桑の根皮より得られる Diels-Alder 付加化合物の質量分析

Mass Spectroscopic Studies on the Diels-Alder Adducts
from the Root Barks of Mulberry Tree.

福島 和 貴*・深井 俊 夫**・野村 太 郎**

Kazutaka Fukushima, Toshio Fukai, and Taro Nomura

(昭和58年11月24日受理)

Mass spectra of a series of natural Diels-Alder adducts obtained from root barks of Mulberry tree were measured by electron impact (EI) and field desorption (FD) ionizations.

A retro Diels-Alder fragmentation, which was observed in the spectra of all compounds, and the general fragmentation pattern of the adducts have been discussed. Furthermore, the fragmentation observed in a fast atom bombardment (FAB) study of some samples is also described.

1. 結 言

桑といえば、まずカイコの飼料として思い浮かべられるが、これら桑類植物の根皮から調製される桑白皮は日本薬局方にも収載されている漢方の要薬で、消炎、利尿、鎮咳去痰薬としても有名である。桑白皮の薬理作用についての研究もなされており、特に血圧下降作用を有することがよく知られている。野村らは独自の観点のもと、桑の根皮中の血圧下降成分の探索を行ない、単離された各成分について血圧下降作用を調べると同時に化学構造の研究を進めてきた。その結果、天然物として新奇な一連の Diels-Alder 付加化合物が見い出され、それらの構造も順次明らかにされている。¹⁾

本報文では、本邦産桑の根皮および中国産市販桑白

皮より得られた Diels-Alder 付加化合物の質量スペクトルについて、EI, FD イオン化法により得られた知見を中心に、FAB イオン化法によるデータを加え報告する。

2. 実 験

2.1. 測 定

FD 質量スペクトルは日本電子 JMS-01SG-2 型質量分析計により、EI 質量スペクトルは同機種および日立 RMU-6E 型質量分析計にて測定した。FAB 質量スペクトルは日本電子 JMS-DX300 型質量分析計を用い以下の条件にて測定した。加速電圧: 3.0 kV, neutral gas: キセノン, neutral beam 加速電圧: 3.0 kV, collision chamber 電圧: -3.0 kV. なお試料はグリセリンマトリックスとして調製し、ターゲットの上に

*千葉大学生物活性研究所抗生物質研究部 (千葉県千葉市亥鼻 1 丁目 8 番 1 号)
Research Institute for Chemobiodynamics, Chiba University (1-8-1 Inohana, Chiba Japan)

**東邦大学薬学部 (千葉県船橋市三山 2 丁目 2 番 1 号)
Faculty of Pharmaceutical Science, Toho University (2-2-1 Miyama, Funabashi, Chiba, Japan)

塗布した。

2.2. 試 料

試料の純度は高速液体クロマトグラフィーあるいは薄層クロマトグラフィーにて確認した。

3. 結果・考察

3.1. 桑の根皮から得られる Diels-Alder 付加化合物

桑の根皮から得られた Diels-Alder 付加化合物は、

chalcone 誘導体と dehydroprenyl phenol 誘導体との付加体とみなされる構造を有する。現在までに得られたこれら化合物は (I) chalcone と dehydroprenyl flavone, (II) chalcone と dehydroprenyl-2-arylbenzofuran, (III) chalcone と dehydroprenyl-2-hydroxyflavanone, (IV) chalcone と dehydroprenyl chalcone, (V) chalcone と dehydroprenyl (geranyl) flavanone, の5つのグループに大別できる。Fig. 1 に各グループに属する18種類の化合物をしめた。以下各化合物の EI, FD および一部化合物では FAB 質

I. Chalcone—Dehydroprenyl flavone

II. Chalcone—Dehydroprenyl-2-arylbenzofuran

III. Chalcone—Dehydroprenyl-2-hydroxy flavanone

桑の根皮より得られる Diels-Alder 付加化合物の質量分析

IV. Chalcone—Dehydroprenyl chalcone

R₁ R₂ C₃'-H

Kuwanon I(12)	OH	OH	β
Kuwanon J(13)	OH	OH	α
Kuwanon Q(14)	H	OH	α
Kuwanon R(15)	OH	H	α

V. Chalcone—Dehydroprenyl(geranyl) flavanone

Saannon G(16)

	R ₁	R ₂
Kuwanon L(17)	H	prenyl
Kuwanon O(18)	prenyl	H

Fig. 1. Natural Diels-Alder adducts from root barks of Mulberry tree.

Table I. EI and FD Mass Spectral Data of Kuwanon G (1), H (2), Moracenin D (3), Kuwanon K (4) and N (5)

	EI	FD
Kuwanon G (1) C ₂₆ H ₃₆ O ₁₁ (MW 692)	582(4.4), 555(0.6), 539(2.2) 420(6.7), 405(14.4), 377(4.0) 354(17.6), 337(4.8), 311(34.7) 278(13.9), 110(100)	19mA: 715(M•Na ⁺ , 48.8), 693(MH ⁺ , 100), 583(16.6) 254(5.7) 20mA: 715(M•Na ⁺ , 68.5), 693(MH ⁺ , 100), 583(78.0) 582(6.1), 421(47.2), 420(37.2), 355(13.2) 354(9.5)
Kuwanon H (2) C ₂₆ H ₃₆ O ₁₁ (MW 760)	760(M ⁺ , 2.4), 582(2.7), 555(2.7) 539(1.8), 422(74.6), 420(15.2) 405(43.1), 389(17.3), 379(100) 377(8.5), 365(19.2), 354(11.5) 339(12.5), 323(32.8), 311(46.3) 205(13.5), 203(17.1), 178(16.9) 165(30.3), 137(14.0), 123(42.6)	18mA: 783(M•Na ⁺ , 73.7), 761(MH ⁺ , 100), 582(43.5) 557(11.9), 420(15.8), 355(21.5), 323(34.7) 179(12.6)
Moracenin D (3) C ₂₆ H ₃₆ O ₁₂ (MW 710)	582(3.7), 539(3.3), 471(3.6) 420(24.6), 405(48.2), 354(37.4) 311(55.0), 299(18.0), 255(28.9) 213(40.2), 211(28.2), 203(20.3) 162(48.6), 137(29.2), 134(44.1) 123(16.9), 110(over)	18mA: 749(M•K ⁺ , 24.2), 733(M•Na ⁺ , 40.5), 711(MH ⁺ , 100) 693(23.9), 571(8.5) 21mA: 710(M ⁺ , 15.0), 692(100), 600(54.1), 597(14.8) 582(33.7), 446(6.1), 438(32.1), 354(29.1) 346(55.5)
Kuwanon K (4) C ₂₆ H ₃₆ O ₁₁ (MW 692)	In-beam 692(M ⁺ , 4.8), 582(7.9), 555(10) 539(7.9), 525(1.3), 420(22.7) 405(33.5), 377(30.4), 354(29.1) 311(over), 299(71.4), 297(48.3) 153(11.3), 137(83.6), 110(100)	19mA: 715(M•Na ⁺ , 21.9), 693(MH ⁺ , 100), 554(21.8) 21mA: 715(M•Na ⁺ , 16.7), 692(M ⁺ , 100), 582(53.0) 347(25.5)
Kuwanon N (5) C ₂₆ H ₃₆ O ₁₁ (MW 760)	760(M ⁺ , 1.0), 582(1.3), 555(2.1) 539(1.3), 525(0.5), 420(3.7) 405(4.2), 377(2.5), 354(10.3) 311(14.8), 226(17.5), 213(11.6) 194(19.4), 178(46.6), 161(44.6) 123(over), 110(46.8)	18mA: 761(MH ⁺ , 100) 21mA: 783(20.8), 761(MH ⁺ , 100), 677(14.6) 578(7.8), 567(7.4)

The EI mass spectra were measured by direct inlet at 70 eV; (): percent of relative intensity.

量スペクトルをもとにフラグメンテーションについて考察し、化合物との構造相関について言及する。なお EI スペクトルにおける顕著なイオンピークについてはすべて高分解質量分析を行ない、分子イオンおよびフラグメントイオンの組成を求めた。

3.2. (I) Chalcone と Dehydroprenyl flavone 付加化合物の質量分析

本グループに属する化合物として, kuwanon G (1), H (2), moracenin D (3), kuwanon K (4) および N (5) の 5 種類が新しい天然物として得られており, これらは構造上さらに 2 つのグループに分けられる (Fig. 1)。

各化合物の EI, FD 質量スペクトルデータを Table I にまとめた。

Kuwanon G (1)²⁾ EI スペクトルでは分子イオン (M^+) は検出されないが, 構造情報として極めて有用な一連のフラグメントイオン m/z 582 ($M - C_6H_5O_2$, 22), 555 (23), 420 (24), 405 (25), 377, 354 (26), 311 (27) および 110 (28) が検出された (Scheme 1)。

これらフラグメントイオンより次のような開裂様式が結論できる。24 は逆 Diels-Alder 反応による開裂で生成されたもので, 本反応によるフラグメントが他の化合物においても共通的にみられ, 桑の根皮から得られた Diels-Alder 付加化合物におけるフラグメンテーションの大きな特徴をなした。またその他の特徴的フラグメントより 21 に示した a, b, c 部位でのフラグメンテーションが基本となっておこることも明らかとなった。

一方 FD スペクトルではプロトン化分子 (MH^+ , m/z 693) が基準ピークとして観察され, 1 の分子量決定に用いられた。また顕著なフラグメントイオンとして m/z 583, 421, 355 が見られたが, これらはいずれも前述の EI スペクトルで認められたフラグメント m/z 582, 420, 354 のプロトン化されたものに相当する。

Kuwanon H (2) 本化合物の EI, FD スペクトルは 1 との構造相関をよく反映している。本化合物の場合も逆 Diels-Alder 反応の他, 1 で指摘した 3 つの部位でのフラグメンテーションが認められる。さらに 2

Scheme 1

桑の根皮より得られる Diels-Alder 付加化合物の質量分析

の EI, FD スペクトルにみられる分子イオン (M^+ , m/z 760) あるいは MH^+ (m/z 761) より, 2 は 1 に prenyl 基が結合したものであり, また 1 でみられた m/z 137 (31) のイオンが m/z 205 (32) にシフトしていることから E 環に結合していることが明らかとな

った. 従って m/z 178 (29) のフラグメントも E 環由来となる. なお基準ピークとなった m/z 379 のフラグメントには 30 の構造を推定した.

Fig. 2, 3 に 1, 2 の FAB 法による positive ion のスペクトルを示すが, 両化合物の MH^+ (m/z 693 お

Fig. 2. FAB mass spectrum of kuwanon G (1).

Fig. 3. FAB mass spectrum of kuwanon H (2).

よび m/z 761) が非常に安定して得られた。FAB 法では高分解質量分析あるいは準安定イオンに関する測定は行っていないため、フラグメントの構造はすべて推定構造である。両化合物のスペクトルにみられるフラグメントより、FAB法におけるフラグメンテーション様式で次のような特徴が明らかとなった。

EI, FD との共通なフラグメンテーションとして逆 Diels-Alder 反応による開裂、および Scheme 1 の **21** で印した a, b 部位での開裂がある。逆 Diels-Alder 反応による開裂は **1**, **2** のスペクトルで共

通にみられる m/z 421 [$(\mathbf{24}+\text{H})^+$]、および **1** における m/z 273 (**33**)、**2** における m/z 341 (**34**) といった同開裂により生じる両方の成分に相当するフラグメン

Scheme 2

桑の根皮より得られる Diels-Alder 付加化合物の質量分析

トにより立証される。なお、 m/z 273 および m/z 341 のイオンは 1, 2 の EI, FD いずれのスペクトルでも検出されておらず、FAB スペクトルのみで認められた特徴的フラグメントである。a 部位での開裂は m/z 355 [(26+H)⁺] のフラグメントを共通に、 m/z 339 (35) と m/z 407 (36) が 1 および 2 のスペクトルでそれぞれ見い出されたことにより立証された。35, 36 のフラグメントは 1, 2 の EI, FD いずれのスペクトルでも検出されず、FAB スペクトルにのみみられる特徴的フラグメントで、構造情報として非常に有用であった。1, 2 の b 部位での開裂によるフラグメント 31, 32 の対比により、prenyl 基が E 環に結合していることが FAB スペクトルからも支持された。また EI 法では c 部位での開裂を示すフラグメントが検出されたが、FAB 法では認められなかった。

Moracenin D (3)³⁴⁾ 本化合物が 1 の prenyl 基部位に水が付加した構造を有することは両化合物の EI, FD スペクトルの比較により明らかである。FD スペクトルによって得られた MH⁺ (m/z 711) より分子量 710 が求められた。一方 EI スペクトルは M⁺ を与えなかったが、脱水により生成される m/z 692 [21(R₁=H, R₂=prenyl)] のフラグメントを除くと他は 1 と同一の一連のフラグメントを与えた。これらデータよ

り moracenin D の構造として 3 が推定され。また 1, 2, 3 の 3 化合物のフラグメンテーションパターンを Scheme 1 に示す如く統一的に考えることができる。

Kuwanon K (4)⁵⁾ 通常の EI 法ではピークはほとんど観測されず意義あるスペクトルとならなかったため In-beam 法により測定した。その結果、M⁺ (m/z 692, 37) をはじめ構造情報として有意義な一連のフラグメント m/z 582 (39), 555 (40), 420 (41), 405 (42), 377, 354 (26), 311 (27), 153 (43), 137 (31), 110 (28) が得られた。フラグメントの推定構造を Scheme 2 に示す。これらフラグメントは既に 1, 2 の EI スペクトルのフラグメンテーションについて記述したように、逆 Diels-Alder 開裂、a, b, c 部位での開裂が基本となって起っていることを物語っている。しかしながらこれらフラグメントのうち 41 の出現は 4 の構造を考える上で、prenyl 基が flavone 骨格の A 環にはないという重要な知見となった。これらデータは 4 と 1 が構造異性体であることをよく示している。FD スペクトルは MH⁺ あるいは M⁺ を顕著な基準ピークとして与え、分子量決定に用いられた。

Kuwanon N (5) 4 の場合にくらべサンプル量を多くして測定すれば通常の EI 法でも有意義なスペクトルが得られ、 m/z 760 (M⁺, 38) および m/z 178

Table II. EI and FD Mass Spectral Data of Chalcomoracin (6), Mulberrofuran C (7) and E (8)

	EI	FD
Chalcomoracin (6) C ₃₃ H ₃₆ O ₉ (MW 648)	630(1.2), 520(0.4), 505(0.6) 470(0.5), 449(2.5), 388(30.3) 373(10.8), 345(0.6), 332(10.3) 317(7.6), 293(19.3), 242(100) 213(14.0), 211(11.6), 178(20.5) 163(6.4), 161(5.3), 123(43.6) 121(14.0), 110(26.3)	19mA: 649(MH ⁺ , 100), 630(66.1) 626(38.8), 324(54.8) 21mA: 649(MH ⁺ , 57.2), 630(100) 470(66.8), 449(46.5), 421(31.2) 388(83.5), 386(38.6), 315(26.0) 242(35.2)
Mulberrofuran C (7) C ₃₄ H ₂₈ O ₉ (MW 580)	319(1.6), 308(2.0), 305(2.0) 293(8.7), 255(5.2), 242(38.7) 213(75), 211(11.3), 197(4.1) 185(3.2), 161(4.9), 110(over) 82(55.6)	18mA: 603(M ⁺ Na ⁺ , 48.2), 581((MH ⁺ , 100) 19mA: 581(MH ⁺ , 34.9), 562(100) 547(16.8), 470(43.3), 453(39.3)
Mulberrofuran E (8) C ₃₃ H ₃₆ O ₈ (MW 632)	614(3.4), 598(3.9), 436(6.9) 425(2.5), 293(3.0), 242(13.3) 178(51.6), 163(18.9), 161(9.4) 135(11.3), 123(100), 115(10.5) 110(12.7), 107(30.8), 94(25.8)	17mA: 632(M ⁺ , 100) 19mA: 632(M ⁺ , 100), 316(25.5) 21mA: 632(M ⁺ , 66.3), 614(100) 600(10.8), 317(16.2), 307(15.2)

(29) のフラグメントを除くと他は4の EI スペクトルと近似している。29をはじめ得られたフラグメントより, prenyl 基は E 環に結合していることが明らかとなり kuwanon N の構造として 5 が与えられた。ここに 1 と 4, 2 と 5 の 2 組の構造異性体を得たことになるが, これら異性体間の構造解明に質量分析が有用な手掛りを与えた。

3.3. (II) Chalcone と Dehydroprenyl-2-arylbenzofuran 付加化合物の質量分析

このグループに分類される化合物として chalcomoracin (6), mulberrofuran C (7) および mulberrofuran E (8) が得られている。各化合物の EI, FD 質量スペクトルデータを Table II に集録した。

Chalcomoracin (6) Fig. 4 に chalcomoracin の FAB スペクトルを示す。MH⁺ (m/z 649, 44) をはじめ一連のフラグメント, m/z 407 (36), 341 (34), 308 (45), 293 (46), 267 (47), 242 (48) および 205 (32) が得られた。これらフラグメントの推定構造を Scheme 3 に示すが, 本化合物の場合も 2 の項で述べたと同様, 逆 Diels-Alder 反応による開裂 および a, b 部位での開裂を基本にしたフラグメンテーションが起っていることは明白である。EI スペクトルでは M⁺

は検出されず, m/z 630 (M-H₂O) が最高質量フラグメントで, 他では, m/z 388, 293 (46), 242 (48), 178 (29), 123, 110 (28) といったフラグメントが特徴的である。これらフラグメントより, 逆 Diels-Alder 反応, a および c 部位でのフラグメンテーションが示唆され, さらに 48 の相対強度から a 部位での開裂が優先していることも示唆された。EI 法では FAB 法とは逆に b 部位での開裂は認められない。FD スペクトルでは顕著な基準ピークである MH⁺ (m/z 649) および m/z 630, 470, 388, 242 (48) といったフラグメントが再現性よく得られた。 m/z 470 は FD スペクトルでのみ顕著なピークとして得られており, その構造は c 部位での開裂により生成される 49 と推定される。 m/z 388 は EI スペクトルでも観察されており, (M-H₂O-242) に相当する。

Mulberrofuran C (7)¹⁾, Mulberrofuran E (8) 両化合物の EI スペクトルから M⁺ は検出されない。フラグメントでは m/z 293 (46), 242 (48), 110 (28) といった 6 と共通のものがみられ, これらフラグメントの生成様式には 6 と同様の考察がなされる。このほか次に示すフラグメントの動向は両化合物の構造研究上有力な手掛りとなった。6 でみられた m/z 178 (29) が 7 のスペクトルでは欠如していることから, 7 は 6

Fig. 4. FAB mass spectrum of chalcomoracin (6).

桑の根皮より得られる Diels-Alder 付加化合物の質量分析

Scheme 3

の構造から prenyl 基のみを欠くことが推定され、また 8 のスペクトルにのみ 特異的にみられた m/z 94 (50)

も 8 の構造を考えるうえで有用な知見となった。その他 6, 8 のスペクトルでみられた m/z 123 のフラグメントには 51 の推定構造が与えられた。一方 FD スペクトルでは 顕著な MH^+ あるいは M^+ よりそれぞれの分子量決定がなされ、そのほか本グループの化合物では MH^+ あるいは M^+ からの脱水によるフラグメントが目立った。

3.4. (III) Chalcone と Dehydro-prenyl-2-hydroxyflavanone 付加化合物の質量分析

本グループに入る新しい化合物としては sanggenon C (9), D (10) および E (11) の 3 種類の付加化合物が得られている。各化合物の EI, FD 質量スペクトル

データを Table III に集録した。

Sanggenon C (9), D (10), E (11) Fig. 5 に 9 の
FAB 質量スペクトルを示す。MH⁺ (*m/z* 709, 52) の

ほか, *m/z* 641 (53), 623 (MH-prenyl-H₂O), 571
(54), 436 (55), 369 (56), 339 (35), 273 (33), 219
(57), 203 (58), 137 (31) といった特徴的のフラグメン

Table III. EI and FD Mass Spectral Data of Sanggenon C (9), D (10) and E (11)

	EI	FD
Sanggenon C (9) C ₄₀ H ₅₆ O ₁₂ (MW 708)	691(0.3), 598(0.2), 580(1.0) 516(0.8), 436(11.6), 421(25.5) 405(2.1), 368(19.2), 353(52.6) 305(12.3), 285(9.8), 255(40.2) 211(49.7), 203(18.8), 178(17.5) 176(13.1), 163(27.4), 161(42.9) 147(23.3), 123(71.7), 110(over) 82(100)	18mA: 776(M ⁺ +prenyl, 26.8), 709(MH ⁺ , 100) 675(9.5) 18-21mA: 776(M ⁺ +prenyl, 32.3) 731(M•Na ⁺ , 19.5), 709(MH ⁺ , 100) 690(65.7), 641(62.5), 578(26.0) 530(14.6), 516(11.5), 512(25.0) 509(20.0), 436(44.1), 404(19.6) 368(22.7), 319(15.2), 311(11.8) 255(59.6), 228(13.0)
Sanggenon D (10) C ₄₀ H ₅₆ O ₁₂ (MW 708)	353(8.6), 285(11.0), 255(6.5) 212(30.9), 211(41.8), 161(13.9) 137(14.4), 123(29.4), 110(over) 69(25.8)	19mA: 776(M ⁺ +prenyl, 18.2), 709(MH ⁺ , 100) 20mA: 776(M ⁺ +prenyl, 48.6), 709(MH ⁺ , 100) 690(20.0), 662(26.4), 640(95.0) 623(15.2), 622(39.6), 580(29.2) 512(8.0)
Sanggenon E (11) C ₄₀ H ₅₆ O ₁₂ (MW 776)	436(1.0), 421(2.1), 268(9.0) 211(8.6), 178(59.8), 163(20.9) 135(15.3), 123(100), 110(27.7) 68(46.3), 67(49.2)	18mA: 844(M ⁺ +prenyl, 13.3), 777(MH ⁺ , 100) 759(16.9) 20mA: 777(MH ⁺ , 84.8), 708(100), 691(39.1) 690(10.9), 689(52.6), 622(47.4) 621(68.6), 578(82.1)

Fig. 5. FAB mass spectrum of sanggenon C (9).

桑の根皮より得られる Diels-Alder 付加化合物の質量分析

トが見い出された。それらの推定構造を Scheme 4 に示す。これらフラグメントより本化合物におけるフラグメンテーションも **1**, **2**, **6** と同様に逆 Diels-Alder 開裂および a, b 部位での開裂を基本として起こることが示唆され、またこれら 3 通りの開裂様式は桑から得られる一連の Diels-Alder 付加化合物の FAB スペクトルでかなりの普遍性をもっておこなうことが示された。他の特徴的フラグメンテーションとして, prenyl 基が容易に脱離すること, **57**, **58** といった他のグループにないフラグメントを生成することが指摘された。このことは本化合物の構造における D 環および 2 位の水酸基の存在によると考えられる。なお **57**, **58** の構造については sanggenon A (**59**) の高分解質量分析の結

Sanggenon A (**59**)

果を参照した。**9** の EI スペクトルでは逆 Diels-Alder

開裂による一連のフラグメント m/z 436 (**55**), 421 ($436 - \text{CH}_3$), 368 ($436 - \text{C}_6\text{H}_5$), 353 ($\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_7$), $436 - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$ が特徴的に得られた。しかしながら FAB スペクトルでみられた a, b 部位での開裂によるフラグメントはまったく検出されていない。3 つの化合物 **9**, **10**, **11** は **9** と **10** が C_{14} 位の立体異性体, **10** と **11** では prenyl 基の有無だけが異なるといった近縁な構造関係にある。そこで **9** と **10**, **11** の EI, FD スペクトルを比較したとき, **9** では前述の **55** をはじめとする逆 Diels-Alder 開裂を示すフラグメントが顕著に認められるのに対し, **10**, **11** では相当するフラグメントが非常に弱い, まったく認められない。この知見は立体配位を決める際の有力な 1 つの情報として活用される可能性をもつ。しかしこのことを結論するには **10** の FAB スペクトルを測定するなど多角的検討を行なう必要がある。一方 **59** を含めた本グループの化合物の FD スペクトルでは MH^+ あるいは M^+ が基準ピークとして検出されるほか, さらに $(\text{M} + \text{prenyl})$ のイオンが必ず付随してあらわれるのが大きな特徴となった。

3.5. (IV) Chalcone と Dehydroprenyl chalcone 付加化合物の質量分析

本グループに入る化合物としては kuwanon I (**12**),

Table IV. EI and FD Mass Spectral Data of Kuwanon I (12), J (13), Q (14) and R (15)

	EI	FD
Kuwanon I (12) $C_{40}H_{38}O_{10}$ (MW 678)	226(21.4), 178(32.5), 163(11.4) 161(14.4), 123(69.8), 110(49.2) 62(13.3), 18(100)	16mA: 678(M^{++} , 100), 661(40.0), 610(44.0) 581(35.9), 579(36.4) 17mA: 678(M^{++} , 100), 661(41.3), 648(43.9) 593(19.2), 592(18.1), 580(53.8) 567(16.3) 20mA: 661(14.0), 630(54.9), 580(100) 520(17.8), 470(70.3), 450(16.0) 316(35.0)
Kuwanon J (13) $C_{40}H_{38}O_{10}$ (MW 678)	231(2.0), 216(2.9), 178(4.1) 170(3.4), 151(2.4), 149(2.4) 123(10.0), 100(10.8), 82(2.2) 18(100)	17mA: 679(MH^{+} , 100), 661(82.2) 18mA: 678(M^{++} , 27.7), 661(100), 387(33.1) 353(37.6), 332(31.6), 321(16.0)
Kuwanon Q (14) $C_{40}H_{38}O_9$ (MW 662)	178(17.2), 161(6.2), 123(31.4) 110(57.2), 94(7.6), 81(11.0) 18(100)	17mA: 662(M^{++} , 100), 645(56.1) 17-20mA: 662(M^{++} , 64.2), 646(100), 645(75.4) 626(21.2), 464(20.7), 386(17.9) 339(12.8), 338(9.7), 324(35.2) 272(13.6), 256(25.3), 253(39.9)
Kuwanon R (15) $C_{40}H_{38}O_9$ (MW 662)	324(27.6), 322(28.3), 307(62.4) 281(15.4), 267(22.8), 255(22.6) 187(100), 178(9.6), 163(9.2) 147(12.0), 137(12.4), 123(25.2) 107(7.2)	17-20mA: 662(M^{++} , 100), 645(18.2), 644(28.1) 484(3.2), 388(4.4), 339(4.7) 311(13.2), 322(27.8), 256(7.3) 205(2.1), 203(3.4)

Scheme 5

J (13), Q (14) および R (15) の 4 種類がこれまで得られている。各化合物の EI, FD スペクトルデータを Table IV に集録した。

Kuwanon I (12), J (13) 両化合物は C_{31} 位における立体異性体である。両化合物の FD スペクトルにおける顕著な M^+ (m/z 678) および EI スペクトルにおける m/z 178 (29), 110 (28) 以外特に有意義なフラグメントは得られていない。そこで 12 をメチル化体とした EI スペクトルを測定し、フラグメンテーション様式を検討した。12 をメチル化すると hexamethyl ether (60) と octamethyl ether (61) が得られた。60 では M^+ (m/z 762) のほか m/z 744, 598, 543 (62), 526, 460, 422, 406, 380 (64), 379, 339, 241, 219 (67), 217 (69), 163, 151 といったフラグメントが、また 61 では M^+ (m/z 790) のほか m/z 557 (63), 396 (66), 394 (65), 233 (68), 231 (70), 164 (71) といったフラグメントがそれぞれ得られた。Scheme 5 にこれらフラグメントの推定構造を示す。これらフラグメントは逆 Diels-Alder 開裂、および a, b 部位におけるフラグメンテーションを明確に示し、また prenyl 基が dihydroxybenzoyl 基の方に結合しているという結論も与えた。

Kuwanon Q (14), R (15) 14, 15 の両化合物は

水酸基の結合位置を異にする構造異性体である。両化合物の FD スペクトルは分子量、フラグメンテーションに関する有用なピークを与えた。即ち、顕著な M^+ (m/z 662) のほか逆 Diels-Alder 開裂によるフラグメントが 14 では m/z 338 (72), 324 (74) に、15 では m/z 322 (73) に認められた。また 14 における m/z 272 (75), 15 における m/z 256 (76) のフラグメントはともに a 部位での開裂の存在を意味する。さらに 15 では b 部位での開裂により生じたと推定される m/z 484 (77) も認められた。これらフラグメントの推定構造を Scheme 6 に示す。EI スペクトルでは 14 における m/z 94 (50), 15 における m/z 322 (73), 147 といったフラグメントが特徴的である。

3.6. (V) Chalcone と Dehydroprenyl(geranyl) flavanone 付加化合物の質量分析

本グループに入る付加化合物としては sanggenon G (16),⁶⁾ kuwanon L (17), O (18) の 3 種類がこれまで得られている。各化合物の EI, FD スペクトルデータを Table V に集録した。これらデータからわかるように、FD スペクトルでは MH^+ あるいは M^+ のほか構造研究に活用できる典型的なフラグメントがみられる。16 では逆 Diels-Alder 開裂による m/z 422 (79),

Scheme 6

あるいは (M-110) と推定されるフラグメント m/z 584 (78) が得られ, いずれも flavanone 骨格を支持するデータとなった. 17, 18 の FD スペクトルでみら

れる m/z 516 (80) も同様に (M-110) のフラグメントと推定される. 分子イオン領域では特に問題はないが, フラグメントイオンについては FD 法の欠点であ

Table V. EI and FD Mass Spectral Data of Sanggenon G (16), Kuwanon L (17) and O (18)

	EI	FD
Sanggenon G (16) $C_{40}H_{38}O_{11}$ (MW 694)	421(1.13), 405(2.43), 355(2.79) 313(3.21), 256(2.28), 205(3.21) 182(43.3), 165(100), 110(over)	17mA: 695(MH^+ , 100) 20mA: 695(MH^+ , 59.1), 584(67.3), 582(82.9) 422(13.7)
Kuwanon L (17) $C_{35}H_{30}O_{11}$ (MW 626)	269(1.3), 253(1.4), 228(1.9) 213(6.7), 119(3.9), 110(12.5)	19mA: 649($M \cdot Na^+$, 100), 627(37.5), 626(M^+ , 48.0) 608(53.0), 503(28.6), 502(34.9) 19-20mA: 649($M \cdot Na^+$, 73.6), 627(MH^+ , 100) 626(M^+ , 90.1), 608(49.5), 516(12.3) 503(21.0), 502(25.6), 486(13.8) 448(11.1), 392(9.7), 287(19.4)
Kuwanon O (18) $C_{40}H_{38}O_{11}$ (MW 694)		18mA: 733($M \cdot K^+$, 16.6), 717($M \cdot Na^+$, 40.6) 695(MH^+ , 100), 677(15.8) 21mA: 695(MH^+ , 55.9), 677(17.4), 676(40.3) 569(100), 566(61.6), 517(37.3) 516(24.5)

桑の根皮より得られる Diels-Alder 付加化合物の質量分析

Kuwanon M (19)

Kuwanon P (20)

再現性の乏しさのため、他のフラグメントについては確信ある考察を与えるのは困難である。一方本グループの各化合物の EI スペクトルでは意義をなすピークがほとんど得られなかった。そこで12でも試みたメチル誘導体へ導き、得られた17のメチル化体の EI スペクトルを測定したところ $M^+(m/z\ 738)$ および $m/z\ 600\ (81)$, 573, 558, 181 (82), 165, 138 といったフラグメントが得られた。この結果より17には8個の水酸基が存在すること、また82より prenyl 基は flavanone 骨格の A 環にはないとの結論を得ることができた。

4. 結 語

以上、桑の根皮の血圧降下成分の研究において得られた一連の Diels-Alder 付加化合物について、フラグメンテーションの体系化を目的とし、得られたスペクトルを考察した。その結果、各グループにおけるフラグメンテーションの特徴を明確にすることができた。それらは今後新たに得られてくる Diels-Alder 付加化合物の構造研究に有力な知見となる。ここに示したデータの多くはそれぞれのイオン化の特性を生かし、分子量を FD スペクトルから、構造情報は EI スペクトルのフラグメントイオンからとの基本姿勢で対処した。最近では kuwanon M (19),⁷⁾ kuwanon P (20)⁸⁾ など5つのグループには分類されない新しい Diels-Alder 付加化合物が得られており、それらの中には EI 法では有用なスペクトルが得られない例も多くなっている。新しいイオン化法として今日広い応用範囲をもつ FAB 法が、今回示した4例からもわかるように、

これら Diels-Alder 付加化合物においても分子量決定およびフラグメンテーションの両面で再現性の高いスペクトルを安定して与えることが認められ、今後の研究における多大な寄与が期待される。

おわりに、FAB スペクトルの測定に御協力を賜った日本電子株式会社・応用研究室、田中一夫氏に深謝致します。

文 献

- 1) 野村太郎, 化学の領域, **36**, 596 (1982).
- 2) T. Nomura, and T. Fukai, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 2548 (1980).
- 3) T. Nomura, T. Fukai, E. Sato, and K. Fukushima, *Heterocycles*, **16**, 983 (1981).
- 4) Y. Oshima, C. Konno, and H. Hikino, *Heterocycles*, **16**, 979 (1981).
- 5) T. Nomura, T. Fukai, Y. Hano, K. Nemoto, S. Terada, and T. Kuramochi, *Planta medica*, **47**, 151 (1983).
- 6) T. Fukai, Y. Hano, T. Fujimoto, and T. Nomura, *Heterocycles*, **20**, 611 (1983).
- 7) T. Nomura, T. Fukai, Y. Hano, and H. Ikuta, *Heterocycles*, **20**, 585 (1983).
- 8) Y. Hano, S. Takizawa, E. Mizuno, and T. Nomura, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2936 (1983).

Keywords

Mulberry tree
Diels-Alder adducts
Retro Diels-Alder reaction
FAB
FD