ロンギホラン, カリオフィラン, カジナン, セドラン, ロンギピナンおよびツジョプサン系セスキテルペノイド のマススペクトル

Gas Chromatography / Mass Spectrometry to the Study of the
Sesquiterpenoids on the Series of Longifolanes, Caryophyllanes,
Cadinanes, Cedranes, Longipinanes and Thujopsanes.

謝 博進*・松原義治*

Borjinn Shieh and Yoshiharu Matsubara

(昭和55年10月6日受理)

The mass spectra of 55 sesquiterpenoids containing 14 novel compounds were measured by gas chromatography-mass spectrometer (EI method at 70 eV), in which 15, 11, 10, 10, 4 and 5 compounds were classified such as longifolanes, caryophyllanes, cadinanes, cedranes, longipinanes and thujopsanes, respectively. Their spectra were studied systematically upon the relation of sesquiterpene skeleton and characteristic peaks of each skeleton were researched.

On the result, common ions of m/z 109, 121, 135 and 161 were found in the mass spectra of longifolanes; common ions of m/z 119, 133, 161 and 177 were done in the mass spectra of caryophyllanes; common ions of m/z 121, 133, 147 and 161 were done in the mass spectra of cadinanes; common ions of m/z 95, 107, 135 and 147 were done in the mass spectra of cedranes; common ions of m/z 119, 133, 134 and 135 were done in the mass spectra of longipinanes and common ions of m/z 107, 121, 135 and 147 were done in the mass spectra of thujopsanes.

1. 緒 言

天然精油中に存在するセスキテルペノイドの立体構造は多岐多様で、少量ないし微量成分として含有している構造不明のセスキテルペノイドを分離し、立体構造を決定することは分析法の極度に発展した現今でも困難を伴う場合が多い。著者らは天然精油中に少量な

いし微量成分として含有しているセスキテルペンアルコールおよびオキソ体の立体構造を決定する場合、生成経路から考えて、それらの前駆体として精油中に比較的多量に存在している炭化水素が酸化されて生じた生成物の存在することを予見して、中国産ガムレピン油あるいは中国産セダウッド油中に主成分として含有しているセスキテルペン炭化水素類の生体内反応

*近畿大学理工学部応用化学科 (〒 577 東大阪市小若江3の4の1)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University;
Kowakae, Higashiosaka-shi 577 Japan.

Fig. 1. Structures of sesquiterpenoids [1] ~ [55].

に近い塩素化酢酸類による水和反応,¹⁻³⁾ 四酢酸鉛酸化⁴⁻⁷⁾ および極性非プロトン溶媒を用いる自動酸化^{8,9)} などの穏やかな酸化反応を実施し, 得られた生成物を詳細に検討して来た。

その結果, 新規化合物 14 種を含めて 55 種のロンギホラン, カリオフィラン, カジナン, セドラン, ロンギピナンおよびツジョブサン系セスキテルペノイドを得, それらの立体構造を明確にした。またこれらの 55 種のセスキテルペノイドの IR, NMR あるいは EI マススペクトルを用いて, 中国産ガムテレピン油高沸点留分中のセスキテルペンアルコールおよびオキソ体を同定し, 著者らの予見の正しいことを立証した。すなわち, 笠野ら¹⁰⁾ はジヒドロカリオフィレン-5-オン [26] を含む 5 種を, 謝ら¹¹⁾ はロンギカンフェンヒドレート [3] を含む 10 種のセスキテルペノイドを同定し報告している。

天然有機化合物の構造決定にマススペクトルを用いている例は多く, セスキテルペノイドについても数多く利用されている。一般に, この種の化合物は複雑な構造を持つものが多く, 特徴的なフラグメントイオンを示すが, その開裂様式を各種の手法を用いて解明することは困難な場合が多い。¹⁴⁻²⁰⁾ しかし, 一連の化合物のマススペクトルの測定結果は, 未知の化合物の構造を決定するのに充分役立つデータを与える。

今回, 著者らはロンギホラン系 14 種, カリオフィラン系 9 種, カジナン系 6 種, セドラン系 7 種, ロンギピナン系 3 種およびツジョブサン系 2 種の計 41 種のセスキテルペノイドの EI マススペクトルを測定し, 今までに報告されている 14 種を加え, 合計 55 種のセスキテルペノイドの EI マススペクトルについてまとめ, それぞれの系のセスキテルペノイド骨格に特徴的なフラグメントイオンを明確にし, 準安定ピークおよび高分解マススペクトル (HRMS) を用いてそれぞれの系の開裂様式を検討した。

2. 結果および考察

ロンギホラン, カリオフィラン, カジナン, セドラン, ロンギピナンおよびツジョブサン系セスキテルペノイド 55 種 (Fig. 1) の GC/MS (EI 法) を測定した。それらの EI スペクトルは低質量領域においても特徴が認められるが, 高質量領域においてセスキテルペノイドの特徴をさらに容易に識別し得るので, それぞれの系のセスキテルペノイドの高質量領域のフラグメン

トイオンを検討し, 固有の炭素骨格を明示する特徴的なフラグメントイオンを見出した (Table I ~ VI)。これらのイオンについては各系から 1 つずつ化合物を選び, それらの HRMS を測定しその組成を確認し, 一括して Table VII に示した。

Table VII. High Resolution Mass Spectral Data for Some Sesquiterpenoids

<i>m/z</i>	Elemental Composition	Observed Mass	Calculated Mass
a) Longi- α -nojigikualcohol [8]			
200	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1849	220.1826
205	C ₁₄ H ₂₁ O	205.1597	205.1592
202	C ₁₅ H ₂₂	202.1709	202.1799
161	C ₁₂ H ₁₇	161.1344	161.1330
135	C ₁₀ H ₁₅	135.1136	135.1172
135	C ₉ H ₁₁ O	135.0794	135.0809
121	C ₉ H ₁₃	121.1028	121.1017
109	C ₈ H ₁₃	109.1006	109.1016
109	C ₇ H ₉ O	109.0655	109.0653
b) Dihydrocaryophyllen-5-one [26]			
220	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1805	220.1825
178	C ₁₂ H ₁₈ O	178.1385	178.1357
165	C ₁₁ H ₁₇ O	165.1266	165.1278
164	C ₁₁ H ₁₆ O	164.1216	164.1201
161	C ₁₂ H ₁₇	161.1303	161.1329
133	C ₁₀ H ₁₃	133.0993	133.1017
119	C ₉ H ₁₁	119.0831	119.0860
c) α -Cadinal [34]			
222	C ₁₅ H ₂₆ O	222.1982	222.1982
207	C ₁₄ H ₂₃ O	207.1724	207.1748
204	C ₁₅ H ₂₄	204.1836	204.1877
147	C ₁₁ H ₁₅	147.1173	147.1173
135	C ₁₀ H ₁₅	135.1160	135.1173
107	C ₈ H ₁₁	107.0869	107.0861
95	C ₇ H ₁₁	95.0851	95.0860
d) Cedrol [41]			
222	C ₁₅ H ₂₆ O	222.1982	222.1982
207	C ₁₄ H ₂₃ O	207.1781	207.1749
204	C ₁₅ H ₂₄	204.1903	204.1877
161	C ₁₂ H ₁₇	161.1354	161.1330
147	C ₁₁ H ₁₅	147.1145	147.1173
133	C ₁₀ H ₁₃	133.1040	133.1017
121	C ₉ H ₁₃	121.1023	121.1017

e) Longi-trans-verbenol [49]

220	C ₁₅ H ₂₄ O	220.1823	220.1826
205	C ₁₄ H ₂₁ O	205.1615	205.1591
202	C ₁₅ H ₂₂	202.1744	202.1721
149	C ₁₀ H ₁₃ O	149.1005	149.0966
135	C ₉ H ₁₁ O	135.0850	135.0810
134	C ₁₀ H ₁₄	134.1062	134.1095
119	C ₉ H ₁₁	119.0862	119.0860

f) Mayurone [55]

204	C ₁₄ H ₂₀ O	204.1528	204.1513
189	C ₁₃ H ₁₇ O	189.1280	189.1279
136	C ₉ H ₁₂ O	136.0883	136.0887
135	C ₉ H ₁₁ O	135.0803	135.0809
121	C ₈ H ₉ O	121.0658	121.0653
107	C ₈ H ₁₁	107.0857	107.0859

2.1. ロギンホラン系セスキテルペノイド

既に構造の確認をされている[1]~[15] (Fig. 1) のロギンホラン系セスキテルペノイドのGC/MSを測定し、これらのマッススペクトルから特徴的なフラグメントイオンをTable Iに示した。15種すべての化合物に分子イオンからメチル基が脱離したM-15イオンが、またロギンカンフェンヒドレート[3], ロギン-β-フェンキラルアルコール[4], ロギンボルネオール[5], ロギン-β-カンフェニルアルコール[6], ロギンシクレニルアルコール[7] および ロギン-α-ノジギアルコール[8] などのアルコール体からはM-H₂Oイオンが認められた。さらに15種のロギンホラン系セスキテルペノイドにはm/z 161, 135, 121 および 109のロギンホラン系に共通なイオンが比較的強い強度で現われた (Table I)。

Table I. The Common Ions in the Mass Spectra of Longifolane Derivatives

	M ⁺	[M-CH ₃] ⁺	[M-H ₂ O] ⁺	[C ₁₂ H ₁₇] ⁺ m/z 161	[C ₁₀ H ₁₅] ⁺ and/or [C ₉ H ₁₁ O] ⁺ m/z 135	[C ₉ H ₁₃] ⁺ m/z 121	[C ₈ H ₁₃] ⁺ and/or [C ₇ H ₉ O] ⁺ m/z 109
[1]	C ₁₅ H ₂₄ 204(33.6)	189(48.4)		(100)	(48.8)	(40.4)	(52.4)
[2]	C ₁₅ H ₂₄ 204(36.4)	189(34.4)	—	(37.8)	(15.1)	(28.8)	(16.4)
[3]	C ₁₅ H ₂₆ O 222(—)	207(4.3)	204(7.6)	(18.0)	(8.9)	(14.5)	(11.4)
[4]	C ₁₅ H ₂₆ O 222(8.3)	207(50.8)	204(40.0)	(31.2)	(10.2)	(30.5)	(61.6)
[5]	C ₁₅ H ₂₆ O 222(22.7)	207(23.4)	204(22.8)	(19.1)	(31.0)	(56.6)	(48.2)
[6]	C ₁₅ H ₂₆ O 222(8.7)	207(11.8)	204(11.5)	(15.5)	(37.7)	(28.8)	(100)
[7]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(28.8)	205(18.8)	202(11.8)	(24.8)	(42.6)	(43.3)	(59.0)
[8]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(11.4)	205(1.9)	202(7.0)	(58.9)	(41.5)	(30.7)	(37.4)
[9]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(32.7)	205(56.9)	—	(12.0)	(80.9)	(40.1)	(100)
[10]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(51.0)	205(20.3)	—	(4.3)	(47.5)	(55.0)	(26.5)
[11]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(33.3)	205(55.8)	—	(5.9)	(35.9)	(65.4)	(32.6)
[12]	C ₁₄ H ₂₂ O 206(100)	191(27.5)	—	(2.9)	(12.1)	(26.5)	(57.3)
[13]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(10.1)	205(100)	—	(7.4)	(39.3)	(32.5)	(32.6)
[14]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(54.5)	205(100)	—	(8.2)	(56.3)	(35.9)	(72.2)
[15]	C ₁₅ H ₂₄ O 220(35.0)	205(100)	—	(6.3)	(65.8)	(35.4)	(94.4)

Fig. 2. Fragmentation pattern of [8].

ロンギ- α -ノジグアルアルコール[8]を例にとってロンギホラン系セスキテルペノイドの開裂様式を検討した (Fig. 2). 分子イオン (m/z 220) からメチルラジカルの脱離した m/z 205 および脱水した m/z 202 のイオンが観測された。そのほか m/z 205 のイオンから脱水 (m/z 187), 脱アセチレンを起した m/z 161 のイオンも観測された。HRMS から m/z 135 および 109 のイオンは炭化水素と酸素を含む二重ピークであり, 前者は 1:2, 後者は 1:1 の割合であった。これらのイオンは m/z 202 のイオンから 7 員環部を残した炭化水素イオンと 7 員環部が開裂しアルコールを残して生成したイオンと考えられる。主な経路は Fig. 2 に示した。ロンギホラン系セスキテルペノイドでは脱メチルした $M-CH_3$ のイオンおよび骨格を支持する m/z 161 (ロンギホレン[1]では $M-C_3H_5$ に相当し基準ピークを示す), さらに m/z 135, 121, 109 のイオンが共通イオンと考えられ, この種の化合物の同定に利用でき

る。

2.2. カリオフィラン系セスキテルペノイド

11 種のカリオフィラン系セスキテルペノイド[16]~[24] (Fig. 1) のマススペクトルにはいずれもメチルラジカルの脱離したイオンが認められ, [18]~[24] のアルコール体では 5~30% の強度の $M-H_2O$ イオンが認められた。 m/z 177 のイオンは β -カリオフィレン[16] および *cis*-カリオフィレン[17] には現われず, [18]~[24] の含酸素化合物に現われた。そのほか, m/z 161, 133 および 119 が共通したイオンとして認められた。また β -カリオフィレン[16] の開裂様式 (Fig. 3) は分子イオンからシクロブタン環の開裂で生じたイソプロピルラジカル脱離に基づく m/z 161 のイオンおよびイソブテンの脱離に基づく m/z 148 のイオンが準安定ピークとともに認められた。さらに m/z 148 のイオンからメチルラジカルの脱離した m/z 133 の

イオンが基準ピークとして観測された。

さらに、ジヒドロカリオフィレン-5-オン [26] の HRMS (Table VII) を測定し、これを例としてカリ

オフィラン系セスキテルペノイドの開裂様式について検討した (Fig. 4). 分子イオン (m/z 220) からメチルラジカルの脱離した m/z 205 のイオンのほかに β -カ

Table II. The Common Ions in the Mass Spectra of Caryophyllane Derivatives

	M^+	$[M-CH_3]^+$	$[M-H_2O]^+$	$[C_{12}H_{17}O]^+$ m/z 177	$[C_{12}H_{17}]^+$ m/z 161	$[C_{10}H_{13}]^+$ m/z 133	$[C_9H_{11}]^+$ m/z 119
[16]	$C_{15}H_{24}$ 204(22.7)	189(53.0)	—	—	(34.7)	(100)	(51.2)
[17]	$C_{15}H_{24}$ 204(8.0)	189(57.6)	—	—	(62.4)	(49.8)	(49.6)
[18]	$C_{15}H_{24}O$ 220(9.2)	205(4.6)	202(4.6)	(18.5)	(9.2)	(40.0)	(70.8)
[19]	$C_{15}H_{26}O$ 222(—)	207(3.5)	204(15.2)	(14.4)	(10.7)	(24.1)	(47.6)
[20]	$C_{15}H_{24}O$ 220(11.8)	205(17.6)	202(20.6)	(20.6)	(79.4)	(47.1)	(70.6)
[21]	$C_{15}H_{24}O$ 220(12.9)	205(12.9)	202(32.3)	(16.1)	(16.1)	(38.7)	(38.7)
[22]	$C_{15}H_{24}O$ 220(6.7)	205(10.0)	202(8.3)	(10.0)	(7.2)	(18.3)	(21.7)
[23]	$C_{15}H_{24}O$ 220(10.3)	205(15.4)	202(17.9)	(12.8)	(12.8)	(48.7)	(33.3)
[24]	$C_{15}H_{24}O$ 220(11.8)	205(20.6)	202(23.5)	(23.5)	(29.4)	(50.0)	(41.2)
[25]	$C_{15}H_{24}O$ 220(7.6)	205(8.5)	—	(18.4)	(8.7)	(19.3)	(22.6)
[26]	$C_{15}H_{24}O$ 220(8.0)	205(11.7)	—	(17.3)	(23.4)	(33.8)	(37.4)

Fig. 3. Fragmentation pattern of [16].

ロンギホラン、カリオフィラン、カジナン、セドラン、ロンギピナンおよびツジョブサンのマスペクトル

リオフィレン [16] と同様にシクロブタン環の開裂で生じたと考えられる m/z 177 と m/z 164 のイオンが認められた。そのほか、脱メチルおよび9員環部の開裂で生じたと考えられる m/z 161, 133 および 119 の炭化水素イオンも認められた。

Fig. 4. Fragmentation pattern of [26].

従って、 m/z 177, 161, 133 および 119 のイオンがカリオフィラン系セスキテルペノイドに共通するイオンと考えられる。

2.3. カジナン系セスキテルペノイド

カジナン骨格は炭化水素、アルコール体、いずれの場合も極めて良好な共通性が認められる (Table III). 最近構造が確認された 1(10)-カジネン-4 α -オール [31], 1(10)-カジネン-4 β -オール [32] および 10(15)-カジネン-4-オール [35] をはじめ、そのほかのアルコール体もすべて3級ヒドロキシル基を有するため、特に脱水が起りやすい。事実水の脱離した m/z 204 のイオン強度は比較的大きく、分子イオンは2~6%と微少である。また4-カジネン-10 α -オール (T-カジノール) [33] を除いた5種のアルコール体は $\text{M}-\text{CH}_3$ イオン (m/z 207) が認められないことも特徴的である。このようにカジナン骨格を有するアルコール体は非常に脱水されやすく、カジネン類を経由して開裂が進行するものとする。さらに m/z 161 のイオンは主に基準ピークとして認められることから、容易にイソプロピル基が脱離するものと考えられ、そのほか m/z 147, 133, 121 の共通イオンが認められた。

これらカジナン系セスキテルペノイドの開裂様式は

Table III. The Common Ions in the Mass Spectra of Cadinane Derivatives

	$M^{+\bullet}$	$[M-\text{CH}_3]^+$	$[M-\text{H}_2\text{O}]^+$	$[\text{C}_{12}\text{H}_{17}]^+ \quad m/z \quad 161$	$[\text{C}_{11}\text{H}_{15}]^+ \quad m/z \quad 147$	$[\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+ \quad m/z \quad 133$	$[\text{C}_9\text{H}_{11}]^+ \quad m/z \quad 121$
[27]	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 204(34.8)	189(10.6)	—	(100)	(4.7)	(14.3)	(4.1)
[28]	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 204(27.5)	189(6.6)	—	(100)	(4.2)	(15.2)	(5.2)
[29]	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 204(27.1)	189(7.2)	—	(100)	(6.5)	(24.4)	(9.0)
[30]	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 204(31.2)	189(11.7)	—	(75.8)	(11.5)	(17.8)	(9.7)
[31]	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 222(2.2)	—	204(22.8)	(100)	(4.6)	(21.8)	(5.5)
[32]	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 222(2.0)	—	204(27.8)	(100)	(5.2)	(10.2)	(12.0)
[33]	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 222(5.9)	207(12.3)	204(46.6)	(77.2)	(5.4)	(14.0)	(85.6)
[34]	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 222(2.1)	—	204(39.2)	(100)	(4.2)	(8.8)	(21.3)
[35]	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 222(3.3)	—	204(41.5)	(100)	(9.0)	(15.3)	(73.5)
[36]	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 222(3.6)	—	204(31.8)	(48.8)	(3.8)	(7.9)	(64.8)

α -カジノールを例にとって HRMS を測定し、検討した結果を Fig. 5 に示した。まず脱水が優先し m/z 204 の安定なフラグメントイオンが認められた。ついでイソプロピル基が脱離した m/z 161 のイオンが強い強度で現われた。さらにエチレンが脱離して m/z 133 のイオンが生成するものと考えられる。また m/z 204 のイオンから C_3 炭化水素の脱離で生じた m/z 164 のイオンを経由してさらにイソプロピル基の脱離で m/z 121 のイオンを生成すると考えられる。また m/z 204 のイオンから C_4 炭化水素の脱離で m/z 149 のイオンを生じたのち脱水素が生起して m/z 147 のイオンが生成すると考えられる。¹⁴⁾

従ってカジナン骨格を有するセスキテルペノイドでは m/z 161, 147, 133 および 121 が共通するイオンと考えられ、構造の特徴をよく示している。

24. セドラン系セスキテルペノイド

10 種のセドラン系セスキテルペノイド [37] ~ [46] (Fig. 1) に共通するイオンを Table IV に示した。セドラン骨格を有する化合物は分子イオンの強度は比較的強く、骨格が安定なことを示している。

セドロール [41] を例にとってセドラン系セスキテルペノイドの開裂様式を検討した (Fig. 6)。分子イオン (m/z 222) からメチルラジカルの脱離した m/z 207 および脱水した m/z 204 のイオンが観測された。そのほか m/z 204 のイオンから C_4 炭化水素の脱離した m/z 150 のイオン¹⁶⁾ とさらにそれから C_4 炭化水素の脱離したと考えられる m/z 95 のイオンが認められた。また m/z 204 のイオンからプロピルラジカル, C_2H_5 ラジカル, 水素ラジカル脱離したと考えられる m/z 135 のイオンが認められた。さらに, m/z 147 お

Fig. 5. Fragmentation pattern of [34].

Table IV. The Common Ions in the Mass Spectra of Cedrane Derivatives

	M^{+}	$[M-CH_3]^+$	$[M-H_2O]^+$	$[C_{11}H_{18}]^+$ m/z 147	$[C_{10}H_{16}]^+$ m/z 135	$[C_8H_{11}]^+$ m/z 107	$[C_7H_{11}]^+$ m/z 95
[37]	$C_{15}H_{24}$ 204(24.6)	189(4.3)	—	(10.9)	(1.9)	(6.8)	(2.5)
[38]	$C_{15}H_{24}$ 204(48.1)	189(2.5)	—	(9.0)	(2.3)	(7.0)	(5.1)
[39]	$C_{15}H_{24}O$ 220(20.0)	—	202(6.0)	(19.0)	(100)	(13.0)	(6.6)
[40]	$C_{15}H_{24}O$ 220(28.4)	205(6.5)	202(42.0)	(11.0)	(39.3)	(19.4)	(22.3)
[41]	$C_{15}H_{24}O$ 222(8.9)	207(20.0)	204(12.4)	(14.4)	(36.0)	(35.6)	(96.0)
[42]	$C_{15}H_{24}O$ 218(57.6)	203(12.2)	—	(25.1)	(10.5)	(21.2)	(7.7)
[43]	$C_{15}H_{24}O$ 220(50.0)	—	—	(40.0)	(49.1)	(27.9)	(15.2)
[44]	$C_{15}H_{24}O$ 220(57.0)	205(100)	—	—	(15.0)	(16.2)	(26.6)
[45]	$C_{15}H_{22}O$ 218(91.4)	203(46.9)	—	(37.8)	(59.8)	(15.8)	(28.9)
[46]	$C_{15}H_{22}O$ 218(21.3)	203(9.1)	—	(20.7)	(21.0)	(22.2)	(12.6)

Fig. 6. Fragmentation pattern of [41].

よび107のイオンはセドレン [37] m/z 204($M^{+\bullet}$) から

[37] m/z 204($M^{+\bullet}$)

Fig. 7. Fragmentation pattern of [37].

開裂順序は明らかでないが、aの開裂で m/z 147のイオンが、またaとbとの開裂で m/z 107のイオンがそれぞれ生成すると考えられる (Fig. 7)。従ってセドラン系セスキテルペノイドでは脱メチルした $M-CH_3$ イオンおよび骨格を支持する m/z 147, 135, 107 および 95 が共通イオンと考えられる。

2.5. ロンギピナン系セスキテルペノイド

ロンギピナン系セスキテルペノイド [47] ~ [50] (Fig. 1) のGC/MSを測定し、主要なイオンを Table V に示した。ロンギ-cis-およびロンギ-trans-ベルペノール ([48]および[49]) からは脱水イオン (m/z 202) が30%以上のイオン強度で現われた。α-ロンギピネン [47]からは分子イオンからメチルラジカルの脱離した m/z 189のイオン、ひきつづき7員環部の C_8 炭化水

Table V. The Common Ions in the Mass Spectra of Longipinane Derivatives

	$M^{+\bullet}$	$[M-CH_3]^{+\bullet}$	$[M-H_2O]^{+\bullet}$	$[C_{10}H_{15}]^{+\bullet}$ and/or $[C_9H_{11}O]^{+\bullet}$ m/z 135	$[C_{10}H_{14}]^{+\bullet}$ m/z 134	$[C_{10}H_{13}]^{+\bullet}$ and/or $[C_9H_9O]^{+\bullet}$ m/z 133	$[C_9H_{11}]^{+\bullet}$ m/z 119
[47]	$C_{15}H_{24}$ 204(28.5)	189(14.2)	—	(8.4)	(13.6)	(45.3)	(100)
[48]	$C_{15}H_{24}O$ 220(0.5)	—	202(30)	(62)	(21)	(40)	(60)
[49]	$C_{15}H_{24}O$ 220(0.5)	—	202(47)	(49)	(19)	(42)	(49)
[50]	$C_{15}H_{22}O$ 218(30)	203(31)	—	(54)	(12)	(31)	(29)

Fig. 8. Fragmentation pattern of [49].

素が脱離したと考えられる m/z 119 のイオンが安定なイオン構造をもつ基準ピークとして認められた。ロンギ-trans-ベルペノール [49] を例にとってロンギビナン系セスキテルペノイドの開裂様式を検討した (Fig. 8)。分子イオン (m/z 220) からメチルラジカルの脱離した m/z 205 および脱水した m/z 202 のイオンが観測されたほか、 m/z 149, 135, 134, 133 および 119 のイオンが認められた。HRMS から m/z 149 と 135 のイオンは酸素を含むイオンであることからそれぞれ分子イオンおよび脱メチルイオンから 7 員環部の C_5 炭化水素が脱離したイオンと考えられる。また、 m/z 134 および 119 はそれぞれ $C_{10}H_{14}$ および C_9H_{11} の組成

(Table VII) からなるイオンであることから 7 員環部を残した炭化水素イオンと考えられる。これらのイオンはロンギビナン系化合物の共通イオンでその骨格の同定に利用できる。

2.6. ツジョブサン系セスキテルペノイド

ツジョブサン系セスキテルペノイド [51] ~ [55] (Fig. 1) に共通するイオンを Table VI に示した。

これら 5 種の化合物のうちマユロン [55] を例にとって Fig. 9 にその開裂様式を示した。分子イオン (m/z 204) からメチルラジカルの脱離で生成した m/z 189 のイオンを経由してそれぞれ C_3 および C_5 炭化水素が

Table VI. The Common Ions in the Mass Spectra of Thujopsane Derivatives

	M^+	$[M-CH_3]^+$	$[M-H_2O]^+$	$[C_{11}H_{15}]^+$ and/or $[C_{10}H_{11}O]^+$ m/z 147	$[C_{10}H_{15}]^+$ and/or $[C_9H_{11}O]^+$ m/z 135	$[C_9H_{13}]^+$ and/or $[C_8H_9O]^+$ m/z 121	$[C_8H_{11}]^+$ and/or $[C_7H_7O]^+$ m/z 107
[51]	$C_{15}H_{24}$ 204(38.0)	189(16.8)	—	(15.2)	(11.3)	(58.6)	(37.4)
[52]	$C_{15}H_{26}O$ 222(17.8)	207(5.8)	204(12.0)	(11.8)	(17.6)	(22.0)	(29.2)
[53]	$C_{15}H_{24}O$ 220(17.7)	205(8.1)	—	(4.4)	(18.0)	(25.6)	(35.9)
[54]	$C_{16}H_{26}O$ 218(35.2)	203(12.2)	—	(100)	(14.2)	(46.4)	(41.6)
[55]	$C_{17}H_{28}O$ 204(33.4)	189(60.8)	—	(50.0)	(67.8)	(57.6)	(90.4)

Fig. 9. Fragmentation pattern of [55].

脱離した m/z 147 および m/z 121 のイオンが認められた。また分子イオンから C_6 炭化水素が脱離した m/z 136 のイオンならびに m/z 136 のイオンから水素ラジカル脱離に続く一酸化炭素の脱離で生じたと考えられる C_6H_{11} の組成からなる m/z 107 のイオンが観測された。これらのイオンはツジョブサン系化合物の特徴を示す共通イオンと考えられる。

3. 結 論

ロンギホラン骨格は m/z 109, 121, 135, 161, カリオフィラン骨格は m/z 119, 133, 161, 177, カジナン骨格は m/z 121, 133, 147, 161, セドラン骨格は m/z 95, 107, 135, 147, ロンギピナン骨格は m/z 119, 133, 134, 135 およびツジョブサン骨格は m/z 107, 121, 135, 147 に共通したフラグメントイオンが認められた。これらのイオンを検出することにより、この種のセスキテルペノイドの骨格を容易に識別できることを見出した。

4. 実 験

4.1. マススペクトルの測定

質量分析計は島津 LKB 9000 ガスクロマトグラフィー質量分析計および日立 RMU-8 GN 質量分析計を用い、前者ではイオン加速電圧: 3500V, トラップ電流: 60 μ A, 衝撃電圧: 70 V, イオン源温度: 270°C, カラム: 5% OV-17(AW-DMCS) 3 m の条件で、また後者では直接導入法, 衝撃電圧 70V の条件で測定し、データ処理は GC/MS PAC 300 D および 002-B データライザーを用いた。

4.2. 試料の調整

ロンギホレン[1], ロンギシクレン[2], β -カリオフィレン[16], δ -および γ -カジネン ([27] および [28]), α -ロンギピネン [47] は中国産ガムテレピン油から採取, α -および β -セドレン ([37] および [38]), ツジョブセン [51] は中国産セダーウッド油から採取, また *cis*-カリオフィレン [17], γ -および α -ムロレン ([29] および [30]) はスギおよびヒノキの精油から採取し、酸性部およびフェノール部を除去したのちカラムクロマトグラフィーと GLC 分取を併用して純度を高めたものを試料とした。またアルコールおよびオキソ体は塩素化酢酸類による水和反応,¹⁻³⁾ 四酢酸鉛酸化⁴⁻⁷⁾ お

よび極性非プロトン溶媒を用いる自動酸化^{8,9)} で得られたものを実験試料とした。

謝 辞

HRMS を測定して頂いた塩野義製薬中央研究所、中川有造博士に謝意を表します。

文 献

- 1) 田中清文・湯川千代樹・松原義治, 日化, 1976, 1247.
- 2) 田中清文・松原義治, 日化, 1976, 1883.
- 3) 田中清文・湯川千代樹・松原義治, 日化, 1976, 1024.
- 4) 笠野雅信・松原義治, 油化学, 27, 309 (1978).
- 5) 笠野雅信・松原義治, 日化, 1978, 1170.
- 6) 笠野雅信・松原義治, 日化, 1977, 1502.
- 7) 横井勝美・松原義治, 日化投稿中, 受理番号 (79288).
- 8) K. Yokoi, Y. Fujihara, and Y. Matsubara, submitted in *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (90547).
- 9) 謝 博進・森口彰人・松原義治, 日化, 1978, 1167.
- 10) 笠野雅信・松原義治, 油化学, 27, 530 (1978).
- 11) 謝 博進・宮本佳幸・松原義治, 第23回 TEAC 要旨集, 217 (1979).
- 12) E. Stenhagen, "Registry of Mass Spectral Data," A. Wiley-Interscience Publication, New York (1970).
- 13) K. Yokoi and Y. Matsubara, submitted in *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (90844).
- 14) S. Hayashi, H. Sato, N. Hayashi, T. Okude, and T. Matsuura, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-II*, Vol. 31, No. 3, pp. 217~231.
- 15) 森川久美子・広瀬善雄, 日化, 1967, 795.
- 16) 広瀬善雄, 質量分析, 15, 162~178 (1967).
- 17) R. Ryhage and E. von Sydow, *Acta Chem. Scand.*, 17, 2025 (1963).
- 18) G. von Büna, G. Schade, and K. Gollnick, *Z. Anal. Chem.*, 244, 7~17 (1969).
- 19) H. C. Hill, R. I. Reed, and M. T. Robert-Lopes, *J. Chem. Soc.(c)*, 1968, 93~101.
- 20) M. G. Moshonas and E. D. Lund, "The Mass Spectra of Sesquiterpene Hydrocarbons," (Reprinted from The Flavour Industry,) Vol. 1, No. 6, June 1970, 375~378.

Keywords

Sesquiterpenoid
Mass spectra

付録 マススペクトルデータ ([1]~[55])

Table A1 Mass Spectra of Longifolanes ([1]~[15])*

[1] 12)

[2] 12)

[3] m/z

M⁺222(8.3), 208(12.3), 207(50.8), 205(14.1), 204(40.0),
190(15.6), 189(55.4), 179(11.3), 161(31.2), 151(21.5),
148(13.0), 147(13.6), 137(28.4), 136(18.3), 135(10.2),
133(26.5), 123(26.4), 122(26.0), 121(30.5), 120(25.3),
119(55.9), 112(15.1), 111(15.3), 109(61.6), 108(35.0),
107(31.1), 98(20.3), 97(18.4), 96(27.5), 95(100),
94(25.9), 93(21.3), 85(98.3), 84(20.5), 83(21.2),
82(28.6), 81(40.3), 71(16.3), 69(40.5), 57(14.2)

[4] 10)

[5] m/z

M⁺222(22.7), 207(23.4), 205(26.4), 204(22.8), 189(19.3),
177(9.9), 166(31.2), 164(44.3), 161(19.1), 151(22.2),
148(68.5), 147(19.3), 138(22.1), 136(43.5), 135(31.0),
134(22.4), 133(47.3), 125(28.6), 124(25.5), 123(22.3),
121(56.6), 120(22.1), 119(28.3), 110(22.1), 109(48.2),
107(59.1), 105(22.1), 95(62.3), 94(100), 93(56.5),
92(32.4), 85(25.7), 83(22.1), 81(25.3), 69(45.1)

[6] m/z

M⁺222(8.7), 207(11.8), 204(11.0), 194(13.4), 191(12.9),
189(24.5), 179(11.3), 177(13.1), 163(15.5), 161(15.5),
154(31.2), 152(14.9), 151(39.3), 149(20.5), 148(12.1),
138(14.5), 137(31.3), 136(15.0), 135(37.7), 133(18.4),
123(17.9), 122(14.1), 121(28.8), 119(11.6), 111(21.5),
110(56.0), 109(100), 108(26.4), 107(38.2), 96(16.1),
95(72.2), 94(27.9), 93(32.1), 83(17.6), 82(31.5),
81(41.1), 70(16.6), 69(28.4), 67(15.1)

[7] 13)

[8] 13)

[9] m/z

M⁺220(32.7), 206(11.1), 205(56.9), 202(13.9), 191(11.3),
189(11.4), 187(26.5), 177(19.4), 176(21.5), 175(12.4),
164(9.9), 163(33.4), 162(12.8), 161(12.0), 15(11.9),
151(14.3), 150(18.1), 149(39.2), 147(19.9), 138(14.2),
137(49.5), 136(24.8), 135(80.9), 134(14.5), 133(26.4),
131(16.3), 123(21.3), 122(16.0), 121(50.1), 120(16.5),
119(21.0), 110(40.3), 109(100), 108(46.5), 107(65.0),
106(16.7), 105(19.2), 97(33.1), 96(15.7), 95(68.1),
94(22.1), 93(31.5), 84(24.9), 83(18.3), 82(26.5),
81(46.3), 80(12.1), 79(14.0), 68(26.3)

[10] m/z

M⁺220(51.0), 205(20.3), 178(16.4), 177(100), 150(17.3),
136(34.1), 135(47.3), 133(33.2), 124(38.1), 123(24.4),
122(25.2), 121(55.0), 109(26.5), 108(32.3), 107(53.4),
96(30.5), 95(93.1), 94(19.4), 93(19.0), 83(19.3),
82(32.5), 81(47.6), 68(22.3)

[11] m/z

M⁺220(33.3), 205(55.8), 172(14.4), 167(10.1), 177(17.0),
165(15.4), 164(15.4), 161(5.9), 149(22.3), 146(21.9),
136(55.4), 135(35.9), 133(16.5), 131(48.4), 123(34.1),
122(60.1), 121(65.4), 120(50.3), 119(29.5), 109(32.6),
108(26.1), 107(64.8), 96(18.3), 95(41.9), 94(100),
93(46.1), 83(41.5), 82(14.3), 81(22.2), 69(28.3),
57(14.1)

[12] m/z

M⁺206(100), 191(27.5), 189(22.1), 176(34.5), 175(38.1),
163(40.1), 149(12.9), 148(11.5), 147(52.3), 146(11.3),
145(64.5), 136(16.5), 135(12.1), 134(44.1), 133(14.2),
132(17.5), 131(12.1), 123(13.5), 122(24.5), 121(26.5),
120(10.5), 119(12.9), 110(22.5), 109(57.3), 108(46.3),
107(60.5), 106(12.5), 96(17.3), 95(30.1), 94(38.0),
93(38.2), 82(36.5), 81(38.4), 69(16.6), 67(19.2)

[13] 13)

[14] m/z

M⁺220(35.0), 206(16.3), 205(100), 192(20.5), 187(11.1),
178(14.3), 177(53.4), 164(12.1), 153(10.3), 151(28.2),
150(25.6), 149(35.3), 138(18.7), 137(93.2), 136(46.3),
135(65.8), 123(16.4), 122(12.1), 121(35.4), 120(11.4),
119(17.6), 110(29.4), 109(94.9), 108(95.1), 107(39.3),
106(34.2), 96(24.1), 95(52.0), 94(12.4), 93(24.1),
83(20.6), 82(20.6), 81(28.4), 69(53.1), 67(22.9)

[15] m/z

M⁺220(54.5), 206(15.0), 205(100), 191(12.1), 187(12.2),
178(24.9), 177(28.7), 176(22.0), 164(14.5), 163(46.3),
159(17.3), 150(16.2), 149(12.5), 148(23.3), 146(13.5),
138(19.4), 137(37.5), 136(18.1), 135(54.3), 134(16.3),
133(15.9), 124(13.1), 122(29.9), 121(35.9), 120(19.5),
110(24.2), 109(72.2), 108(23.6), 107(51.7), 106(16.3),
96(18.2), 95(52.5), 94(20.3), 93(29.0), 83(38.3),
82(41.5), 81(36.3), 69(25.5), 68(15.1), 67(19.9)

*All peaks greater than 10 % of the base peak are recorded.

Table A2. Mass Spectra of Caryophyllanes ([16]~[26])

[16] 12)

[17] 12)

[18] 5)

[19] m/z

M⁺222(-), 204(15.8), 201(10.5), 187(28.9), 177(13.2),
175(10.5), 173(10.5), 164(23.7), 163(13.2), 162(21.1),
161(10.5), 160(15.8), 159(34.2), 150(10.5), 149(31.6),
148(10.5), 147(36.8), 145(12.1), 137(21.1), 136(13.2),
135(31.6), 134(15.8), 133(23.7), 132(18.4), 131(100),
129(10.5), 124(10.5), 123(18.4), 122(15.8), 121(57.9),
120(21.1), 119(47.4), 118(26.3), 117(28.9), 111(13.2),
110(15.8), 109(44.7), 108(21.1), 107(60.5), 106(94.3),
105(63.2), 104(28.9), 97(18.4), 96(13.2), 95(47.4),
94(31.6), 93(89.5), 92(31.6), 91(78.9), 85(10.5),
84(26.3), 83(21.1), 82(18.4), 81(44.7), 80(21.1),
79(55.3), 78(18.4), 77(21.1), 71(39.5), 70(10.5),
69(42.1), 68(13.2), 67(21.1)

[20] 5)
[21] 10)
[22] m/z

$M^+220(12.9)$, 205(12.9), 203(13.1), 202(32.3), 192(12.2),
191(13.1), 190(12.9), 188(12.9), 187(38.7), 186(12.9),
177(16.1), 175(12.9), 174(12.9), 173(12.9), 165(12.9),
164(29.0), 163(100), 162(19.4), 161(16.1), 160(19.4),
159(48.4), 149(35.5), 148(16.1), 147(45.2), 146(51.6),
145(51.6), 138(12.9), 137(16.1), 136(38.7), 135(51.6),
134(25.8), 133(38.7), 132(22.6), 131(55.2), 129(16.1),
126(12.9), 125(12.9), 124(16.1), 123(25.8), 122(32.3),
121(41.9), 120(32.3), 119(38.7), 118(25.8), 117(32.3),
116(12.9), 110(16.1), 109(32.3), 108(32.3), 107(58.1),
106(35.5), 105(55.2), 104(22.6), 97(16.1), 96(22.6),
95(32.5), 94(32.3), 93(51.6), 92(25.8), 91(41.9),
86(16.1), 85(16.1), 83(22.6), 82(19.4), 81(45.2),
80(19.4), 79(32.3), 78(12.9), 77(19.4), 71(19.4),
70(12.9), 69(32.3), 68(12.9)

[23] 10)
[24] 10)
[25] 5)
[26] 5)

*All peaks greater than 10 % of the base peak are recorded.

[34] m/z

$M^+222(2.1)$, 205(6.9), 204(39.2), 189(12.5), 164(7.0),
162(18.5), 161(100), 135(4.7), 134(18.8), 133(8.8),
121(21.3), 119(13.8), 109(8.4), 107(5.9), 106(6.3),
105(32.1), 95(27.6), 94(8.1), 93(14.1), 91(11.0),
81(22.1), 79(9.3), 77(5.3), 71(6.6), 69(6.1)

[35] m/z

$M^+222(3.3)$, 204(10.3), 189(12.4), 183(35.5), 171(16.3),
168(8.4), 165(7.0), 164(11.2), 161(28.3), 159(27.2),
149(6.3), 147(13.2), 145(27.0), 143(21.1), 141(9.3),
137(13.1), 135(8.1), 133(13.2), 131(24.0), 129(12.5),
128(13.0), 123(10.5), 122(11.3), 121(21.3), 120(10.5),
119(24.2), 117(15.5), 115(15.3), 110(9.3), 109(11.5),
108(10.2), 107(15.2), 106(15.1), 96(7.7), 95(33.2),
94(7.0), 93(20.5), 92(13.5), 91(28.6), 81(19.9),
79(19.3), 77(19.1), 71(11.0), 69(12.5), 59(13.5)

[36] m/z

$M^+222(3.6)$, 205(5.1), 204(31.8), 189(8.9), 164(24.3),
162(4.9), 161(48.8), 152(6.2), 151(6.0), 149(12.1),
148(7.7), 137(17.5), 135(7.8), 133(7.9), 123(6.0),
122(9.0), 121(64.8), 120(5.0), 119(22.5), 109(38.8),
108(23.6), 107(13.4), 106(11.2), 105(38.3), 96(21.0),
95(100), 94(24.6), 93(29.9), 91(22.7), 81(40.1),
79(26.3), 77(11.4), 71(25.5), 69(20.1), 67(13.2)

*All peaks greater than 5 % of the base peak are recorded.

Table A3. Mass Spectra of Cadinanes ([27] ~ [36])*

[27] 12)
[28] 12)
[29] 12)
[30] 12)
[31] m/z

$M^+222(2.2)$, 205(9.4), 204(22.8), 162(17.3), 161(100),
159(9.9), 157(5.1), 145(5.3), 135(6.3), 134(30.4),
133(21.8), 131(6.6), 121(5.5), 120(9.3), 119(26.0),
117(8.3), 115(6.9), 107(6.3), 106(6.1), 105(35.8),
93(13.2), 92(6.1), 91(14.5), 81(13.2), 79(9.1),
77(6.5)

[32] m/z

$M^+222(2.0)$, 204(27.8), 189(8.1), 162(10.1), 161(100),
149(6.5), 147(5.2), 137(7.2), 134(11.2), 133(10.2),
122(8.1), 121(12.0), 120(11.3), 119(46.1), 109(18.6),
107(15.4), 106(5.4), 105(48.7), 95(11.4), 94(6.4),
93(20.1), 92(7.3), 91(18.4), 81(18.0), 79(20.4),
77(11.0), 69(11.1), 67(8.4), 55(9.1)

[33] m/z

$M^+222(5.9)$, 205(8.9), 204(46.6), 189(10.2), 165(5.7),
164(32.1), 162(13.8), 161(77.2), 152(7.7), 151(7.9),
149(10.5), 148(9.4), 147(5.4), 137(21.4), 135(12.0),
134(16.2), 133(14.0), 127(7.5), 123(7.3), 122(11.5),
121(85.6), 120(5.1), 119(15.9), 117(5.1), 109(30.8),
108(17.0), 107(13.4), 106(10.7), 105(47.7), 96(14.2),
95(100), 94(20.4), 93(28.7), 91(22.9), 81(36.0),
79(20.0), 77(11.0), 71(7.8), 69(11.9), 67(7.6)

Table A4. Mass Spectra of Cedranes ([37] ~ [46])*

[37] 12)
[38] 12)
[39] m/z

$M^+220(20.0)$, 202(6.0), 189(8.4), 159(6.1), 157(19.0),
146(5.7), 136(19.4), 135(100), 133(6.9), 131(5.7),
121(17.0), 119(8.2), 117(5.9), 109(8.2), 108(5.1),
107(13.0), 105(25.7), 95(6.0), 93(6.1), 91(21.1),
81(6.1), 79(28.2), 77(6.3), 69(12.5)

[40] m/z

$M^+220(28.4)$, 205(6.5), 202(42.0), 188(5.2), 187(31.5),
177(53.6), 175(5.7), 162(18.2), 160(26.1), 159(100),
158(10.0), 152(9.3), 149(7.4), 147(11.0), 146(22.9),
145(29.6), 143(5.8), 137(7.6), 136(52.9), 135(39.3),
133(11.6), 132(32.7), 131(31.0), 121(21.5), 120(27.2),
119(25.8), 118(80.0), 117(25.1), 116(5.5), 109(21.3),
108(5.7), 107(19.4), 106(7.8), 105(19.1), 104(21.3),
95(22.3), 93(17.4), 92(19.2), 91(27.7), 82(8.5),
81(11.0), 79(10.6), 69(53.5), 53(7.8)

[41] 12)

[42] m/z

$M^+218(57.6)$, 203(12.2), 202(6.8), 190(5.6), 189(12.5),
177(6.1), 176(23.1), 175(37.7), 163(5.2), 162(20.6),
161(10.2), 148(12.3), 147(25.1), 146(10.9), 134(49.4),
133(100), 123(17.4), 121(13.9), 120(10.1), 119(15.4),
117(7.0), 115(6.0), 110(5.3), 109(15.1), 108(7.5),
107(21.2), 106(11.2), 105(45.3), 96(5.0), 95(7.7),
93(8.2), 92(6.1), 91(33.3), 82(5.0), 81(5.2),
79(10.3), 77(12.2), 69(21.9), 67(7.7), 55(7.6)

ロンギホラン、カリオフィラン、カジナン、セドラン、ロンギピナンおよびツジョブサンのマススペクトル

[43] m/z

$M^+220(50.0)$, 218(82.5), 203(9.6), 200(12.7), 190(9.1),
189(10.6), 185(7.7), 177(27.6), 175(43.5), 162(32.2),
161(5.8), 158(5.2), 157(5.7), 148(14.0), 147(20.6),
146(11.7), 145(5.3), 143(5.0), 136(8.4), 135(6.4),
134(16.7), 133(100), 132(10.4), 131(6.9), 121(9.2),
120(5.7), 119(14.5), 109(12.4), 107(22.3), 106(9.0),
105(48.8), 95(6.8), 93(9.4), 92(7.7), 91(35.3),
82(8.0), 79(17.5), 77(8.5), 69(24.7), 67(5.8)

[44] m/z

$M^+220(57.0)$, 205(100), 192(7.2), 191(27.5), 178(7.7),
177(18.6), 165(6.5), 164(14.3), 163(13.1), 151(11.5),
150(5.6), 149(15.2), 138(17.9), 137(22.5), 136(14.8),
135(15.0), 124(8.1), 123(40.1), 122(8.2), 121(15.4),
111(11.9), 110(6.2), 109(25.8), 108(7.8), 107(16.2),
97(13.4), 96(5.5), 95(26.6), 94(6.3), 93(16.6),
83(14.1), 82(18.0), 81(12.8), 79(8.0), 67(7.7)

[45] m/z

$M^+218(51.4)$, 203(46.9), 189(10.2), 176(72.5), 175(78.4),
163(16.4), 162(15.7), 161(100), 160(10.0), 159(11.4),
149(11.2), 148(20.5), 147(37.8), 145(14.0), 137(12.1),
136(61.1), 135(59.8), 131(13.0), 123(19.2), 122(16.3),
121(66.4), 119(17.9), 117(11.8), 116(13.7), 108(21.3),
107(15.8), 105(21.2), 95(28.5), 91(22.5), 79(11.0),
77(12.0), 55(10.1)

[46] m/z

$M^+220(5.4)$, 218(21.3), 205(9.1), 176(19.4), 175(100),
162(9.2), 161(11.4), 149(8.6), 148(91.7), 147(20.7),
137(5.9), 136(10.8), 135(21.0), 134(52.8), 133(11.7),
123(13.1), 122(11.8), 121(16.9), 120(15.9), 119(13.4),
111(5.1), 109(22.1), 108(16.5), 107(22.2), 105(14.0),
95(12.6), 93(10.0), 91(21.7), 82(7.7), 81(12.0),
79(10.4), 77(9.2), 69(25.6), 67(5.9), 55(5.2)

*All peaks greater than 5 % of the base peak are recorded.

Table A5. Mass Spectra of Longipinanes ([47] ~[50])*

[47] m/z

$M^+204(28.5)$, 189(14.2), 161(23.0), 148(7.8), 147(10.0),
136(11.0), 135(8.4), 134(13.6), 133(45.3), 122(8.0),
121(21.0), 120(24.8), 119(100), 117(6.0), 109(11.8),
108(12.4), 107(30.6), 106(13.0), 105(50.4), 95(11.2),
94(17.2), 93(36.2), 92(17.0), 91(28.4), 81(9.0),
80(9.6), 79(14.0), 77(12.6), 69(12.0), 67(6.2),
56(6.0), 55(10.4)

[48] 7)

[49] 7)

[50] m/z

$M^+218(30)$, 203(31), 176(30), 162(25), 161(41), 151(12),
150(20), 149(33), 148(100), 147(69), 136(26), 135(54),
134(12), 133(31), 123(17), 122(25), 121(40), 120(12),
119(29), 110(26), 109(38), 108(35), 107(22), 105(22),
95(21), 93(15), 91(10), 81(11), 69(18), 57(32),
56(17), 43(17), 41(11), 32(25), 28(30)

*All peaks greater than 5 % of the base peak are recorded.

Table A6. Mass Spectra of Thujopsanes ([51] ~[55])*

[51] 12)

[52] 12)

[53] m/z

$M^+220(17.7)$, 205(8.1), 179(6.7), 178(48.1), 165(6.3),
164(12.6), 163(57.8), 150(5.7), 149(8.4), 138(7.1),
137(39.5), 136(15.5), 135(18.0), 128(13.2), 123(100),
122(45.2), 121(25.6), 110(6.7), 109(50.0), 108(18.3),
107(34.7), 105(7.6), 96(20.0), 95(23.1), 94(6.3),
93(25.0), 91(12.2), 82(14.1), 81(21.0), 79(9.5),
69(11.1), 67(8.6), 55(9.7)

[54] m/z

$M^+218(35.2)$, 203(12.2), 190(5.2), 175(15.4), 162(30.4),
161(35.0), 159(5.2), 150(8.3), 149(32.3), 148(67.3),
147(100), 146(5.3), 145(10.4), 137(6.0), 136(10.0),
135(34.2), 134(14.4), 133(25.8), 131(7.9), 129(5.8),
124(5.6), 123(32.9), 122(32.9), 121(46.4), 120(22.1),
119(53.1), 117(7.9), 115(6.7), 110(22.3), 109(33.3),
108(16.7), 107(40.4), 106(12.5), 105(50.4), 103(5.6),
95(27.1), 94(9.4), 93(23.2), 91(39.2), 83(6.3),
82(19.8), 81(20.8), 80(6.0), 79(22.3), 77(22.5),
69(17.5), 67(18.3), 65(10.4), 55(12.5), 53(7.9)

[55] m/z

$M^+204(37.4)$, 189(60.8), 176(72.5), 175(8.3), 162(16.7),
161(58.1), 159(13.5), 148(40.6), 147(50.0), 145(5.6),
136(39.6), 135(67.8), 134(59.4), 133(55.0), 131(12.5),
123(54.2), 122(85.8), 121(57.0), 120(47.3), 119(46.9),
117(18.5), 115(12.5), 109(22.4), 108(35.4), 107(90.6),
106(33.3), 105(70.8), 103(18.2), 96(16.7), 95(28.8),
94(27.1), 93(45.8), 92(22.1), 91(100), 83(21.7),
82(16.7), 81(31.9), 80(8.8), 79(41.3), 78(11.9),
77(25.4), 69(23.1), 67(23.9), 65(17.7), 57(6.7),
55(34.4), 53(11.5), 41(11.3)

*All peaks greater than 5 % of the base peak are recorded.