 22, 22, 23, 23, 23- d_8 体ではほとんど全てのピークが m/e 260 に移動することから C-23 位の水素の転位を無視できるとすれば m/e 259 は完全に Mc-

Lafferty 転位機構を通っており, その場合 C-22 位からの水素の転位が 97%, C-21 位の水素の転位が 3% 位の割合で関与していることになる。

さてこのように 11-ケトステロイドにおいては McLafferty 転位がみられず, 16 ケトステロイドにおいてはじめてそれがみられるということは, その転位の有無を決定する何らかの要因があるべきでこれに関して Djerrassi らは r-位の水素原子とこれを受け取る酸素原子との間の原子間距離に注目した^{28, 29)}。

Dreiding model によれば各種ステロイドケトンにおける $H \longleftrightarrow O$ 間の原子間距離はそれぞれ以下になる。

	$H \longleftrightarrow O$ distance(Å)	McLafferty 転位の有無
	1.5	○
	1.8	×
	2.2	×
	2.3	×
	3.0	×

この原子間距離から McLafferty 転位が起きるためには $O \longleftrightarrow H$ 間の距離が 1.8-1.5 Å 以下に近づく必要があることがわかる。原子間距離がそれ以上の場合に McLafferty 転位が起ったかにみえるピークの観察されることもあるがそれは他の機構を通っているものである。すなわち 15-ケトステロイド (17)^{28, 29)} において

表 3 20-Ethyl-5α-pregnan-16-one(13) とその重水素化体における主要ピークの移動量

	M^+	m/e 315 (M-15)	m/e 259 (M-29)	m/e 259	m/e 232
20-Ethyl-5α-pregnan-16-one(13, Fig-13)	330	315	301	259	232
21, 21, 21- d_3 -20-Ethyl-5α-pregnan-16-one	332 5%	315 20%	304	259 97%	232
	333 95%	318 80%		260 3%	
15, 15, 21, 21, 21- d_5 -20-Ethyl-5α-pregnan-16-one	334 9%	317 20%	306	261 97%	234
	335 91%	320 80%		262 3%	
15, 15, 17, 21, 21, 21- d_6 -20-Ethyl-5α-pregnan-16-one	335 10%	318 25%	307	262 97%	234
	336 90%	321 75%		263 3%	
21, 21, 21, 22, 22, 23, 23, 23- d_8 -20-Ethyl-5α-pregnan-16-one	337 7%	320 24%	304	260	232 ca. 20%
	338 93%	323 76%			233 ca. 80%

$m/e\ 97$ の質量数を有するピークがかなりの強度で表われているが, 7β - d_1 , $7,7$ - d_2 - 15 ケトステロイド体のマススペクトルを測定しても $m/e\ 97$ が $m/e\ 98$ にシフトするということはないからこの $m/e\ 97$ の質量数を有するものは (e) または (f) に相当するイオンであろう³⁰⁾。

また C-12 ケトステロイド (18)³¹⁾ においては

$m/e\ 233$ の質量数を有するピークがベースピークとして表われており, このピークは C-20 の重水素化体においてはその 90% が $m/e\ 234$ に移動していることから Mc-Lafferty 転位がおこったものと考えたいところであるが, Dreiding model からの原子間距離の測定では 3 Å のへだたりがあり他の機構を考えねばならない。すなわちカルボニル基のないステロイドにおいてはまず D 環が (g) のように開裂し, ついで任意の場所から水素を引き抜いてゆく機構が知られているが, 12-ケトステロイド

の場合にも正電荷がカルボニル基に局在化したままで C_{13} - C_{17} 結合が homolytic に切断され trans-hydrindane 形のひずみの

かかった状態から開放され, (g') のような中間体を生成し続いてこのラジカルに対して C-20 位の水素もしくは C-16 位の水素が転位してゆくとすれば一応の説明が可能である。

このさい C-20 と C-16 の水素の転位する割合に差がみられるのはステロイドの C 環が椅子形の場合には (g') で C-20 の水素が 1.7 Å まで近ずき得るのに対し C-16 の水素は 3.8 Å までしか近ずき得ないことによるものであろう。また C 環が反転して C-20 位の水素はカルボニル基に対し, 任務の距離をとり得るようになっても C-16 位の水素はただか 1.5 Å までしか近ずき得ないためにこのような差がでるとされている。この考え方にしたがうと正電荷の中心がどこにあるかによってマススペクトルは変化し, 比較的ひずみの少ない場合でも同様の変化がみられるはずである。事実 hecogenin (19) においてはスピロケタール部の酸素に正電荷が保持されるために $m/e\ 249$ ($233 + OH$) にはピークはみられず 3β -acetoxy-12-oxoursane (20) においてはひずみの少ない

またつぎの化合物 (24) の各位置を重水素化した誘導体のマススペクトルを測定するとアルキルベンゼンや2',3',4' 位に酸素のある場合には, 優先的に McLafferty 転位がみられるが, 1' 位に酸素のあるものにおいては

	α -d ₂	β -d ₂	γ -d ₂	δ -d ₃
重水素の移動率%	15	25	29	16

となり, 水素の転位はその特異性を失って正常の McLafferty 転位と称し得るものは 25% しか起こっていないことがわかった³⁴⁾。すなわちこのような場合は phenol イオン・ラジカルの共鳴安定化の寄与が大きくきていているものであり, McLafferty が分類した 7) 型の機構にしたがって開裂するようになるであろう。

このように研究が進むにつれて当然 McLafferty 転位が起こると思われていたものにも例外がみられるようになり, なお一層の研究が望まれるが McLafferty がのべたようにカチオン, ラジカルの局在化した時の状態がつぎの転位を起こさせる driving force となるとすることは非常に良い考えであって Djerassi ちも McLafferty 転位が起きるのは, 奇数電子イオン (ion-radical) の場合にしばしばみられ, 偶数電子イオンの場合にはそれがみられなくなっているといっている³⁵⁾がこれらについてはまた機会があったらのでてみたいと思う。

謝辞 原稿作製にあたって日下継子嬢のお手数をわづらわした。あつくお礼申し上げます。

(昭和41年6月23日受理)

文 献

- 1) C. Djerassi, R.H. Shapiro, M. Vandewalle, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4892 (1965)
- 2a) J.H. Beynon; "Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry" Elsevier, Amsterdam 1960
- b) J.H. Beynon [2a] p. 356
- 3) R. Ryhage, E. Stenhagen, *J. Lipid Res.* **I** 361 (1960)
- 4) R. Ryhage, E. Stenhagen, in F.W. McLafferty, "Mass Spectrometry of Organic Ions." Academic press, New York 1963, p. 399-452
- 5) H.M. Grubb, S. Meyerson in [4], p. 453-528
- 6) F.W. McLafferty, *Analyt. Chem.* **28** 306 (1956)
- 7) K. Biemann, "Mass Spectrometry Organic Chemical Applications" McGraw-Hill, New York. 1962

- 8a) K. Biemann in [7] p. 74
- b) K. Biemann in [7] p. 47
- c) in [7] p. 48, (d) in [7] p. 76, [e] in [7] p.120
- 9a) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams. "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds" Holden-Day, San Francisco, 1964
- b) "Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry" Vol. I, Alkaloids. Vol. II, Steroids, Terpenoids, Sugars, miscellaneous classes. Holden-Day, San Francisco. 1964
- 10) G. Spiteller, M. Spiteller-Friendmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **4** 383 (1965)
- 11) M.U. Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmeler, *Angew. Chem.* **73** 136 (1961)
- 12) R.T. Alpin, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3180 (1965)
- 13) H.M. Rosenstock M. Krauss, "Quasi-Equilibrium Theory of Mass Spectra" in [9]
- 14) M.V. Gurév, *Dokl. Akad. Nauk. USSR.* **136** 856 (1961)
- 15) F.W. McLafferty, *Analyt. Chem.* **31** 82 (1956)
- 16) F.W. McLafferty, *Chem. Comm.* 78 (1966)
- 17) C. Djerassi, C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 5752 (1965)
- 18) C. Djerassi, C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 5747 (1965)
- 19) S. Sample, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1937 (1966)
- 20) G.P. Hap, D.W. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4404 (1952)
- 21) N.D. Nguyen, R. Ryhage, S.S. Stenhagen, E. Stenhagen, *Arkiv. Kemi.* **18** 393 (1961)
- 22) G. Spiteller, M. Spiteller-Friedmann, *Monatsh.* **95** 257 (1964)
- 23) V. Renner, D.A. Prins, A.L. Buringame, K. Biemann, *Helv. Chim. Acta.* **46** 2186 (1963)
- 24) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1430 (1962)
- 25) D.H. Williams, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 284 (1964)
- 26) D.H. Williams, J.M. Wilson, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2091 (1963)
- 27) D.H. Williams, C. Djerassi, *Steroids* **3** 259 (1964)
- 28) C. Breard, J.M. Wilson, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 269 (1964)
- 29) C. Djerassi, International Symposium. Kyoto. 1964
- 30) C. Djerassi, G. Von Mutzrbacher, J. Fajkos. D.H. Williams H. Budzikiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 817 (1965)
- 31) C. Djerassi, L. Tökés, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 536 (1966)
- 32) H. Fritz, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *Chem. Ber.* **99** 35 (1966)
- 33) M. Fisher, C. Djerassi, *Chem. Ber.* **99** 750 (1966)
- 34) J.K. McLeod, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1840 (1966)
- 35) C. Djerassi, M. Fischer, J.B. Thomson, *Chem. Comm.* 12 (1966)