



Title	7,7-Bis(ethoxycarbonyl)-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradieneの質量スペクトル
Author(s)	外間, 宏三; 与儀, 誠一; 比嘉, 松武
Citation	琉球大学理学部紀要 = Bulletin of the College of Science. University of the Ryukyus(28): 63-68
Issue Date	1979-11
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/14608
Rights	

7,7-Bis(ethoxycarbonyl)-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradiene の質量スペクトル

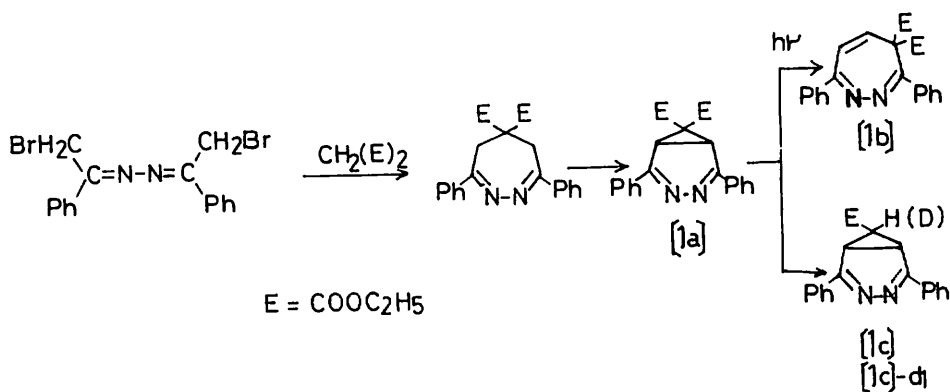
外間宏三* 与儀誠一* 比嘉松武*

Summary

The mass spectra of 7,7-Bis(ethoxycarbonyl)-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradiene were examined, and their typical fragmentation patterns were discussed on the basis of the observed fragment ion and metastable ion peaks. In the first step of cleavage of the molecular ions, the elimination of benzonitrile, ethoxycarbonyl and phenylacetylene occurred.

1. 緒 言

ジアザノルカラジエンはジアセピンの原子価異性体であり、熱および光反応において興味ある挙動を示す化合物である。著者らは図1に示した経路でフェナシルプロマイドケタジンより7,7-ビス(エトキシカルボニル)-2,5-ジフェニル-3,4-ジアザノルカラジエン〔1a〕、4,4-ビス(エトキシカルボニル)-3,7-ジフェニル-4H-1,2-ジアセピン〔1a〕および7-エキソエトキシカルボニル-2,5-ジフェニル-3,4-ジアザノルカラジエン〔1c〕等の合成について報告した。今回、〔1a〕の電子衝撃によるフラグメンテーションについて関連する化合物の質量スペクトルとの比較により検討を行なった。



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次の通りである。

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

得られた質量スペクトルは、m/e50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 ジアゼピンおよびジアザノルカラジエン類

図1に示す経路で合成し、再結晶により精製したものを用いた。

7,7-ビス(エトキシカルボニル)-2,5-ジフェニル-3,4-ジアザノルカラジエン[1a]: mp 120-121 $^{\circ}$ C, 4,4-ビス(エトキシカルボニル)-3,7-ジフェニル-4H-1,2-ジアゼピン[1b]: mp 80-81 $^{\circ}$ C

7-エキソエトキシカルボニル-2,5-ジフェニル-3,4-ジアザノルカラジエン[1c]: mp 233-234 $^{\circ}$ C.

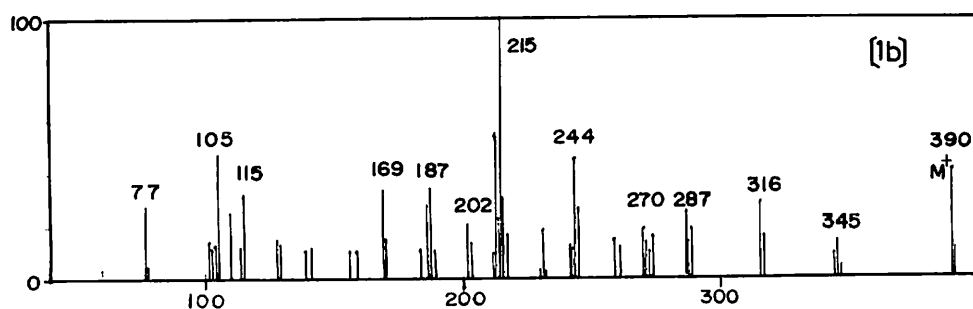
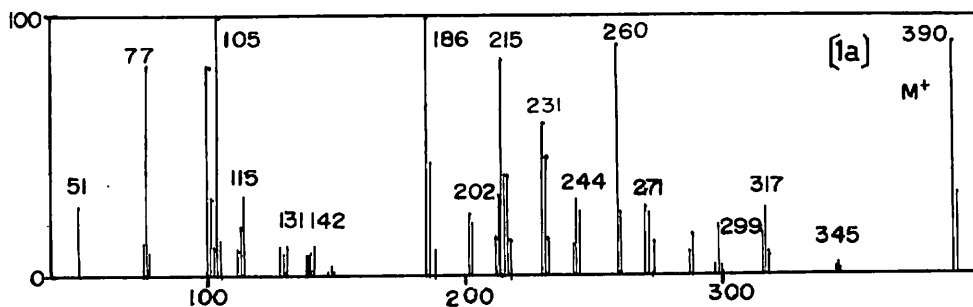
3. 結果および考察

ジアザノルカラジエン類の質量スペクトルについての報告はなく、異性体である1H-ジアゼピン類についての報告²⁾があるにすぎない。著者らはジアザノルカラジエン[1a]および関連化合物について質量スペクトルを測定しフラグメンテーションを考察した。表1に主なフラグメントイオンの相対強度および図2に質量スペクトルを示した。ジアザノルカラジエン[1a]はいくつかの経路を経て開裂が起る。まず一つの経路は図3に示したように[1a]のジアゼピン体(I')への異性化、つづいてエチレン、二酸化炭素の脱離するI' \rightarrow II' \rightarrow III'の経路を経てフラグメントイオンIII'が生成し、III'より窒素の脱離するIII' \rightarrow VII' \rightarrow VIII'の経路およびIII'よりベンズニトリルの脱離するIII' \rightarrow IX' \rightarrow X' \rightarrow XI'およびIII' \rightarrow IX' \rightarrow XIV' \rightarrow XVI'等の経路を経て生成したと思われるフラグメントイオンが観察された。フラグメントイオンIX'よりエチレンの脱離するIX' \rightarrow XIII'の経路においてm*が観察された。しかし1H-1,2-ジアゼピン類において観察されたIV'およびV'のフラグメントイオンは観察されなかった。

他の経路は図4に示したようにジアゼピン(I')への異性化、ピシクロ体を経てベンズニトリルの脱離するI' \rightarrow I'' \rightarrow XVII' \rightarrow XX'の経路または[1a]よりエチレン、二酸化炭素の脱離、異性化、ベンズニトリルの脱離するI' \rightarrow Ic' \rightarrow II' \rightarrow XX'の経路を経て生成したと思われるフラグメントイオンXVIII', XIX', XX', XXI', XXII', XXIII', XXIV'およびXXV'が観察された。[1c]を図1に示す経路で合成し、同様な条件下で質量スペクトルを測定するとXX', XXI', XXII', XXIII', XXIV'およびXXV'等のフラグメントイオンが観察され、この場合はXXV'が基準ピークであった。重水置換した[1c']および7-エキソエトキシカルボニル-2,5-ジ(p-トリル)-3,4-ジアザノルカラジエン[1d]の質量スペクトルにおいてもフラグメントイオンXXV'

Table 1 The principal ion in the mass spectra of 7,7-Bis(ethoxycarbonyl)-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradiene (1a), 4,4-Bis(ethoxycarbonyl)-3,7-diphenyl-4H-1,2-diazepine (1b) and 7-exo-ethoxycarbonyl-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradiene (1c).

l	I ⁺ (390)	II ⁺ (318)	III ⁺ (246)	IV ⁺ (317)	V ⁺ (218)	VI ⁻ (217)	IX ⁻ (143)
a	90	9	4	25	13	38	4
b	41	4	6		6	16	7
c		32	12	16	77	21	18
	X ⁺ (142)	XI ⁺ (103)	XII ⁺ (105)	XIII ⁻ (117)	XIV ⁺ (116)	XV ⁺ (77)	XIV ⁺ (115)
a	5	29	100	1	6	81	30
b	6	11	47		6	27	31
c	9	44	41	3	15	62	91
	XVII ⁻ (287)	XVIII ⁺ (260)	XIX ⁻ (232)	XX ⁻ (215)	XXI ⁻ (170)	XXII ⁺ (187)	XXIII ⁺ (188)
a	6	89	45	83	10	43	6
b	25	8	5	100	14	34	7
c				3	24	12	44
	XXIV ⁺ (186)	XXV ⁺ (159)	XXVI ⁺ (288)	XXVII ⁺ (261)	XXVIII ⁺ (216)	XXIX ⁻ (215)	XXX ⁺ (189)
a	100	6	9	24	38	83	9
b	27	10	13	11	30	100	10
c	6	100		3	56	3	18



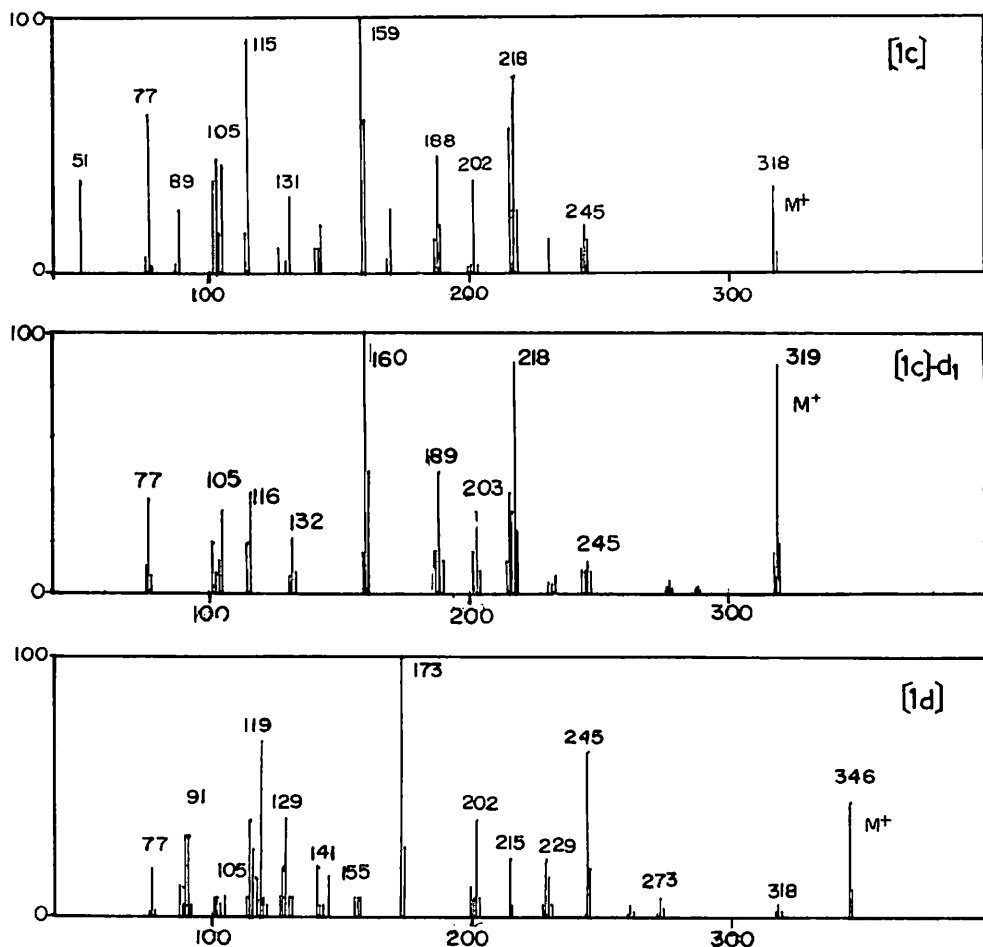


Fig. 2 Mass spectrum of 7,7-bis(ethoxycarbonyl)-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradiene [1a], 4,4-bis(ethoxycarbonyl)-3,7-diphenyl-4H-1,2-diazepine [1b], 7-exo-ethoxycarbonyl-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradiene [1c], 7-deuterio derivative [1c]-d₁ and 7-exo-ethoxycarbonyl-2,5-di(p-tolyl)-3,4-diazanorcaradiene [1d].

に対応する m/e 160, m/e 173 が基準ピークとして観察された。

また分子イオンよりフェニルアセチレンの脱離によって生成したと思われるフラグメントイオン $XXVI^+$ が観察され, $XXVI^+$ よりエチレン, 二酸化炭素および水素が脱離したと思われる $XXVII^+$, $XXIX^+$ および $XXVI^+$ より HCN, エチレン, 二酸化炭素が脱離したフラグメントイオン $XXII^+$ および XXX^+ が観察されたが, これは [1a] の walk 転位, 4H-ジアゼピン [1b] への異性化, ピシクロ体を経てフェニルアセチレンの脱離による経路で生成したものである。これをたしかめる目的で [1a] の光反応により 4H-1,2-ジアゼピン [1b] を合成し, ³⁾ [1a] と同様な条件下で質量スペクトルを測定すると $XXVI^+$, $XXVII^+$, $XXVIII^+$, $XXIX^+$ および XXX^+ のフラグメントイオンが観察された。[1a] の質量スペクトルにおいて準安定ピークはあまり観察されなかったが, 関連化合物の質量スペクトルとの比較によりエトキシカルボニル基の関与した開裂の他にジアゼピン体への異性化を経て開裂が起っていることを明らかにした。

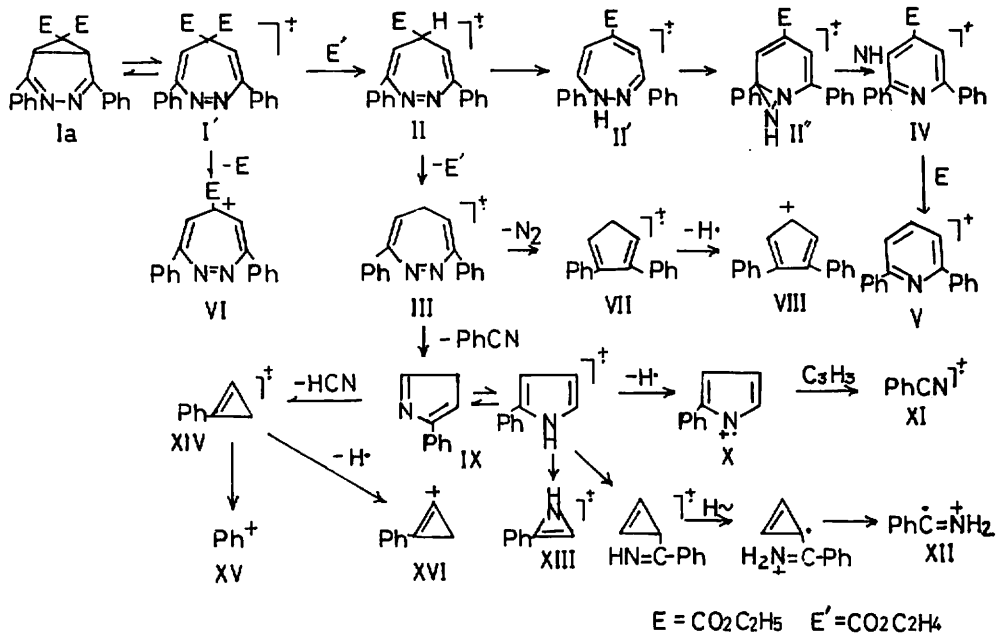


Fig. 3 Fragmentation of [1a]

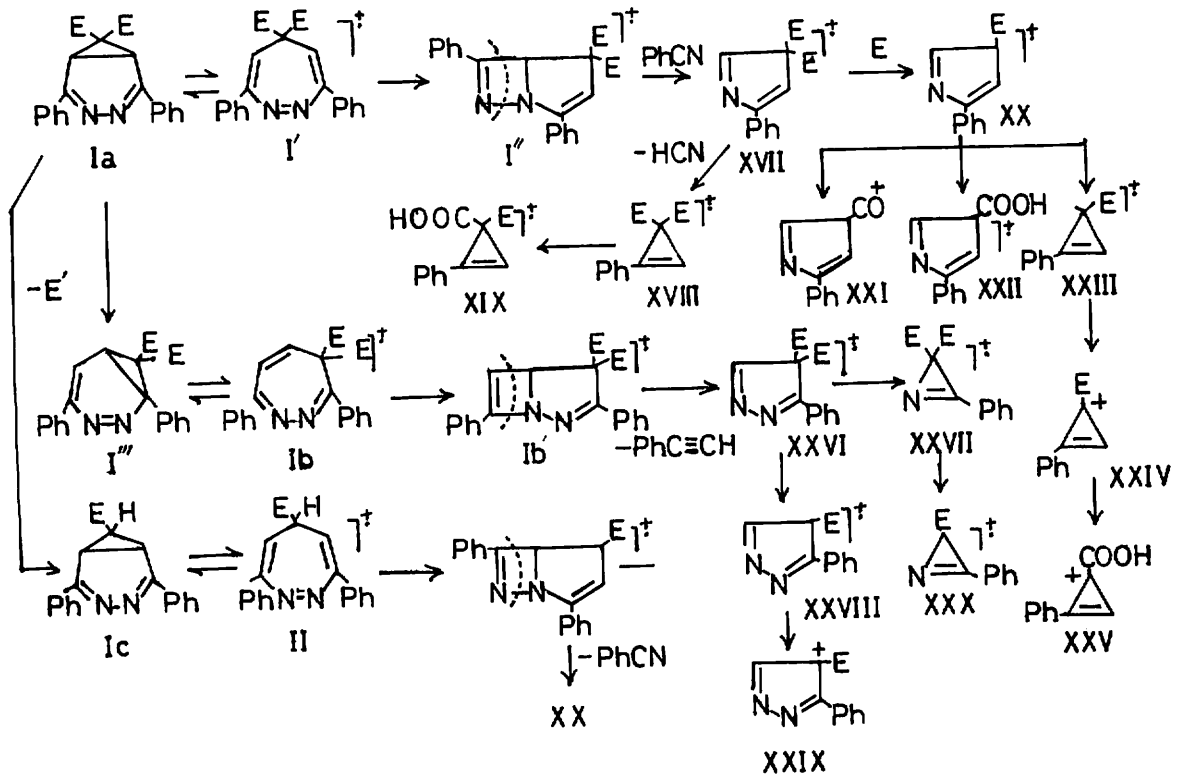


Fig. 4 Fragmentation of [1a]

文 献

- 1) O. Tsuge, K. Kamata, S. Yogi, Bull, chem Soc, Japan. **50** 2153(1977)
- 2) T. Sasaki, et al., J. Org, chem, **35** 426(1970)
- 3) 柘植乙彦, 与儀誠一, 第37回日本化学会春季年会発表