

α -シアン- β -置換芳香環 クロトン酸エチル類 の質量スペクトル (I)

α -シアン- β -2または4-置換フェニル クロトン酸エチル類におけるフラグメンテーション

永井 八・平田 優美子

化学教室

(1975年9月10日受理)

Mass Spectra of Ethyl α -Cyano- β -Substituted Phenyl Crotonates (I)
Fragmentations of Ethyl α -Cyano- β -2-(or 4-) Substituted
Phenyl Crotonates

Wakatu NAGAI and Yumiko HIRATA

Department of Chemistry

(Received September)

The mass spectra of ethyl α -cyano- β -4-nitrophenyl crotonate and ethyl α -cyano- β -4-nitrophenyl isocrotonate were measured to examine the differences between mass fragmentations of cis and trans isomers. Both the spectra were almost the same.

To identify phenyl-containing fragments, the mass spectra were examined by the use of bromo- or chloro-derivatives that show characteristic isotope peaks. Occurrence of the fragmentations was assured as much as possible by m^* peaks.

The spectra of ethyl α -cyano- β -4-substituted phenyl crotonates that have an electron inducing group as a substituent show same pattern regardless of the kind of substituent. Namely, the fragmentation occurs on ethyl α -cyano-acrylate residue and liberates C_2H_4 , OH, CO, and CN (or HCN) in this order.

In the case of ethyl α -cyano-2-substituted phenyl crotonates that have an electron-inducing group as a substituent, 2-position substituent is eliminated, at first, from the benzene ring. Then take place in the same way as ethyl α -cyano- β -4-substituted phenyl crotonates,

This result is attributable to the large steric hindrance between a 2-position substituent and the ethyl α -cyano-acrylate residue.

1. 緒言

2-または4-置換アセトフェノンとシアン酢酸エチルとから、Cope-Knoevenagel 反応¹⁾により、 α -シアン- β -2-または4-置換フェニルクロトン酸エチル類を合成し、その質量スペクトルを測定して、置換基の、フェニル基への置換位置のちがいによる開裂様式の差異を比較検討し、また同じ置換位置の同族体置換基による開裂様式への影響を比較検討したいと考え、4-ニトロアセトフェノン、2-ニトロアセトフェノン、4-クロルアセトフェノン、4-ブromアセトフェノン、および2-メチルアセトフ

ェノンよりそれぞれ、Cope-Knoevenagel 反応により合成して試料とした。

2. 実験

2.1. 測定

試料のマススペクトルの測定は、名城大学薬学部に依頼した。質量分析器は、日立質量分析装置 RMU-6 型、測定条件は次の通りであり、直接導入または間接導入によった。

イオン化電圧 : 70eV

全電子電流 : 80 μ A

イオン化室温度 : 215°C

蒸発温度 : ~215°C

イオン加速電圧：1.8KV

2.2 試料

α -シアアン- β -4-ニトロフェニルクロトン酸エチル [I], α -シアアン- β -2-ニトロフェニルクロトン酸エチル [II], α -シアアン- β -4-ブロムケイ皮酸エチル [IIIa], α -シアアン- β -4-ブロムフェニルクロトン酸エチル [IIIb], α -シアアン- β -4-クロルフェニルクロトン酸エチル [IV], および α -シアアン- β -2-メチルフェニルクロトン酸エチル [V] は、それぞれ、既報の方法^{1),2)} にしたがって、4-ニトロアセトフェノン、2-ニトロアセトフェノン、4-ブロムベンズアルデヒド、4-ブロムアセトフェノン、4-クロルアセトフェノンおよび2-メチルアセトフェノンとシアアン酢酸エチルと共に、Cope-knoevenagel 反応により作製し、減圧蒸留により、または95%エタノールより再結して純品を得た。これら化合物の収率と沸点(または融点)は表1に示した。

Table. 1 Boiling points and yields of the compounds

Compound	boiling point or (melting) °C	yield (%)	geometric form
I _a	mp 144~5	21	cis
I _b	mp 94~5	42	trans
II	b ₄ 183~5	84.2	cis
III _a	b ₇ 184~5	41	trans
III _b	b ₈ 180~4	90	cis
IV	b ₄ 164~8	69	mix
V	b ₁₀ 160~1	25	mix

3. フラグメンテーションおよび解析

3.1 [I] のフラグメンテーションおよび解析

ある化合物のシス、トランス両体のマススペクトルは非常によく似たパターンを示す^{3),4)} といわれているが、Fig 1 a), b) にしめしたように、化合物 [I] のシス、

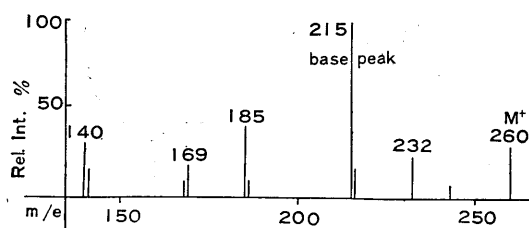


Fig. 1 a) Mass spectrum of (Ia)

トランス両体のマススペクトルも、全く同一といえる程よく似たパターンを示している。そこで、このシス、トランス両体の開裂様式は同一であろうと考えられ、Fig 2 に示したようになる。これは、原則的には、フラグメントが電場、磁場内において、アクリル酸の炭素-炭素二重結合が、C-CまたはC-Cなどの一重結合となり、自由回転が可能で単一物(シスまたはトランス)を導入してもシス、トランス両体の混合物として、フラグメンテーションするものと考えられる。よって、シス、トラ

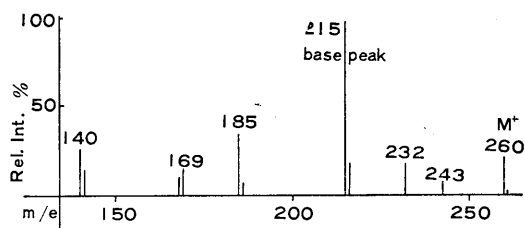
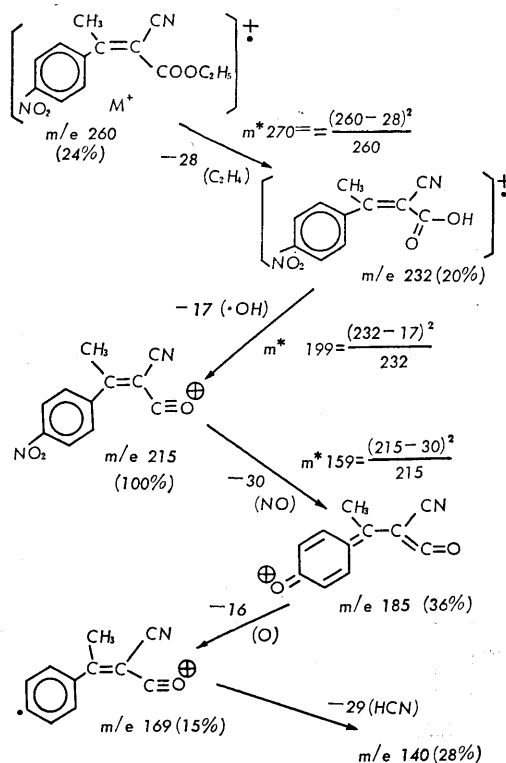


Fig. 1 b) Mass spectrum of (Ib)



Scheme. 1 Fragmentation pattern of (Ia)

ンス類似の開裂パターンを示すものと考えられる。

イオンピークの強度に影響する一つの因子として、衝撃によって離れる安定脱離基の“作られやすさ”がある。例えば、オレフィンが脱離する場合、安定な環状遷移状態を作って脱離する。エステル類はこの例であり、なかでも、シス体は、この環状遷移状態を作りやすい配置をとっている。よって、このような場合には、安定な脱離基を放出する前のイオンピークの強度は、シス体よりもトランス体の方が大きい¹⁵⁾と考えられる。[I]については、やトランス体の強度が大きい¹⁵⁾が、両体間にはあまり差はない。これは、脱離基が、特別な遷移状態を経なくても、とれやすい基であるためと思われる。

[I]のニトロ基は、2-ニトロ [II] に比して、脱離がおそい。[II] は立体障害を持ち、[I] は4位に置換基を持つため、NO となっても安定な共鳴系に属するのであろう。m/e 232 ($M^+ - C_2H_4$), m/e 215 (m/e 232 - OH), m/e 185 (m/e 215 - NO) の開裂には、いずれも Scheme 2 に示したような準安定ピークが、シス、トランス両体ともに見られ、開裂の推定 Scheme が正しいことを裏づけている。

3. 2 [II] のフラグメンテーションおよび解析

2位ニトロ化合物 [II] が、4位ニトロ化合物 [I] の開裂と根本的に異なるのは、ニトロ基の脱離順にある。3. 1. で述べたように、[I] のニトロ基は、エチレン、水酸 両脱離基の脱けたあとで、NO の形で脱離する。しかし [II] では、一番はじめの開裂で、NO₂ の形で脱離してしまう。ついで、[I] の時のように、エチレン、水酸の順に脱離し、あとはいずれも [I], [II] ともに、m/e 169, m/e 141 をへて、小フラグメントにめ裂して行く。[II] のニトロ基が [I] と異ってはじめて開裂するのは、[II] のニトロ基が2位にあってNO₂ と側鎖との間の大きな立体障害のためであろう。

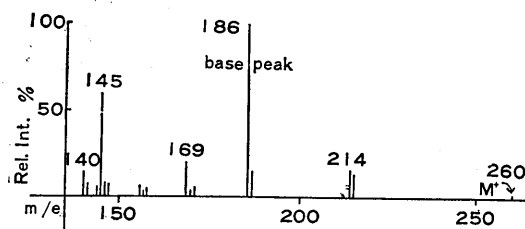
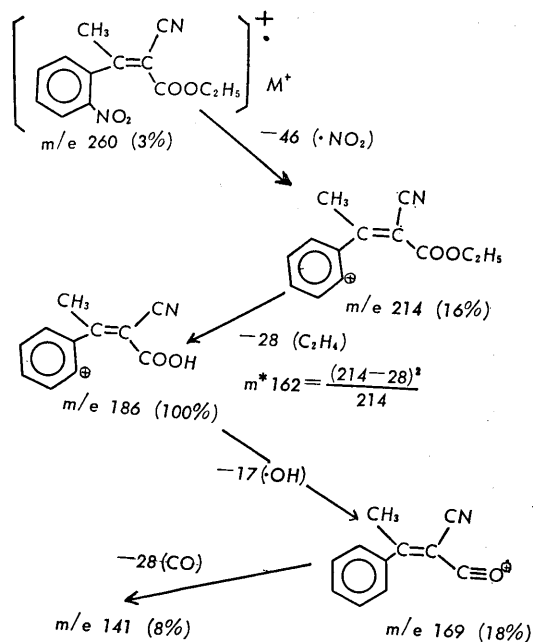


Fig. 2 Mass spectrum of (II)



Scheme. 2 Fragmentation pattern of (II)

3. 3 [III] のフラグメンテーションおよび解析

ハロゲン類を含む物質は、ハロゲンの同位体の存在のために、その存在比に対応した強度を持つ特有な形のピークを示すので、解析しやすい。特にブロムを含む場合には、Br⁷⁹:Br⁸¹ の自然存在比が、ほぼ 1:1 なので、物質 [III] の開裂を考えるのに裏づけとなって、非常に有利であった。

[IIIa] の開裂様式は、Scheme 3 に示したが、同図中 \blackrightarrow で結ばれた開裂は、分子イオンピークよりはじまって、m/e 180 まで、それぞれのピークには、上述し

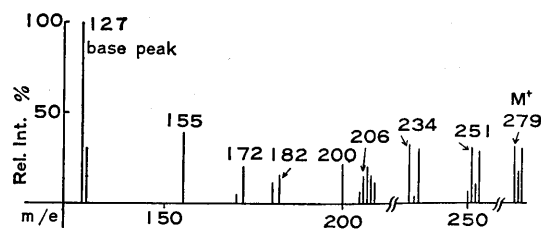


Fig. 3 Mass spectrum of (IIIa)

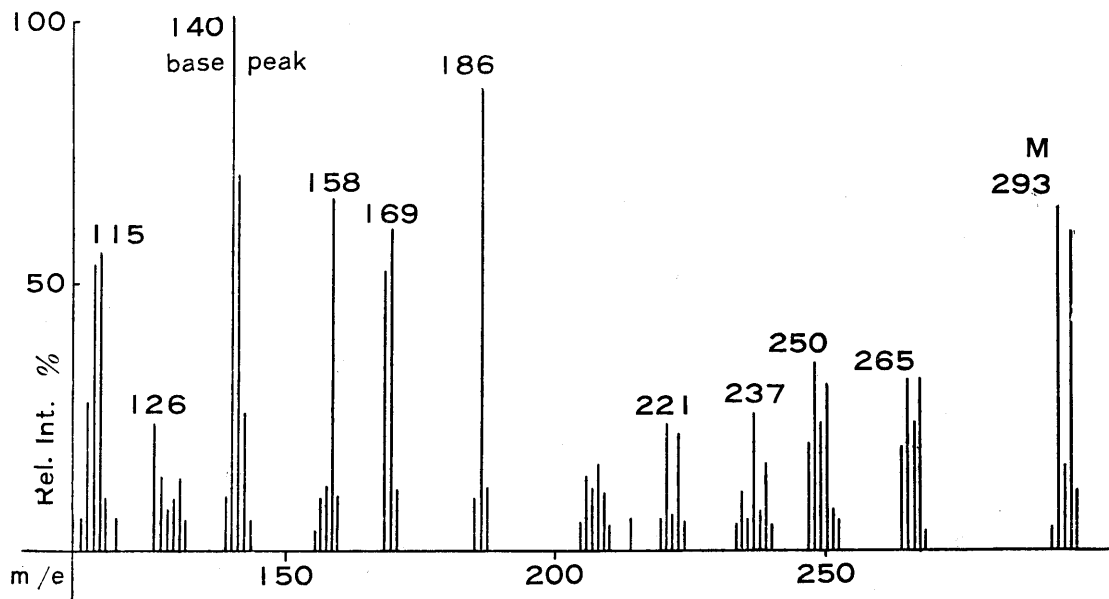


Fig. 4 Mass spectrum of (IIIb)

たようなブロムの同位体ピークがはっきりとみられ、したがって、これらのピークのフラグメントはブロムを含んだ構造を持つことがわかる。すなわち、分子イオンピークより m/e 180 までの開裂は、いずれもアクリル酸残基部分の開裂であって、これら開裂順は、4-ニトロ化合物 [I] の開裂順序と殆んど同順であるといえる。ついて m/e 180 以後は、はじめてブロムが脱離することがわかる。

しかし、分子イオンより、まつさきにブロムが脱離して行く開裂様式も Fig 3, 4 よりみられ、これは別経路として、Scheme 3 中に \longrightarrow で示した。ブロムのとれたあとの開裂順は \longrightarrow の開裂順と全く同様であり、両者間の安定性を比較すると、概してブロムのついたフラグメントの方が対応するブロムのないフラグメント (例えば、 m/e 251 と m/e 172) よりやゝ安定であることがわかる。しかし、アクリル酸残基の開裂がすみ、殆んどその骨核炭素のみとなった m/e 206 と対応するブロムのない m/e 127 とでは、 m/e 127 の方がはるかに安定で基準ピークとなっていることは興味深いことである。

[IIIb] は [IIIa] と殆んど同様な開裂を示し、やはり、ブロムがあとで脱離する系列と、ブロムがまつさきにとれ、あとはブロムのある系列と同様開裂する経路とある。しかし、 β 位にメチル基を持つ [IIIb] のブロムがあるフラグメント m/e 284 より 27 質量数 (HCN) の脱離に対して、 β 位が水素の [IIIa] では、28 質量数 (CO)

の脱離という差がみられる。また、[IIIb] の開裂では、[I] の場合のように、比較的安定な m/e 169 をへて小フラグメントになっていることがわかる。尚、2 位ニトロ化合物 [II] と 4 位ブロム化合物 [III] とをあわせ持つ二置換物については第 II 報⁶⁾ のべてある。

3. 4 [IV] のフラグメンテーションおよび解析

塩素を含む化合物は、同位体の自然存在比が、 $Cl^{35} : Cl^{37} = 3 : 1$ のため、対応するピークがみつけやすく、開裂様式を考える手がかりとなった。

[IV] も [III] と同様にクロルを含む開裂と、まつさきに脱離してしまう開裂と二つの系にわけて考えられ、それぞれ Scheme 4 中に \longrightarrow と \longrightarrow とで示した。塩素を含む開裂では、[III] のそのように、はじめは、アクリル酸残基部分の開裂から起りオレフィン炭素骨核を残

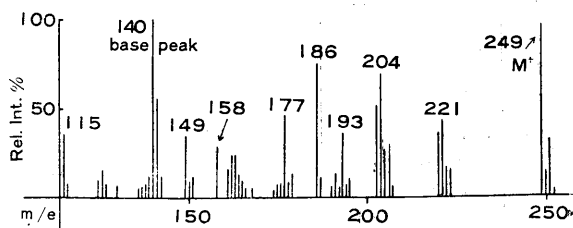
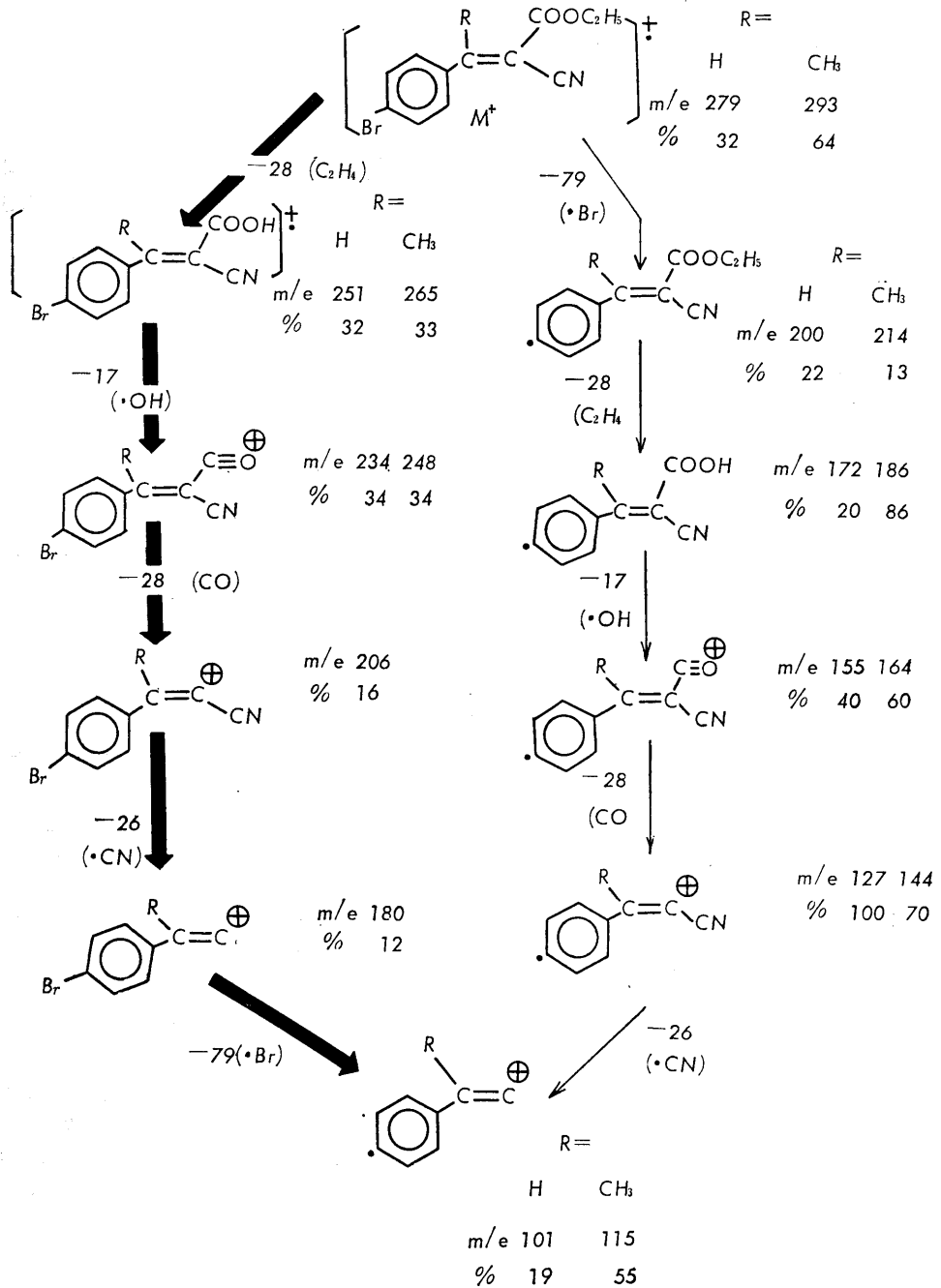
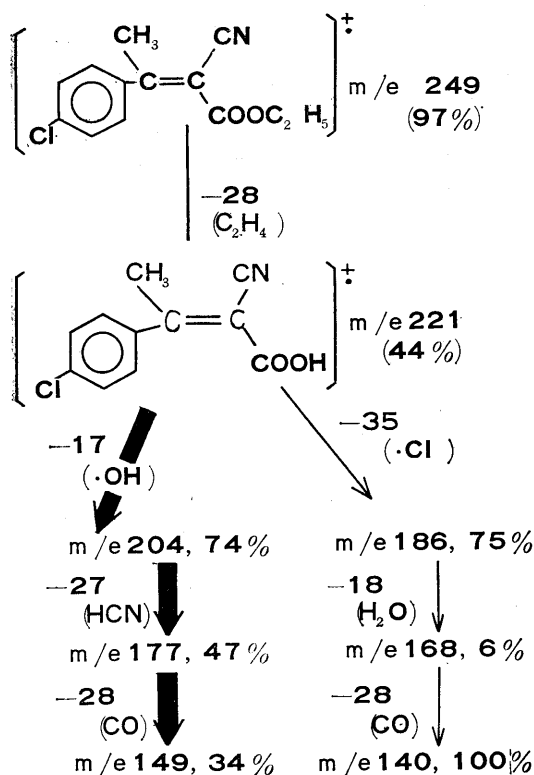


Fig. 5 Mass spectrum of (IV)



Scheme. 3 Fragmentation pattern of (III)



Scheme 4 Fragmentation pattern of (IV)

すまですむ。塩素を含まない系列では、分子イオンピークより 35 質量数 (塩素) とれた m/e 214 は非常に小さいピークしかしめさず (約 3%), Fig 5 には見られない程である。多分このフラグメントは非常に不安定ですぐに 28 質量数 (C_2H_4) とれた m/e 186 に開裂してしまふと考えられる。一方この分子イオンピークより 28 質量数 (C_2H_4) とれた m/e 221 からついで塩素がとれ m/e 186 になるという様式も考えられ、その後の開裂は、Scheme 4 に示した通りと考えられる。他物質に比して [IV] は『塩素がついたため』という特徴づけられるような開裂は見あたらない。

3.5 [V] のフラグメンテーションおよび解析

2 位にメチル基のついた [V] の開裂を 2 位にニトロ基のついた [II] と比較すると、どちらも立体障害を持ちながら、[II] のニトロ基より [V] のメチル基は、はずれにくい。これは、電子吸引基のニトロと供与基のメチルとの差であろうと考えられる。

また、[V] の開裂には、分子イオンピークより 46 質量数 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 少ないフラグメント m/e 183 も 26% の強度で存在している。この 46 質量数 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) はエ

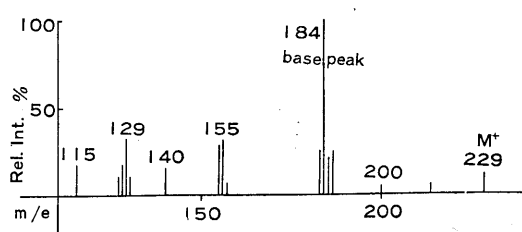
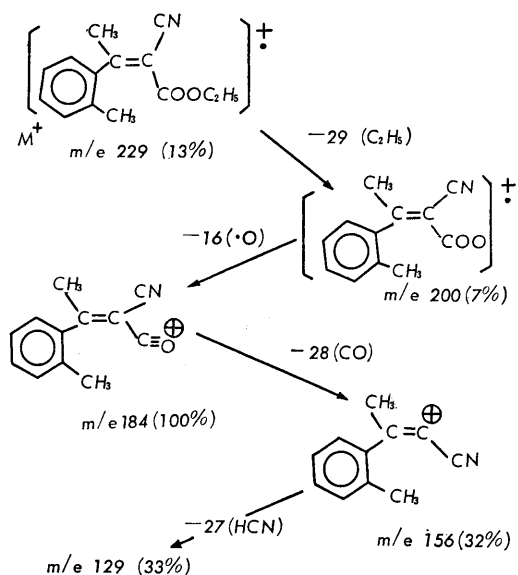


Fig. 6 Mass spectrum of (V)



Scheme 5 Fragmentation pattern of (V)

ステルエチルより脱離した $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ と、2 位メチル基より脱離した H と考えられる。2 位メチル基より脱離したと考へた理由は、他の β -置換フェニルクロトン酸エチル類においてもフェニル基上の置換基を除いては同一構造を持つにもかかわらず、この 46 質量数の脱離が見られないことのためである。

このように、2 位メチル基は、それ自身脱離しにくいですが、立体障害のために、時にはバラバラになってから脱離することも考えられる。

4. 結言

α -シアン- β -2 または 4-置換クロトン酸エチル類の開裂様式は、4 位置換基が電子吸引基なら、その置換基の種類に関係なく、いつの場合も、アクリル酸残基部分の

開裂から起り、オレフィン炭素骨核を残すまで続く。2位に置換基がある場合にはそれが電子吸引基ならば、最初に、2位置換基が脱離し、次には4位置換体の開裂と同様アクリル酸残基部分の開裂となる。2位が電子供与基の場合には、4位置換体の開裂と2位電子吸引基の場合の開裂が混合して起こるということがわかったが、いづれにしても、 β -置換フェニルクロトン酸エチル類では、置換基の位置および種類による開裂の大差はみられないことがわかった。

おわりに、質量スペクトルを測定して頂いた名城大学薬学部 立松晃教授に感謝いたします。

5. 文 献

- 1) A.C. Cope, C.M. Hoffmann, C. Wyckoff, E. Handenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3452 (1941).
- 2) 永井八, *日本化学雑誌* **91**, 66 (1970)
- 3) 佐々木慎一, 大橋守, *化学の領域 Vol. 20, No. 7*, 58 (1966)
- 4) E. Honkanen, T. Moisio, M. Ohno, A. Hatanaka, *Acta Chem. Scand.* **17**, 15 (1963)
- 5) 北原喜男, 佐々木慎一, 村田一郎 著
マススペクトルの見方 共立出版社 p.50~
- 6) 平田優美子, 永井八, *名古屋工業大学々報* **27**, (1975) 169