

α -シアン- β - (2-または4-置換フェニル) アクリル酸エチル類の質量スペクトル

永井 八・平田 優美子

(化学教室)

(1971年9月13日受理)

Analysis of The Mass Spectra of Ethyl α -Cyano- β - (2- or 4-Substituted Phenyl) Acrylates

Wakatu NAGAI and Yumiko HIRATA

Department of Chemistry

(Received September 13, 1971)

The mass spectra of a series of methyl substituted compounds, ethyl α -cyano- β -(2- or 4-methyl substituted phenyl) acrylates [2] and [3], ethyl α -cyano- β -(2, 4, 6-trimethyl phenyl) acrylate [4] and crotonate [5], were measured.

We compared and analysed the fragmentations of these compounds from those mass spectra. The mass spectra were also measured on ethyl α -cyano- β -(4-carboxy phenyl) acrylate [6] and ethyl α -cyano- β -methyl- β -(4-carboxy phenyl) acrylate [7] which have carboxy groups as electron-withdrawing substituents.

Those spectra were compared with those of electron-repelling methyl substituted compounds.*

The results revealed that o-CH₃ had influenced the fragmentation of α -cyano-acrylate residue, and that, in [5], vinyl methyl had cleaved earlier than other ring substituted methyls.

It was also revealed from the analysis of fragments of [6] and [7] that the cleavage of carboxyl groups took precedence over that of methyl groups.

1. 緒 言

ケイ皮酸およびケイ皮酸エステル類についての質量スペクトルの研究は、多数の研究者^{1), 2), 3), 4)}によりなされているが、 α -シアン- β -(2-または4-置換フェニル)アクリル酸エチル類についての報告はない。

著者らは、 α -シアン-2-(または4-)メチルケイ皮酸エチル、 α -シアン-2, 4, 6-トリメチルケイ皮酸エチルなど、数種について質量スペクトルを測定し、そのフラグメンテーションの比較解析から、2位と4位のメチル基の開裂の差異をあきらかにしたいと考えた。その結果2位メチルは、アクリル酸残基開裂に影響することがわかった。さらに一連の化合物として、4位に電子吸引基カルボキシル基を持つ α -シアンケイ皮酸エチルについても質量スペクトルを測定し、そのフラグメンテーション解析から、4位カルボキシル基の開裂はメチル基の開裂に優先することがわかった。

2. 実 験

2.1 測 定

測定は、京都薬科大学質量分析研究室に依頼した。質量分析器は、日立RMU-6 L型である。測定条件は次の通りである。〔1〕を除いて直接導入方式である。

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 100~215°C
イオン加速電圧 1.8KV

2.2 試 料

α -シアン-ケイ皮酸エチル [1], α -シアン- β -(2-メチルフェニル)アクリル酸エチル [2], α -シアン- β -(4-メチルフェニル)アクリル酸エチル [3], α -シアン- β -(2, 4, 6-トリメチルフェニル)アクリル酸エチル [4], α -シアン- β -メチル- β -(2, 4, 6-トリメチルフェニル)アクリル酸エチル [5], α -シアン- β -(4-カルボキシフェニル)アクリル酸エチル [6] および α -シアン- β -メチル- β

-(4-カルボキシフェニル) アクリル酸エチル〔7〕を用いた。

〔1〕はベンズアルデヒド, 〔2〕は2-メチルベンズアルデヒド, 〔3〕は4-メチルベンズアルデヒド, 〔4〕は2, 4, 6-トリメチルベンズアルデヒドそして〔7〕は4-カルボキシアセトフェノンをそれぞれ, 従来方法⁵⁾にしたがって, シアン酢酸エチルと共に, Cope-Kneovenagel 反応⁵⁾により作製し, 95% エチルアルコールより再結晶して得た純トランス体⁶⁾であり, 〔5〕は〔4〕をニトロメチル尿素より新製したジアゾメタンによりメチル化⁷⁾して得たものを95%エチルアルコールより再結晶した純トランス体⁸⁾である。〔6〕は4-シアン安息香酸を stephen 還元でテレフタルアルデヒド酸となし⁹⁾てから Cope-Kneovenagel 反応によって得たも

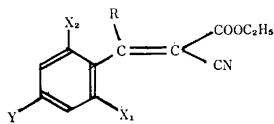
のを昇華法により再結晶した純トランス体⁹⁾を用いた。

3. フラグメンテーションおよび解析

各化合物についてのフラグメンテーションはBiemannの開裂様式¹⁰⁾や, Williamsの考え²⁾や McLaffertyの考え¹¹⁾を基礎として行なった。

3. 1 〔1〕, 〔2〕および〔3〕のフラグメンテーション

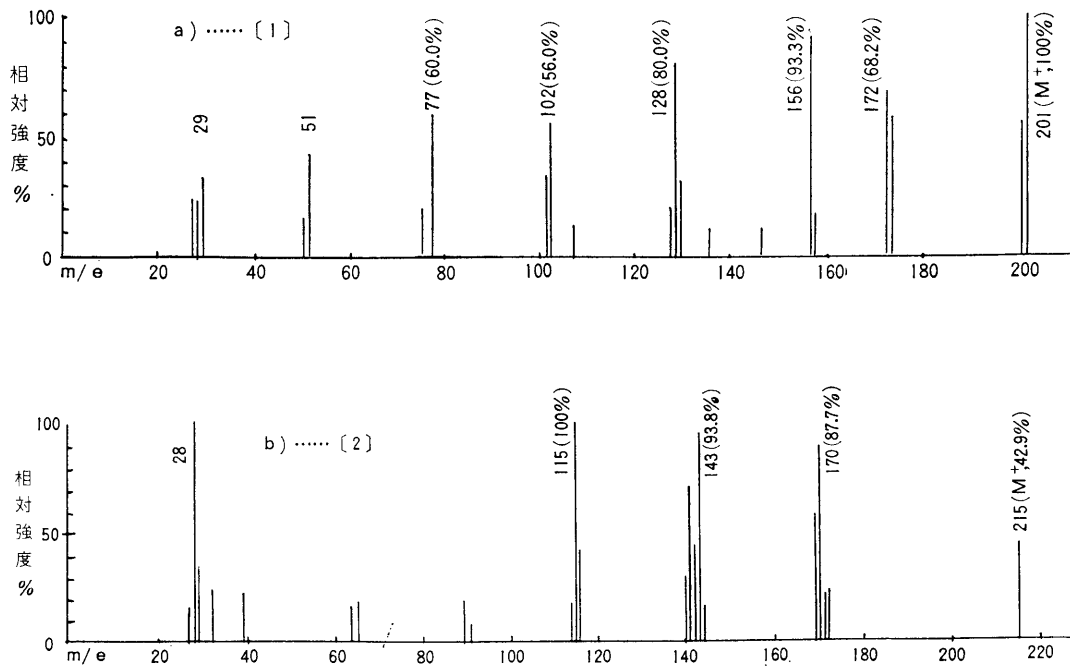
図1・a) ~ c) をもとにして〔1〕~〔3〕のフラグメンテーションを行なった。その結果, Williamsら¹⁾の α -シアンケイ皮酸メチルの質量スペクトルと〔1〕とを比較して, 予想した如く, 開裂様式は類似していることがわかった。

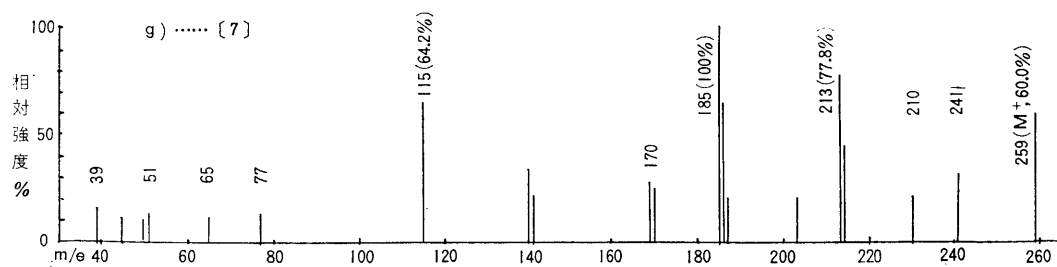
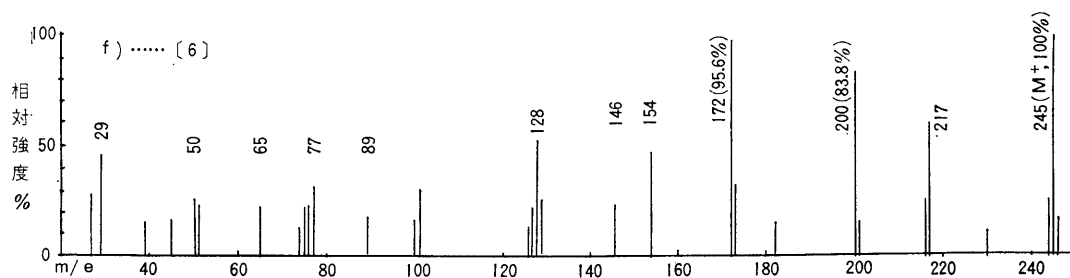
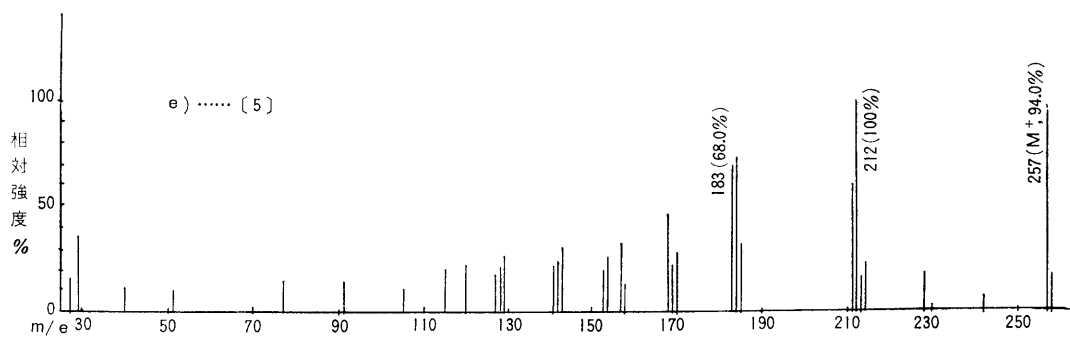
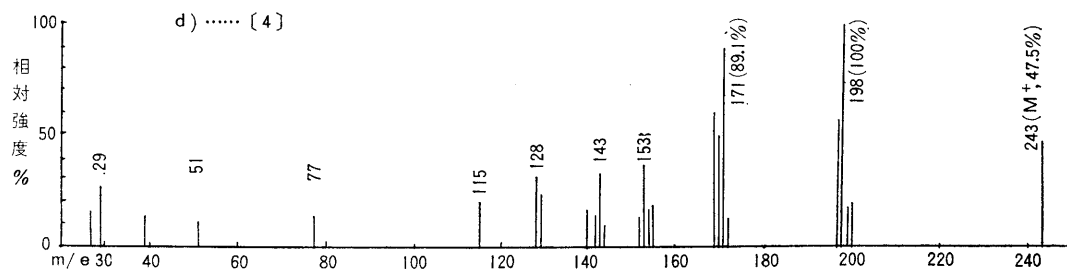
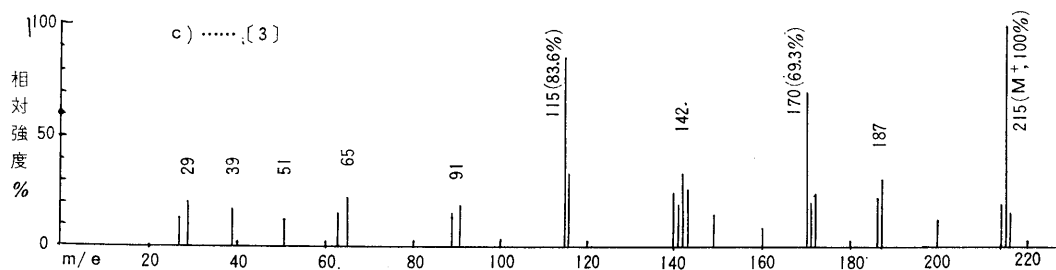


- 〔1〕... $X_1=X_2=Y=R=H$
 〔2〕... $X_1=CH_3, X_2=Y=R=H$
 〔3〕... $X_1=X_2=R=H, Y=CH_3$
 〔4〕... $X_1=X_2=Y=CH_3, R=H$
 〔5〕... $X_1=X_2=Y=R=CH_3$
 〔6〕... $X_1=X_2=R=H, Y=COOH$
 〔7〕... $X_1=X_2=H, R=CH_3, Y=COOH$

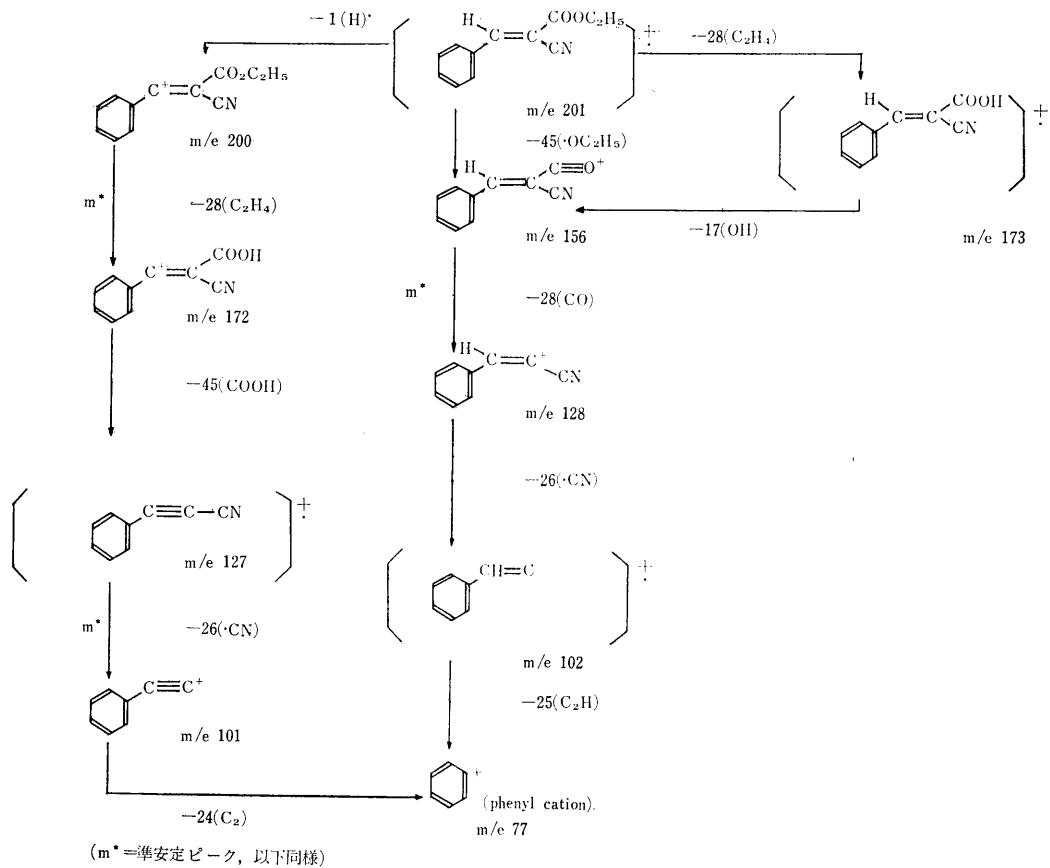
(式 1)

Fig. 1 Mass spectra of ethyl α -cyano- β -(2- or 4-methyl substituted phenyl) acrylates and the relative compounds





〔1〕のフラグメンテーション

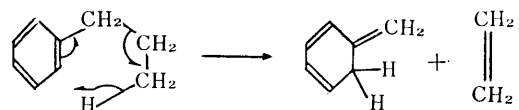


3.2 〔1〕, 〔2〕および〔3〕のフラグメンテーションの解析

〔1〕はWilliamsら¹⁾の行なった α -シアンケイ皮酸メチルと似た開裂をし、はじめに、 $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ がとれ次にCO、 $\cdot\text{CN}$ とつづき、最後に、芳香族化合物に特性のあるm/e77のフェニルカチオンを生じて後、さらに小さなフラグメントに開裂してしまう。〔2〕と〔3〕を〔1〕のフラグメンテーションと比較すると、 α -シアンアクリル酸残基の開裂は全く〔1〕と同様であるが、最後に残基の骨格をなす >C=C< の部分が芳香環からはなれる場合には、置換メチル基の存在が開裂に影響を与えていることがわかる。

一般にアルキルベンゼンからは、安定なベンジルカチオン $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ が生じ、これはより安定なトロピリウムカチオン ⊕ の形をとることが知られているが、アルキルベンゼンの側鎖がプロピル基以上の大きさ¹²⁾となると、開裂に際して安定な環状遷移状態をへて、 γ 位水素

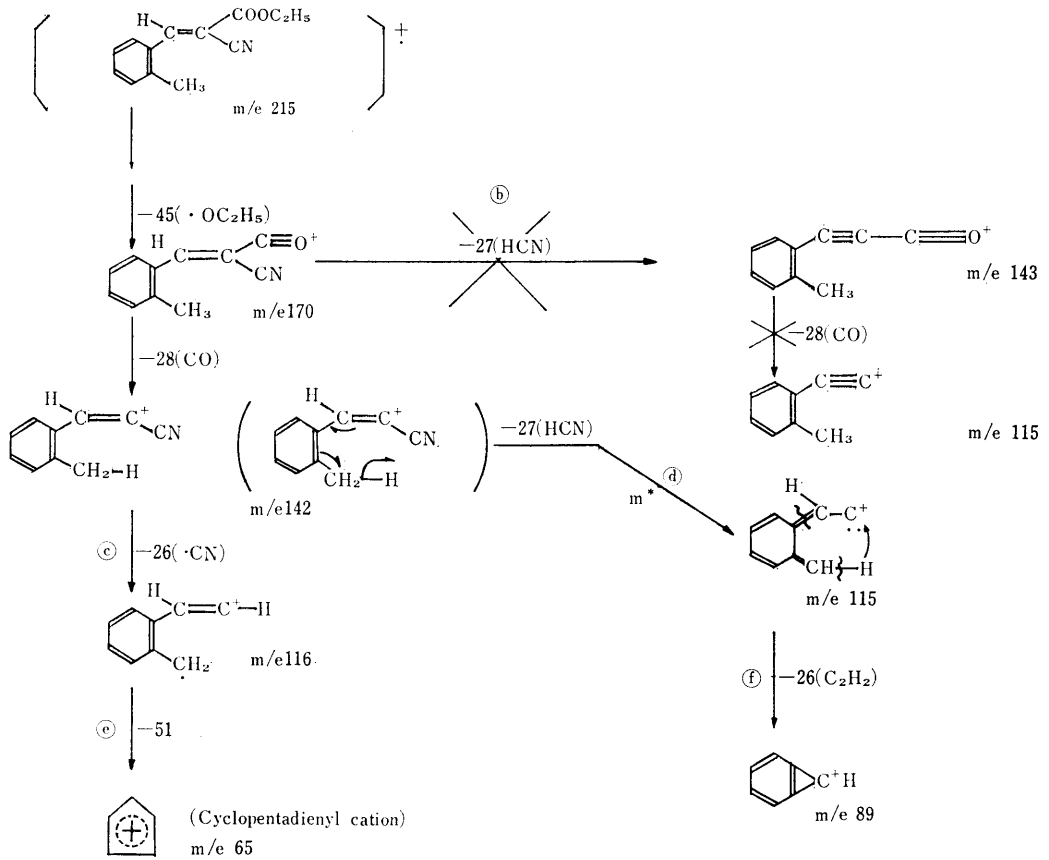
が芳香環へ転移再配列して、オレフィンを脱離する。ま



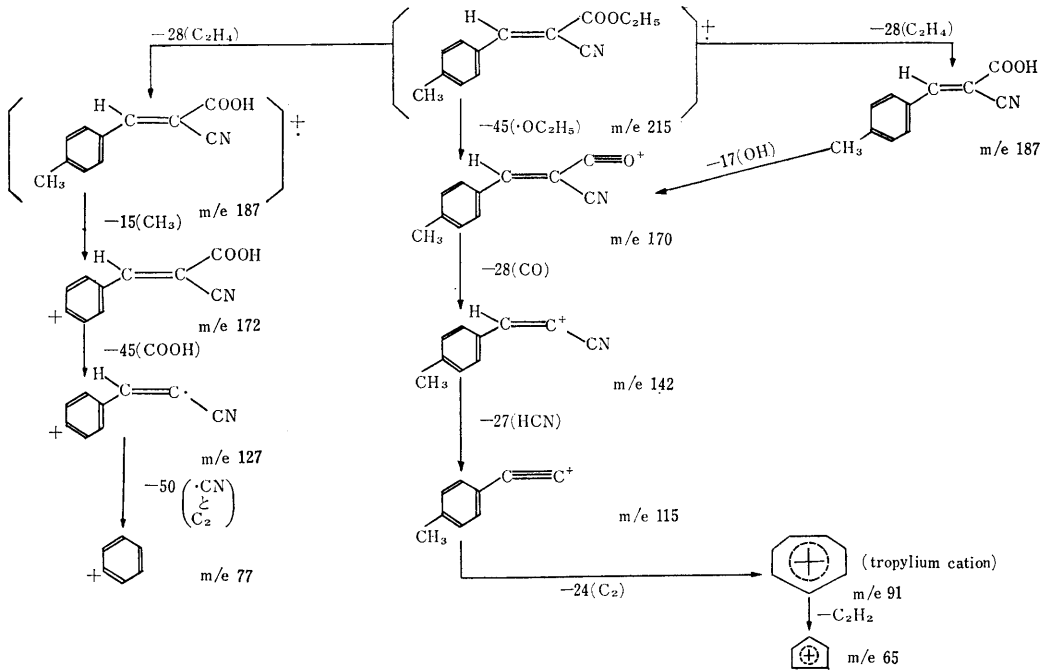
(式 II)

た、安息香酸エステルでは、そのオルト位に α 水素を持つ置換基が入ると、オルト効果のため、水またはアルコールの脱離が優先する¹²⁾ことが知られている。〔2〕においては、アクリル酸残基の >C=C< 骨格のためエステルとオルト位間での脱アルコールなどは出来ず、むしろ、エステル部分開裂後の >C=C< 骨格とオルト位メチルの位置関係が、オレフィン脱離可能な状態となるため、置換メチルの水素は再配列に関与しやすいと考えられる。そこで、開裂 ⊙ 、 ⓐ では、水素の再配列機構を取入れた。そしてm/e65のシクロペンタジエニルカチオン

〔2〕のフラグメンテーション



〔3〕のフラグメンテーション



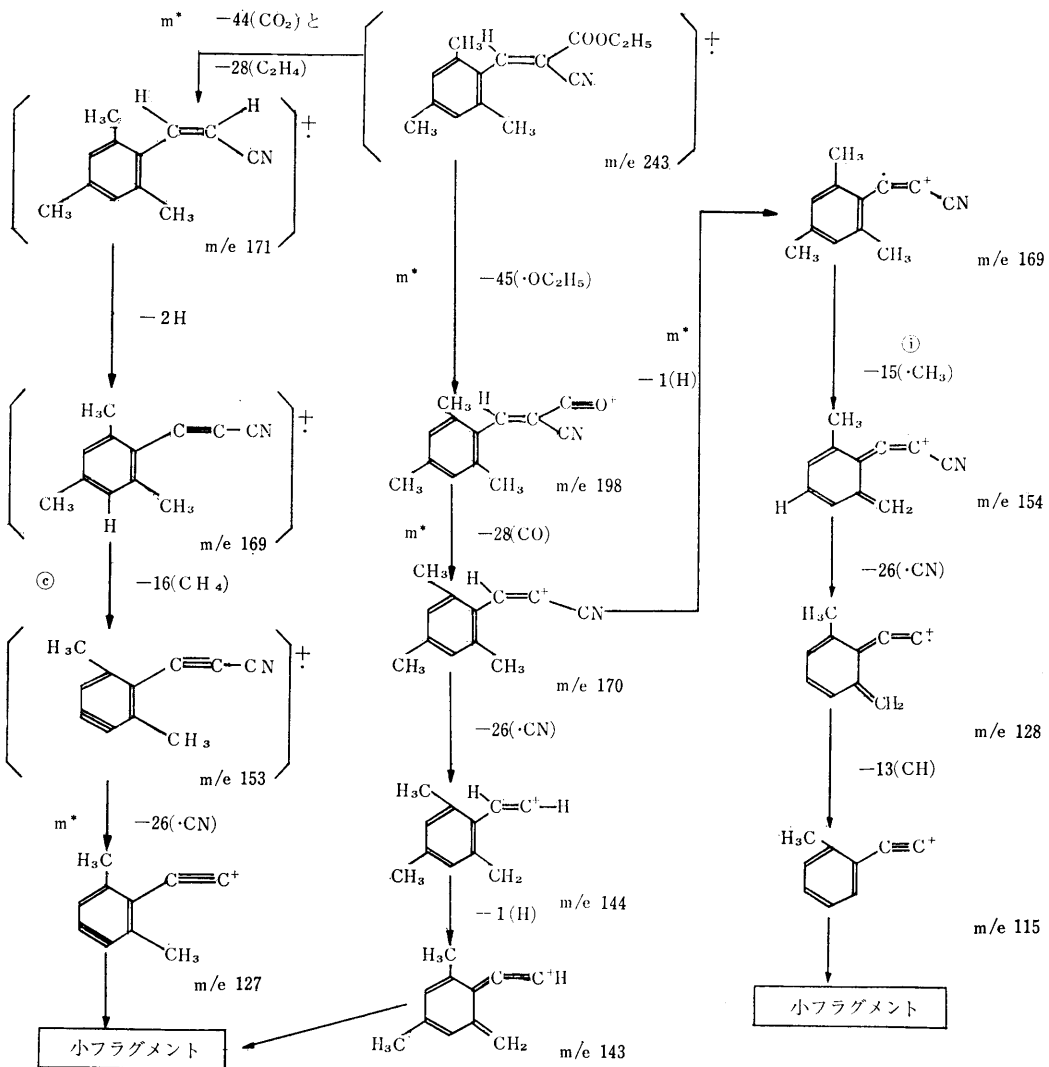
となるか、①の開裂により $m/e89$ のピークを示すことになる。ふつうオルト位の関与がなければ①の開裂には C_2H の脱離によって $m/e90$ が生じ、さらにそれに水素1個の外部フラグメントからの転移により $m/e91$ のトロピリウムカチオンが生ずるのが順当と思われるが、図1(b)の $m/e91$ のピークの相対強度が小さいことから、この安定なトロピリウムイオンが生じてさらに開裂したために強度が小さいと考えるよりは、むしろこの開裂時には①のように C_2H_2 の脱離によって $m/e89$ が生成し、トロピリウムカチオンは生成しなかったとみる方が妥当であると思われる。

〔2〕の異性体である〔3〕は〔2〕よりむしろ〔1〕の開裂に近い。すなわち、ある開裂時には、アクリル酸

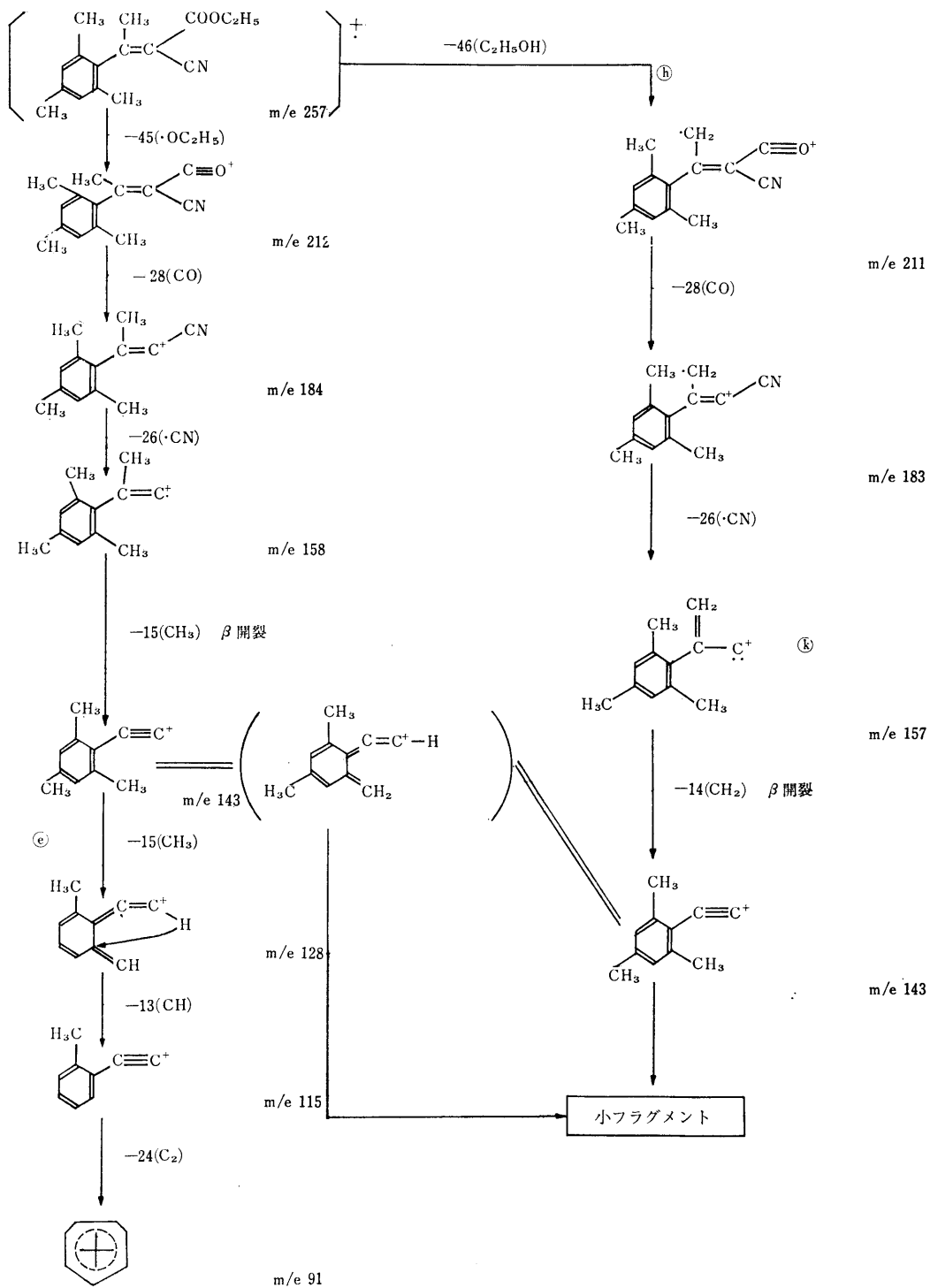
残基の開裂が順当に進み、4-位置換メチルは影響を全くみせずに残り、したがって最後は安定なトロピリウムカチオン $m/e91$ を生ずる。しかし一方では、早時に4-位メチルがイオン化してしまい最後は〔1〕と同様な $m/e77$ を与える開裂をとっている事も図1(c)からわかる。

〔2〕、〔3〕の立体構造を *Stuart model* や *Driding model* から推察してこの2つの開裂の差を考えてみると、〔2〕はオルト位のメチルが α -シアンアクリル酸残基のシアンまたはエステルカルボニルと立体障害を起すほど接近しているが、〔2〕の解析でのべたように、直接これらとオルトメチルと関与はないが、シアンまたはエステルカルボニル基が開裂したあとのアクリル酸残基骨格との間には関与可能と考えられる。〔3〕は

〔4〕のフラグメンテーション



〔5〕のフラグメンテーション



それに比してパラ位置換のため〔2〕より立体障害は小さい。すなわちアクリル酸残基骨格 >C=C< 平面に対するベンゼン環のねじれは少く、〔1〕と同様な平面性をとるので、 π 電子の流れ易さも〔1〕に類似した結果、生成する安定カチオンも似ている、すなわち類似開裂をとるといえる。

また、環式化合物は強い分子イオンピークを示すのが一般であり、〔1〕、〔3〕は分子ピークが基準ピークとなっているが〔2〕はそれを示さず $m/e115$ が基準ピークを示している。この差異は、分子イオンの安定性を左右する π 電子系の存在の大きさのちがいによる¹³⁾ものである。〔1〕および〔3〕は共役二重結合が〔2〕のそれよりも長く、したがって安定であり、分子ピークが基準ピークを示す。これはUVによっても裏づけられている。⁸⁾

しかし、一方においては、〔3〕には短いながらも側鎖としてパラ位にメチル基が存在しているので、全く〔1〕と同様の開裂ばかりではなく、早時にメチル基の脱離も考えられ、これは図1・(c)中に、メチル基の脱離を示すフラグメントのピークも見られることからわかることである。また、〔2〕、〔3〕のいずれにも $m/e115, 142, 170$ などの共通した安定なフラグメントを生じているが、〔2〕、〔3〕は異性体であるので質量は同じではあるが、生じているイオンの構造は異なるものもあるものと考えられる。しかし、いずれも $m/e77$ の相対強度は小さく、〔2〕の $m/e89, 65$ 、〔3〕の $m/e91$ や 65 の存在が〔1〕と〔2〕、〔3〕との相異、すなわち、置換基による開裂の差を表わしているものと考えられる。

3.3 〔4〕および〔5〕のフラグメンテーション

2,4,6位にメチル置換された〔4〕および〔5〕については、図1・(d)～(e)をもとにして次のようにフラグメンテーションを考える。

3.4 〔4〕および〔5〕のフラグメンテーションの解析

3～4個のメチル基を有する〔4〕および〔5〕のフラグメンテーションは複雑である。比較的質量数の大きいフラグメントの相対強度は強くあらわれているが $m/e120$ 以下は〔1〕～〔3〕に比して強度弱く、したがって、グラフ中に取上げて記載出来るピーク数が少くなっている。これは、アクリル酸残基が開裂してしまったあとは、核に置換したメチルの開裂に際して、規則だった開裂をせずに、環の開裂も共なって、不安定なフラグメントが多数生じ、これらがただちに、さらに開裂してバラバラになってしまうものと考えられる。このことは、芳香族化合物特有の $m/e77$ や〔2〕、〔3〕でみられた

$m/e91$ 、65のピークも小さいことからうなづける。

〔4〕のフラグメンテーションは、いく通りにも考えられるが図示したものはそのうちの主要なものであり、多数の準安定ピークの存在が、この開裂様式をうらづけている。

〔4〕の開裂④および①で、メチル基の脱離に、3個あるメチル基のうち、パラ位メチルを脱離させた理由は、メチルラジカルのイオン化ポテンシャルは、パラ位置換のポテンシャルが他のオルト、メタ位置換のそれよりも小さい^{11),14)}からである。①において、パラ位メチル基がとれたあと、2つのオルト位のメチルのいずれかの水素1個が再配列して出来た $m/e154$ では、水素がとれた方のオルト位メチレン基とアクリル酸残基骨格の炭素との間で共鳴構造をとり安定化すると考えられる。④においてはパラ位のメチル基と同時にこれに隣接する水素1個の脱離と考えられる。

〔5〕は、アクリル酸残基の部分が他の化合物とほぼ同様に開裂したあと、アルキルベンゼンにおける、ベンゼン環より見て側鎖上の β 位の炭素炭素結合が切れる β 開裂にしたがって、核に置換した他の3個のメチルよりも先にビニルメチルがとれると考えられる。そして、ここに生じた $m/e143$ は一部は〔4〕における $m/e143$ と同様の開裂をへていくものと考えられる。一部は⑥以下の開裂によりトロピリウムイオンをへるものと思われる。⑥においては、アクリル酸残基の α 位のエステル部分と β 位メチル基が二重結合の炭素炭素をはさんで、シス体ならばちょうど芳香環のオルト位の関係にあり、この関係は環状遷移状態をとるので、両者の間からアルコールの脱離によって $m/e211$ が生ずると考える。そして、⑥においてやはり β 開裂をとり、したがってビニルメチルは他の核に置換したメチル基よりも先に脱離するものと思われる。

〔4〕、〔5〕の両者において、分子量ピークより45マス減じたピークがいずれも基準ピークとなっていることは、 β -位置換基、すなわち水素やメチル基に関係なく $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CX}:\text{C}(\text{CN})\text{C}:\text{O}^+$ は安定なカチオンであることを示している。

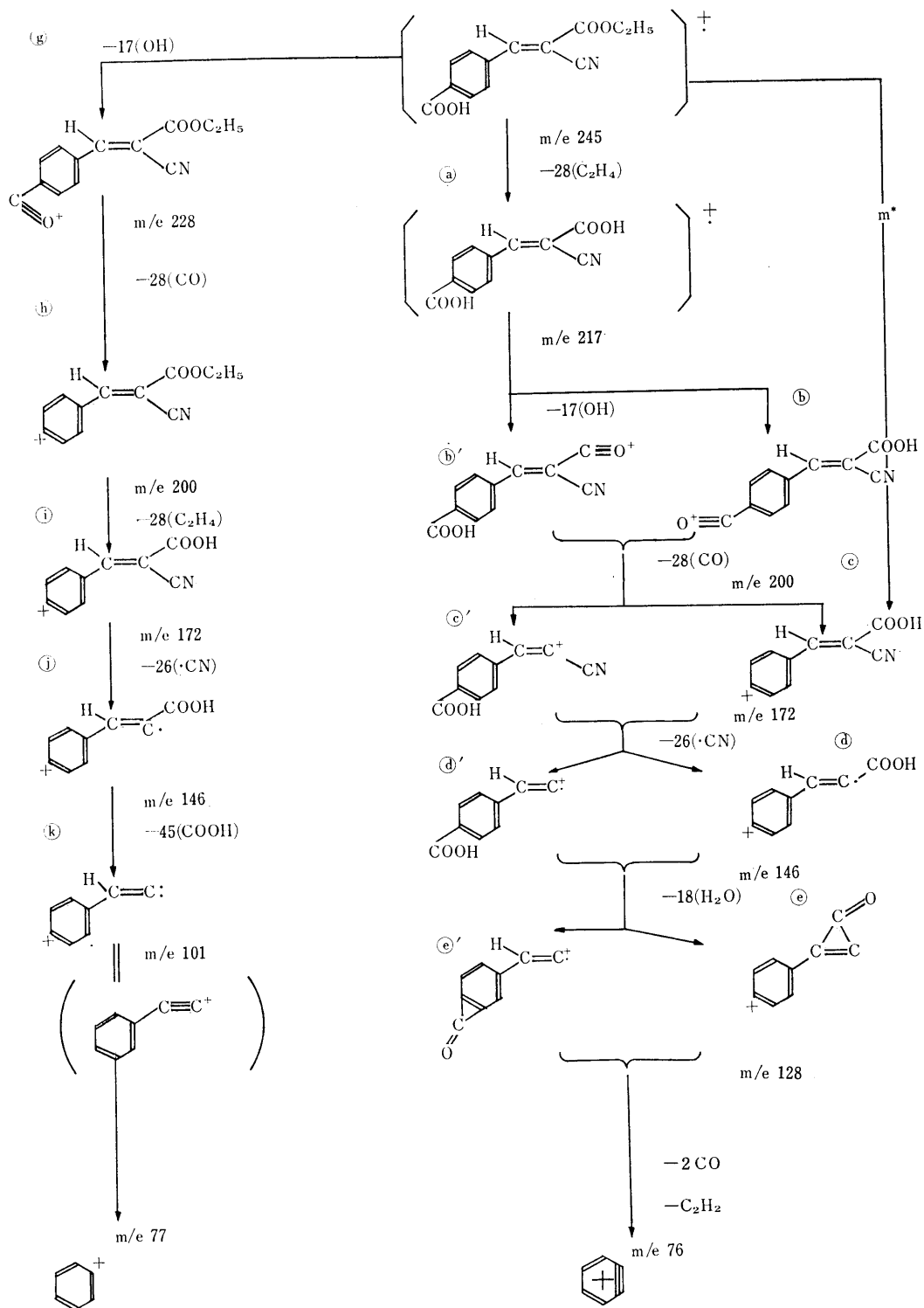
3.5 〔6〕および〔7〕のフラグメンテーション

〔1〕を除いて、他の化合物は、電子供与性の置換基を持つものであった。電子吸引性基は種々あるが、そのうちパラ位にカルボキシル基を持つ〔6〕と〔7〕について、図1・(f)～(g)をもとにして、フラグメンテーションを行なった。

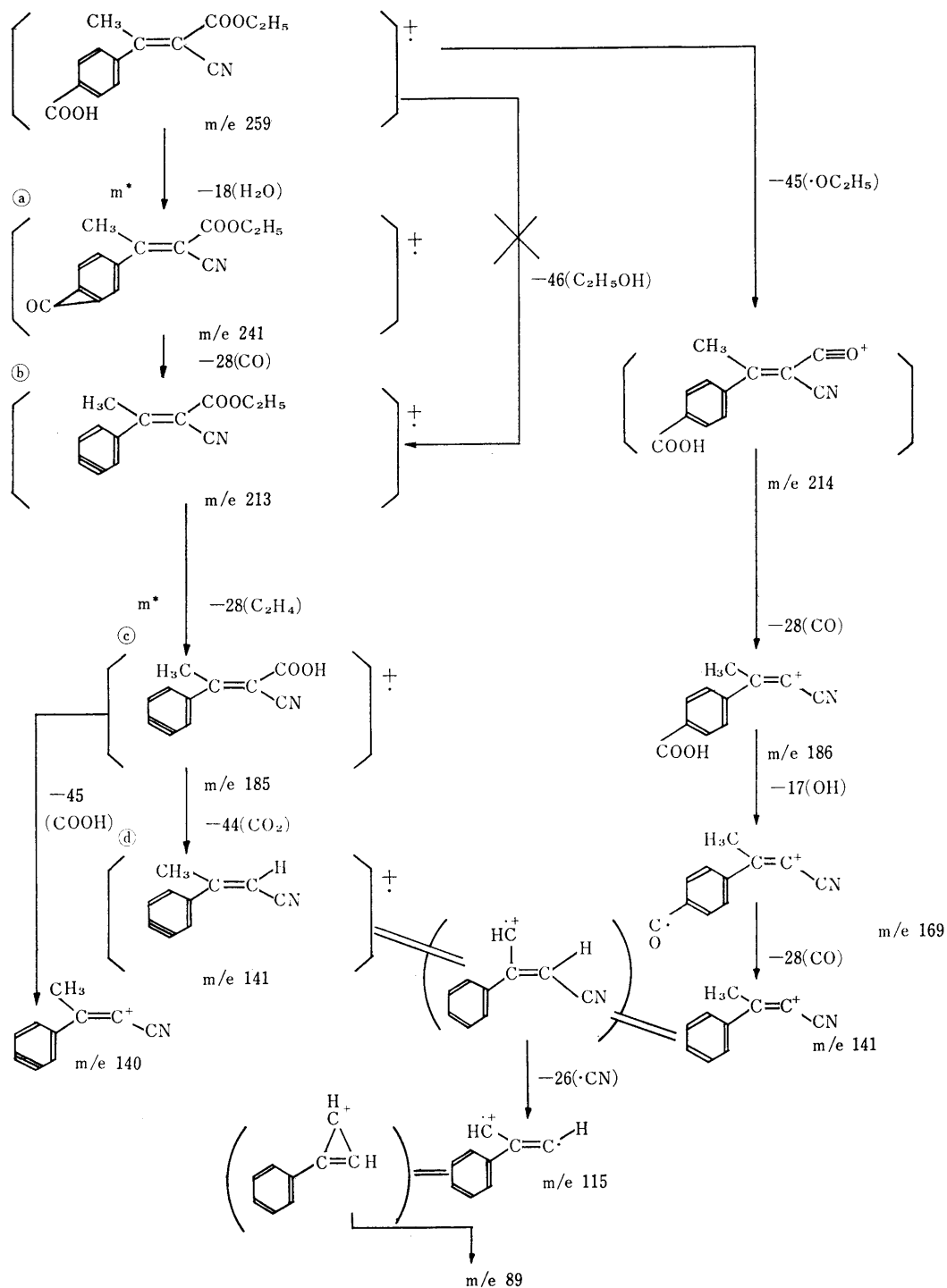
3.6 〔6〕および〔7〕のフラグメンテーションの解析

〔6〕は開裂⑧によってカルボキシル基2個を一分子

〔6〕フラグメンテーション



〔7〕フラグメンテーション



内に持つカチオンとなる。このカチオンの開裂は2通り考えられる。(一方のカルボキシル基水素を重水素置換した同位体標式を行なえば開裂順は決定したであろうが、この方法でたしかめていないので、推測の域を出ない)。m/e200の二つの構造で、両方とも、一つのCOOHから17マス減じて生じたC≡O⁺を他方のCOOHが安定化させており³⁾、その関係はm/e172においても同様である。よって、より確実と思われる開裂は、18マス減少(脱水)してm/e128となったカチオンの構造がどちらが安定かで決まる。なぜならこのm/e128カチオンの相対強度が52%にも達しているからである。ⓐとⓑ'とでは、ⓐがより安定共鳴構造と考えられるので、結局ⓐ~ⓐ'の順で開裂するものと思われる。一方、ⓑ~ⓑ'開裂も起るが、m/e245→m/e172に準安定ピークがあることから、m/e245からm/e172に到る道は、どのようであってもよく、いいかえれば種々あって、いずれもm/e172におちつくものと考えられる。ここで、ⓑ'開裂によるm/e172とⓐ開裂によるm/e172とではカチオンの構造が等しいことから、先のⓐ~ⓑ'開裂順の方がたしからしいと考えられる。

また、ⓑ'開裂では、ⓑ'とⓑが逆となった開裂順も考えられるが、その場合、相当するピークの相対強度を比較すると、ⓑ'の順の開裂の方が相対強度が強いので、安定な開裂を行なう方をとり上げた。

〔7〕においてはパラ位カルボキシル基の開裂により生ずるカチオンは、エステル部分の開裂により生ずるそれよりも、ピークの相対強度は強い。〔6〕においては、これが逆でエルテル部分の開裂の強度に対して、パラ位カルボキシル部分の開裂はその強度わづか10%である。〔6〕と〔7〕におけるこの相異は、次のように考えられる。電子吸引性基置換の場合、置換基とエステルカルボニルとの間の共役系において、π電子の流れの容易さは、平面性のよい〔6〕においては易く、β位メチルのために、ベンゼン環がアクリル酸残基平面よりねじれている〔7〕では流れが阻害される。したがって〔7〕のパラ位カルボキシル基は〔6〕のそれよりも脱離しやすくなる。ⓐ、ⓑにおける準安定ピークの存在はこの開裂を裏付けている。

一方、〔1〕~〔5〕化合物のように、最初に、 $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ の脱離もあるが、アクリル酸残基部分はこれ以上つづいて開裂せず、パラ位置換基の開裂に移ることが、〔6〕と〔7〕の相似点であり、他化合物との相異点であろう。これは、すなわち、電子吸引性カルボキシル基が、供与性のメチル基の開裂よりも優先することを示してい

るに他ならない。

また、〔1〕,〔3〕,〔6〕化合物のように、β位および、核の2,6位のいづれにも、大きな原子団を持たないものは、〔2〕,〔4〕,〔5〕,〔7〕のように、β位および、核の2,6位のいづれかに大きな原子団を持つものより、これら原子団の立体障害のための、アクリル酸残基平面よりベンゼン環がねじれる度合が少なく¹⁵⁾、よってπ電子による共鳴系の安定さを増して、分子量ピークが基準ピークとなっていることも見のがせない特徴であろう。

本研究において御助言いただいた本学水野三郎教授、MSスペクトル測定をお願いした京都薬科大学正田研究室御一同に感謝いたします。

文 献

- 1) H.D. Williams, R.G. Cooks, J.H. Bowie, P. Madsen, G. Schroll and S-O. Sawesson, *Tetrahedron*, **23**, 3173 (1967)
- 2) H.D. Williams, H. Budzikiewicz, C. Djerrassi, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Holden-Day, Inc.
- 3) E.M. Emery, *Anal. Chem.*, **32**, 1495 (1960)
- 4) N.M.M. Nibbering and Th. J. Bore *Tetrahedron*, **24**, 1415 (1968)
- 5) A.C. Cope, C.M. Hoffmann, C. Wyckoff, E. Handenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3452 (1941)
- 6) T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **31**, 3253 (1966)
- 7) F. Arndt, *Org. Synth., Coll. Vol. II*, P. 165 (1943)
- 8) 平田優美子, 永井八, 日化, 投稿中
- 9) 永井八, 平田優美子, 日化, **92**, 270~272 (1971)
- 10) K. Biemaun, *Mass Spectrometry* P.51 McGraw-Hill.
- 11) F.W. McLafferty, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic press.
- 12) 日本化学会編 実験化学講座 続質量 スペクトル, 丸善出版
- 13) 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
- 14) A.G. Harrison, P. Kebarle and F.P. Losing, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 777 (1961)
- 15) 永井八, 三輪外史郎, 日化 **89**, 958~966 (1968)