

シコニンの化学構造

森本市郎・*額 守

The Structure of Shikonin

Ichiro Morimoto and Mamoru Koketsu

Summary

The structure of shikonin has been elucidated mainly by using two dimensional heteronuclear ^{13}C — ^1H shift correlation spectroscopies. Received Dec. 22, 1987

シコニンとは、多年草の一種であるムラサキ (*Lithospermum erythrorhizon*) の根に存在する、色素の一つである。その化学構造は、多くの研究者⁽¹⁾により明らかにされている。ここでは最近急速な発展をみせた、二次元核磁気共鳴法を利用する、天然物の化学構造解明の一例として、とりあげることにする。

1. シコニン結晶の分離

試料としてムラサキの根を風乾した、市販の紫根を用いた。紫根のベンゼンによる抽出エキスを、シリカゲルのカラムクロマト法により、それぞれの色素成分を分離したのち、再結晶をくりかえし、精製する。その融点は $147^{\circ}\sim 149^{\circ}\text{C}$ の赤紫色針状晶で、Fig. 1のごとくである。

次にシコニンの質量スペクトルの結果は、Fig. 2のごとくであり、 m/e 288に分子イオンピークを示す。

2. 1 シコニンの ^{13}C 一次元 NMR スペクトル

測定結果は Fig. 3のごとくであり、その化学シフトの詳細は、表1のようである。シコニンには、16箇の炭素が存在することになる。

2. 2 DEPT 法

次にこの16本の炭素ピークに対し、DEPT法を適用することにより、その原子団を区別することができる。即ちパルスシーケンスのうち観測核 ^{13}C のパルスを、 45° 、 90° 、 135° パルスと可変して観測



Fig. 1 シコニンの結晶 ($\times 70$)

*現住所 〒510 三重県四日市市宝町1-3
太陽化学株式会社総合研究所

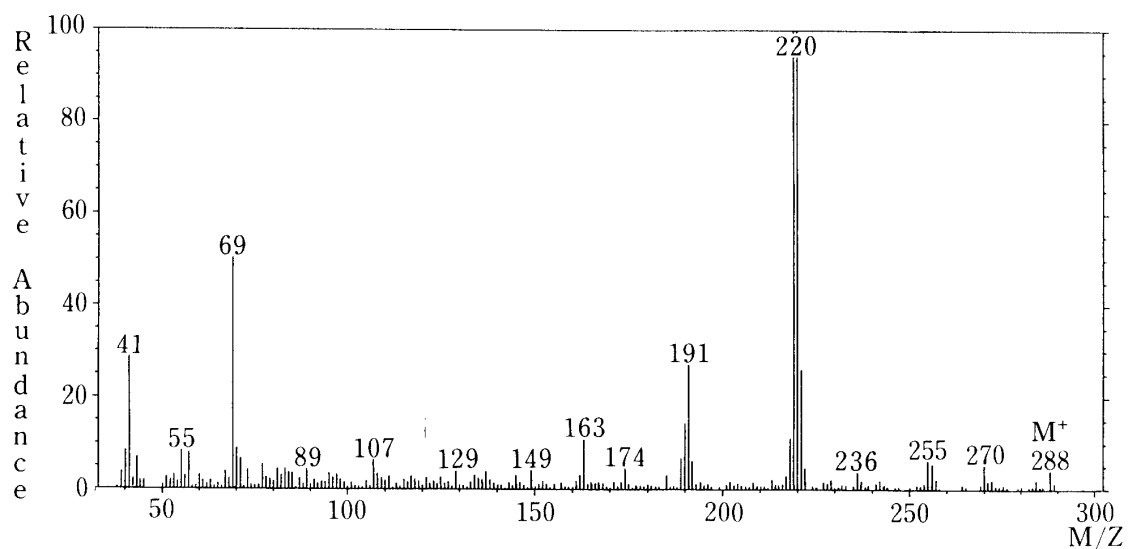


Fig. 2 MASS SPECTRUM Data File : KOH 15-DEC-87 15 : 10
 Sample : Sikonin
 RT 1'21" EI (Pos.) GC 1.4c BP : m/z 218. 9620 Int. 71. 9987 Lv 0.00
 Scan# (28)-(1,56) [coef. 1.00]

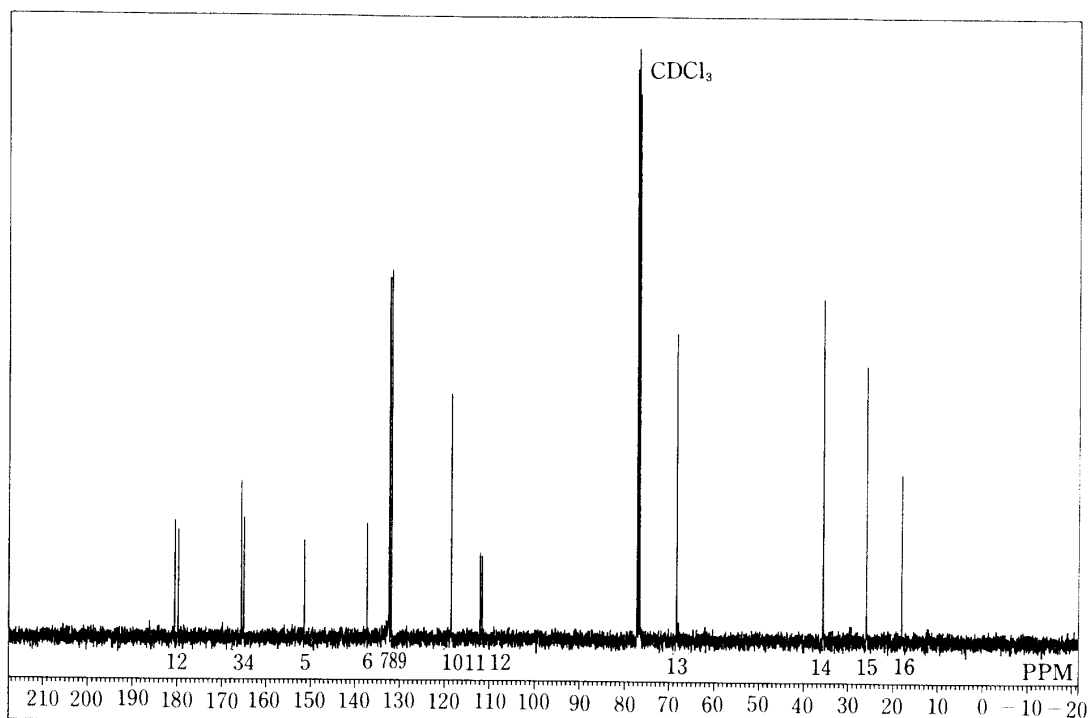


Fig. 3 ¹³C NMR Spectrum

Table 1 ¹³C NMR SPECTRUM OF SHIKONIN

No.	Chemical shifts	No.	Chemical shifts
1	180.53 ppm	9	131.92 ppm
2	179.74	10	118.52
3	165.64	11	112.06
4	165.02	12	111.58
5	151.49	13	68.39
6	137.34	14	35.71
7	132.40	15	25.95
8	132.35	16	18.10

することにより、原子団の帰属が可能となる。その結果は Fig. 4 のごとくである。

DEPT-45°の条件で測定すると、メチル基 (-CH₃-)、メチレン基 (-CH₂-) およびメチン基 (-CH-) の¹³Cのシグナルのみ観測され、第四級炭素のピークは観測されない。それ故この結果を Fig. 3 のそれと比較することにより、Fig. 3 の16箇の炭素のうち、1, 2, 3, 4, 5, 6, 11および12の炭素は、第四級炭素であることが分る。次に DEPT -90°では、メチン基の¹³Cシグナルのみが出現する。従って、7, 8, 9, 10および13は、メチン基 (-CH-) に帰属される。

さらに DEPT-135°では、メチレンの¹³Cシグナルは負のピークとして、メチン、メチルの¹³Cシグナルは、正のピークとして観測される。以上 Fig. 4 の結果から、シコニンの16箇の炭素のうち、メチル炭素2個、メチレン炭素1個、メチン炭素5個および第四級炭素8個の存在が明らかとなる。

2. 3 シコニンの¹H一次元 NMR 法

測定結果は、Fig. 5 に化学シフトの値は Table 2 に示す。その積分曲線および積分値より、各シグナルの水素数が決定される。

その結果 a および b は、水素1個、c が3個、d, e, f がそれぞれ1個、g 1個、h および i がそれぞれ水素3個に相当する。

2. 4 ¹³C-¹H COSY 法

この方法により、直接結合している炭素と、水素との相関関係を知ることができる。例えば、Fig. 6 の相関ピークIVについてみると、

Fig. 3 の¹³C NMR のシグナル14の炭素と Fig. 5 の g および f の水素が相関し、1個の炭素に、非等価の水素が2個ついたメチレン基 (-CH₂-) であることが知れる。前述の DEPT 法との考察により、水素の関連する原子団も必然的に決定される。即ち DEPT 法で決定されたメチル基のシグナル

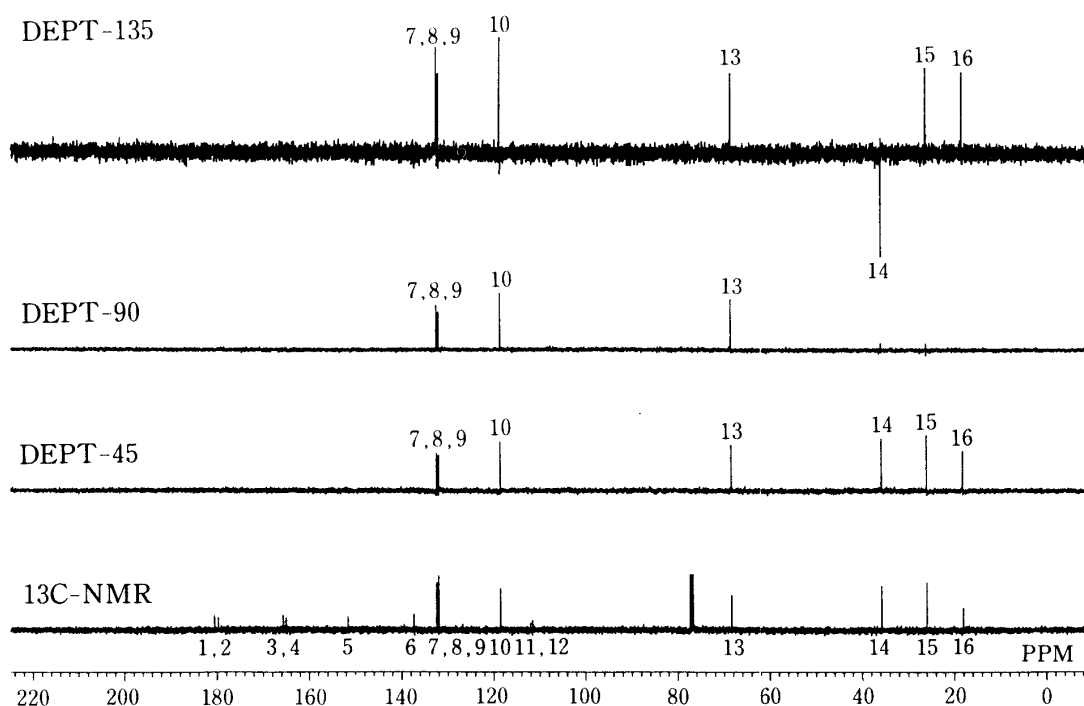
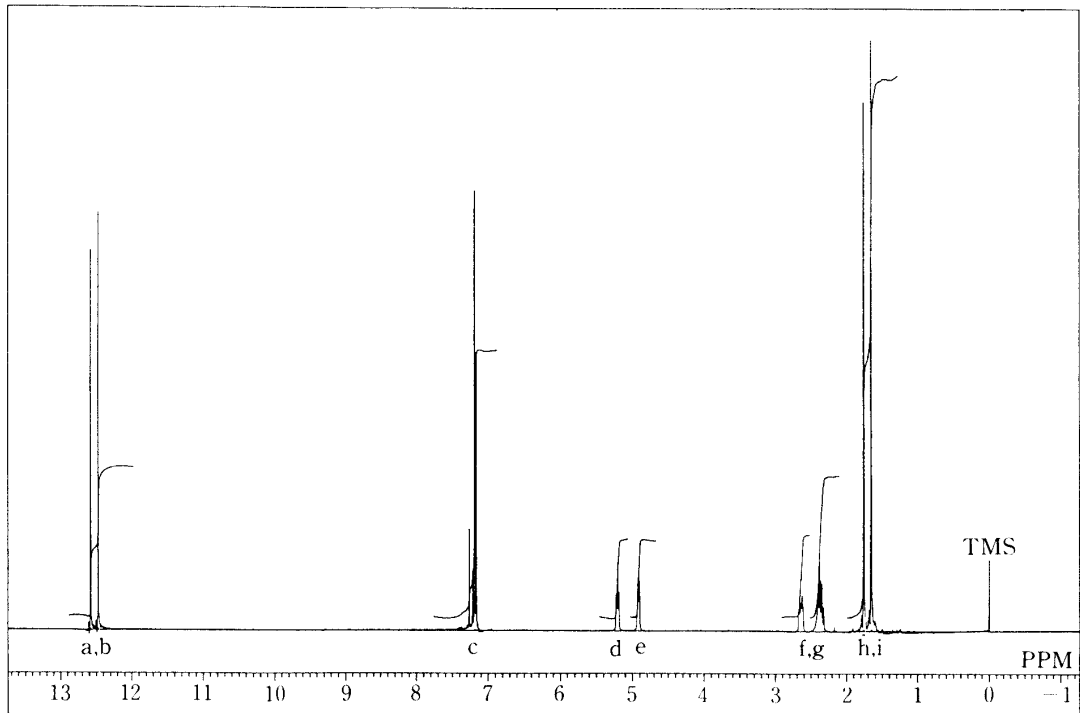
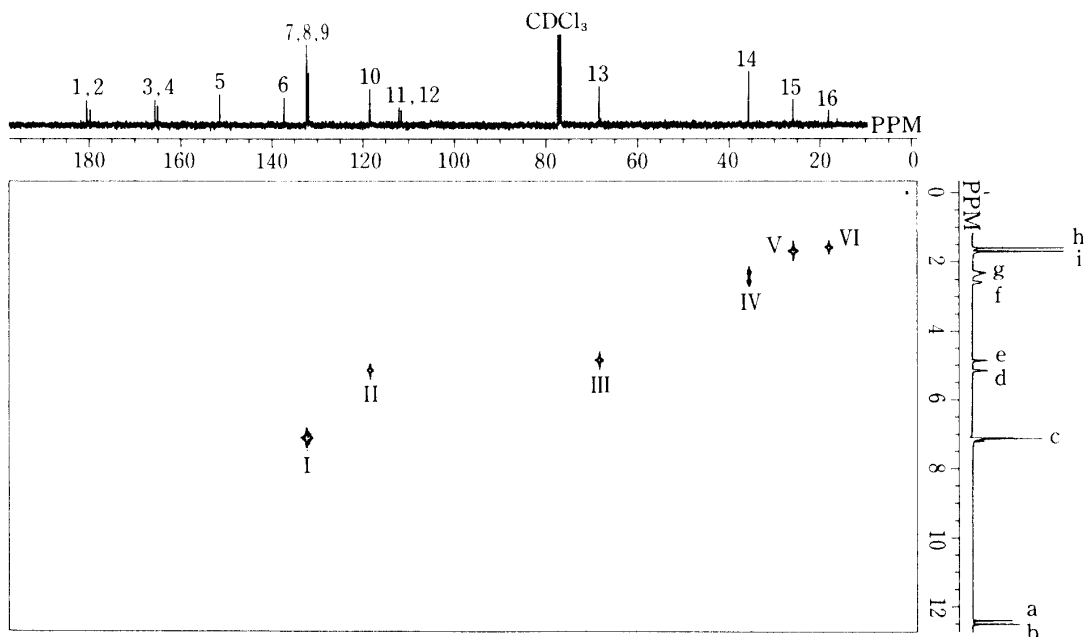


Fig. 4 DEPT法

Fig. 5 ^1H -NMR SpectrumTABLE 2 ^1H NMR SPECTRUM OF SHIKONIN

No.	Chemical shifts (ppm)	No.	Chemical shifts (ppm)
a	12.5	f	2.5
b	12.4	g	2.3
c	7.1	h	1.7
d	5.2	i	1.6
e	4.8		

Fig. 6 ^{13}C - ^1H COSY法

15および16は、水素側のシグナルhおよびiと相関し、従って、メチル基(-CH₃)はh, iであり、メチレン基(-CH₂-)はfとg, メチン基(-CH-)はc, e, dである。なおメチン基のeに注目すると、その化学シフトは4.8ppmであり、これは¹³C-¹H COSY法による観測でえられる63.39ppmの13番の炭素と相関を示している。このことによりこれは水酸基のついたメチン基(-CH-)である

$$\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$$

と考えられる。

またdの水素は、相関ピークから化学シフト118.5ppmの炭素10と結合していると考えられ、これはオレフィン水素 $-\text{CH}=\text{C}<$ であると判断される。cの水素は芳香環に付いた水素と考えられる。さらに低磁場のシグナルaおよびbはカルボキシル基(-COOH-)の水素または、分子内水素結合にあずかる水素であろうと推定される。

2. 5 ¹H-¹H COSY法

2.1~2.4までの結果をふまえて、次に¹H-¹H COSY法によりH-スピン系のネットワークを

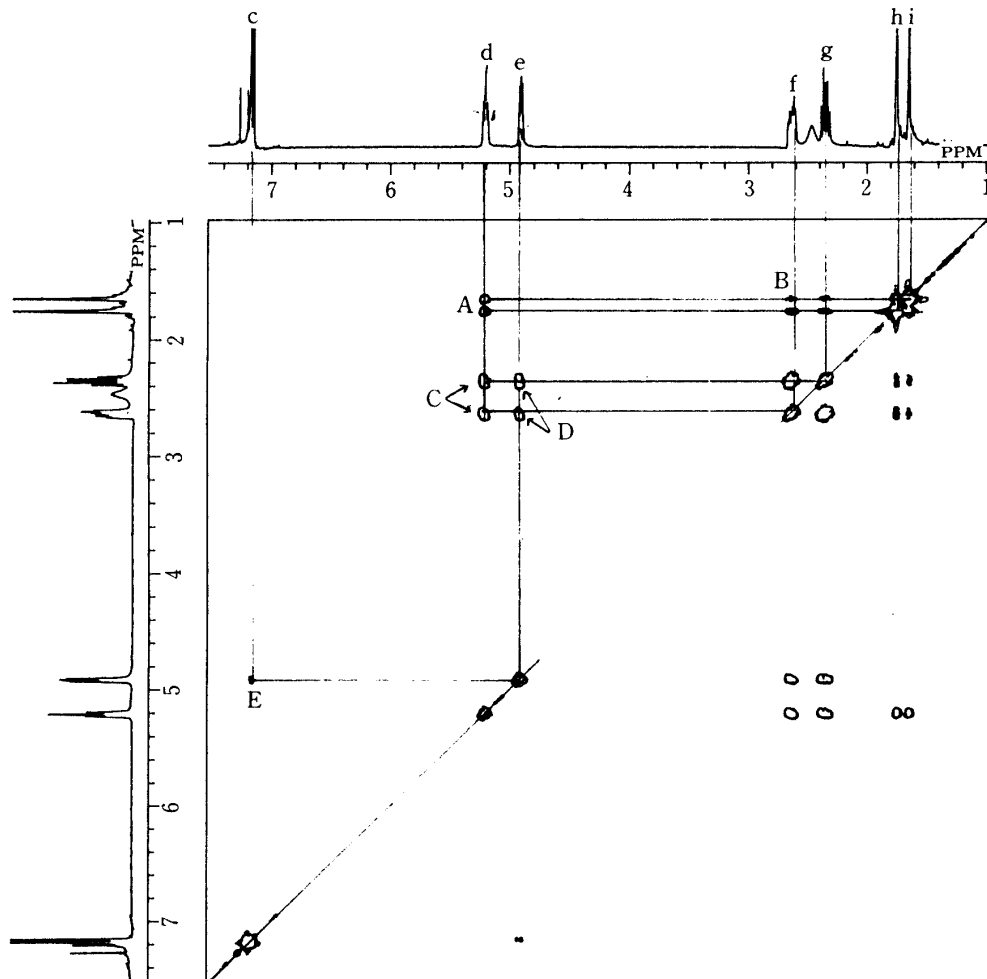
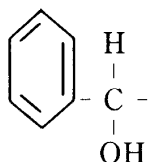


Fig.7 ¹H-¹H COSY法

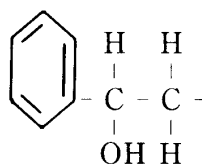
明らかにする。Fig. 7 はその結果を示したものである。

対角線上には、自分自身の相関が現われるこれを対角ピーク (diagonal peak) と呼ぶ。この対ピークをはさんで対称の位置に、それぞれの相関ピークが現われる。この相関ピークにより¹H-スピン系のネットワークが解明される。

まず芳香環の水素に由来する c と水酸基の根元の水素 e との相関ピーク E によって、シコニンには
 のような構造単位が存在することが推定される。また相関ピーク D によって、メチレンの

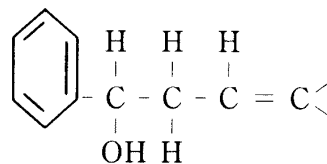


f, g の水素が、隣り合っていることが分り



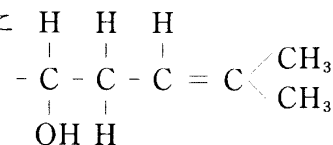
と考えられる。

さらに相関ピーク C より、メチレン基は d とも関連し、



となり、また相

関ピーク A から d と関連する、メチル基 h および i には、次のように



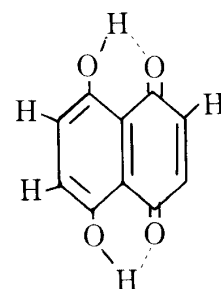
帰属さ

れる。さらに相関ピーク B から f, g と h, i の遠隔カップリングの存在が観測されている。ここでまだ帰属の決定していない炭素および水素は、以下のごとくである。

炭素 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12,

水素 a, b, c,

これらは、a, b を除いて化学シフトの上で芳香環に特有な位置に存在している。c の芳香族水素 3 個の存在、残りの炭素数、芳香環についての前述の側鎖のことを考慮すると、a および b の 2 個の水素は、分子内水素結合にあずかる水素と考えるのが適当である。カルボキシル基 (-COOH) と仮定すると、芳香環水素 3 個の存在ならびに質量スペクトル、赤外吸収スペクトルの結果からも困難を生じる。以上の結果シコニンの骨核構造として次の構造が考えられる。



側鎖は3位につき，Fig. 8の化学構造が決定される。

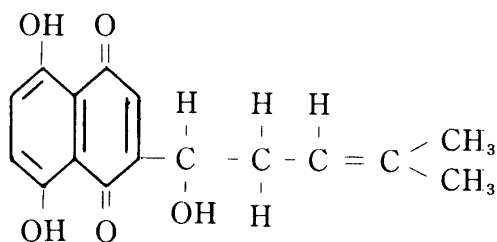


Fig.8 Shikonin

3. 実験の部

^{13}C -NMR, ^1H -NMRの測定はシコニン10mgを，4 mlの CDCl_3 に溶解し，TMSを内部標準試料として添加して測定した。測定装置はJ E O L社製GSX-400MHzのFT-NMRを使用した。

終りに沢山の紫根試料の提供をいただいた天藤製薬株式会社大槻順三氏，結晶の分離精製に協力いただいた澁谷浩子以下多くの方々，またNMRの測定に，全面的な御援助をいただいた太陽化学株式会社総合研究所に深く感謝する次第である。

文 献

- (1) 森本研のしおり 岐阜大学教育学部化学同窓会発行1987年1月
- (2) NMR—総説と実験ガイド〔I〕 宮沢辰雄他編化学の領域141号，南江堂。
- (3) 新しい磁気共鳴と化学への応用 日本化学会編，学会出版センター。
- (4) チャートで見る超電導FT-NMR 中西香爾編，講談社。
- (5) 有機化合物のスペクトル同定法（第4版）R. M. SILVERSTEIN，東京化学同人。
- (6) 有機化合物の構造決定法 田中誠三編，産業図書。