論 講

カロチノドの生化学 I

T. W. Goodwin

紅葉のアルコール可溶黄色色素は 1837 年に Berzelius¹⁾ によつて Xanthophylls と呼ばれた (18274) 年既に注目された課題であつたが)。Frémy²⁾ および Stokes³⁾ はこれらの色素が緑葉にも存在することを初めて証明した。

その後葉の Xanthophylls のクロマトグラフによる分離に関する Tswett⁵⁾ の研究によれば、この Xanthophylls は混合色素 (Polichromes) であつて、これらの色素は 2 群に分けられた。即ち炭化水素系の溶剤に可溶のものを Carotene と呼び、炭化水素の溶剤に可溶でないが Ethanol に非常によく溶けるものを Xanthophylls と呼んだ。この二つの群は Carotenoids と言う一般的な名称で包括された。最近数カ年の進歩はこれらの名称の改訂を余儀なくせしめた。名称の不確なもの最近国際化学協会 (Union international de chimie)⁶⁾ 及びアメリカ国際調査会の生物学命名委員会 (The committee on Biological Nomenclature of the national Research Council of America)⁷⁾ で決定された。

カロチノイドの定義 Karrer のカロチノイド Carotenoids の定義が国際化学協会によつて採択された。即ちカロチノイド Carotinoids は脂肪族或は脂環状化合物の構造の黄色乃至赤色の色素で、Isoprene 結合 (普通 8 個) から成り、分子の中心に最も近い二つの Methyl 基が 1:6 の位置にあるが、他のすべての側鎖の Methyl 基は 1:5 の位置にある。即ち一連の連結せる二重結合は Carotinoids の色素体系を構成しているものである。

この定義は炭素原子 40 を含む Carotinoids の分解産物と考えられる Vitamin A や azafin のような天然に分布している化合物をも包括する。然し炭素原子 40 以下 (8 コの Isoprene 基) を含む Bixin のような化合物は Karrer の定義に包括されるが、8 つの Isoprene 基をもつものについてのみ記載する。即ち他

のものは C₄₀ の Carotinoids で生化学に關与している範囲内に於てのみ言及する。

ナンバリング命名 Carotinoids を記載するのに使用されている命名法は、有機化学命名委員会および生化学命名委員会の報告に於て国際化学連盟により推薦されたものである。アメリカの生物学命名委員会による以前の報告は、国際化学協会の報告と少し異つている。

β-Carotene

カロチノイド分子の中心附近のメチル基の配列

Carotinoids 分子の炭素原子は数年前 Karrer によつて提唱された図式に従つて番号をつけ Carotinoids 分子を二つの部分に分けた。即ち

若し Carotinoids が理論上対照的であるならば、β-イオン基を含む分子の半分が数字によつて呼ばれ

る。即ち

同様に一つの α -Ionone を含む半分は天然に分布する化合物中にまだ知られてないが、開鎖(ψ -ionone)の半分を選択的に好んでとる。

Carotinoids では、その Ionone 環は 1 の位置では開かないので、委員会は何等推唱しなかつたが、Karrer 教授はその番号だけは同じままにすべきであると提唱している。この点は Capsanthin の場合に生じてくる。

Carotenoid 炭化水素は Carotene という名称で呼ばれる。即ち酸素を含む Carotinoids は Carotene の誘導体として見做されるべきである。また Carotenoid-alcohol, ketone, aldehyde 及び acids のようなものは接尾語 "ol", "one", "al", "oic" 或は接頭語 "hydroxy", "keto", "aldo", "carboxy" を付して区別している。酸素原子の存在を示すために Xanthion の語尾を "Xanthol", "Xanthone" 等と修正することは許されない。即ち Crypto-

xanthine は 3-hydroxy- β -carotene であつて Cryptoxanthol ではない。Karrer は最近 Carotenoid-epoxides および一つの Furan 環を有する酸化物の存在を認めた。即ちこれ等は 5:6-epoxy carotenoids および 5:8-epoxy-carotenoids である。

委員会は keto-enol 互変異性をうける作用によつて酸の性質を示す carotenoids 即ち astaxanthin を考慮しなかつた。これ等は acid carotenoids と呼ばれ、carotenoid acids (Carboxycarotenoids) と混同してはならない。

一般に、酸素を含む carotenoids の総称は Xanthophylls と呼ばれている。Karrer は最初に純粋な状態で一つの化合物の分離した研究者がその化合物を命名する権利を持つのが当然であると提唱したため、この名称は国際委員会で採用されなかつた。緑葉の酸素と結合せる主な色素は初めて Karrer⁸⁾ によつて純粋に分離され Xanthophyll と命名された。その後 Kuhn⁹⁾ 等は同じ色素を得、これを Lutein と命名したがその後 hydroxy Carotenoids に対する総称として Xanthophyll を提唱した。

Karrer の意見は尊重しなければならないが、規定された慣例の結果が誤つていたとしても、全く無視することは出来ない。ここに述べられた規則が混同されないことを希望する。即ち Lutein (Xanthophyll) はなお不明の点が存在したとしても Karrer の色素を指示するのに用いられ、そうでなければ Lutein のみが用いられる。Xanthophylls は総称名として用いられ、この意味では一般にこれは複数に於てのみ用いられる。

Carotenoid の cis-trans 異性体は "neo" と言う接頭語がつけられ、一つの大文字で接尾語がつけられる。即ち neo- β -carotene B, neo- β -carotene U. Carotenoids の分解によつて得られた aldehyde,

 α -carotene γ -carotene

capsanthin

5:6-epoxy carotenoid 5:8-epoxy carotenoid

ketone 或は carboxyl の部分は接頭語の“apo”が用いられる場合のみ接尾語“al”, “one”或は“oic”をつける。この接頭語は aldehyde, Ketone 或は acid 基の炭素原子を示す番号がつけられる。即ち

β -apo-8'-carotenal

様に上述の例は古い様式に従うと β -apo-2-carotenal である。

新しく発見された未知構造の carotene はギリシヤ文字の接頭語をつけた“carotene”と言う名称か或はその carotene の給源或は性質に適応する名称を用いて命名されることが望ましい。例えば“ ω -carotene”或は“lycocarotene”である。 β -異性体が大部分を占めている(総量の約 90~95%) α および β -carotene の混合物は更に精製せずにそのまま多数の研究者によつて使用されている。即ちこの場合では斯様な混合物を“carotene”と呼んで差支えない。

新しい Xanthophylls は“Xanthin”と言う名称を用いて呼ばれるべきであるが、それに対してその給源に適当な接頭語が添えられている。これらの色素の構造が証明されるにしたがつて、上述の命名法の規則によつて本来の炭化水素と言う名称の下で記載する。即ち Zeaxanthin (zeaxanthol ではない) は 3:3'-dihydroxy- β -carotene 或は β -carotene-3:3'-diol となる。著者は化学名が生化学的論説に於て明らかに提唱された一般的な名称を排すべきであるとは考えていない。然し、事実次にのべる既知構造の carotenoids の化学名はそれ等が最初に記載された時にのみ通常の名義と共に呼ばれたことがわかるであろう。即ちそれ以後も

通常の名義が用いられた。Dyson¹¹⁾ は Carotenoids について彼の方法の記載を採用した。現在までに記載された Carotenoids の構造式は証明されているが記

載に於いては特別の理由がない限り構造式は上の如く略記式で記載する。

文 献

1. Berzelus J. J. : Liebig's Ann., **21**, 257 (1837)
2. Fremy, E. : Cr. Acad. Sci., Paris, **50**, 405 (1860)
3. Stokes, G. G. : F. Chem. Soc., **17**, 304 (1864)
4. Guibourt, N. J., Robinet, S., and Derheims, J. : F. Pharm. Chim., **13**, 26 (1827)
5. Tswett, M. : Ber, deutsch. batan. Ges., **29**, 630 (1911)
6. Karrer, P. : Bull. Soc. Chim. Biol., **30**, 150 (1948)
7. Chem. Eng. News **24**, 1235 (1946)
8. Karrer, P. et al. : Helv Chim. Acta., **12**, 790 (1929); **13**, 1063 (1930)
9. Kuhn, R., Winterstein, A., Lederer, E. : Hoppe-Seyl. Z., **197**, 141, (1931)
10. Karrer, P., Solmssen, U., and Gügelmann, W. : Helv. Chim. Acta, **20**, 1020 (1937)
11. Dyson, G. M. : Chem Eng. News, **25**, 1766 (1947)

(北川三郎訳 : The Comparative Biochemistry of the carotenoids (1953))