フラノセスキテルペンのマススペクトル

Mass Spectra of Furanosesquiterpenes

中 川 有 造*

Yuzo Nakagawa

(昭和57年12月27日受理)

Furanosesquiterpenes, isolated mainly from *Lindra strychnifolia* Vill. and other plants belonging to *Lauraceae* family, have chemically interesting structures. We have investigated the mass spectrometric behavior of the 22 furanosesquiterpenes using conventional and accurate mass spectral data. Metastable defocussing measurement was also carried out to confirm the fragmentation paths.

はじめに

フラン環を有するセスキテルペンは天台烏薬中のテルペンの主成分として、また、他の類似植物からも単離されている化合物である。何れも化学的に興味ある反応を有し注目されている。¹⁾ 構造解析等の手段に用いるため、これら20余種の化合物のマススペクトル(低分解能及び精密スペクトル)を測定し、また、一部 defocus 法を用いてメタステーブル分解を追跡し、構造とマススペクトルフラグメンテーションの関係を明らかにした。

ここに取扱うセスキテルペンは次に示す化合物であり、3種に分類して説明する。

1) lindestrene 関連化合物 —— フラン環以外に酸素原子を持たない化合物 (1~5)

2) lindenol, lindenone 関連化合物 —— C7 位に酸素原子が結合している化合物 (6~10)

3) linderolactone 関連化合物 —— C5-C7 に5員環ラク톤を有する化合物 (11~24)

1. lindestrene 関連化合物 (1~5)

1.1. isofuranogermacrene (1)

この化合物では主なピークは4本であり、 m/z 201 は $M - CH_3$, m/z 148 は Scheme 1 に説明したとおりであり、 m/z 108 は分子イオンまたは m/z 148 が retro-Diels Alder 反応により分解生成したものである。こ

*塩野義製薬研究所 (大阪市福島区鷺洲5-12-4)

Shionogi Research Laboratories (Fukushima-ku, Osaka 553, Japan)

Fig. 1. Mass spectrum of isofuranogermacrene (1).

Scheme 1.

これらのイオンは何れも以下に述べる化合物の基本的なフラグメントイオンになっているが、A環が閉環していないため、A環に由来するイオンは弱く、B、C環に由来するイオンが強くなっているのが特徴である。

1.2. lindestrene (2), lindenene (3)

これら2種の化合物はA環に二重結合を持つものとプロパン環を持つものとの異性体であり、互によく似たパターンを示し、相対強度を異にしているだけである。これはA環の影響によるB環の開裂 (retro-Diels Alder 開裂) の容易さの差によるものであろう。

m/z 109はScheme 2次のように考えられる。その他、A環に起因する m/z 106, 105, 91のフラグメントピークも観測される。BC環による強いイオンピークの見られないのが特徴である。

1.3. linderoxide (4), isolinderoxide (5)

これらの化合物は二重結合の位置がA環に対して *exo* と *endo* の違いを持つ異性体であり、よく似たパターンを示す。既述の3のC13-メチル基がメトキシメチル基に代った化合物であるから、3に見られた主なピーク m/z 108, 106, 105, 91等は、4, 5にも見られ、その上に側鎖の違いによるパターンの違いが現れている。基準ピークになっているのはどちらも m/z 212であり、側鎖から CH_3OH の分子が脱離したイオンとなっている。 m/z 197のイオン強度について5の方が大きいのは m/z 212から脱メチルが起る場合、4よりも5ではその可能性が2倍になっているからである。両者の相違として目立つのは m/z 139で4にはあるが5には見られない。これは6-7結合の開裂の可能性の問題で、4では6-7結合は *exo* 二重結合のアリル (allyl) 位になって結合開裂が容易になっているが、5ではその効果が無い。

1~5の化合物は簡単なフラグメンテーションパターンを示し、isofuranogermacrene (1) 以外は強い分子イオンピークを与えている。フラグメントはA環、BC環、C環によるものに分けられ、それぞれの構造で開裂の容易さを異にし、特徴あるパターンを示している。

2. lindenol, lidenenone 関連化合物 (6~10)

2.1. lindenol (6), lindenol acetate (7)

lindenol (6) では水酸基 (-OH) を重水素化した場合のパターンも観察してフラグメンテーションを検討した。フラグメンテーションはScheme 3に示した。

 Fig. 2. Mass spectra of lindestrone (2) and lindenene(3).

Scheme 2.

 Fig. 3. Mass spectra of linderoxide (4) and isolinderoxide (5).

括弧内に示した数字は重水素化処理した際に現れたマスナンバーを示す。水酸基の水素の転位の様子がよく見られる。lindenol acetate (7) も lindenol と同様のフラグメンテーションを起す。アセチル基の代りに重アセチル基 ($-\text{COCOD}_3$) を置換した場合、重水素化 lindenol と同様なシフト効果が見られるのは興味深い。

2.2. lindenone (8) 関連化合物

lindenone (8) は lindenol (6) と似た構造ではあるが C 5 位の二重結合が endo と exo の違い、および C 7 位のカルボニル基と水酸基の違いがあり、両者異なったマスペクトルパターンを示す。Scheme 4 にフラグメンテーションパターンを示したように、C7-C8 の開裂が容易で $m/z \ 122$ の他に $m/z \ 94$ が特徴イオンピークとなっている。lindenone (8) の場合、低電子電圧 (12eV) では $m/z \ 213$, 122 が現れている。

ligularone(9) のスペクトルは Fig. 6 に示したが、低電子電圧でも大きく現れるのは $m/z \ 122$ である。 $m/z \ 163$ および $m/z \ 109$ の生成について、水素原子の重水素原子との交換による実験は無いが、5 位のメチル基の水素を転位させた構造を考えたのは分子モデルによる原子間距離の測定により、この水素原子の間隔が 1.8 Å 以下であるからである (Scheme 5)。

furanodienone (10) のスペクトルは Fig. 7 に示した。低電子電圧でも現れているのは $m/z \ 230$, 215 , 162 , 150 , 122 である。 $m/z \ 122$, 94 はこの場合も C7-ケトン基存在化合物の特徴として現れている。 $m/z \ 150$ の構成炭素原子については不明確ではあるが、低電子電圧でも見られることから、1 段階に近い分解過程で生成したものと考えられる。この種の化合物は A 環が Cope 転位によって開環

Fig. 4. Mass spectra of lindenol (6) and its acetate (7).

Scheme 3.

Fig. 5. Mass spectrum of lindenone (8).

Scheme 4.

するため、A環によるよりも、B環、C環によるイオンが強く現れている (Scheme 6).

以上で基本骨格のC5-C7にラクトン環のない化合物 (1~10) のパターンについて概説したが、要約すると:

(1) 相対強度の強いピークにはフラン環が開裂したものはない。

(2) フラン環以外に酸素原子を持たない化合物、すなわち、基本骨格の化合物は非常に単純なパターンを与え、それがこの種の化合物の基本的な分解経路をなしている。

(3) C7位に酸素原子が入ると特徴のあるパターンを示す。C7位にカルボニル基を持つものは m/z 122 および m/z 94 が特徴となっている。

3. linderolactone 関連化合物 (ラクトン環を有する化合物, 11~23)

ラクトン環を有する化合物12種類のマスマスペクトルを測定し、フラグメンテーションを考察したが、何れも複雑な分解経路を辿っている。しかし、フラグメントイオンの組成だけから分解経路を議論するのは危険であるから、今、pseudo-neolinderane (19) を代表化合物として defocus 法によりメタステーブルイオンの分解経路を辿り、フラグメンテーションを論じることにした。19のマスマスペクトルを Fig. 8 に示し、主なピークのエレメントマップと defocus 法によるメタステーブルイオン分解経路を Table I に示した。これらを基にして19のフラグメンテーション経路を考察した (Scheme 7)。 m/z 217 の生成は Scheme 8 に示した経路で説明できる。M-43 (M-CH₃-CO) は C1-C2 epoxide を有する化合物の特徴であり、また、 m/z 43 (CH₃CO⁺) も強いイオンピークとなっている。このことは上記の様な転位を示しているものである。上記の中間イオンとして考えた

Fig. 6. Mass spectrum of ligularone (9).

Scheme 5.

Fig. 7. Mass spectrum of furanodieno (10).

構造の CH_3CO 側鎖の位置の証明は無いが、合理的に説明出来るものとしてこの経路を考えた。また、フラン環が6員環に環拡大した証明は行っていないが、より安定化したものとして以下の説明をした。また、分子イオンからアシル基が脱離して生成した m/z 217のイオンから二酸化炭素が脱離して次のような経路を辿るフラグメンテーションもある (Scheme 9)。分子イオンが転位して出来たイオンからケテンを脱離して生成した m/z 218 ($C_{13}H_{14}O_3$) も存在する。このイオンが上記と同様にメチルラジカルを脱離して m/z 203 ($C_{12}H_{14}O_3$) となり、さらに二酸化炭素を脱離して m/z 159 ($C_{11}H_{11}O$) となるフラグメンテーションもある (Scheme 10)。

上記の様に, pseudoneolinderane(10)では、簡単な化合物と同様にフラン環自体の分解はあまり起らず、エポキシ基、ラクトン環が引きがねになった分解経路が、基本骨格のフラグメンテーションに加わり、複雑な分解を起している。その他の化合物については次報に詳報する。

む す び

22種類のセスキテルペンのマススペクトル・フラグメンテーションを化合物の構造から3種類に分けて詳細に検討し、それぞれの特徴を見出した。何れも基本骨格のフラグメンテーションが基礎になりながら、置換基の効果が影響している。エポキシ基・ラクトン環を有する化合物は興味あるフラグメンテーションを示した。

実験の部

低分解能 マススペクトルは Hitachi RMU-6 Mass Spectrometerを用い、直接導入法によりサンプルを導入した。高分解能マススペクトルは Hitachi RMH-1 Mass Spectrometerにより測定した。

Scheme 6.

Fig. 8. Mass spectrum of pseudoneolinderane (**19**).

Table I. Main Fragment Ions of Pseudoneolinderane and their Transitions Observed from the Metastable Ion Decompositions

OBSVD (m/z)	CALCD (m/z)	ERR (mmu)	FORMULA
43.0192	43.0184	0.8	C2 H3 O
77.0416	77.0391	2.5	C6 H5
91.0122	91.0547	0.6	C7 H7
95.0122	95.0133	-1.1	C5 H3 O2
123.0441	123.0466	-0.5	C7 H7 O2
128.0605	128.0625	-2.0	C10 H8
133.0657	133.0653	0.4	C9 H9 O
145.0568	145.0653	0.5	C10 H9 O
158.0715	158.0731	-1.6	C11 H10 O
161.0624	161.0602	2.2	C10 H9 O2
161.0961	161.0966	-0.5	C11 H13 O
173.0588	173.0602	-1.4	C11 H9 O2
173.0961	173.0966	-0.5	C12 H13 O
189.0886	189.0915	-2.9	C12 H13 O2
203.0660	203.0708	-4.8	C12 H11 O3
203.1023	203.1071	-4.8	C13 H15 O2
217.0873	217.0864	0.9	C13 H13 O3
218.0955	218.0942	1.3	C13 H14 O3
232.1114	232.1099	1.9	C14 H16 O3
260.1016	260.1048	-3.2	C15 H16 O4

衝撃電圧は何れも 70V. 精密質量測定によるエレメントマップの測定は Hitac-10 によった。

謝 辞

本研究に当り、御助言を頂いた武田健一博士に深く感謝の意を表する。試料を供与された湊 均博士、石井 宏博士に感謝し、RMH-1 の使用による精密質量測定について御協力下さった日立中央研究所津山富博士と伊藤倫康博士に厚く感謝する。

文 献

- 1) K. Takeda, *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 675 (1970).

Keywords

Furanosquiterpenoids
Lindra strychnifolia Vill.
 Metastable defocussing measurements
 Accurate mass spectra
 Mass spectrometric fragmentation

フラノセスキテルペンのマススペクトル

Scheme 7.

Scheme 8.

Scheme 9.

Scheme 10.

The mark * indicates the transition which is confirmed by metastable defocussing measurement. (Scheme 7-10)