

琉球大学学術リポジトリ

5,5-Bis(ethoxycarbonyl)-5,6-dihydro-3,7-diarlyl-4H-1,2-diazepine 類の質量スペクトル

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理工学部 公開日: 2012-03-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, 与儀, 誠一, 比嘉, 松武, Hokama, Kozo, Yogi, Seiichi, Higa, Matsutake メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23710

5,5-Bis(ethoxycarbonyl)-5,6-dihydro-3,7-diaryl-4H-1,2-diazepine 類の質量スペクトル

外間宏三* 与儀誠一* 比嘉松武*

Summary

The mass spectra of 5,5-Bis(ethoxycarbonyl)-5,6-dihydro-3,7-diaryl-4H-diazepines were examined, and their typical fragmentation patterns were discussed on the basis of the observed fragment ion and meta-stable ion peaks. In the first step of cleavage of the molecular ions, the elimination of aromatic nitrile or nitrogen occurred.

1. 緒言

著者らはフェナシルプロマイドケタジンとマロン酸エチルとの反応により容易にジヒドロ-4H-ジアゼピン〔1〕が得られることを報告した。リ〔1〕は一種の環状アジンであり、前報と同様、アジンの構造により電子衝撃のさいのフラグメンテーションがどのように異なるかを検討する目的で〔1〕の質量スペクトルを測定し、観察された準安定ピーク（以下 m^* と略）をもとにしてフラグメンテーションを考察した。エトキシカルボニル基の関与した開裂のほか、前報²⁾と同様、分子イオンより窒素の脱離が関与したフラグメンテーションが起ることを明らかにしたので報告する。

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 RMU-6L 型を使用し、直接導入法によりイオン化電圧80eV、マルチプライヤーを使って測定を行なった。その他の主な測定条件はつぎのとおりである。

イオン加速電圧 : 3200V

全放射電流 : 80 μ A

イオンソース温度 : 160 $^{\circ}$ C

試料加熱温度 : 130~140 $^{\circ}$ C

えられた質量スペクトルは、 m/e 50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。

2.2 ジヒドロアゼピン類

それぞれ対応するフェナシルプロマイドケタジンとマロン酸エチルを反応させて合成し、再結晶により精製したものをを用いた。

受付日：1978年10月30日

*琉球大学理工学部化学科

5,5-ビス(エトキシカルボニル)-5,6-ジヒドロ-3,7-ジフェニル-4H-ジアゼピン[1a], mp 124–125°C, NMR($\delta_{\text{PPM}}^{\text{CDCl}_3}$) 1.15 (6H, t, CH₂ CH₃), 3.30 (4H, s, CH₂), 4.13 (4H, q, CH₂ Me), 7.3–8.0 (10H, m, ArH),

分析値 C 70.44% H 6.12% N 7.13%

C₂₃ H₂₄ N₂ O₄ としての

計算値 C 70.39% H 6.16% N 7.14%

5,5-ビス(エトキシカルボニル)-5,6-ジヒドロ-3,7-ジ(P-トリル)-4H-ジアゼピン[1b], mp. 103–104°C, NMR: $\delta_{\text{PPM}}^{\text{CDCl}_3}$ 1.18 (6H, t, CH₂ CH₃), 2.36 (6H, s, CH₃), 3.23 (4H, s, CH₂), 4.15 (4H, q, CH₂ Me), 7.1–7.8 (8H, m ArH)

分析値 C 71.40% H 6.73% N 6.65%

C₂₅ H₂₈ N₂ O₄ としての

計算値 C 71.41% H 6.71% N 6.66%

5,5-ビス(エトキシカルボニル)-5,6-ジヒドロ-3,7-ジ(P-クロロフェニル)-4H-ジアゼピン[1c], mp 129–130°C, NMR: $\delta_{\text{PPM}}^{\text{CDCl}_3}$ 1.17 (6H, t, CH₂ CH₃), 3.21 (4H, s, CH₂), 4.11 (4H, q, CH₂ Me), 7.2–7.9 (8H, m, ArH)

分析値 C 59.90% H 4.82% N 6.09%

C₂₃ H₂₂ N₂ O₄ Cl₂ としての

計算値 C 59.87% H 4.80% N 6.07%

3. 結果および考察

ジヒドロジアゼピン[1]は200°Cに加熱しても安定であり、質量スペクトル測定下では熱分解は起らないものとして測定を行なった。図1にジヒドロジアゼピン[1a], [1b]および[1c], の質量スペクトルを示した。これら[1]のスペクトルには数個のm*が観察されこれを表1に示した。表2にはおもなフラグメントイオンの質量数と相対強度を示す。これらの結果をもとにして著者らは[1]の電子衝撃によるフラグメンテーションは図2, 図3のようなものであろうと推定した。すなわち分子イオンI⁺は電子衝撃によっていくつかの経路によって開裂する。まず表Iに示したm*をもとにして考察する。分子イオンI⁺よりエメキシカルボニル基が脱離するI⁺→III⁺の経路においてm*が観察されたのでこの経路は妥当である。m*は観察されなかったがフラグメントイオンI⁺よりエチレン, 二酸化炭素の脱離するI⁺→II⁺の経路を経て, 水素の脱離するI⁺→II⁺→III⁺の経路によってもフラグメントイオンIII⁺は生成するものと思われる。III⁺よりエチレンの脱離するIII⁺→IV⁺の経路においてもm*が観察された。フラグメントイオンVIII⁺は強い相対強度を示すが, これはフラグメントイオンIII⁺のC-3とC-4位間の開裂および芳香族ニトリルの脱離ついで閉環するIV⁺→V⁺の経路か, ジアゼピン体よりのニトリルの脱離によってフラグメントイオンVI⁺が生成し, これより二酸化炭素および水素の脱離するVI⁺→VII⁺→VIII⁺の経路によるものである。分子イオンよりエトキシカルボニル基または芳香族ニトリルが脱離する経路のほか分子イオンより窒素が脱離する経路が観察された。I⁺-28のフラグメントイオンは分子イオンよりエチレンが脱離したものと考えられるが, エチレンの脱離が関与した他のフラグメントイオンは観察されず, 分子イオンより窒素の脱離が関与したと思われるフラグメントイオンが多数観察された。すなわち図2に示すようにフラグメントイオンXVI⁺よりエチレン, 二酸化炭素の脱離したXVII⁺, またフラグメントイオンXVII⁺よりエトキシカルボニル基, エチレン, エトキシ基または水素が脱離した

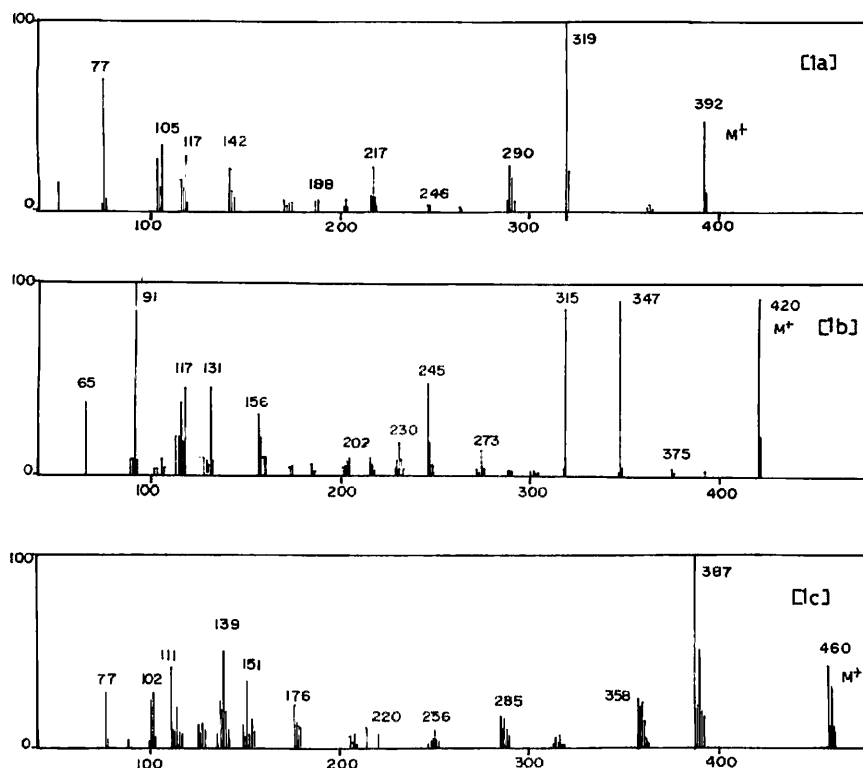


Fig. 1 Mass spectrum of 5,5-Bis(ethoxycarbonyl)-5,6-dihydro-3,7-diphenyl-4H-diazepine (1a), 3,7-di(p-tolyl)-(1b) and 3,7-di(p-chloro-phenyl)-4H-diazepine (1c).

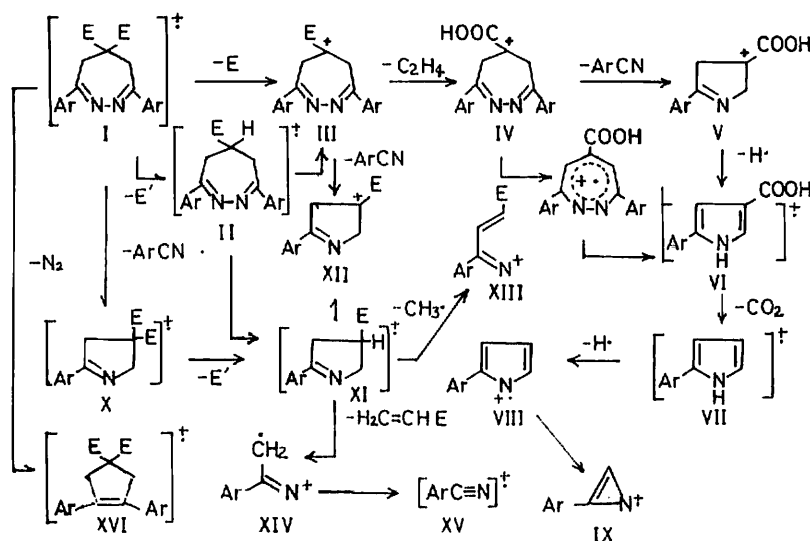


Fig. 2

Table. 1 Meta-stable ion peaks observed in the mass spectra of 5,5-Bis (ethoxycarbonyl)-5,6-dihydro-3,7-diaryl-4H-diazepines.

l	I $\xrightarrow{m^*}$	III + E	III $\xrightarrow{m^*}$	IV + C ₂ H ₄	XI $\xrightarrow{m^*}$	XIII + CH ₃
a	392 (259.6)	319+73	319 (265.5)	291+28	217 (188)	202+15
b	420 (286.7)	347+73	347 (293.3)	319+28	231 (202)	216+15
c	460 (325.6)	387+73	387 (333.0)	359+28		

Table. 2 The principal ions in the mass spectra of 5,5-Bis (ethoxycarbonyl)-5,6-dihydro-3,7-diaryl-4H-diazepines.

	I ⁺	II ⁺	III ⁺	IV ⁺	V ⁺	VI ⁺	VII ⁺
a	392 (48)	320 (23)	319 (100)	291 (20)	188 (6)	187 (4)	143 (12)
b	420 (92)	348 (25)	347 (91)	319 (47)	202 (9)	201 (8)	157 (20)
c	460 (27)	388 (22)	387 (100)	359 (19)	222 (8)	221 (6)	177 (13)
	VII ⁺	IX ⁺	X ⁺	XI ⁺	XII ⁺	XIII ⁺	XIV ⁺
a	142 (21)	116 (5)	289 (2)	217 (24)	216 (7)	202 (4)	117 (30)
b	156 (32)	130 (10)	303 (1)	231 (7)	230 (16)	216 (5)	131 (45)
c	176 (21)	150 (3)	323 (20)	251 (6)	250 (8)	236 (2)	151 (34)
	XV ⁺	XVI ⁺	XVII ⁺	XVIII ⁺	XIX ⁺	XX ⁺	XXI ⁺
a	103 (26)	364 (2)	292 (5)	291 (20)	290 (23)	188 (6)	115 (16)
b	117 (45)	392 (3)	320 (10)	319 (47)	318 (87)	202 (9)	129 (16)
c	137 (30)	432 (9)	360 (20)	359 (19)	358 (25)	222 (8)	149 (11)
	XXII ⁺	XXIII ⁺	XXIV ⁺	XXV ⁺	XXVI ⁺		
a	247 (2)	264 (1)	219 (2)	218 (8)	217 (24)		
b	275 (3)	292 (1)	247 (5)	246 (23)	245 (48)		
c	315 (50)	332 (1)	287 (11)	286 (7)	285 (16)		

XVIII⁺, XXII⁺, XXIII⁺, および XXIV⁺が観察された。フラグメントイオン XXVI⁺は XVII⁺→XXIV⁺→XXV⁺→XXVI⁺あるいは XVII⁺→XVIII⁺→XIX⁺→XXVI⁺の経路によるものであろうと推定した。以上のようにジヒドロジアゼピン〔1〕は芳香族ケタジンの電子衝撃によるフラグメンテーションにおいてみられた水素、アルキル基または芳香核の転位をとまなう開裂はみられず、³⁴⁾分子イオンよりエトキシカルボニル基、芳香族ニトリルまたは窒素の脱離によると思われるフラグメンテーションを示すことを明らかにした。なお本研究をなすにあたり、貴重な御助言をいただいた九州大学科学研究所柘植乙彦教授に緊甚な謝意を捧げます。

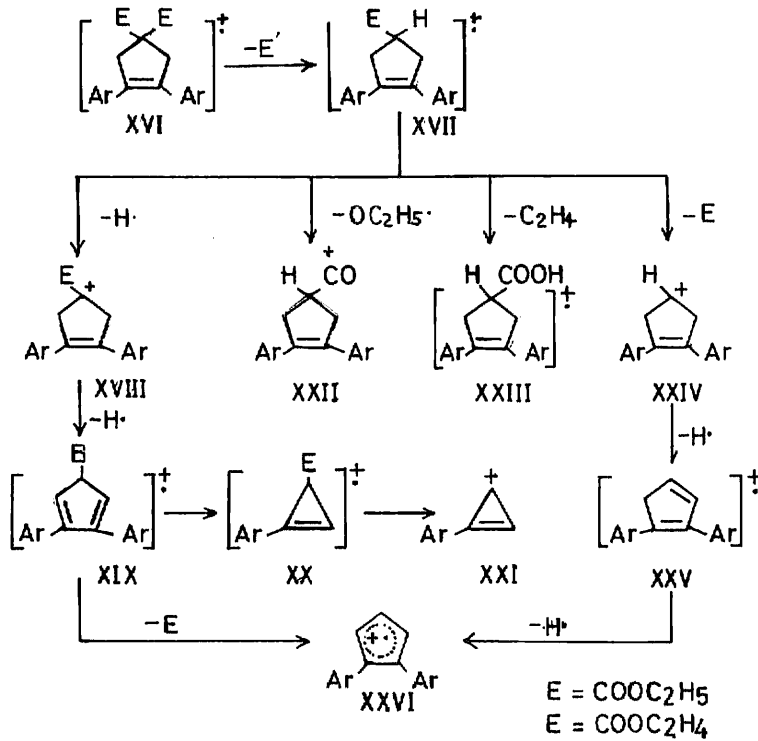


Fig. 3

文 献

- 1) O, Tsuge, K, Kamata, S, Yogi. Bull. Chem. Soc. Jupan. 90(6) 572 (1969)
- 2) 外間宏三, 与儀誠一, 比嘉松武, 琉球大学理工学部紀要 投稿中
- 3) 柘植乙彦, 田代昌士, 外間宏三, 日化90(6) 572 (1969)
- 4) 外間宏三, 与儀誠一, 琉球大学理学部紀要 16 190(1973)