ステロール類のマスペクトル

森 崎 尚 子*・池 川 信 夫**

Mass Spectra of Natural Sterols

Naoko MORISAKI* and Nobuo IKEKAWA**

I. はじめに

天然ステロールは古くから有機化学者の大きな興味の対象となり、数々の有名な研究がなされて今日に至っている。種々の天然ステロールが単離され構造決定がおこなわれたのは、主として1940年ごろから1950年代にかけてであるが、動植物中のステロールは大抵の場合、構造類似の混合物として存在するので、その精製単離には細心の注意がはられ、同定は acetate, benzoate など各種の誘導体を作っておこなわれた。したがって相当量の試料がなければ構造研究は不可能であった。しかし1960年、ステロイド類がガスクロマトグラフィー（以下GLCと略す）によって分離できることが発見されて以来、構造類似のステロイド類はほとんどすべてGLCによって分離できるようになったので、天然ステロールの研究は急速に進歩した。すなわちそれ以前の研究がGLCによって再検討されるにいたった。さらにガスクロマト-マスペクトロメーター直結法によって、天然ステロールの検索、生合成の研究は正確かつ微量試料でおこなわれるようになったので、数年来新しいステロール、特に海産動植物中のステロールの単離構造決定、動植物中におけるステロール生合成の研究などが活発におこなわれるようになった。したがってステロールのGLCにおける保持時間、およびマスペクトル（以下MS）のデータはステロールの構造研究上非常に重要なものとなっ

た。

筆者らは長年の天然ステロールの研究中種々のステロールのGLCおよびMSを測定してきた。GLCの保持時間と構造との関係については、すでにまとめて発表したり。またMSについては第3回有機化合物マスペクトル討論会で報告²⁾したが、その前後を通じてステロール類のMSについては種々の報文が発表されている。構造とフラグメントについて論じたもの、あるいは未知ステロールの構造解析に用いたものなど、さまざまであるが、これまでまとめて整理解説したものがないので、本稿ではステロールの同定、未知ステロールの構造研究に役立つよう、これらのデータをまとめステロールの構造とMSの規則性について述べようと思う。

ステロールのMSについては、Friedlandら、およびRyhageらの先駆的研究がある。Friedlandら²⁾はMSがステロイドの分析に応用されはじめた初期の頃、11種のステロイドについてMSを測定し、Cholestane, Cholesterol, β -sitosterol, clionasterol, ergosterol などについて、環の開裂、置換基の切断、Methyl (Me)の脱離、H₂Oの脱離によるfragmentationを説明している。測定上の問題はいくつかあるが、MSをステロイドの分析に利用する有用性がこれからよくわかる。この後Ryhageら³⁾が脂質のMSを多数測定し発表した。ステロールについては dihydrocholesterol, epicoprostanol, cholesterol, 3 α , 7 α , 12 α -trihydroxycoprostanol のMSがくわしく述べられている。また Biemann⁴⁾, Budzikiewiczら⁵⁾もステロイドの構造とMSの関係を述べている。

Knights⁶⁾は、これまでのステロールのMSは混合物のままの試料で測定している可能性が大きいということで、14種のステロールについてGC-MSをもちい試料を単一にしたのちMSを測定した。ステロールはOH体以外に Acetyl 体 (Ac 体), trimethylsilyl 体 (TMS 体)

* 東京大学応用微生物研究所 ()

* Institute of Applied Microbiology, University of Tokyo ()

** 東京工業大学天然物化学研究施設 ()

** Laboratory of Chemistry for Natural Products, Tokyo Institute of Technology ()

trifluoroacetyl 体 (TFA 体) についても分析し、構造と MS の関係を明らかにしている。TMS 体については GC-MS をおこなうのに都合がよいばかりでなく、スペクトルも特長的であるというのでよく使われ、Brooks ら⁷⁾は28種のステロイドのTMS 体を測定している。これらについては、以下の各項でくわしく述べることにする。

本稿は主にステロイド骨格内および側鎖2重結合の位置のちがいによるスペクトルの差に重点をおき、各項は筆者らの測定したデータを中心にまとめた。測定した試料は、 C_{24} ステロール7種、 C_{25} ステロール8種、 C_{29} ステロール12種で、2重結合の位置により分類するとつぎようになる。

スペクトルは m/e 200 以上を比べてだけでも各ステロールの特長を十分あらわせると思われるので、文中のスペクトルは、引用文献のもの以外は m/e 200 以上のみ記した。 C_{24} 位置換基については、 α 型と β 型スペクトルに差がでるというレポートが見当たらないこと、および筆者らの測定でも 22-dihydrobrassicasterol と α -spinasterol で epimer 間の差はほとんどみられなかったので、 C_{24} 位の差は区別せず述べることにする。

II. ステロール一般

1. ステロイド炭化水素^{2,4,5)} C_{17} に置換基をもつステロイドに最も特長的なのは、分子量をM、側鎖をRとすると $M-(R+42)$ である。このピークで側鎖の大きさと4環性ステロイド骨格の存在が証明できるといわれている。

このほか Me の脱離、A環の脱離、側鎖の切断などがあげられる。

図1 Cholestane⁸⁾

たとえば cholestane (MW 372) では

m/e 372	M^+
m/e 357	$M-CH_3$
m/e 259	$M-R$
m/e 217	$M-(R+42)$: D環開裂
m/e 218	H転移せずD環開裂
m/e 203	$M-(R+A環)$
m/e 149

が主なピークである。

2. ステロイドオレフィン、アルコール^{2~6)} 一般的にみられるピークは、M, CH_3 の脱離、 H_2O の脱離、 C_{17} 位置換基の脱離である。 C_{17} 位の置換基がとれるピークは、 $M-R$, $M-(R+H_2O)$, $M-(R+CH_3)$, $M-(R+CH_3+H_2O)$ などとして観察される。この脱水ピークについては Karliner らの cholestanol 系での研究⁸⁾がある。これによれば cholestan-3 α -ol の脱水では3位 OH と共にとれるHは、1 α 位が 4.5%, 5 α 位が 73% であり、cholestan-3 β -ol では、3位、5位からのH除去はわずかで、random loss だということである。

さらに特長的といわれるのは、cholestane などと同様D環が開裂して生成するピーク、 $M-(R+42)$ (ピークCとする)と、脱水を伴った $M-(R+42+H_2O)$ (ピークD) である。構造のちがいによって、つぎのようなピークが生成する。

側鎖のみ切断した M-R (ピーク A); 脱水を伴う M-(R+H₂O) (ピーク B) とあわせて, 側鎖の大きさ, 骨格内の OH の数, 2 重結合数, 骨格内の Me 置換基数が推定できることが多い。ピーク B [M-(R+H₂O)] は, たとえば次のようになる。

cholesterol (OH 1 個, 2 重結合 1 個) m/e 255

3,7,12-trihydroxycoprostanol
(OH 3 個) m/e 253

tetrahydroadammaradienol (OH 1 個, CH₃ 3 個)
 m/e 299 (257+14×3)

またたとえば側鎖に 2 重結合があるかどうかに関係なく骨格内に 2 重結合が 1 つあるときには, (Δ^5 , Δ^7 , Δ^{14}) など) ピーク A~D はおおよそ m/e 273, 255, 231, 213 となる。後述のように Δ^{14} では C₁₄~C₁₅ 間が切れないので, ピーク A, B のみ大きく出, ピーク C, D は生成しない。この m/e 275, 255, 231, 213 の 4 本は, 骨格内に 2 重結合が 1 つあるステロールの判定に非常に役立つピークである。

AB 環飽和の場合, C₃-OH 体では A 環が開裂して M-72 が特長的なピークとなる。

3 α , 7 α , 12 α -trihydroxycoprostanol の場合は

図 2 5 α -Cholestanol³⁾

M-H₂O
M-H₂O×2
M-H₂O×3
M-(CH₃+H₂O×3) : m/e 351
M-(72+H₂O×2) : m/e 312
M-(R+H₂O×3) : m/e 253

が大きい。

III. 環不飽和ステロール

1. Δ^5 -モノ不飽和ステロール Δ^5 -ステロールに特長的なピークとしては, M-[67(C₅H₇)+18], M-[93(C₇H₉)+18], M-[121(C₉H₁₃)+18] があげられている。(図 3)

それぞれ cholesterol で m/e 301, 275, 247, campesterol で m/e 315, 289, 261, β -sitosterol で m/e 329, 303, 275 にあたる。cholesterol で m/e 301 は M-(C₂~C₆+2H) ま

含む同様のイオンができるので、 4^3 -ステロールだけに特長的というわけではないともいわれている⁶⁾。

図3 (A) Cholesterol, (B) Campesterol, (C) β -Sitosterol

たは $M-(C_3 \sim C_7 + 2H)$, m/e 275 は $M-(C_1 \sim C_7)$ と推定されており⁶⁾, m/e 247 はC環, D環と側鎖からなると示唆されている²⁾。

$M-[121(C_9H_{13})+18]$ は, 次のステロイドにも側鎖を

Wulfaen ら⁹⁾ はステロイドの fragmentation を検討するために, 他は同じ構造で2重結合位置のみ 4^4 と 4^5 の異性体について MS を比較した。たとえば cholesterol と allocholesterol については, それぞれの C_6 -Me 体の MS も測定し, 次のようなフラグメントの生成

図4^{a)}

図5 (A) Cholest-4-en-3 β -ol, (B) Cholesterol^{a)}

機構を提出している。

このことから Δ^5 -ステロールに特長的といわれるピークのうち, cholesterol の m/e 301, 275 は M^+ より, m/e 247 は, 脱水体 ($M-H_2O$) より生成することがわかる。筆者らも同様な結果を得ている。

2. Δ^7 -モノ不飽和ステロール Δ^7 -モノ不飽和ステロールは M^+ が大きい。ステロール一般にみられるピーク A, B, C, D (このうち B, m/e 255 は Δ^5 に比べて大きく, lathosterol では base peak である) の他に, m/e 229, 246, 271 がある (図 6)。

図 6 (A) 5 α -Cholest-7-en-3 β -ol (Lathosterol), (B) 5 α -Ergost-7-en-3 β -ol, (C) 5 α -Stigmast-7-en-3 β -ol

Gustafsson ら¹⁰⁾は lathosteryl TMS に m/e 229 が大きいこと, またこのピークは飽和ステロール, Δ^5 ステロールにはないことを指摘している。

Knights⁶⁾は側鎖と C_{16} , C_{17} の脱離と考えられる $M-(R+27)$ にあたる m/e 246 および $M-(R+27+OH)$ にあたる m/e 229 が Δ^7 -ステロールに特長的であると述べている。 m/e 246 の生成については, 2重結合の移動により生成する。

という E. Clayton の仮説¹¹⁾があげられているが, 後に述べるように m/e 246 は Δ^7 , $\Delta^{7,22}$, $\Delta^{7,25}$ など Δ^7 だけにあるのではなく, Δ^8 (¹⁴) にも存在する。また m/e 229 も Δ^7 だけに特長的なのではない。

M-18 はないか, またはごく小さい。

3. Δ^8 (¹⁴)-モノ不飽和ステロール この系統の MS はピーク B (m/e 255) が小さい以外は Δ^7 -モノ不飽和ステロールのスペクトルと非常によく似ている (図 7)。ただし GLC では Δ^8 (¹⁴) ステロールと Δ^7 -ステロールの

図 7 (A) 5 α -Cholest-8(14)-en-3 β -ol, (B) 5 α -Ergost-8(14)-en-3 β -ol, (C) 5 α -Stigmast-8(14)-en-3 β -ol

差ははっきりしているので, GLC との併用でこれらの区別は容易にできる¹⁾。特長的なピークは m/e 229, m/e 246 である。M-18 はない。M-(18+15) も非常に小さい。

4. Δ^{14} -モノ不飽和ステロール $C_{14}\sim C_{15}$ 2重結合のため, $C_{14}\sim C_{15}$ 題が切断してできるピーク C (m/e 231), ピーク D (m/e 213) は生成せず, ピーク A (m/e 273) とピーク B (m/e 255) が非常に大きい特長的なスペクトルを示す。M, M-15, M-(15+18) は小さい (図 8)。

図 8 5α-Cholest-14-en-3β-ol

III. 側鎖不飽和ステロール

1. $\Delta^{5,22}$ -ジ不飽和ステロール ステロール一般ピーク A~D のうち, B(m/e 255, M-R) が大きく base peak である (図 9)。これは C_{17} ~ C_{20} 間が, allyl 位にあたるためである。M-15, M-18, M-(15+18) は小さい。24 位に Me, Et があるときは, M-43, M-(43+18), m/e 300, 271, 229 などが特長である。このうち M-43, M-(43+18) は, 側鎖末端の isopropyl 基脱離によるもの^{6,12}, ($\Delta^{7,22}$ の項参照), その他は後述の P. Eneroth ら¹² の stigmasteryl-TMS 体に関する報告と同様に生成すると考えられる。すなわち C_{24} -位が Et の場合, m/e 300 は M-(111+1+18), m/e 271 は M-(139+2+18), m/e 229 は M-(139+2+42) (側鎖と D 環の loss) である。M-(111+1) に対応するピークは stigmast-22-en-3β-Ac にもあると報告されている¹³。

また TMS 体と同様に側鎖だけが切断するとき M-R より M-(R+2) (m/e 271) が大きい。側鎖の切断と脱水が同時におこるときは, M-(R+18) (m/e 255) が大きく M-(R+2+18) (m/e 253) は小さい。Knights ら⁶ は側鎖に 2 重結合があるとき, Δ^5 に特有なピークが減少し, M-(R+2) (m/e 271), M-(R+2+18) (m/e 253) が特長ピークとして現われると述べているが, われわれの測定では m/e 253 は小さい。

m/e 271 ピークについては, Andier ら¹⁴ が側鎖に 2 重結合を有するものは側鎖が環からの 2H と共に切断すると述べている。Wyllie ら¹⁵ はこの m/e 271 ピークの生成由来について詳しく報告しているので後述する。

2. $\Delta^{7,22}$ -ジ不飽和ステロール M, M-15, M-18, M-(15+18); ピーク A~D のうちピーク A(m/e 273) と B(m/e 255) が大きいのは, $\Delta^{5,22}$ と同様 C_{17} ~ C_{20}

図 9 (A) Brassicasterol, (B) Stigmasterol

間が allyl 位にあたるためである。この他特長ピークは m/e 300, 271, 246, 229 でこのうち m/e 246, 229 は Δ^7 -ステロールにもみられるピークである (図 10)。 m/e 300, 271, 229 は $\Delta^{5,22}$ にも存在する。M-18 がほとんどなく, M-(15+18) が小さいのは, Δ^7 と同じである。

図 10 (A) 5α-Cholest-7,22-dien-3β-ol, (B) 5α-Ergost-7,22-dien-3β-ol, (C) Chondrilla-sterol

$\Delta^{5,22}$ に比べて m/e 271 が大きい。(24-位が Me; Et の場合, base peak)。

M-43, M-(43+18) に関しては Knights⁹⁾, Eneroth ら¹²⁾ が $C_{25}\sim C_{27}$ の isopropyl の脱離により生成すると説明しているが, 24 位が H_2 の場合, M-43, M-(43+18) は全くみられない。この isopropyl 基の脱離に関しては Δ^{22} の場合 $C_{24}\sim C_{25}$ 間の allylic cleavage で生成すると考えられているが, Audier ら¹³⁾ は

が存在すること, および D 化体の MS で C_2, C_3 は保持していることから, 側鎖の末端と C_2, C_3, C_4 はこの “43” には含まれないと述べている。

$\Delta^{5,24}$ ステロールの desmosterol では M-43 がなかったが, $\Delta^{7,22}$ の 24 位 H_2 に M-43, M-(43+18) が存在しないのは, 2 重結合が移動するためか, または Andier らの述べているように M-43 が末端 isopropyl 基の脱離ではなく他の機構によるものかは不明である。

24 位 H_2 では, 24 位-Me, Et に比べて M^+ が大きい (base peak) ことも特長的である。

3. $\Delta^{5,24(28)}$ ジ不飽和ステロール M, M-15, M-18,

図 11 (A) 24-Methylenecholesterol, (B) Fucosterol

M-(18+15) は小さい。側鎖の切れたピークも, ピーク D (m/e 213) 以外は小さい。そのかわり, m/e 314 (base peak), 299 (314-15), 296 (314-18), 281 (296-15 または 299-18), 271, 229 などが特長的である (図 11)。

ステロールおよび 4 環性トリテルペンの 24 (28) 位 2 重結合の MS については, 天然ステロールの構造研究に関連して種々のレポートが出されている。24 (28) 位 2 重結合に由来する特長ピークと考えられている m/e 314, 296 (314-18) の生成については, McLafferty 転移による次の機構が考えられている^{6,14,16~18)}。

ただし, cycloeucaenol (24-methylene 体) には, これらのピークがないことから, fragmentation はもっと複雑かもしれないと示唆されている⁶⁾。

$\Delta^{24(28)}$ 系の m/e 271 ピークについては, citrostadienol (4 α -methylstigmasta-7, 24 (28)-dien-3 β -ol) の準安定イオンから, (314-43) であることがわかっている¹⁷⁾。

Brooks ら¹⁹⁾ は天然に存在する 24-ethylidene ステロール類の E 型と Z 型が GLC と MS で区別できないかどうかを検討した。24-ethylidenecholesterol, 24-ethylidene-5 α -cholest-7-en-3 β -ol, 24-ethylidene-4 α -methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol の E 型と Z 型について OH, OAc OTMS 体の GC を比較すると, OV-17 でいずれも E の方が少し保持時間が短い。MS は OH 体, TMS 体では E 型と Z 型の区別はできないが, Δ^7 の Ac 体で区別できる。すなわち base peak (M-141) に対する M^+ , M-15, M-98 (McLafferty 転移によるピーク), M-(139+60), m/e 55 の強度を比べると, E 型の方が Z 型より大きくあらわれる。これは E 型の分が McLafferty 転移を阻害されるためと考えられる。

4. $\Delta^{5,24}$ -ジ不飽和ステロール $\Delta^{5,24}$ -ステロールで 24 位が H_2 の場合と Me, Et の場合とは全くスペクトルが異なる (図 12)。

図 12 (A) Desmosterol, (B) Ergost-5,24-dien-3 β -ol
(C) Stigmast-5,24-dien-3 β -ol

24 位が Me と Et の MS は, $\Delta^{5,24(28)}$ とほとんど同じである。ただし GLC では両者の区別は容易にできる^{1,20)}。

$\Delta^{24(25)}$ も $\Delta^{24(28)}$ と同じように McLafferty 転移で m/e 314 が生成し, これに関連した m/e 299 (314-15), 296

(314-18), 281 (296-15 または 299-18) および m/e 271, 229 が大きい。desmosterol では m/e 300, 271 (base peak) 253 があり m/e 314, 299, 296, 281 はない。desmosterol に $\Delta^{5,22}$, $\Delta^{7,22}$ に存在する m/e 300 (多分 $C_{20} \sim C_{22}$ 切断したもの) があり, Δ^{24} に特長的といわれている m/e 314, 296 などがないのは興味深い。

5. $\Delta^{5,25}$ -ジ不飽和ステロール M, M-15, M-18, M-(18+15) ピーク A~D 以外に, m/e 299, 271, 229 があり, 24-Et では m/e 328, 314 がある (図 13)。 m/e 328 は $C_{25} \sim C_{26}$ 2 重結合の影響で $C_{23} \sim C_{24}$ 間が切断

図 13 (A) Cholest-5,25-dien-3 β -ol (B) Stigmast-5,25-dien-3 β -ol

したと考えられるが 24-位が H_2 の場合, このピークがない。

6. $\Delta^{7,25}$ -ジ不飽和ステロール base peak は m/e 271 で, この m/e 328, 314, 299, 271, 246, 229 などが大きい (図 14)。 m/e 246, 229 は Δ^7 -ステロールに特長的なもの

図 14 5 α -Stigmast-7,25-dien-3 β -ol

である。 $\Delta^{5,25}$ と同様、 $C_{23}\sim C_{24}$ 間が切断したと思われる m/e 328 が $\Delta^{7,25}$ -ステロールにも存在する。

IV. その他

1. **5 α 系と5 β 系の比較** Ryhage ら³²⁾は, cholesterol と coprostanol の M と M-18, M-155 (側鎖とD環開裂) と M-(155+18) を比較して, coprostanol の方が脱水ピークが多いことを指摘した。筆者らの測定したサンプル (Δ^7 -cholestenol と Δ^7 -coprostenol, $\Delta^{8(14)}$ -cholestenol と $\Delta^{8(14)}$ -coprosten-3 β -ol) では、差があまりはっきりはできなかった。

2. **3位 OH の誘導体** Knights は 14 種のステロールの Ac, TMS, TFA 体の MS をくわしく検討した。たとえば Ac 体では, 3 β -OAc- Δ^5 -ステロールで M^+ が出ず, (M-60) が base peak となる。 Δ^7 体では M^+ が大きく出る。Galli ら²¹⁾も 10 種のステロール Ac 体 (Δ^5 , Δ^7 , Δ^8 , $\Delta^{5,7}$ など) の MS を測定している。

ステロールの TMS 体は GLC でも分離しやすい上に MS で特長的なピークがあるので、ステロールの GLC-MS 直結法に関連しての研究が多い。

Eneroth ら²²⁾はヒト糞便中にするステロールを TMS 化したのち GLC-MS で分析した。主なものは cholesterol, coprostanol, coprostanone, β -sitosterol, campesterol などであったが、これらの fragmentation が詳しく述べられている。さらに Δ^{22} ステロール TMS についても検討している¹²⁾。Steel らも 11 種のステロール TMS の主なイオンとその強度を報告している²³⁾。Brooks⁷⁾らは飽和ステロール, Δ^4 , Δ^5 , Δ^7 , $\Delta^{8(9)}$, $\Delta^{8(14)}$, $\Delta^{5,7}$, $\Delta^{7,9(11)}$ などを含む 28 種のステロール TMS 体の GLC と MS のデータをくわしく報告している。

TMS 体の fragmentation の主なものをまとめると次のようになる。 Δ^5 -3 β -OTMS では m/e 129, M-129 が

図 15 Cholesterol trimethylsilyl ether²²⁾

特長的である。129 は $C_1\sim C_3$ と TMSOH がとれるのだらうと推定されている (図 15)。M-129 は強度が大きく Δ^5 を Δ^7 やジ不飽和ステロールと区別するのに役立つ。

Stigmasteryl TMS では M-129, M-90 (TMSOH 脱離) のほかに

m/e 441	M-43
m/e 372	M-(111+1)
m/e 343	M-(139+2)
m/e 351	M-(43+90)
m/e 282	M-(111+1+90)
m/e 253	M-(139+2+90)
m/e 211	M-(139+2+41+1+90) D環切断

が大きい (図 16)。側鎖の切断するピークでは、側鎖だけ切れるとき M-(R+2) が大きい、側鎖と TMS が切れるときは m/e 255 [M-(R+90)] が大きく M-(R+

図 16 Stigmasteryl trimethylsilyl ether¹²⁾

2+90) は比較的小さい。

5 α と 5 β -stanol は TMS 体で差が大きい。5 β -stanol TMS は M^+ が小さく (M-90) が base peak である。 m/e 108 も強い。5 α -stanol-TMS では base peak m/e 215 (側鎖, $C_{15}\sim C_{17}$, TMSOH 切断) で M^+ も大きい。Stanol-TMS は m/e 257 (R と TMSOH loss), m/e 230 (R と TMSOH と $C_{16}\sim C_{17}$ loss) も大きい。

Δ^4 と Δ^5 は GLC ではわけにくい、 Δ^4 -ステロール-3 β -OTMS では m/e 143 と 142 が大きいので、MS での区別が容易にできる。 $\Delta^{5,7}$ -dienol-3 β -OTMS では Δ^5 に特長的である m/e 129 (M-129) はなく、 m/e 131 と (M-131) がある²³⁾。

Gustafsson ら¹⁰⁾は、 Δ^7 -ステロールである lathosteryl

TMS と methosteryl TMS の MS について述べている。 Δ^7 の場合、 Δ^5 -3 β -OTMS にみられる m/e 129, 5 β -3-OTMS にみられる m/e 108 は小さく m/e 229 が非常に大きい。

側鎖に OH のあるステロールでは、TMS 体にしたとき TMS エーテルの α -cleavage によるフラグメントが生成する。

3. 側鎖に2重結合があるステロールの m/e 271 ピークについて

Wyllie ら¹⁵⁾ はすでに述べたように $\Delta^{5,22}$, $\Delta^{7,22}$, $\Delta^{5,24}$, $\Delta^{5,24(28)}$, $\Delta^{5,25}$, $\Delta^{7,25}$ など側鎖に2重結合を有するステロールに特長的にあらわれる m/e 271 ピークについて, その生成機構を解明した。 m/e 271 は $M-(R+2)$ で, 側鎖と骨格内の2Hが1緒にとれることにより生成するピークであるが, この2Hがどの位置にあったものか, D化反応と併せて検討したものである。比較のため骨格は cholestane 系を用い, 側鎖の2重結合が22,23,24位のステロイドを合成した。これらのMSと, D化体のMSとから, つぎのような結果を得た。

i. Δ^{24} の場合 側鎖と共にとれるH2個のうち1つは, $C_{17}-H$ である。残りの1個は $C_{12}-H$ (35%), $C_{14}-H$ (10%), $C_{16}-H$ (25%) で, アイソトープ効果も入れて約20%のHの由来が不明だが, これは $C_{18}-H$ かもしれないと考えられる。

ii. Δ^{22} の場合 H1個は Δ^{24} と同様に考えて $C_{17}-H$ であろう。残りのHは $C_{14}-H$ がほとんど (55%) で, $C_{12}-H$, $C_{16}-H$ がとれるのは少ない。

iii. Δ^{23} の場合 とれるHの30%は, $C_{16}-H$ または $C_{17}-H$ からである。

また m/e 314 と m/e 271 が同時にスペクトルに表われるものと, m/e 314 がなく m/e 271 のみであるものと2種類あるが, おおのおおの場合, m/e 314 の生成機構がちがうようである。たとえば準安定イオンから次のことがわかる。

m/e 314 がないとき

m/e 314 があるとき

V. あとがき

以上, 主として $C_{27} \sim C_{29}$ ステロールについて, 2重結合の位置のちがいによるMSの特長を述べた。GLC, MSなど気相分析は, 数mgまたはこれ以下の量のできるので, 未知物質の構造決定や構造推定がごくわずかのサンプルでできる。またMSの標準スペクトルがあれば, 混合物のままでも構造決定できる。たとえば Steel ら²³⁾ はステロール TMS の混合物のままMSを測定して迅速にステロールの含有量を求める方法を報告している。筆者ら²⁴⁾ も海藻ステロールの研究中緑藻のステロールをGLC-MS直結法で分析したが, GLCで分離できず1ピークとしてあらわれるものが, campesterol と24-methylene cholesterol の混合物であることをMSの標準スペクトルから決定できた。MSだけでなくGLCとも併用すればステロールの構造推定に非常に有力である。GLCのテクニックについては, 著者らの著書²⁴⁾ も参考にして頂きたい。

ステロールのGLCおよびMSで残された問題は, C_{24} 置換基の異性体の分離と構造決定である。GLCでもまだ分離できず, MSでも同じフラグメントを示して区別できない。このためGLCおよびMSによるステロールの研究では C_{24} 位の配位が未決定のまま報告されている。NMRで判定できることがThompson ら²⁵⁾ によって報告されているがGLC, MSによる分離, 確認も解決されなければならないであろう。

最後にMSとは直接関係はないが, α および γ -sitosterol は混合物であることが明らかにされているので, β -sitosterol は単に sitosterol と呼ぶこととし, β -spinasterol は chondrillasterol と同じことがわかったので α -spinasterol を単に spinasterol と呼ぶことにしよう (昭和48年2月14日受理)

文 献

- 1) N. Ikekawa, R. Watanuki, K. Tsuda, K. Sakai *Anal. Chem.* **40** 1139 (1968)
- 2) S.S. Friedland, G.H. Lane, JR., *Anal. Chem.* **31** 169 (1959)
- 3) R. Ryhage E. Stenhagen, *J. Lip. Res.* **1** 361 (1960)
- 4) K. Biemann, *Mass Spectrometry Organic Chemical Applications* Mc Graw-Hill, New York 1962
- 5) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams, *Structural Elucidation of Natural Products 'by Mass Spectrometry* Holden-Day, Inc, 1964
- 6) B.A. Knights, *J. Chromatog.* **1967**

- 273
- 7) C.J.W. Brooks, E.C. Horning, J.S. Young, *Lipids* **3** 391 (1968)
 - 8) J. Karliner, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **31** 710 (1966)
 - 9) N.S. Wulfaon, V.I. Zaretakii, V.G. Zaikin, G.N. Segal, I.V. Torgev, T.P. Fradkina, *Tetrahedron. Lett.* **1964** 3015
 - 10) B.E. Gustafsson, J.A. Gustafsson, J. Sjövall, *Act. Chem. Scand.* **20** 1827 (1966)
 - 11) E. Clayton, Ph. D. Thesis, *Univ of Glasgow*, p. 137 (1964)
 - 12) P. Eneroth, K. Hellström, R. Ryhage, *Steroids*, **6** 707 (1965)
 - 13) M. Lenfant, E. Zissmann, E. Lederer, *Tetrahedron. Lett.* **1967** 1049
 - 14) H.E. Audier, R. Beugelmans, B.C. Das *Tetrahedron. Lett.* **1966** 4341
 - 15) S.G. Wyllie, C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **33** 305 (1968)
 - 16) B.A. Knights, *Phytochem.* **4** 857 (1965)
 - 17) J. Bergman, B.O. Lindgren, C.M. Svahn, *Act. Chem. Scand.* **19** 1661 (1965)
 - 8) P. Benveniste L. Hirth, G. Ourisson, *Phytochem.* **5** 31 (1966)
 - 19) C.J.W. Brooks, B.A. Knights, W. Sucrow, B. Radüchel, *Steroids* **20** 487 (1972)
 - 20) N. Ikekawa, Y. Honma, N. Morisaki, K. Sakai, *J. Org. Chem.* **35** 4145 (1970)
 - 21) G. Galli, S. Maroni, *Steroids*, **10** 189 (1967)
 - 22) P. Eneroth, K. Hellström, R. Ryhage, *J. Lip. Res.* **5** 245 (1964)
 - 23) G. Steel. W. Henderson, *Anal. Chem.* **44** 1302 (1972)
 - 24) N. Ikekawa, N. Morisaki, K. Tsuda, T. Yoshida, *Staroids*, **12** 41 (1968)
 - 24) 舟阪, 池川編著「最新ガスクロマトグラフィー」Ⅱ 広川書店, p. 733
 - 25) M.J. Thompson, S.R. Dutky, G.W. Patterson, E.L. Gooden, *Phytochem.* **11** 1781 (1972)
 - 26) 池川, 森崎第3回有機化合物のマスペクトロメトリー討論会要旨集 p. 50 (1967)

国際雑誌“HETEROCYCLES”刊行のお知らせ

この度下記の国際雑誌が刊行される運びとなり、広く世界各国に会員と論文を募集しておりますのでお知らせ致します。

“HETEROCYCLES—An International Journal for Reviews and Communications in Heterocyclic Chemistry”

本誌は雑誌名が示しますように複素環化合物および複素環を有する天然物の合成、反応、性質等に関する論文を報告する国際雑誌であり、従来の定期刊行誌とは異なり Review と Communication を取り扱うユニークな雑誌です。Review は通常の総説のほかに著者の研究室での最近の進歩、あるいは個人の研究のまとめ等も受け付けます。Communication は速報であり、実験の部は必要としておりません。

上記のように国際誌および速報の性格をもつ雑誌ですので、英文にてオフセット印刷にて出版致します。

Editor には東北大学 亀谷哲治教授があたり、Honorary Editorial Board Advisor はノーベル化学賞受賞者のハーバート大学教授 R.B. Woodward 博士、ロンドン大学教授 D.H.R. Barton 博士のほか A.R. Katritzky, A.I. Meyers, E.C. Taylor 教授らの著名な24人の外国の化学者、日本では北大 伴義雄教授、九大 浜名政和教授、東大 稲本直樹教授、東北大 加藤鉄三教授、向井利夫教授、名大 佐々木正教授、阪市大 大饗 茂教授、塩野義製薬 武田健一博士、永田亘博士、武田薬工 森田桂博士等10名が構成しております。

発行回数は現在のところ、年4回を予定しておりますが、将来は年6回、さらには月1回発刊いたします。

なお発行所は“仙台複素環化学研究所”であり連絡先は下記の通りです。

〒980 仙台市荒巻字青葉

東北大学薬学部 亀谷 哲治