

Eudesmane 型セスキテルペン類の機器

分析による研究 (第1報)

サントニン還元生成物のマスペクトル

軽部 昭夫・松枝 澄*・佐藤 孝行

Studies on Eudesmane-Sesquiterpenes by Analytical
Instruments. I. Mass Spectra of Some Reduction Products
of Santonin

Akio KARUBE, Sumu MATSUEDA* and Takayuki SATO

(昭和52年10月28日受理)

1 緒 言

天然有機化合物の構造と機器分析の関係を調べる一端として Eudesmane 型セスキテルペンラクトン類の研究を行なった。研究材料としては、多くの立体異性体を得られることからサントニン (I) の還元生成物を用いた。本報ではその中でマスペクトルについて報告する。

I の還元反応については主として, Cocker および McMurry ら¹⁾, および Banerji ら²⁾ によって検討され, テトラヒドロサントニン類 (以下 THS 類と略す) の II, III, IV, V と, それらの還元生成物であるヘキサヒドロサントニン類 (以下 HHS 類と略す) の VII, VIII, IX などが報告されている。さらに, 著者は立体障害の非常に大きい VI を得て報告した³⁾。サントニン関連化合物のマスペクトルについては Wasada ら⁴⁾ の報告

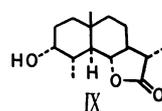
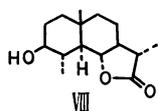
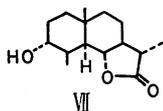
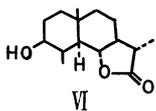
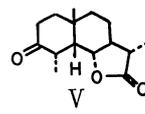
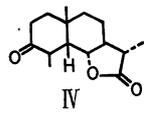
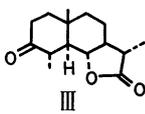
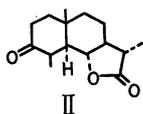
があり, I のスペクトル解析を行なっている。しかし, THS 類についてはスペクトル図を表わしたのみで, HHS 類にはおよんでいない。

今回, THS 類 (II~V) および HHS 類 (VII~IX) についてマスペクトルを測定し, それらの解析を試みた。そして, 先に著者らが得た知見を確認した^{5,6,7)}。

2 試料および測定

THS 類の合成は Banerji ら²⁾ の方法によって合成した。HHS 類の合成は Cocker ら¹⁾ の方法を一部改良して行なった。すなわち, それぞれ対応する THS 類を接触還元し, 生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した³⁾。いずれの試料も酢酸エチル-石油ベンジンから再結晶して, TLC, mp, IR, NMR で純品であることを確認した。

マスペクトルは日本電子 06 H 型によって測定した。



* 弘前大学教養部

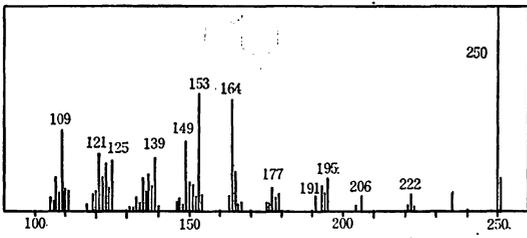


図1 IIのマススペクトル

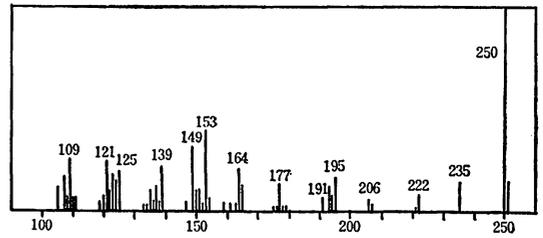


図2 IIIのマススペクトル

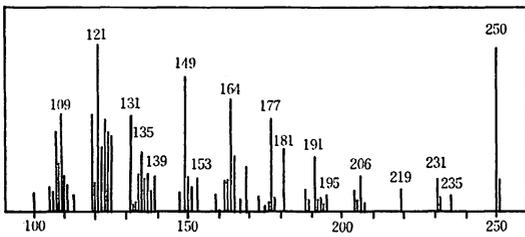


図3 IVのマススペクトル

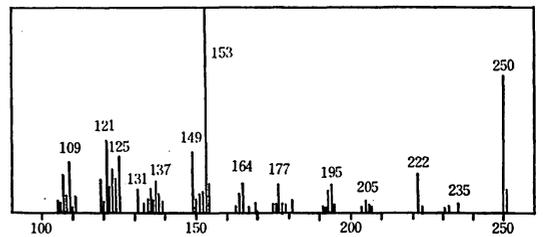


図4 Vのマススペクトル

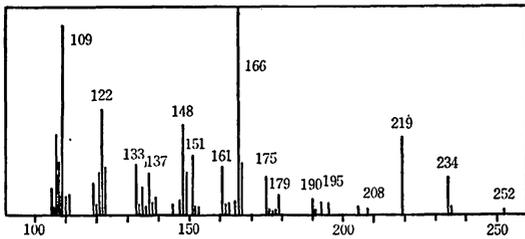


図5 VIのマススペクトル

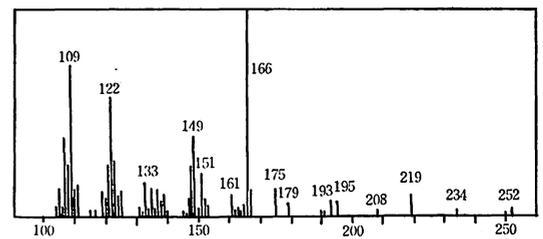


図6 VIIのマススペクトル

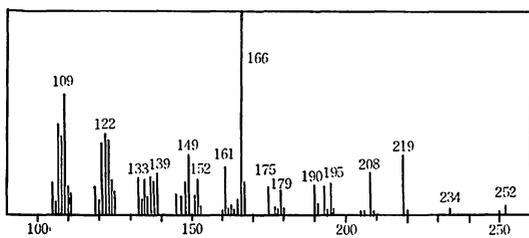


図7 VIIIのマススペクトル

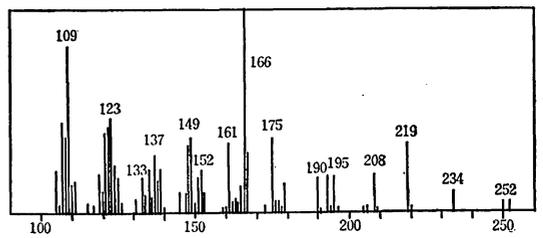


図8 IXのマススペクトル

3 結果および考察

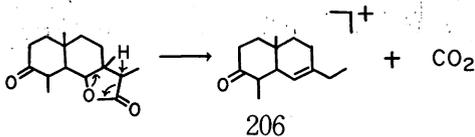
4種類のTHS類は相対強度に多少の差はあるが、ピーク位置はすべて等しいスペクトルを示した。また、4種類のHHS類においても同様であった。以下THS類とHHS類のフラグメントメーションについて検討を行なう。

THS類においては分子イオンピークが非常に大きくベースピークになっている。そして、ケトンに起因するピークやC環の開裂によるピークなどが主要になっている。

m/e 250 ($M^+ = C_{15}H_{22}O_3$)

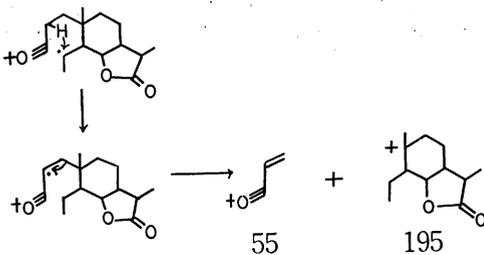
m/e 235 ($M^+ - 15$) 後述するようにカルボニル基の隣接メチル基は離脱しやすい^{5,6}。

m/e 260 ($M^+ - 44$) CO_2 に相当し、C環のラクトンが開裂している。



メチル基の離脱と脱炭酸をとまうピークとして m/e 191 ($M^+ - CH_3 - CO_2$) や m/e 163 ($M^+ - CH_3 - CO_2 - CO$) などがある。

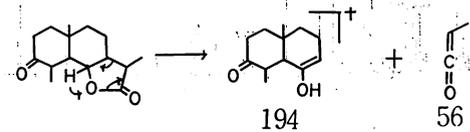
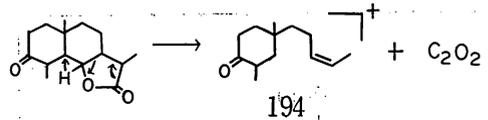
m/e 195 ($M^+ - 55$) Cyclohexanone類における1-2結合の開裂に相当するピークと推定する^{**}。 m/e 55のピークはかなり大きい。



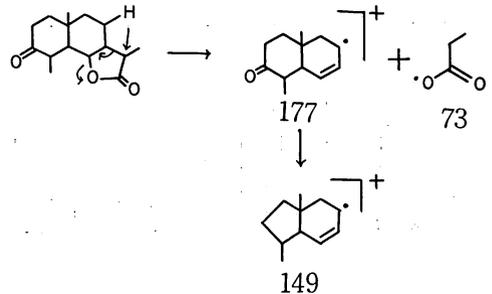
m/e 194 ($M^+ - 56$) C_2O_2 や C_3H_4O などに相当し、いずれの場合もC環の離脱である。

Wasadaら⁴⁾はIにおいて後者は少ないと報告している。

m/e 177 ($M^+ - 73$) サントニン類全般にみられるピ



ークでC環の離脱である。さらに、COを離脱すると、 m/e 149になる。



以下 m/e 164, m/e 153 など大きなピークがあるが帰属は不明である。

HHS類においては分子イオンピークをはじめ高質量部のピークは小さい。

m/e 252 ($M^+ = C_{15}H_{24}O_3$)

m/e 234 ($M^+ - 18$) H_2O に相当し、後述のように水酸基がメチル基に隣接する場合、分子イオンピークの次に現われる⁷⁾。

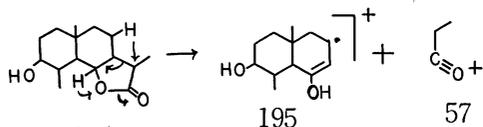
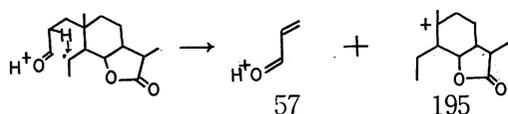
m/e 219 ($M^+ - 33$) $M^+ - H_2O - CH_3$ でかなり大きい。

m/e 208 ($M^+ - 44$) CO_2 の離脱でTHS類の場合と同様である。脱炭酸が関係しているピークとしては、 m/e 193 ($M^+ - CO_2 - CH_3$), m/e 190 ($M^+ - CO_2 - H_2O$), m/e 175 ($M^+ - CO_2 - H_2O - CH_3$) などがある。

m/e 195 ($M^+ - 57$) は $C_2H_4O_2$, C_3H_5O , C_4H_7 などに相当する。機構としてはA環の開裂とC環の離脱が考えられる。前者は methyl cyclohexanol^{***} の1-2開裂に相当する。しかし、ベースピークから57少ないピークがみられること、および、THS類でも $M^+ - 57$ のピークがみられることより、C環の離脱が主要と考える。

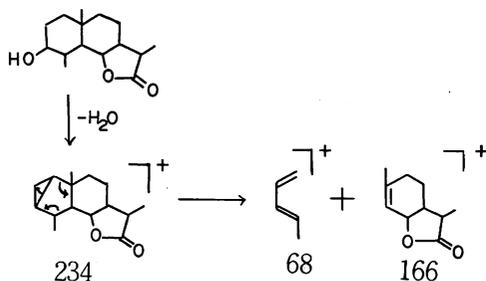
^{**} Cyclohexanone類のマスペクトルについては Budzickiewiczらの解説と文献紹介がある⁸⁾。

^{***} Cyclohexanol類のマスペクトルについては Budzickiewiczらの解説と文献紹介がある⁹⁾。

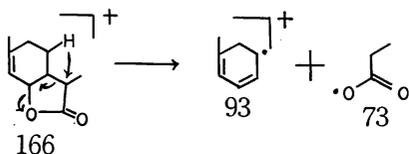
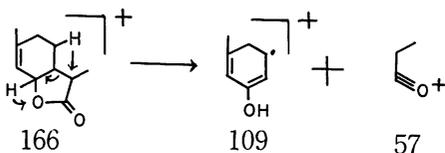
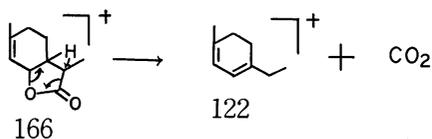


m/e 179 (M^+-73) サントニン類全般にみられるピークでC環の離脱である。THS類の m/e 177のピークに相当する。

m/e 166 (M^+-86) ベースピークで86は $C_3H_2O_3$, $C_4H_6O_2$, $C_5H_{10}O$ などに相当する。これは低質量部のピークから考えて、脱水後A環が離脱したものと推定する。 m/e 68のピークはベースピークについて大きい



が、THS類においてもみられるので、この開裂によるもののみとはいえない。このベースピークがさらにフラグメンテーションしたと思われるピークに m/e 122 ($166-CO_2$), m/e 109 ($166-57$), m/e 93 ($166-73$) などがある。



HHS類のフラグメンテーションを整理すると次の3系列になる。(1)脱水, 脱メチル, 脱炭酸の経過, (2)A環が離脱してからC環が変化して行く経過, (3)C環が直接離脱して行く経過。この中で(2)のA環離脱のピークが最も大きく, この経過が主要と考える。

以上THS類とHHS類について解析を行なったが, そのなかで, 高質量部にみられた両者のフラグメンテーションの経過は, Eudesmane型セスキテルペンラクトン類について著者らが新たに得た知見であり, 本研究により一層確実なものとした。すなわち, (a)ケトンの α 位におけるメチル基は離脱しやすい^{5,6}。よって, THS類においては M^+-CH_3 , $M^+-CH_3-CO_2$, $M^+-CH_3-CO_2-CO$ の経過をたどっている。(b)水酸基に隣接するメチル基がある場合は, 最初脱水が起こり, ついでメチル基の離脱が起こる⁷。よって, HHS類においては M^+-H_2O , $M^+-H_2O-CH_3$, $M^+-H_2O-CH_3-CO_2$ の経過をたどっている。

本研究に御助言下さって, マススペクトルを測定下さった宮城教育大学佐々木慎一教授ならびに佐々木研究室に感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. Cocker, T. B. H. McMurry, J. Chem. Soc., 1956, 4549
- 2) J. C. Banerji, D. H. R. Barton, R. C. Cookson, J. Chem. Soc., 1957, 5041
- 3) 軽部昭夫, 日化, 1977, 1026
- 4) N. Wasada, T. Tsuchiya, E. Yoshii, E. Watanabe, Tetrahedron, 23, 4623 (1967)
- 5) 松枝澄, 薬誌, 92, 905 (1972)
- 6) 松枝澄, 佐々木慎一, 第9回有機化合物マススペクトロメトリー討論会, 予稿集p.88 (1974)
- 7) 松枝澄, 軽部昭夫, 佐々木慎一, 薬誌, 97, 1046 (1977)
- 8) H. Bdzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams著, 中川有造, 池田正澄訳, "有機化合物のマススペクトル", 丸善 (1973) p. 148
- 9) 同上, p.109