イソフラボノイドの多様な構造

田原哲士*

どうして誤った構造が提案されるのか

新規な化合物を見つけると、いかに単純な構造のものであってもそれなりに嬉しいものである。一方、少々複雑なものでも既知化合物にぶつかるのがっかりする。しかし、注意して欲しいのは、既知化合物と一致するのは物理化学的性質であって、構造式ではないということである。提出されている構造が常に正しいとは限らず、経験則に従った構造解析では、同じような誤りが犯される可能性もある。

天然物の構造解析においては、その結論ともいうべき提案された構造が正しくなければ、研究の目的が達成されたとは言い難い。しかし、一度構造式が提案されると、通常は、追試や合成による構造確認が行なわれない限り、誤った構造でもそのままで放置されることが少なくない。オーキシン⁽¹⁾やゴキブリの性フェロモン⁽²⁾、クラミドモナスの性決定因子⁽³⁾のように、顕著な生理作用を有するものは早晚追試が行なわれ、誤りは正されることになる。一方で、注目に値するほどの生理活性もなく、特殊な材料にしか含まれないような化合物は、まったく追試されないこともあるであろう。そうしていつか“古典的な論文”となり、その構造は広く認知されたような錯覚を与えてしまう。以下には、最近の筆者らの研究を通して構造が修正されたイソフラボノイド、あるいは報告された構造に疑念が残る例をあげ、いかに推定構造に誤りが多いか、また構造解析の基盤にいかに曖昧なものがあるかを紹介する。

イソフラボノイドについて

イソフラボノイドは C_6 -iso- C_3 - C_6 (**a**₁) の炭素骨格を基本構造とし、酸化状態、O-メチル化、イソペンテニル(プレニル)基の導入とその構造変化により多様な化合物群をなしている。これまでにアグリコンで約 800 種、配糖体を加えると 1,000 種ぐらいの化合物が知られている^(4,5)。De-

wick はイソフラボノイドを 12 のグループに分け、さらに 23 に細分している。

生合成的には、シキミ酸経路による cinnamic acid にポリケタイド生成系で 3 分子の malonyl-CoA より C_6 分が供給されて、カルコン、フラバノンを経由する複合的経路による(図 1)。フラボノイド (**a**₂) はツノゴケ類を除くすべての陸上植物に存在しており、イソフラボノイドに比べてその数も約 3,500 種と多いが、骨格の部分的変化はむしろ乏しい。フラバノンの B 環の転位を経て生成するイソフラボンが、多様なイソフラボノイドの出発物質となる。図中の①と②の反応は、最近 Grisebach ら^(6,7)によりいずれも、NADPH, O_2 , P-450 依存のモノオキシゲナーゼによって触媒されることが示された。②の反応では生成物に酸素が残らない。プレニル化されたクマリンの環化物では 2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ジヒドロ

Structural Diversity in Isoflavonoids and Erroneously Proposed Structures

* Satoshi TAHARA, 北海道大学農学部農芸化学科

図 1 ■ イソフラボノイドおよびイソフラボンからのグリセオリン類の生成経路

図 2 ■ 2,3-Dehydrokieveitone のカビによる代謝産物

フラン環が生成するが、エポキシ中間体は経由しないとされている⁽⁸⁾。一方、*Botrytis cinerea* はプレニル化イソフラボンの側鎖二重結合をエポキシ化 (*S* 配置) し、それが自動的に環状エーテルへ変化する (図 2)⁽⁹⁾。このような代謝経路は、ルービン中でも進行していると予想される⁽¹⁰⁾。

植物二次代謝産物の多様化は、その植物の生合成能に支配されているため、化学分類学上の指標

を与えてくれることにもなる。①の酵素の存在によって分岐生成するイソフラボノイドは、マメ科マメ亜科の植物に由来するものが圧倒的で、その他にも 15 科の植物に散在し、それらの中ではクワ科、アカザ科、アヤメ科の植物に見いだされる頻度がやや大きく、酸化様式などに形態による植物分類との相関もある^(4,5)。いわゆる biogenetic なルールとされる「天然のイソフラボノイドはす

べて、イソフラボンの7位相当炭素が酸素と結合している」というのは今でも事実と思われるが、「マメ科植物のイソフラボノイドで4'位の酸化されていないものはない」という点については、*Cajanus cajan* から5,7,2'-trihydroxyisoflavoneの配糖体(3)が得られた⁽¹¹⁾ことから、例外のあることがわかった。

多様な構造を有するイソフラボノイドは、生理作用も多様であるが、特に顕著なものは、殺虫、殺魚作用(ロテノイド)、エストロゲン作用(イソフラボンやクメスタン)、イソフラボン、イソフラバノン、プテロカルパン、イソフラバンは感染前あるいは感染後抗菌物質として、植物病原菌に対する化学的障壁として役立っていると考えられている⁽¹²⁾。植物の誘導的抗菌物質(ファイトアレキシン)として最初に化合物レベルで確認された pisatin (プテロカルパンの一種、5)は特によく知られている。構造式の明らかにされたファイトアレキシンの半分以上はイソフラボノイドに属すると思われる。その他にも、昆虫の摂食抑制(イソフラボン)、根圏微生物(植物病原菌や根粒菌)に対するシグナル物質としての機能(イソフラボン)、各種酵素阻害、薬理効果などが知られている^(4,5)。

イソフラボノイドの構造解析

イソフラボノイドの構造解析は通常、UV吸収スペクトルから骨格の推定を行ない、質量分析で分子量、組成、フラグメントイオンから置換基がどの環にあるかを判定(たとえば、イソフラボンでは $b_1 \rightarrow b_2$, $b_1 \rightarrow b_3$ のような逆ディールス・アルダー(RDA)型フラグメントが生成する)、NMRにより微細構造を解析する。各種化学反応(メチル化、アセチル化、酸触媒環化、その他)も試みられる⁽¹³⁾。

経験則に従って解析された構造には、誤りの可能性がついてまわることを忘れてはならない。スペクトル分析への過度の依存は、最新の技術の応用が恰も推定構造の妥当性を保証してくれるかのような誤解を生じかねない。化学的方法との組合せや、可能な構造式をひとつずつ排除し最終的な構造に至るという手順を踏むことは、最も初歩的で、しかも単純なミスを防ぐ最良の方法であろう。幾つかの経験則にも合致しない無理を通しての構造推定は、最も危い橋を渡ることになる。たとえば、4aが4bとして報告された⁽¹⁴⁾ものなど、どうしてそのような結論に至り、またレフリーの目をいかに潜り抜けたのかと疑問にさえ思うが、後述のように NOE (Nuclear Overhauser Enhancement) や COLOC (Correlation via Long-range Couplings) などの NMR 技術を駆使して提出された構造式だと、構造そのものへの疑念は生じにくい。

多くの同族化合物の構造が解析され、構造とスペクトルデータとの間に相関(ルール)が見いだされてくると、そのルールから逸脱しているものの構造を再検討するきっかけとなる。筆者らは先に、プレニル化イソフラボンのカビによる代謝産物の部分構造($c_1 \sim c_4$)とスペクトル(MS,

NMR) 的特性をとりまとめた⁽¹⁵⁾. それに照らすと, O'Neill らが *Phaseolus lunatus* より得た lunatone の構造は図2の **2b** ではなく **2a** であろうと思われた. 確認のため 2,3-dehydrokievitone (**1**) の *B. cinerea* による代謝産物 **2a**, **2b** を得て, lunatone のデータと比較し, その構造が **2a** と改められるべきことを証明した⁽¹⁶⁾. 彼女らは, D環メチン水素とメチル水素間の NOE 実験も行なっているが, 異性体である **2a** を排除する根拠は挙げていない. さらに, O'Neill は *Phaseolus aureus* よりクメスタン類の aureol (**6b**) を得たと報告している. 一方, ルーピンから単離された一連のクマロノクロモン類は, UV_{365nm} 灯下に黄色の蛍光を発し, UV 吸収スペクトルの共通的特性として, 330~340 nm に, 260 nm 付近の最大吸収の約 1/3 のブロードなピークを示した. それらのうち, lupinalbin A (**6a**) のスペクトルデータ (UV, MS, NMR) は aureol のそれに一致し, IR スペクトル (ν_{max} 1660~1620) から, それが不飽和 δ -ラクトンのクメスタン骨格 (**a₆**) ではなく, クマロノクロモン構造 (**a₈**) であると結論された⁽¹⁷⁾.

置換位置の特定が困難なものとして, 質量分析でイソフラボンのような A, B 環由来の RDA フラグメントを与えないプレロカルバン類 (**a₅**) の例がある. **8** は *Calopogonium mucunoides* のファイトアレキシンとして得

られたが, その構造はもと homoedudiol に対して与えられていた. しかし, 3種の化合物を直接比較 (NMR) したところ, homoedudiol が **7** と同一物であり, **8** が新規な化合物であることを確認した⁽¹⁸⁾. 異性体構造の識別に関しては, クロメン環の angular-type (**d₁**) と linear-type (**d₂**) の区別が問題になることもある.

ウオトリマメのイソフラボノイド

マメ科植物の構成的あるいは誘導的抗菌成分検索の一環として, *Pueraria mirifica* の B 環多置換イソフラボン kwakhurin (**9a**) の構造解析を行なった. この構造は, 質量分析で A 環由来の RDA フラグメント m/z 137 (**b₂**, X=OH) が基準ピークとして検出されること, イソフラボンに特有の 2-H, カルボニルの影響で低磁場シフトしたオル

トカップリングの 5-H, それに続いたオルト・メタ, メタカップリングの水素の存在から A/C 環の構造は容易に決まり, B 環に水素と 2 個の OH, OMe およびプレニル基があるとわかった。

B 環の置換様式決定の詳細は原報⁽¹⁹⁾を参照していただきたいが, **9a** は **9b**, **9d**, **9e** に誘導され, 酸触媒によってはクロマン環を形成しなかった (プレニル基のオルト位に OH は存在しない)。さらに OMe と H の間で NOE は検出されず, **9c** の OMe が重ベンゼン, 重クロロホルム中でほとんど同じケミカルシフト値を与えた (OMe に隣接する H は存在しない) ことから, **9a** の構造を決定的なものとして提出することができた⁽¹⁹⁾。この過程で, これまでに研究された B 環多置換イソフラボノイド, 特に四置換以上のものは, ウオトリマメ (*Piscidia erythrina*) 成分に限られることを知った。

Falshaw らは 1966 年に, ウオトリマメの成分として piscerythron (**10a**), piscidone (**11**) と, 最初のクマロノクロモン類である lisetin (**12**) の構造を報告した。11 の 2'-OMe と 4'-OH は入れ替ったものである可能性も残されたが, 2 年後限定された構造 (**11**) が与えられた^(20,21)。1984 年には Delle Monache らにより 6'-prenylpiscerythron (**13**) が単離された⁽²²⁾。kwakhurin (**9a**) の B 環部分の H NMR データが **11** のものと類似していたことから, 筆者らは **9a** と **11** の B 環置換様式が同じであろうと予想していた。しかし, 結果的に **9a** の構造が曖昧さのない形で決定されると, 今度は **11** の構造に疑問を感じた。

そこで, ウオトリマメのイソフラボノイド成分を再検討するため, ユカタン半島で採集された根皮の乾燥物 500 g を入手した。piscidone (**11**) は約 5 g, その他に数 g ずつの rotenone, piscerythron (**10a**), 6'-prenylpiscerythron (**13**),

ichthyne を得た。殺魚活性のある rotenone や ichthyne 含量が大きく, ウオトリマメと言われるゆえんである。**10a** は lisetin (**12**) に変換され (2'-OH), **12** の B 環唯一の水素がカルボニルの影響を受け, 大きく低磁場シフトしていることから 6'-H に帰属され, さらに **12** は酸触媒によりプレニル基が 6 員環エーテルに環化する (プレニルのオルト位に OH が存在) ことから **10a**, **12** の構造に疑問の余地はない。Falshaw らは, **10a** の酸化的閉環によって lisetin (**12**) が生成すると予想しているが, メキシコ産ウオトリマメ中には **12** は少なく, クマラノクロマノンである **14** (piscerythrol) がむしろ多かった。この種のイソフラボノイドは, ルーピン類からも 3 種類得られており⁽²³⁾, 阿部によりアズキから単離され当初 **15** と考えられていた化合物も同じグループの化合物であると思われる⁽²⁴⁾。piscerythrol (**14**) は容易に脱水して **12** を与えることから, piscerythron (**10a**) がエポキシド中間体を経て **14** となり, 脱水されて **12** を与える (**e**₁→**e**₄) と考えるほうが, **12** の水付加による **14** の生成より妥当と思われる。

6'-Prenylpiscerythron の構造訂正

筆者らは, 5 位に水素結合性の OH を有する多くのイソフラボンの重アセトン中での H NMR 分析データを得, A 環の置換様式が同じ場合, 5-OH のケミカルシフト値 (δ) が, B 環 2' 位の水酸基の有無により 0.2~0.5 ppm の差を示すことを見いだした。たとえば, **10a** や **11** のように 5,7-ジヒドロキシ体では, 2'-OH を有するものの 5-OH は δ 12.51~12.79 (8 例), 2'-OH を欠く (2'-OMe でも同様) もの δ 12.99~13.09 (11 例) で, 両グループ間での範囲の重複は見られない⁽²⁵⁾。このルールに照合すると, piscidone

(**11**, δ 13.01), piscerythron (**10 a**, δ 12.55) はよく該当しているが, 6'-prenylpiscerythron (**13**) の 5-OH は δ 13.04 で, **11** のタイプ, すなわち 2' 位に遊離の OH が存在しない場合に期待されるシフト値を与えていた。

Delle Monache らは, 構造 **13** の根拠として酸触媒環化反応の結果を挙げている。しかし, 十分な論議が尽されているとはいえず, すでにウオトリマメから単離されていた B 環四置換体 **10 a** と **11** にもう 1 個のプレニル基を導入して得られる 2 つの可能な部分構造 **f**₁, **f**₃ のいずれかと決めてかかっている。**f**₁ であれば環化反応で定量的な **f**₂ 生成が期待され, **f**₃ であれば **f**₄ と **f**₅ の二方向へ環化し, 第 2 のプレニル基はオルト位にメトキシ基があるため環化できず, そのままか二重結合への溶媒や酸の付加したものを与えることになる。彼らは, HCl-MeOH 中で反応させ, 水付加物 2 種, メタノール付加物 1 種を単離したことより **f**₁ の可能性を排除している。**13** は Redaelli と Santaniello によっても単離され, 直接比較で同一物であることを確認したうえ, 同じ構造式が与えられたが, 解析のプロセスはごく大まかで, biogenetically に piscidone か piscerythron に第 2 のプレニル基が導入されたものと速断している。

実際に **13** をギ酸中で環化させてみると, 一方向にのみ反応が起こり, 一方のプレニル基は未変化か水またはギ酸の付加したものであった。**13** の構造が

正しくても, プレニル基の両側に存在する水酸基の一方と優先的に環化する可能性を完全に否定することはできず, また 5-OH の δ 値が 2' 位に遊離 OH を持たないものに相当する点も, B 環の 2 つのプレニル基による立体障害で, たとえ 2'-OH があっても 4 位カルボニルと弱い水素結合をつくれないため, 5-OH とカルボニルの水素結合に影響を与えられず, δ 値にも 2'-OH の効果が及ばないとも考えられた。もしそうなら, 5-OH の δ 値から 2'-OH の有無を判断しようというルールの特例となる。

一方、ウオトリマメ成分中に分子量が奇数のイソフラボンを見だし、スペクトルデータからその分子が 6'-prenylpiscerythron (13) の OH が NH₂ と置換したものであるとの結論に達した。

このアミノ基とサリチルアルデヒドでシッフ塩基を形成させ、主として NOE より 6'-プレニル、5'-OMe, 4'-NH₂ の配置が決まり、天然物として最初のアミノ基を含むイソフラボンは、**g**₁ か **g**₂ の B 環を持つことがわかった。**g**₁ であればメチル化で対称となり、**g**₂ と区別できることになる。さらに、少し極性の大きいカラムクロマト画分の成分として junipegegin (16), 17, 18 が得られた⁽²⁶⁾。これまで、ウオトリマメ成分の B 環酸化様式が暗黙のうちに 2', 4', 5' と考えられていた枠がとれたことになる。因みに、マメ科植物では 5, 7, 3', 4', 5' が酸化されたイソフラボノイドは知られていなかった。そんなところに盲点があったのかもしれない。そこで、amino-isoflavone をメチル化したところ、B 環とその置換基に帰属される水素と炭素が NMR 的に対称となり、**g**₁ の部分構造が立証された⁽²⁷⁾。同様に、対称 B 環を持つ 6'-prenylpiscerythron もメチル化によって対称となり、一方向に環化する性質も考え併せて、前者を 19, 後者を 20 と決定した。20 は 6'-prenylpiscerythron という名称で構造を表わすことができないので、erythbigenin と新たに命名した⁽²⁶⁾。

Piscidone の構造訂正

ウオトリマメの最大成分である piscidone は、Falshaw らにより構造解析が試みられ、スペクトルデータが piscerythron (10a) に類似しているが、メチル化しても 10a のメチル化物とは異なっていたことからプレニル基を 6' 位とした。さらに酸触媒環化物を与えたことから、オルト位 (5') に遊離の水酸基を配し、2' 位と 4' 位の一方に OH, 他方に OMe が置換した 2 つの可能な構造が提案されたが、B 環の 2', 4', 5' 以外の酸化様式は考慮されていない⁽²⁰⁾。共同研究者の Ollis は 1968 年 piscidone に対し、現在信じられている 11 の構造を与えているがその選択の根

拠はわからない⁽²¹⁾。piscidone の 5-OH の δ 値は、2' 位に遊離の OH がないものに該当していること、B 環水素の δ 値が 6.41 と通常のイソフラボンの 2' (=6') 位の水素よりは 0.4 ppm ぐらい高磁場で、酸素化された炭素の間の芳香族水素に近い (9a : δ 6.43, 10a : δ 6.77) ことから、piscidone の構造には一見何の疑念もないように思われる。

筆者らはこれらの事実から、Falshaw らの 2 つの構造式のうち Ollis の選んだ 11 の妥当性を追認するような note を書いてしまった⁽²⁸⁾。1984 年に Delle Monache や Redaelli もウオトリマメから piscidone を再度単離し報告したが⁽²²⁾、Ollis の構造に従ったものであった。

意外にも、piscidone の構造の誤りは関連化合物をウオトリマメから得たこと、その構造のダメ押しに NOE データを得たことから発覚することになった。6'-プレニル化イソフラボンである piscidone を基質とし、*B. cinerea* によるジヒドロピラン型 (**c**₉) の代謝産物を得る一方、ウオトリマメ抽出液からそれとまったく同じスペクトルを与える化合物を単離した。しかし驚いたことに、単離化合物の NOE 測定では、piscerythron (10a) と同様 C-2-H $\leftrightarrow$ B 環水素 $\leftrightarrow$ OMe の相関が見られ、予想された構造 (21b) から期待される NOE, B 環水素 $\leftrightarrow$ OMe $\leftrightarrow$ C-2-H とは違っていた。この事実は、単離化合物が 21b ではなく 21a であることを意味しており、これが piscidone の代謝産物と一致することは、基質として用いた piscidone の構造が 11 ではなく 22 と改められなければならないことになる。

結局巡りめぐって、piscidone の構造も修正されなければならないという結論に達した。生合成的にみても、B 環の水酸化、メチル化が完了してからプレニル基の導入があるとすれば、piscerythron (10a) が主要成分であることは納得できるが、旧 piscidone (11) で立体障害がより少なく反応性の大きい 3' 位ではなく 6' 位がプレニル化されていることの説明がむずかしい。erythbigenin (18) が少量成分で、新 piscidone (22) が主成分であることは、オルト位が OH と OMe の違

いによるプレニル化の容易さを反映しており、さらに **18** ではなく **22** の B 環の無置換部にプレニル化が起こって erythbigenin (**20**) が多量に生成すると考えるべきであろう。

6'-Prenylpiscerythron (**13**) の構造に対する疑念は、それがプレニル化された piscerythron でなく、プレニル化された piscidone ではないかという点から発したが、遂に 6'-prenylpiscerythron (**13**) と piscidone (**11**) の両者の構造をそれぞれ **20** および **22** と正すことにより、ウオトリマメのビスプレニルイソフラボン (=erythbigenin, **20**) が 6'-prenylpiscidone に等しいことを明らかにしえたことになる。

Fremontin と Fremontone の構造に対する疑問

最近 Manikumar らは、*Psorothamnus fremontii* (マメ科) から抗変異原性を示す 2 種のイソフラボンを単離し、**23** (fremontin)、**24** (fremontone) の構造を提出した⁽²⁹⁾。**23** の NMR スペクトルは重アセトン中で測定され、5-OH は δ 13.01 (重 DMSO 中 δ 12.95)、**24** のそれは重 DMSO 中 δ 13.05 と報告されている。少なくとも fremontin の 5-OH δ 値は、2'-OH を含まない構造を予測させる。Manikumar らは、fremontin の構造を MS, UV, C-H COSY (correlated spectroscopy), COLOC, NOE を駆使して解析した。B 環の水素 δ 7.01 を 6' 位に、 δ 6.54 を 3' 位に帰属、側鎖メチルと δ 7.01 の水素間に NOE

が観察されたことから 6' 位と 5' 位の配置が決まり、B 環両水素がシングレットであることから全置換基を **23** のように配置した。一方、fremontone では δ 6.54 の水素の代わりにプレニル基が導入されていることから、**24** の構造を与えたものである。

以上、完璧な構造解析のようにみえるが、5-OH の δ 値に関するルールに合わないのみならず、**24** のプレニル基についてみても、メチル基の δ 値 1.23 と 1.51 は 2' と 4' 位に OH 基を有する 3'-プレニル基のメチル δ 1.62 と 1.71 (licoisoflavone A, **10 b** の場合) ではなく、6' (=2') 位置換の kwakhurin (**9 a**)、piscidone (**22**)、erythgenin (**18**)、erythbigenin (**20**) のそれら δ 1.35~1.51 に一致している。さらに、Fukai と Nomura⁽³⁰⁾ のまとめたデータによれば、プレニルメチレンの ^{13}C NMR ケミカルシフト値 (δ_c) は、オルト位の置換基によって大きく影響され、たとえば h_1 の場合には δ_c 20.6~24.1、 h_2 では δ_c 24.8~27.0 の範囲に入る。このルールに照しても、fremontone (**24**) の δ_c 26.4 は、3' 位よりも 6' (=2') 位に置換したプレニル基のものと判断される。

それでは、fremontin (**23**) の構造解析に当って重要な判断規準となっている B 環水素 δ 6.54 の 3' 位への帰属には、十分な根拠があるであろうか。たとえば、先に構造の修正された piscidone (**22**) の 6'-H は δ 6.41 に検出されるので、 h_3 のように δ 7.01 を 6'-H に、 δ 6.54 を 3'-H に帰

属する必然性はなく、 δ 6.54 を 6'-H に帰属することも許される。6' (=2') 位にかさ高い置換基が導入されると、立体障害のため B 環の A/C 環との平面性が大きくくずれ、2' (=6') 位水素が高磁場にシフトするのであろう。これまでに、2' (=6')-H の δ 値は多数報告されており、 δ 7 前後に検出されているが、6' (=2') 位にプレニル基などの置換したイソフラボンは、kwakhurin (9a), piscerythramine (19), erythbigenin (20), erythgenin (18), piscidone (22) の 5 種で、後二者にのみ 6'-H が含まれ、それらは δ 6.52 と δ 6.41 (重アセトン中) に検出されている。したがって、fremontin の場合 δ 7.01 の水素と側鎖メチルとの NOE から帰納した C-6', C-5' 部分構造の論拠は不十分である。

もうひとつの可能な部分構造 **h₄** も、NOE、両水素がシングレットの条件を満たしており、さらに fremontone で δ 6.52 の水素 (**h₄** の 6' 位) がプレニル基と置換した構造 (**h₅**) は、これまでに述べた矛盾を解消したものとなる。直接化合物を分析してはいないので、断定的なことは言えないが、fremontin, fremontone の構造として **25**, **26** のほうがより妥当と思われる。¹³C NMR の帰属も特に問題はない。ただひとつ、Manikumar らの実験データで **25** の構造と矛盾すると思われるのは、COLOC で δ 7.01 の水素と C-3 の間に相関が見られたという点である。通常 COLOC で観察される相関が 3 結合を介した H-C までであるとすれば、この実験事実は **25** の構造と相容れないものである。

*

1970 年にフラボノイドの系統的な構造解析書が刊行され⁽³¹⁾、大冊『The Flavonoids』は 1975 年の主編⁽³²⁾に続き、1982 年⁽³³⁾、1988 年⁽⁵⁾と補遺編が出版され、1989 年にはフラボノイドの ¹³C NMR データ集が登場した⁽³⁴⁾。¹³C NMR のケミカルシフト値は、分子内の炭素の存在状態を反映しているので、骨格や置換様式を知るのにきわめて有用であるが、やはり C-H 相関や C-H 遠隔相関スペクトルを測定して厳密な帰属データを集

表 1 ■ Lupinalbin A の ¹³C NMR シグナルの帰属

C-2 : 161.4 (149.8)	C-10 : 102.7 (102.5)
C-3 : 97.0 (113.4)	C-1' : 113.1 (96.9)
C-4 : 177.9 (178.2)	C-2' : 149.8 (154.6)
C-5 : 162.0 (162.0)	C-3' : 98.6 (98.7)
C-6 : 99.6 (99.8)	C-4' : 156.2 (162.0)
C-7 : 163.4 (164.2)	C-5' : 113.6 (113.7)
C-8 : 94.7 (94.3)	C-6' : 120.9 (121.0)
C-9 : 154.5 (156.2)	

() 内は Yang ら⁽³⁵⁾。溶媒 : DMSO-*d*₆

積してゆかなければならないであろう。最も単純なクマロクロモンである lupinalbin A (**6a**) の ¹³C NMR が Yang ら⁽³⁵⁾により報告されたが、筆者らの帰属とはかなり違っている (表 1)。

Harborne 教授は、その著書に「マメ科植物のイソフラボノイドの中には、生態系で機能を果たしている様々な生理作用をもった新しい骨格や異様な置換様式をもった化合物が、まだまだ植物化学者の前途にまちうけているであろう。そして、それらの医学や農学への応用の道が必ず開けるであろう」と述べている⁽³⁶⁾。新しい複雑な置換様式を有する化合物については、合成や化学的構造変換とスペクトル分析の併用は不可欠で、動的天然物化学の基礎を確かなものとするためにも、ますます慎重な構造研究がなされなくてはならない。立体化学の表示で 12 a-hydroxyrotenoid (**a₉**, R=OH) や 6 a-hydroxypterocarpan (**a₈**, R=OH) のように OH が導入されると、立体配置が同じでも絶対配置の *R*, *S* 表示が逆転するため、表示に混乱を生じている例もある。化学構造の厳密な解析と、その情報の正しい伝達には細心の注意が払われるべきである。

文献

- 1) 中村輝子 : 化学, **46**, 36 (1991).
- 2) 森 謙治 : 化学, **46**, 2 (1991).
- 3) 久保田尚志 : 化学の領域増刊, **86**, 12 (1968).
- 4) J. L. Ingham : *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **43**, 1 (1983).
- 5) P. M. Dewick : "The Flavonoids : Advances in Research Since 1980", ed. by J. B. Harborne, Academic Press, London, 1988, p. 535.

- 6) G. Kochs & H. Grisebach : *Eur. J. Biochem.*, **155**, 311 (1986) ; T. Hakamatsuka, H. Noguchi, Y. Ebizuka & U. Sankawa : *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 249 (1989).
- 7) R. Welle & H. Grisebach : *Arch. Biochem. Biophys.*, **263**, 191 (1988).
- 8) D. Hamerski & U. Matern : *Eur. J. Biochem.*, **171**, 369 (1988).
- 9) S. Tahara, J. L. Ingham & J. Mizutani : *Phytochemistry*, **28**, 2079 (1989).
- 10) S. Tahara, S. Shibaki, J. L. Ingham & J. Mizutani : *Z. Naturforsch.*, **45 c**, 147 (1990).
- 11) S. Bhanumati, S. C. Chhabra, S. R. Gupta & V. Krishnamoorthy : *Phytochemistry*, **18**, 365 (1979).
- 12) J. L. Ingham : "Phytoalexins", ed. by J. A. Bailey and J. W. Mansfield, Blackie, Glasgow, 1982, p. 21.
- 13) K. R. Markham : "Techniques of Flavonoid Identification", Academic Press, London, 1982.
- 14) A. E. Nkengfack, D. R. Sanson, T. Fomum & M. S. Tempesta : *Phytochemistry*, **28**, 2522 (1989).
- 15) S. Nakahara, S. Tahara, J. Mizutani & J. L. Ingham : *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 863 (1986).
- 16) S. Tahara, E. Misumi, J. Mizutani & J. L. Ingham : *Z. Naturforsch.*, **42 c**, 1055 (1987).
- 17) S. Tahara, J. L. Ingham & J. Mizutani : *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 1775 (1985).
- 18) J. L. Ingham & S. Tahara : *Z. Naturforsch.*, **40 c**, 482 (1985).
- 19) S. Tahara, J. L. Ingham & S. Z. Dziedzic : *Z. Naturforsch.*, **42 c**, 510 (1987).
- 20) C. P. Falshaw, W. D. Ollis, J. A. Moore & K. Magnus : *Tetrahedron, Suppl. No. 7*, 333 (1966).
- 21) W. D. Ollis : *Rec. Adv. Phytochem.*, **1**, 329 (1968).
- 22) F. Delle Monache, F. Ferrari & F. Menichini : *Phytochemistry*, **23**, 2945 (1984).
- 23) S. Tahara, M. Moriyama, S. Orihara, J. L. Ingham, J. Kawabata & J. Mizutani : *Z. Naturforsch.*, (in press) 1991.
- 24) 阿部尚樹 : 修士論文, 北海道大学大学院農学研究科, 1987年3月.
- 25) S. Tahara, J. L. Ingham, F. Hanawa & J. Mizutani : *Phytochemistry*, **30**, 1683 (1991).
- 26) S. Tahara, M. Moriyama, J. L. Ingham & J. Mizutani : *Phytochemistry*, (in press) 1991.
- 27) M. Moriyama, S. Tahara, J. L. Ingham, E. Narita, J. Kawabata & J. Mizutani : *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6667 (1990).
- 28) J. L. Ingham, S. Tahara, S. Shibaki & J. Mizutani : *Z. Naturforsch.*, **44 c**, 905 (1989).
- 29) G. Manikumar, K. Gaetano, M. C. Wani, H. Taylor, T. J. Hughes, J. Warner, R. McGivney & M. E. Wall : *J. Nat. Prod.*, **52**, 769 (1989).
- 30) T. Fukai & T. Nomura : *Heterocycles*, **29**, 2379 (1989).
- 31) T. J. Mabry, K. R. Markham & M. B. Thomas : "The Systematic Identification of Flavonoids", Springer, Berlin, 1970.
- 32) J. B. Harborne, T. J. Mabry & H. Mabry (eds.) : "The Flavonoids", Chapman & Hall, London, 1975.
- 33) J. B. Harborne & T. J. Mabry (eds.) : "The Flavonoids : Advances in Research", Chapman & Hall, London, 1982.
- 34) P. K. Agrawal (ed.) : "Carbon-13 NMR of Flavonoids", Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 35) S.-S. Yang, F. Gao, T. J. Mabry, M. E. Amer, M. A. Abdel-Kader, Z. F. Mahmoud & N. A. Abdel-Salam : *Phytochemistry*, **28**, 1749 (1989).
- 36) C. A. Williams & J. B. Harborne : "Methods in Plant Biochemistry", ed. by J. B. Harborne, Vol. 1, Academic Press, London, 1989, p. 421.

プロフィール

上林 正巳 (Masami Uebayashi) 1947年9月29日生<略歴>1973年大阪市立大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了後, 通商産業省工業技術院微生物工業技術研究所勤務, 現在にいたる。この間, 1980~81年大阪大学蛋白質研究所(酵素反応機構) 国内留学, 1983~84年カナダ・エドモントンのアルバータ・リサーチ・カウンシル (Dr. T. Kaneda) 留学<研究テーマと抱負>酵素反応を手に取るように見てみたいという夢をもって, 酵素(金属酵素, さらにオキソゲナーゼやヒドロゲナーゼなど)を扱おうと, 現在は *Hyphomicrobium* というメチロトロフのヒドロゲナーゼについて研究中。科学者の社会的責任にも興味<趣味>登山, スキー, スケート, 読書

小野 武年 (Taketoshi Ono) 昭和13年6月23日生<略歴>昭和44年金沢大学大学院医学研究科修了/同年同大学医学部助手/48年同助教/52年富山医科薬科大学医学部教授, 現在にいたる

小野 雅夫 (Masao Ono) 昭和21年11月24日生<略歴>昭和45年東京大学薬学部製薬化学科卒業/47年同大学大学院薬学系研究科修士課程修了/48年北里大学医学部助手/52年同講師, 現在にいたる。この間, 53~55年米国ジョーンズホプキンス大学留学<研究テーマと抱負>真核細胞生物の遺伝子構造と遺伝子発現の制御機構

大野 暁司 (Takeshi Ohno) 昭和18年11月20日生<略歴>昭和42年東京農工大

学農学部農芸化学科卒業/同年農林省植物ウイルス研究所勤務/48年東京大学理学部生物化学科助手/54年同講師/58年東京農工大学農学部助教授/63年北海道大学農学部教授, 現在にいたる<研究テーマと抱負>微生物-植物相互作用の分子生物学, 植物遺伝子発現の制御と分化<趣味>音楽, ハイキング, スキー

河本 俊介 (Shunsuke Kawamoto) 昭和36年9月20日生<略歴>昭和61年東京大学医学部医学科卒業/同年同脳神経外科入局/平成元年米国バージニア大学, ピッツバーグ大学にてガンマナイフを研修/平成2年東京大学にてガンマナイフ治療を開始, 現在にいたる<研究テーマと抱負>定位脳手術の応用<趣味>ピアノ演奏, 音楽鑑賞