

キノコの成分研究 (第25報¹⁾) ヤマブシタケ子実体の 新規芳香族化合物の化学構造について

八百板康範, 菊地 正雄

Constituents of Mushrooms. XXV. Structures of New Aromatic Compounds from
the Fruiting Bodies of *Hericiium erinaceum* (BULL.: FR.) PERS.

Yasunori YAOITA, and Masao KIKUCHI

(Received November 22, 2005)

Three new aromatic compounds, 6-[(2'*E*)-3',7'-dimethyl-5'-oxo-2',6'-octadienyl]-7-hydroxy-5-methoxy-1(3*H*)-isobenzofuranone (**1**), 5-[(2'*E*)-3',7'-dimethyl-5'-hydroxy-2'-octenyl]-4-hydroxy-6-methoxy-1(3*H*)-isobenzofuranone (**2**) and 3,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-2-(4'-methyl-2'-oxo-3'-pentenyl)-9(7*H*)-oxo-2*H*-furo[3,4-*h*]benzopyran (**3**), were isolated from the fruiting bodies of *Hericiium erinaceum* (BULL.: FR.) PERS. (Hericiaceae). The structures of the new compounds were elucidated on the basis of spectral data.

Key words — *Hericiium erinaceum*; Hericiaceae; aromatic compound; mushroom

ヤマブシタケ *Hericiium erinaceum* (BULL.: FR.) PERS. は、サンゴハリタケ科 (Hericiaceae) に属する担子菌類であり、その子実体を中国においては猴頭 (シシガシラ) と称し、薬用として消化不良、神経衰弱、胃潰瘍等の治療に用いる。²⁾ ヤマブシタケ子実体の化学成分についてはこれまでに、芳香族化合物、³⁻⁵⁾ 脂肪酸⁶⁾ 並びにステロール⁷⁾ が報告されている。先に著者らは、キノコの化学成分研究の一環としてヤマブシタケ子実体より erinacerin A (**4**) 及び B (**5**) と命名した2種の新規芳香族化合物を単離し、それらの化学構造について報告した。¹⁾ 今回、更に成分検索を行ったところ、3種の新規芳香族化合物 (**1-3**) を単離することができたので、それらの化学構造について報告する。

化合物**1**は無色油状物として単離された。分子式は高分解能 (HR)-電子イオン化 (EI)-MS から C₁₉H₂₂O₅ と決定した。IR スペクトルにおいては、水酸基 (3453 cm⁻¹)、フタリド (1763 cm⁻¹)、 α , β -不飽和ケトン (1680 cm⁻¹) 及び芳香環 (1605 cm⁻¹) に基づく吸収が認められる。¹H-NMR スペクトルにおいては、二重結合に直結したメ

チル基 [δ_{H} 1.79 (3H, d, $J = 0.7$ Hz, H₃-9'), 1.85 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H₃-8'), 2.13 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H₃-10')], メチレン基 [δ_{H} 3.02 (2H, s, H₂-4'), 3.42 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H₂-1')], メトキシ基 [δ_{H} 3.90 (3H, s, CH₃O-5)], 酸素官能基の付け根のメチレンプロトン [δ_{H} 5.24 (2H, s, H₂-3)], 三置換二重結合 [δ_{H} 5.33 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2'), 6.09 (1H, qq, $J = 1.1, 1.1$ Hz, H-6')], 芳香環 [δ_{H} 6.49 (1H, s, H-4)] 並びに水酸基 [δ_{H} 7.74 (1H, s, OH-7)] に基づくシグナルが認められる。¹³C-NMR スペクトルにおいては19本のシグナルが観察され、そのうち、 δ_{C} 172.8 (C-1) 及び199.5 (C-5') にカルボニル基に由来するシグナルが認められる。また、¹H-¹H shift correlation spectroscopy (¹H-¹H COSY), long-range ¹H-¹H COSY 並びに ¹H-detected heteronuclear multiple bond connectivity (HMBC) スペクトルより Fig. 1 に示す相関が明らかとなった。更に、nuclear Overhauser effect correlation spectroscopy (NOESY) スペクトルにおいて1'位の水素と9'位のメチル基との間にNOEが認められることから2'位の三置換二重結合は*E*配置をとることが判

明した (Fig. 1). これより化合物**1**の構造を6-[(2'*E*)-3',7'-dimethyl-5'-oxo-2',6'-octadienyl]-7-hydroxy-5-methoxy-1(3*H*)-isobenzofuranoneと決定した.

化合物**2**は無色油状物として得られた. 分子式はHR-EI-MSより $C_{19}H_{26}O_5$ と決定した. 本化合物の 1H -NMRスペクトルは, 先に著者らがヤマブシタケ子実体より単離, 報告している化合物**5**¹⁾に側鎖部分を除いて類似している. その側鎖部分の構造は 1H - 1H COSYスペクトルにおける水素の連結性並びにNOESYスペクトルにおいて1'位の水素と9'位のメチル基との間にNOEが観察されることから Fig. 1に示すように決定した. なお, 5'位の絶対配置については試料が微量のため決定することができなかった. 以上から化合物**2**の構造を5-[(2*E*)-3',7'-dimethyl-5'-hydroxy-2'-octenyl]-

4-hydroxy-6-methoxy-1(3*H*)-isobenzofuranoneと決定した.

化合物**3**はHR-EI-MSから $C_{19}H_{22}O_5$ の分子式を有しており, 1H -及び ^{13}C -NMRスペクトルは化合物**1**及び**4**¹⁾に類似している. また, 1H - 1H COSY及びHMBCスペクトルよりFig. 1に示す相関が明らかとなり, 更に, 分子式より不飽和度が9であることから2位及び9b位間でdihydropyran環を形成していることが判明した. これより化合物**3**の構造を3,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-2-(4'-methyl-2'-oxo-3'-pentenyl)-9(7*H*)-oxo-2*H*-furo[3,4-*h*]benzopyranと決定した. なお, 本化合物は2位に不斉炭素を有しているが, 旋光性を示さないことからラセミ体であることが推定される. このことは, 先に著者らがヤマブシタケ子実体より化合物**4**をラセミ体として得てい

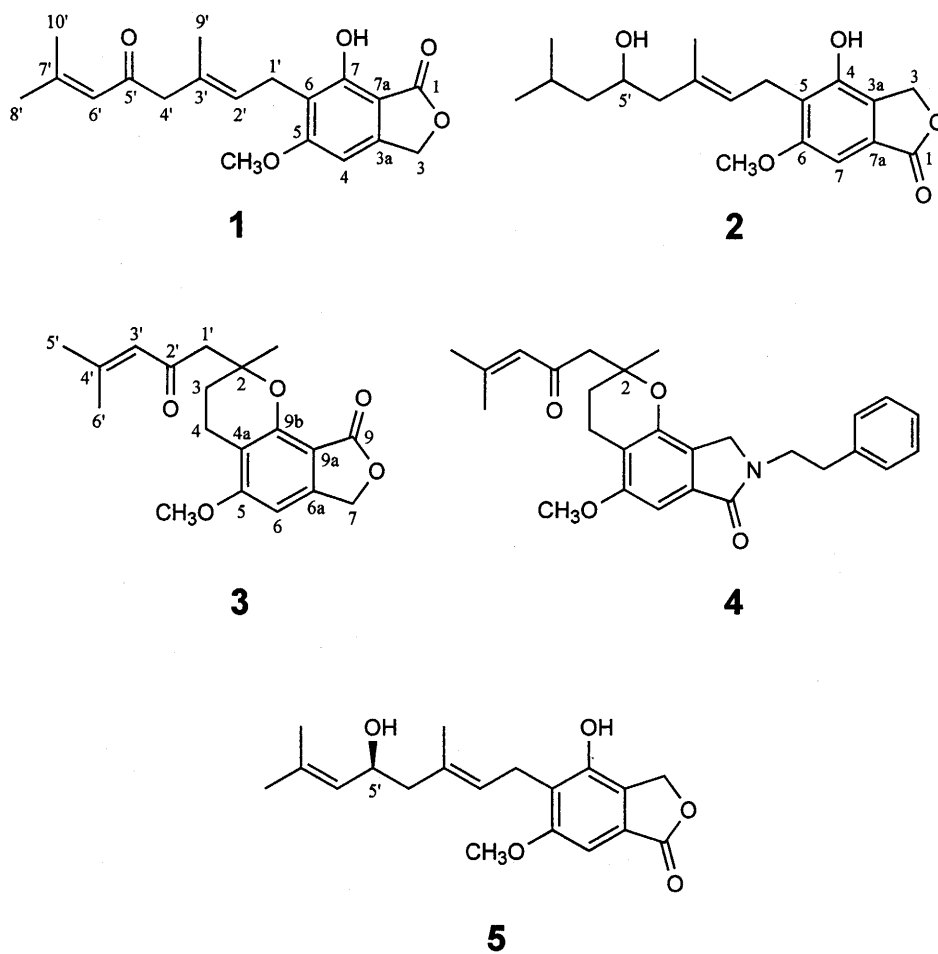


Chart 1

ることからも支持される。¹⁾

実験の部

比旋光度は、日本分光製 DIP-360 型を用いて測定した。IR スペクトルは Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer を用いて測定した。UV スペクトルは Beckman DU-64 型を用いて測定した。HR-EI-MS は日本電子 JMS-DX 303 型を用いて測定した。¹H- 及び ¹³C-NMR スペクトルは日本電子 JNM-LA 600 型を使用し、内部標準物質に tetramethylsilane (TMS) を用いて測定した (略語: s = singlet, d = doublet, dd = double doublet, ddd = double double doublet, t = triplet, qq = quartet quartet, m = multiplet, br = broad)。化学シフトは δ 値 (ppm) で示し、結合定数 (J) は Hz で表した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーは充填剤として Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh) を使用した。分取 HPLC は、東ソー製装置 (ポンプ, CCPD; 検出器, RI-8010, UV-8010) を使用した。

抽出及び分離 市販のヤマブシタケ子実体 1.3 kg を Et₂O で抽出後、抽出液を濃縮し、Et₂O エキス 6.8 g を得た。これをシリカゲルカラムク

ロマトグラフィー [*n*-hexane–AcOEt (7 : 3–1 : 7, AcOEt, MeOH)] に付して分画を行い、フラクション (fr.) 1–32 を得た。次に, fr. 14 を分取 HPLC [column, TSKgel ODS-120T (7.8 mm i.d.×30 cm, Tosoh); mobile phase, MeOH–H₂O (7 : 1); flow rate, 1.0 ml/min; column temp., 40 °C; detection, RI and UV (255 nm)] に付し、化合物 **1** (0.3 mg), 化合物 **2** (0.1 mg) 及び化合物 **3** (0.3 mg) を得た。

6-[(2'*E*)-3',7'-Dimethyl-5'-oxo-2',6'-octadienyl]-7-hydroxy-5-methoxy-1(3*H*)-isobenzofuranone (**1**) 無色油状物。UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 219 (4.6), 250 (4.3), 292 (3.5)。IR ν_{\max} (CHCl₃) cm⁻¹: 3453, 1749, 1680, 1605。HR-EI-MS m/z : 330.1475 (M^+ , Calcd for C₁₉H₂₂O₅; 330.1467)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.79 (3H, d, J = 0.7 Hz, H₃-9'), 1.85 (3H, d, J = 1.1 Hz, H₃-8'), 2.13 (3H, d, J = 1.1 Hz, H₃-10'), 3.02 (2H, s, H₂-4'), 3.42 (2H, d, J = 7.3 Hz, H₂-1'), 3.90 (3H, s, CH₃O-5), 5.24 (2H, s, H₂-3), 5.33 (1H, t, J = 7.3 Hz, H-2'), 6.09 (1H, qq, J = 1.1, 1.1 Hz, H-6'), 6.49 (1H, s, H-4), 7.74 (1H, s, OH-7)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 16.4 (C-9'), 20.7 (C-10'), 21.8 (C-1'), 27.7 (C-8'), 55.5 (C-4'), 56.2

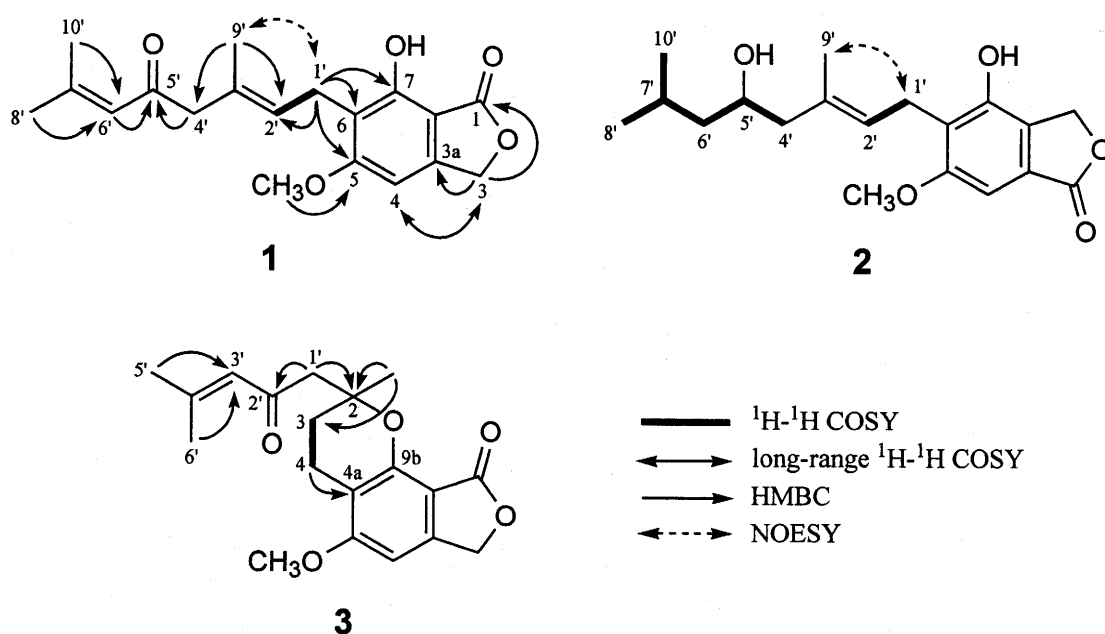


Fig. 1.

(CH₃O-5), 70.4 (C-3), 96.1 (C-4), 104.3 (C-7a), 116.2 (C-6), 122.8 (C-6'), 126.3 (C-2'), 130.4 (C-3'), 146.1 (C-3a), 154.6 (C-7), 155.6 (C-7'), 164.8 (C-5), 172.8 (C-1), 199.5 (C-5').

5-[(2'*E*)-3',7'-Dimethyl-5'-hydroxy-2'-octenyl]-4-hydroxy-6-methoxy-1(3*H*)-isobenzofuranone (**2**) 無色油状物. UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 212 (4.6), 258 (4.1), 295 (3.6). HR-EI-MS m/z : 334.1767 (M^+ , Calcd for C₁₉H₂₆O₅; 334.1780). ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.93, 0.94 (each 3H, d, $J = 6.6$ Hz, H₃-8', H₃-10'), 1.25 (1H, m, H-6'), 1.41 (1H, m, H-6'), 1.76 (1H, m, H-7'), 1.86 (3H, s, H₃-9'), 2.07 (1H, dd, $J = 13.6, 10.3$ Hz, H-4'), 2.25 (1H, br d, $J = 13.6$ Hz, H-4'), 3.49 (1H, m, H-1'), 3.60 (1H, dd, $J = 16.5, 6.2$ Hz, H-1'), 3.86 (1H, m, H-5'), 3.87 (3H, s, CH₃O-6), 5.21 (2H, s, H₂-3), 5.35 (1H, m, H-2'), 6.97 (1H, s, H-7).

3,4-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-2-(4'-methyl-2'-oxo-3'-pentenyl)-9(7*H*)-oxo-2*H*-furo [3,4-*h*] benzopyran (**3**) 無色油状物. $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$ ($c = 0.03$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 220 (4.3), 250 (4.0), 285 (3.4). IR ν_{\max} (CHCl₃) cm⁻¹: 1752, 1672, 1604. HR-EI-MS m/z : 330.1490 (M^+ , Calcd for C₁₉H₂₂O₅; 330.1467). ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.45 (3H, s, CH₃-2), 1.91 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H₃-5'), 1.97 (2H, m, H₂-3), 2.14 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H₃-6'), 2.60 (1H, dd, $J = 17.6, 7.0$ Hz, H-4), 2.66 (1H, ddd, $J = 17.6, 6.2, 6.2$ Hz, H-4), 2.76 (1H, d, $J = 14.3$ Hz, H-1'), 2.88 (1H, d, $J = 14.3$ Hz, H-1'), 3.90 (3H, s, CH₃O-5), 5.14 (2H, s, H₂-7), 6.41 (1H, br s, H-3'), 6.42 (1H, s, H-6). ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 16.8 (C-4), 20.9 (C-6'), 24.0 (CH₃-2), 27.7 (C-5'), 30.0 (C-3), 53.4 (C-1'), 56.0 (CH₃O-5), 68.4 (C-7), 76.8 (C-2),

94.7 (C-6), 106.1 (C-9a), 111.0 (C-4a), 125.1 (C-3'), 149.0 (C-6a), 156.3 (C-4'), 163.0 (C-5), 198.5 (C-2'). Signals of C-9 and C-9b were not observed.

謝辞 本研究に当たり、MS 及び NMR スペクトルを測定して頂いた本学中央機器室の方々に深謝致します。

REFERENCES

- 1) Part XXIV: Yaoita Y., Danbara K., Kikuchi M., *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 1202 – 1203 (2005).
- 2) Namba T., "Chemistry and Biochemistry of Mushrooms," eds. by Mizuno T., Kawai M., Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1992, pp. 251 – 267.
- 3) Kawagishi H., Ando M., Mizuno T., *Tetrahedron Lett.*, **31**, 373 – 376 (1990).
- 4) Kawagishi H., Ando M., Sakamoto H., Yoshida S., Ojima F., Ishiguro Y., Ukai N., Furukawa S., *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4561 – 4564 (1991).
- 5) Kawagishi H., Ando M., Shinba K., Sakamoto H., Yoshida S., Ojima F., Ishiguro Y., Ukai N., Furukawa S., *Phytochemistry*, **32**, 175 – 178 (1993).
- 6) Kawagishi H., Ando M., Mizuno T., Yokota H., Konishi S., *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 1329 – 1331 (1990).
- 7) Takaishi Y., Uda M., Ohashi T., Nakano K., Murakami K., Tomimatsu T., *Phytochemistry*, **30**, 4117 – 4120 (1991).
- 8) Rama Rao A. V., Reddy R. G., *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4061 – 4064 (1992).