

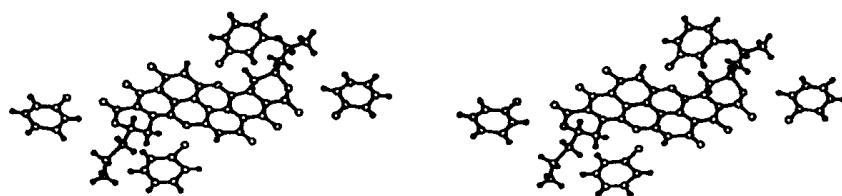
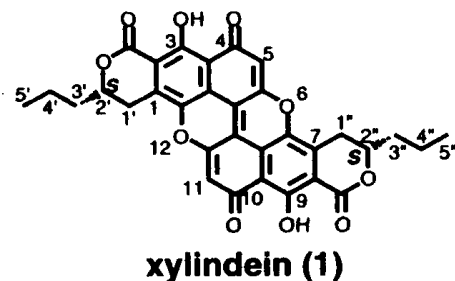
84 (P-85) ロクショウグサレキン属の色素ザイリンデン類の構造と化学的性質

(慶大理工) ○犀川陽子、徳光直子、山田美奈、岡本博樹、橋本貴美子[§]、中田雅也
(明治製菓業総研) 渡邊尚志

緑青色のきのこであるロクショウグサレキン類 (*Chlorociboria* sp.) には多種の色素が含まれている。これら色素の主成分は青色のザイリンデン (xylindein) (1) と呼ばれる extended quinone である。この色素は 200 年以上前から研究されていたが通常の溶媒には溶けにくい
ため扱いにくく、1965 年にようやく平面構造が明らかになった^{1,2}。我々はこのザイリン
デンに興味を持ち、ザイリンデンの構造研究および化学的性質に関する研究、さらにザイ
リンデン類縁体の探索を行った。

1. ザイリンデンの構造解析

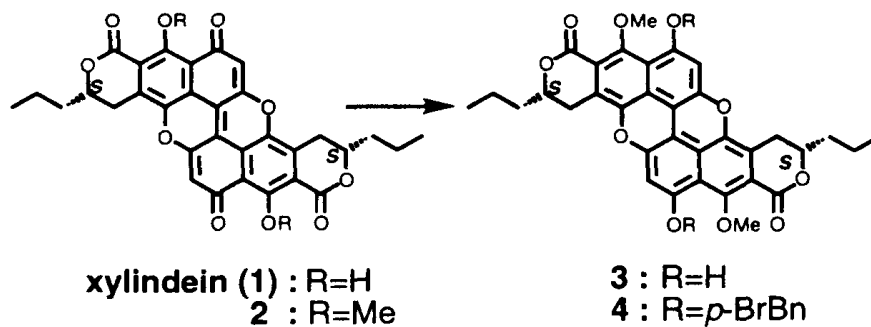
ザイリンデン (1) の単離については 1874 年、Liebermann ら³が初めてフェノール水溶
液からの結晶化に成功し、1965 年 Edwards ら¹、Blackburn ら²が誘導化、元素分析、IR、
UV、部分合成によって平面構造を決定した。我々は Liebermann ら³の方法に従って 1 の結
晶を得たのち、¹H NMR を重トリフルオロ酢酸中で測定した結果、提出されている構造と
矛盾がないことを確認した。また、1 はキノン-フェノール間で互変異性が可能であるが、
1 の結晶 (フェノールを含む) の X 線結晶構造解析により、この結晶状態では Edwards ら、
Blackburn らの推定した互変異性が最も適切な構造であることがわかった (Fig.1)。



1 · 4 PhOH

Fig. 1

しかし、この X 線結晶構造解析では 1 の持つ 2 つの不斉炭素の絶対立体配置は決定でき
なかつたため、重原子を含む誘導体へ導くこととした (Scheme 1)。



Scheme 1

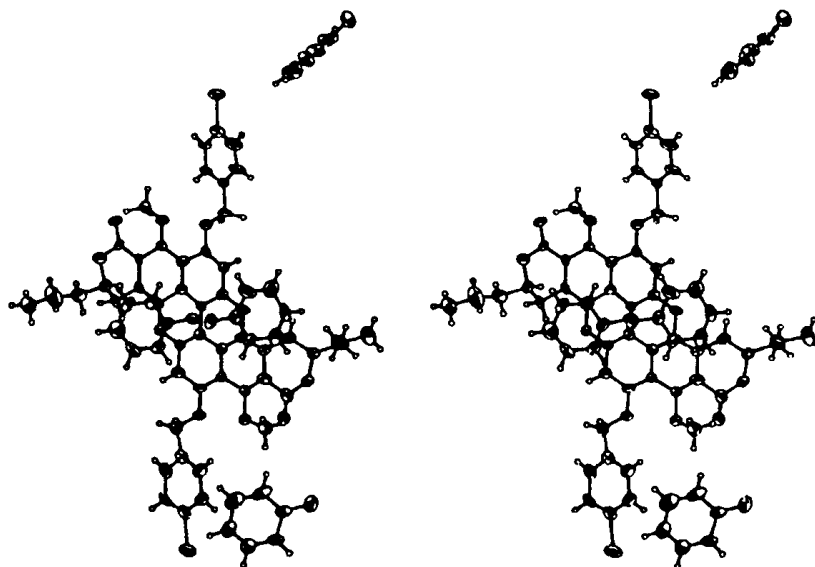


Fig. 2 4 · 4 PhOH

1は難溶性で、直接の重原子の導入は困難だったため、まず水酸基をメチル化して改質して2としたのち接触水素添加により3を得た。3の水酸基を*p*-bromobenzyl化して4を得た。4は80%フェノール水溶液から再結晶を行ったところ、フェノールを含む赤色柱状結晶を与えた。この4のX線結晶構造解析 (Fig. 2) により、これまで不明だったザイリンデンの2つの不斉炭素の絶対配置が *S,S* であることが初めて明らかとなった (化合物2, 3, 4のNMRデータをTable 1, 2に示す)。

Table 1. ¹H NMR data for compounds 2, 3 and 4 (300MHz, CDCl₃)

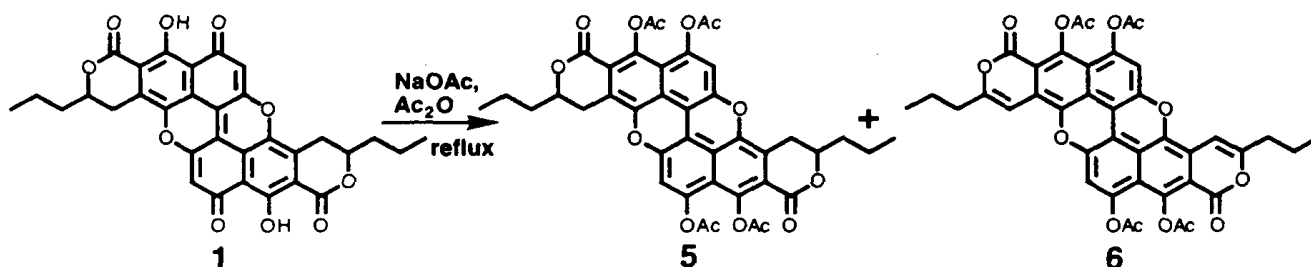
	2	3	4
position	ppm, mult (<i>J</i> (Hz))	ppm, mult (<i>J</i> (Hz))	ppm, mult (<i>J</i> (Hz))
5, 11	6.48 s	6.12 s	6.23 s
1', 1''	2.91 dd (11.5, 16.8)	2.42 dd (11.2, 16.8)	2.47 dd (11.8, 16.8)
	3.42 dd (2.8, 16.8)	2.90 dd (2.5, 16.8)	3.00 dd (1.4, 16.8)
2', 2''	4.56 m	4.39 m	4.35 m
3', 3''	1.83 m	1.73 m	1.69 m
	1.94 m	1.85 m	1.84 m
4', 4''	1.65 m	1.64 m	1.58 m
5', 5''	1.04 t (7.6)	1.02 t (7.0)	0.98 t (7.3)
-OMe	4.08 s	4.06 s	3.74 s
-OR		9.33 s	4.94 d (11.6), 5.06 d (11.6) 7.37 d (8.4), 7.51 d (8.4)

Table 2. ^{13}C NMR data for compounds 2, 3 and 4 (75 MHz, CDCl_3)

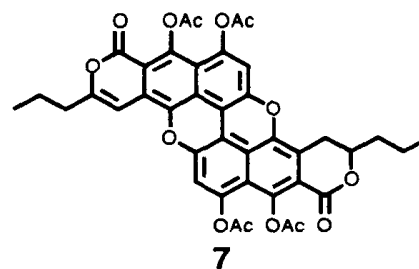
	2	3	4
position	ppm	ppm	ppm
3, 9	158.0	155.8	156.8
4, 10	180.7	155.2	156.4
5, 11	111.0	101.4	99.1
1', 1''	28.0	27.2	27.5
2', 2''	77.3	77.2	77.2
3', 3''	36.8	36.9	36.9
4', 4''	18.2	18.2	18.2
5', 5''	13.9	13.9	13.9
2-, 8- C=O	159.9	162.3	163.0
-OMe	63.6	64.3	63.5
-OBrBn			70.7, 122, 129, 132, 135
not assigned:	118, 120, 121, 125 133, 142, 154	103, 112, 114, 119, 124, 144, 147	103, 115, 117, 119, 125, 143, 146

2. ザイリンデンの化学的性質

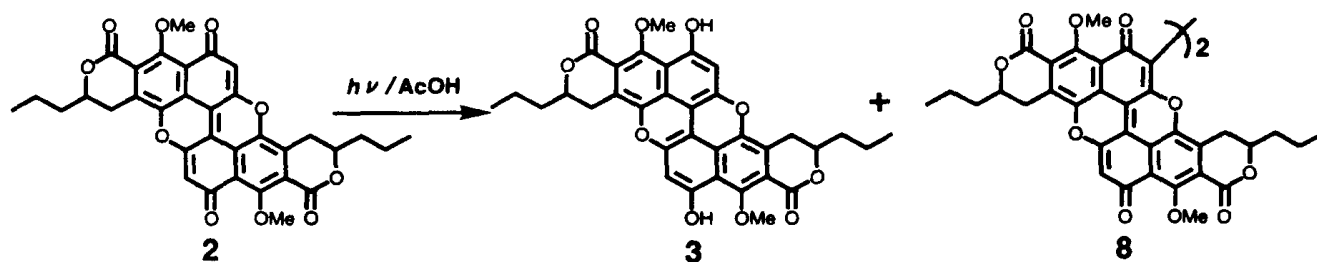
ザイリンデン (1) の性質に関して 1930 年 Kögl らは、1 が無水酢酸、酢酸ナトリウムの条件下で auto-reduction を起こす可能性を報告している⁴。また Blackburn らは同じ条件下で、5 の他に生成するオレンジ色色素に注目し、その構造を Scheme 2 に示した 6 であろうと推定して、1 の水素移動による auto-reduction 機構を提唱している²。



我々も同じ条件を試してみたところ、反応系は複雑となったがオレンジ色色素を単離することができた。しかしその構造は ^1H NMR により、6 ではなく 7 であった。7 は 1 のダブルエノール化によって生成する可能性があるため、7 の存在は 1 の水素移動による自己酸化還元反応の証明にはならない。そこでザイリンデンが本当に自己酸化還元を起こすのかどうか、他の条件を調べた。その結果、ザイリンデン誘導体である 2 が酢酸中、光照射下で自己酸化還元をおこし、還元体である hydroquinone 体 3 と酸化体にあたる dimer 8 が同時に 1 : 1 の割合で生成することを ^1H NMR で証明し、この条件で自己酸化還元反応が起こっていることを明らかにした (Scheme 3)。



84 (P-85)



Scheme 3

さらに条件検討した結果、この自己酸化還元反応は酢酸、ギ酸、 MeOH-CHCl_3 など、2の溶解するプロトン性溶媒中では進行することが認められた。また酸素が過剰に存在するときはアルゴン雰囲気下に比べ非常に遅くなり、酸化体である dimer 8 のみが少量生成することが分かった。

3. ザイリンデン類縁体の探索

ロクショウグサレキンの CHCl_3 抽出物はザイリンデンを主成分として多種の色素を含んでいる。しかしこれらは溶解性、安定性の上で問題があったため、この抽出物をジアゾメタン処理したのちシリカゲルクロマトグラフィーにて分離し、類縁体の探索を行った。その結果、抽出混合物中に比較的多く含まれる成分として、前述の自己酸化還元反応の生成物に当たる 3、8 と共に構造未知の黄色色素、赤色色素を得た。この2種の色素の $^1\text{H NMR}$ はどちらもザイリンデンと良く似たスペクトルを与えたがザイリンデンの対称性は崩れ、片側は主にラクトン部分に変化していることがわかった。赤色色素は無水酢酸、ピリジンによってアセチル化し、C-1'位のピークがさらに低磁場へシフトしたことから 1'-hydroxydimethylxylindein (9) と決定した。また黄色色素については水酸基にあたるピークが D_2O の添加によって消失したことから 1'-hydroxy-4,10-dihydroxyxylindein tetramethylether (10) であると判断した (Fig. 3)。

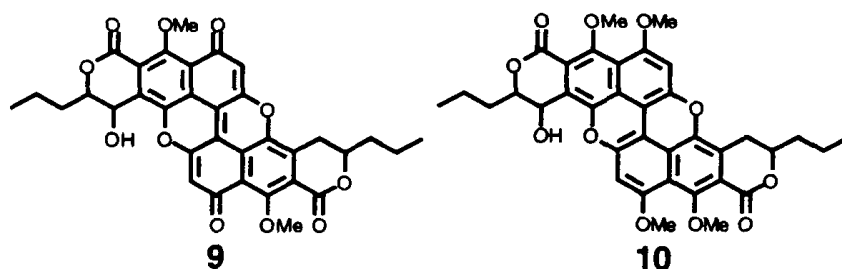
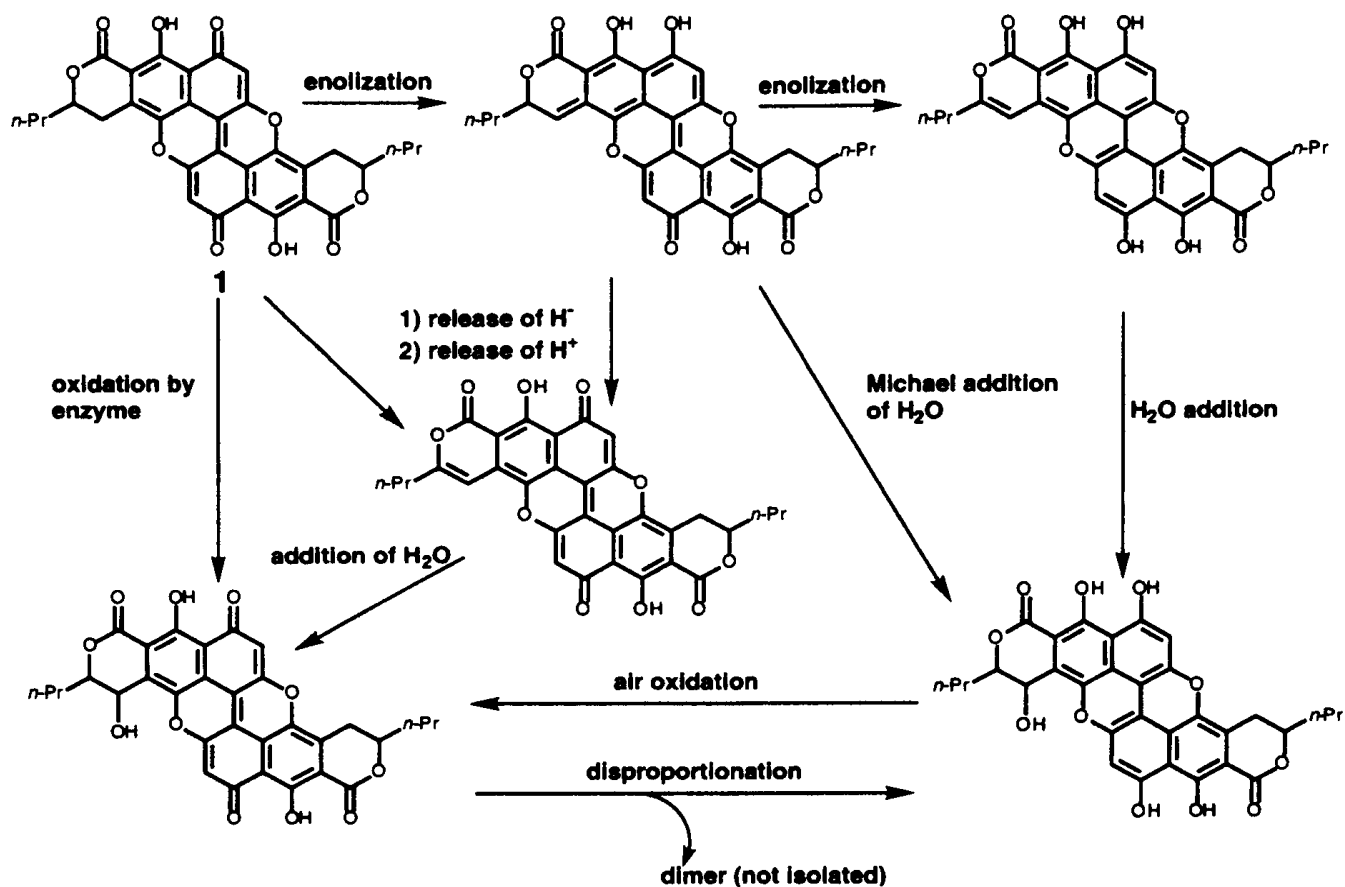


Fig. 3

9、10におけるプロピル基と水酸基の相対配置は、 $^1\text{H NMR}$ において9では $J_{1,2}=1.7\text{ Hz}$ 、10ではカップリングが殆どみられないことからシスであると判断した。これまでに得られたザイリンデン類縁体は様々な酸化状態をとっている。不均化を起こすなど、ザイリンデン類の特異的な化学的性質は、化合物が生合成、あるいは非生合成由来であるかの区別を難しくしており、Scheme 4に示すようにいくつかの可能性が考えられる。

今後9、10の絶対配置の決定、他の類縁体の構造や反応性の検討によって、生成機構が明らかになると考えられる。



Scheme 4

References

§ 現所属 名古屋大学農学部

- 1) R. L. Edwards and N. Kale, *Tetrahedron*, **21**, 2095 (1965)
- 2) G. M. Blackburn, D. E. U. Ekong, A. H. Neilson and L. Todd, *Chimia*, **19**, 208 (1965)
- 3) C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **7**, 1102 (1874)
- 4) F. Kögl and H. Erxleben, *Liebigs Ann.*, **484**, 65 (1930)

Structures and Chemical Characterization of Xylindein and Its Analogs
from *Chlorociboria* species

Yoko Saikawa, Naoko Tokumitsu, Mina Yamada, Hiroki Okamoto, Kimiko Hashimoto
and Masaya Nakata

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University)

Takashi Watanabe

(Pharmaceutical Research Center, Meiji Seika Kaisha, Ltd.)

The fungi, *Chlorociboria* species, have a beautiful blue-green color. The conspicuous color has been attracting attention for over two centuries (first report ; Geffroy 1728). The main blue pigment is xylindein (**1**), the plane structure of which was determined independently by Edwards *et al.* and Blackburn *et al.* in 1965. We reinvestigated the xylindein structure to reveal its hitherto-unknown absolute configuration and its tautomeric structure. By the X-ray crystallographic heavy atom method analysis of the *p*-bromobenzylether derivative **4**, the absolute configurations at C-2' and C-2'' positions were assigned as *S* and *S*. Furthermore, the X-ray crystallographic analysis of **1** itself showed the proposed tautomer to be the proper one.

Next we investigated the chemical property of xylindein. When dimethylxylindein (**2**) was subjected to irradiation conditions in acetic acid, a 1:1 mixture of dihydrodimethylxylindein (**3**) and the dimethylxylindein dimer (**8**) was obtained. This result clearly showed that xylindein should have a auto-redox property.

Furthermore, other pigments were isolated from *Chlorociboria* sp. and their structures were determined. The whole extracts were methylated with diazomethane and the resulting mixture was separated by silica-gel column chromatography to afford several pigments, in which **3** and **8** were included. In addition, the new compounds, 1'-hydroxydimethylxylindein **9** and 1'-hydroxy-dihydroxylindein tetramethyl-ether **10**, were also isolated.