紅麴菌から得られた2種色素の構造について

広井 忠夫*, 嶋 悌 司*
磯部 明彦**, 木村 修 一**

* 新潟県醸造試験場 ** 東北大学農学部栄養化学

Studies on the Structure of Two Pigments Obtained from *Monascus* Species

Tadao HIROI*, Teiji SHIMA*
Akihiko ISOBE**, Shuichi KIMURA**

* Prefectural Institute of Brewing, Niigata

** Laboratory of Nutrition, Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai

Two natural pigments, orange and violet, produced by *Monascus anka* H-26 were extracted.

Structures of these materials were examined by the measurement of ultra violet, visible, infrared, nuclear magnetic resonance, and mass spectra along with elementary analysis and melting point.

From these results it was found that orange dye is monascorubrin and violet dye is monascorubramine.

(Received July 22, 1975)

著者らは前報¹⁾において、紅麴菌が産生した色素のうち黄色の柱状結晶である ankaflavin の構造を明らかにするとともに、赤色の色素 monascamine の構造を推定した。

そこで、今回は、紅麴菌菌体より分離、精製した色素2種類について、その構造を検討し、同定したので報告する。

実験方法

1. 紅麴菌より色素の抽出

培地組成は、ショ糖 100 g, ペプトン 10 g, 硫酸マグネシウム 0.5 g, 酒石酸 1 g, L-アスパラギン 3 g, リン酸 1 カリウム 1 g, 蒸留水 1 l である。この培養液に紅麴菌(*Monascus anka* H-26)を接種し、30~31°Cで20日間振盪培養した。このような培養方法で得られた菌体を磨碎し、凍結乾燥をおこなった。つぎに、この乾燥物を Fig. 1, Fig. 2 に示すような抽出方法により抽出し、そこで得られた物質を a, b とした。

なお、a, b それぞれの収量は紅麴菌重量に対して約1%, 0.9% であり、a は橙色針状結晶、b は紫色針状結晶であった。さらに、物質 a, b が薄層クロマトグラフィーにより、1 スポットであることを確認するため、エーテル+ベンゼン (1:3) 溶液で物質 a を展開したと

ころ R_f 値 0.63, クロロホルム+アセトン (3:2) 溶液で物質 b を展開したところ R_f 値 0.57 を得、それぞれ1 スポットであることを確認した。つぎに、以下の機器測定をおこない、a, b の構造を同定した。

2. 分析法

単離精製された物質 a, および b につき、紫外、可視、赤外部の吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトル、質量スペクトルを検討し、また、元素分析、融点等を測定した。

実験結果

1. 物質 a および b の吸収スペクトル

物質 a, b それぞれにつき、95% エタノールを溶媒として、紫外部、可視部吸収スペクトルを測定した。その値は Fig. 3 に示すように、a, $\lambda_{\max}$ (95% エタノール): 242 (ϵ : 12,075, sh), 288 (ϵ : 9,488), 412 (ϵ : 16,330), 470 (ϵ : 26,013) nm, b, $\lambda_{\max}$ (95% エタノール): 254 (ϵ : 13,202), 306 (ϵ : 21,965), 375 (ϵ : 8,050, sh), 424 (ϵ : 14,260), 538 (ϵ : 17,687) nm であった。これらの値は先に Hadfield ら²⁾ が monascorubrin について測定した値, $\lambda_{\max}$ (95% エタノール): 244 (ϵ : 12,589, sh), 286 (ϵ : 9,550), 416 (ϵ : 18,197), 470 (ϵ : 26,915) nm, また、Fielding ら³⁾ が monascorubramine について測定した値, $\lambda_{\max}$ (95% エタノール): 255 (ϵ : 14,791), 306 (ϵ : 22,909), 375 (ϵ : 9,333, sh), 430 (ϵ : 8,710), 560 (ϵ : 18,621) nm 等と比較し

* 〒 951 新潟県新潟市水道町 2

** 〒 980 宮城県仙台市堤通兩宮町 1-1

Fig. 1. Extraction procedure of dyes.

Fig. 2. Extraction procedure of a dye.

Fig. 3. Absorption spectra of products a and b. solvent: 95% EtOH.

a; product a, b; product b.

た結果、物質 a は monascorubrin, b は monascorubramine であろうと推定された。

2. 物質 a および b の赤外線吸収スペクトル

物質 a はスジョール, b はクロロホルムで測定した。結果は物質 a については, Fig. 4, 物質 b については Fig. 5 に示したように, 物質 a に関しては, 五員環ラ

クトン $\left[\text{O} = \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \right]$ に基づく吸収が 1757cm^{-1} に, 1724

Fig. 4. IR spectrum of product a (Nujol).

Fig. 5. IR spectrum of product b (CHCl₃).

cm⁻¹ には側鎖の $\begin{bmatrix} -\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{bmatrix}$ カルボニルに基づく吸収,

1656cm⁻¹ には環状カルボニル $\begin{bmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \parallel \\ \text{O} \end{bmatrix}$ に基づく吸収,

1631cm⁻¹ にはポリエン $[-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3]$ に基づく吸収が得られた。また、物質 b に関しては、1713 cm⁻¹ に五員環ラク톤に基づく吸収、1680cm⁻¹ には側鎖のカルボニルに基づく吸収、1658 cm⁻¹ には環状カルボニルに基づく吸収、1623cm⁻¹ にはイミノ基

$\begin{bmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \parallel \\ \text{NH} \end{bmatrix}$ のベンディングに基づく吸収が得られた。

以上、物質 a のデータは Hadfield ら²⁾, Kumasaki ら⁴⁾ の値, 1757, 1724, 1656, 1631cm⁻¹, また、物質 b については、大橋⁵⁾ の値, 1713, 1680, 1658, 1623cm⁻¹ 等と良好な一致をみた。赤外線吸収スペクトルのデータからも、物質 a は monascorubrin, b は monascorubramine の可能性が支持された。

3. 物質 a および b の核磁気共鳴スペクトル

物質 a, b をそれぞれ, CDCl₃ を溶媒として測定をお

こなった。結果は Fig. 6, Fig. 7 に示した。物質 a について、 δ 0.86 ppm (3H, t) に $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3]$ のメチルプロトン、 δ 1.28 ppm (10H, m) に $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3]$ のメチレンプロトン 5 個分、 δ 1.69 ppm (3H, s) に環に直接ついたメチルプロトン

のメチルプロトン、 δ 2.91 ppm (2H, t) に $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3]$ のメチレンプロトン、 δ 5.98 ppm (1H, d) に $[-\text{C}^*=\text{C}-\text{CH}_3]$ の * 印炭素に付いたプロトン、 δ 6.12

δ 6.45 ppm (1H, m) に $[-\text{C}^*=\text{C}-\text{CH}_3]$ の * 印炭素に付いたプロトン、 δ 6.86 ppm (1H, s) に

Fig. 6. NMR spectrum of product a at 60 Mc in CDCl_3 .

Fig. 7. NMR spectrum of product b at 60 Mc in CDCl_3 .

ppm (1H, s) に の * 印炭素に付いたプロト

ンのシグナルが得られた。これらの値は Hadfield ら²⁾ の値, 0.87 ppm (t), 1.30 (m), 1.73 (s), 1.97 (d), 2.93 (t), 6.12 (d), 6.27 (s), 6.60 (m), 6.92 (s), 7.95 (s) 等と良好な一致を得た。

また, 物質 b については, δ 0.85 ppm (3H, t) に $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3]$ のメチルプロトン, δ 1.30 ppm (10H, m) に $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3]$ のメチレンプロトン 5 個分, δ 1.79 ppm (3H, s) に環に直接ついたメチルプロトン , δ 2.04 ppm (3H, d) に

$[-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3]$ のメチルプロトン, δ 2.87 ppm (2H, t) に $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3]$ のメチレンプロトン, δ 6.30 ppm (1H, d) に $[-\text{C}^*=\text{C}-\text{CH}_3]$ の * 印炭素に付いたプロ

トン, δ 6.44 ppm (1H, s) に の * 印炭素

に付いたプロトン, δ 6.70 ppm (1H, s) に の * 印炭素に付いたプロトン, δ 6.74 ppm (1H, s) に

の * 印炭素に付いたプロトン, δ 6.92 ppm

(1H, m) に $[-\text{C}^*=\text{C}-\text{CH}_3]$ の * 印炭素に付いたプロトン, δ 9.20 ppm (1H, s) に のような環窒素

に付いたプロトンのシグナルが得られ, Kumasaki⁴⁾, 大橋⁵⁾ らの測定値, 0.89 ppm (t), 1.34 (m), 1.88 (s), 2.00 (d), 3.37 (t), 6.53 (s), 6.88 (s), 8.50 (s) と良好な一致をみた。

核磁気共鳴スペクトルのデーターからも物質 a は monascorubrin, b は monascorubramine の妥当性が支持された。

以上で, はば物質 a, b の構造が確認されたが, さらに質量分析, 元素分析の検討を加えた。

4. 物質 a および b の質量分析

物質 a および b の分子イオンピークは ($m/e=382$), ($m/e=381$) であった。これらは Fig. 8 に示した。

さらに, 物質 a の母核に由来するイオンピークが 200, 環に直接ついたメチル基 1 個分を加えた 215, 環に隣接したカルボニル基を加えた 228, 炭素 3 個分の側鎖を加えた 241, 256 のイオンピーク (母核+メチル基+側鎖),

Fig. 8. Mass spectra of products a and b.

Table 1.

Sample	Formula	Analysis (%)			
		C	H	O	N
a		(71.53)	(6.67)	(21.80)	
Monascorubrin	$C_{23}H_{26}O_5$	(72.23)	(6.85)	(20.92)	
b		(71.88)	(7.23)	(17.52)	(3.37)
Monascorubramine	$C_{23}H_{27}O_4N_1$	(72.42)	(7.13)	(16.78)	(3.67)

(a) Monascorubrin

(b) Monascorubramine

Fig. 9. Structure of products a and b.

R: C_7H_{15}

メチレン基6個分を加えた339などのピークが観測された。また物質bの解裂パターン様式はほぼ物質aと同じであったが、母核のイオンピークは199、環に直接ついたメチル基1個分を加えた214、環に隣接したカルボニル基を加えた227、炭素3個分の側鎖を加えた240、母核+メチル基+側鎖の255、メチレン基6個分を加えた339などのイオンピークが得られた。

5. 物質aおよびbの元素分析

物質a, bの元素分析はTable 1に示したように、計算値に近い良好な結果が得られた。なお、融点については、物質a (142°)、物質b (207°)であり、文献値²⁾の $142\sim143^\circ$, $207\sim208^\circ$ と一致したが、標品が得られなかったので混融試験はできなかった。

以上の結果より、物質aはmonascorubrin、物質bはmonascorubramineであると同定した。構造式についてはFig. 9に示した。

要 約

紅麹菌が産生する色素のうち、橙色の針状結晶物質は monascorubrin、紫色の針状結晶物質は monascorubramine であると決定した。

最後に、本研究を行なうにあたり機器測定の方をとり、東北大学薬学部、高橋威夫博士、堀江 孝氏、農学部、鈴木建夫博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 磯部明彦, 若生 豊, 広井忠夫, 嶋 悌司, 木村 修一: 栄養と食糧, 28, 207~211 (1975)
- 2) Hadfield, J.R., Holker, J.S.E. and Stanway, D.N.: *J. Chem. Soc.*, 1967, 751
- 3) Fielding, B.C., Haws, E.J., Holker, J.S.E., Powell, A.D.J., Robertson, A., Stanway, D.N. and Whalley, W.B.: *Tetrahedron Letters*, No. 5, 24 (1960)
- 4) Kumasaki, S., Nakanishi, K., Nishikawa, E. and Ohashi, M.: *Tetrahedron*, No. 18, 1171 (1962)
- 5) 大橋 守: 化学の領域, 15, 811~821 (1961)

(昭和50年7月22日受理)