[農化 第 45 卷, 第 5 号, p. 242~245, 1971]

酒精発酵におけるイソプレノイドの生成

平 友 恒
(京都女子大学家政学部)

昭和 45 年 10 月 5 日 受 理

On the Formation of Isoprenoids in Alcoholic Fermentation [Note]

By Tomotsune TAIRA
Kyoto Women's University

In the previous papers, the author reported that diterpenes and sesquiterpenes were present in unsaponified part of fusel oil from rice brandy and the others. Sesquiterpene alcohol was also isolated from unsaponified part of fusel oil as a resultant of alcoholic fermentation of sweet potato or cane molasses. Furthermore, citronellol, α -terpineol and linalol in sweet potato fusel oil were identified by gas-chromatography and IR spectra.

In the present paper, above-mentioned diterpenes are reinvestigated. It is found that they are identical with each other not only from the method of high temperature gas-chromatography but also from NMR, UV, and IR spectra. From those results, it can be conclude that the isoprenoid compounds are formed as the common metabolites in various alcoholic fermentation with yeast.

(Received October 5, 1970)

著者⁽¹⁾は、かつて米酒フーゼル油の高沸点不鹼化物中からそれぞれ 1 種ずつの sesquiterpene および diterpene と考えられる物質を分離し、それらの理化学的諸性質を明らかにして前者を orizalene, 後者を orizaloren と命名した。その後、著者^(2,3)は、甘蔗糖蜜および甘藷を原料とする酒精発酵において副生するフーゼル油の高沸点不鹼物についても検討し、そのいずれからもそれぞれ sesquiterpene および diterpene に相当する物質を分離するとともに、sesquiterpene alcohol をも分離した。

当時著者⁽³⁾は、両者から別々に得た sesquiterpene alcohol をわずかな理化学的性質の差から、それぞれに異なった物質と考え、原料植物に因んで甘藷原料のフーゼル油から得たものに ipomoeol, 甘蔗糖蜜原料のフーゼル油から得たものには saccharol の名を与えた。しかしその後の検討により、これらは分離源を異にただけであって、いずれの物質も複環性 3 級アルコールの性質を示し、活性炭とともに熱すると Ruzicka⁽⁴⁾ の分類に

よる thioquiazulene を生成するほか、その他の諸性質においても相互によく一致する物質であることを確認したので、この sesquiterpene alcohol が各種フーゼル油に共通な普遍性のある同一成分であると結論し、ipomoeol および saccharol の名を廃し、両者ともに zymosesquiterpene alcohol⁽⁶⁾ と改称、訂正した。

このような事実からすれば、原料を異にする 3 種のフーゼル油からそれぞれに分離した前述の sesquiterpene および diterpene もまた、各種フーゼル油に共通な一般成分として存在する全く同一の物質であることが推論できる。

また最近著者^(6,7)は、分取用ガスクロマトグラフィーを用いて、各種フーゼル油中の比較的低温部分を検討したが、それらから linalol, α -terpineol, citronellol, geraniol などのイソプレノイド化合物を単離、同定することができた。このような諸事実をも併せて考察してみると、さきのテルペン類をも含めた一群のイソプレノイド化合物が、酒精発酵において原料あるいは発酵に関

与した微生物の種の相異に関係なく、普遍的に生成される共通な発酵生産物であると考えざるを得ない。

今回著者は、このような観点にたち、検討未了であったフーゼル油中の diterpene 化合物について再吟味することにし、各種フーゼル油から分離、保存していた試料を用いて相互の理化学的諸性質を比較検討した。その結果として、それらが著者の予期したとおり全くの同一物質であることが確かめられ、著者のさきの推論の妥当なことを明らかにし得たので報告する。

実 験 の 部

1) 供試材料： 甘蔗糖蜜および甘藷を原料とした酒精発酵での副生フーゼル油から高沸点不飽和化部分として分離^(2,9)し、封管中に保存していた2種の diterpene を試料とした。また比較試料として、同様に保存していた米酒油中の diterpene である orizaloren⁽¹⁾を用いた。なお、以下の記載には甘藷からの diterpene を SP、甘蔗糖蜜からのものは CM と略記する。

2) 理化学的諸性質の比較同定： 前項の2種の試料 SP, CM と orizaloren との元素分析および分子量の測定値は次のとおりで、いずれも $C_{20}H_{32}$ の分子式と一致した。

測定値 SP : C 11.81, H 88.46% ; MW. 269

(V. P. O 法)

CM : C 11.84, H 87.88% ; MW. 269

(V. P. O 法)

orizaloren : C 11.90, H 88.27% ; MW. 270

(V. P. O 法)

計算値 $C_{20}H_{32}$: C 11.84, H 88.16% ; MW. 272.4

また、エタノール中で旋光性 ($c=1.0\%$) を測定したところ、SP も CM もともに orizaloren と同様⁽¹⁾, $[\alpha]_D^{25} = \pm 0^\circ$ を示した。第1図は SE-30 を担体としたカラムを用い、250°C でガスクロマトグラフィーを行なった結果を示したもので、SP, CM および orizaloren は、いずれも同一保持時間のところに単一のピークを与えた。

なお、SP および CM の示す紫外部ならびに赤外部の吸収スペクトルを、orizaloren のそれらと比較して第2図および第3図に示したが、紫外部では3者とも 229 $m\mu$ に $E_{1cm}^{1\%} = 550 \sim 565$ および 253 $m\mu$ に $E_{1cm}^{1\%} = 100 \sim 135$ の吸収極大を与えており、赤外部の吸収スペクトルも相互にほとんど一致した吸収を示している。さらに

第1図 各種フーゼル油より得た diterpene のガスクロマトグラフィー

1: Orizaloren (米酒フーゼル油成分)
2: CM (甘蔗糖蜜を原料としたもの)
3: SP (甘藷を原料としたもの)

第2図 各種フーゼル油より得た diterpene の紫外部吸収スペクトル

(1, 2, 3は第1図と同じ, $c \approx 0.003\%$ in *n*-hexane)

これら3検体について測定した NMR の結果も互いによく一致し、これらが相互に全く同一の化合物であることを示した。第4図は、代表化合物 orizaloren の NMR を示したものである。

第3図 各種フーゼル油より得た diterpene の赤外部吸収スペクトル (1, 2, 3 は第1図に同じ, 0.05mm spacer)

第4図 Orizalorene の NMR
スペクトラム (CDCl_3 ,
60 Mc)

結 論

著者は、古くから各種の酒精発酵で副生するフーゼル油中の諸成分、とくに高沸点不飽和化合物を中心に研究を行ない、それらから各種のイソプレノイド化合物を分離してきた。当時著者は、フーゼル油中に見出されるテルペン類は、酒精発酵の際に用いた原料植物に由来するもので、原料を異にしたものからは別種のもので得られると考えていた。しかし、その後の研究により、各種のイソプレノイド化合物が原料を異にしたフーゼル油のいずれからも分離でき、相互に同定できたことから、それらは酒精発酵における共通生産物であると考えに至った。

このことは、近年のテルペン化学の進歩に照らして、イソプレノイド化合物が mevalonic acid から出発し、複雑な生化学的縮合反応によって生合成されることが明らかにされている現在、きわめて妥当な推論であったと考えられる。いずれにしても、著者はこのような観点において検討未了のままになっていた各種フーゼル油より得

た 3 種の diterpene についても、その相互異同を明らかにしておく必要があった。本報により著者の推論したように、甘蔗糖蜜を原料とした酒精発酵においても、また甘藷を原料とした酒精発酵においても、著者⁽¹⁾が最初に米酒フーゼル油から分離した diterpene 化合物, orizalorenene と同一物質を生成していたことが明らかとなった。もちろん、このようなテルペン化合物がどのような化学構造をもち、またどのような生合成経路で生成してくるかについてもきわめて関心のあるところであるが、それらの解明は期界の研究者による今後の検討に委ねたいと考える。

-
- (1) 平 友恒：農化, **5**, 834 (1929).
 - (2) 平 友恒：農化, **9**, 379 (1933).
 - (3) 平 友恒, 舛島恒夫：農化, **10**, 232 (1934).
 - (4) L. Ruzicka, A. J. Haagen-Smit : *Helv. Chim. Acta*, **14**, 1104 (1931).
 - (5) 平 友恒：農化, **11**, 594 (1935).
 - (6) 平 友恒：農化, **37**, 49 (1963).
 - (7) 平 友恒：農化, **37**, 630 (1963).