

# キラルカラムを用いた shikonin 類の分析と、硬紫根、軟紫根における shikonin 類の光学異性体比の特徴を利用した (*R*)-shikonin 及び (*S*)-shikonin の効率的生産

(2013年11月7日受付)

(2014年2月3日受理)

松本恵実<sup>a, b)</sup>、牧岡富広<sup>b)</sup>、柳瀬笑子<sup>a)</sup>、中塚進一<sup>a, b)</sup>

a) 岐阜大学大学院連合農学研究科

b) 長良サイエンス株式会社

Analysis of shikonins by chiral-HPLC and development of easy method for preparing (*R*)-shikonin and (*S*)-shikonin using characteristic of the RS mixture in the shikonins from "Koshikon" (the roots of *Lithospermum erythrorhizon*) and "Nanshikon" (the roots of *Arnebia euchroma*)

(Received November 7, 2013)

(Accepted February 3, 2014)

Emi Matsumoto<sup>a, b)</sup>, Tomihiro Makioka<sup>b)</sup>, Emiko Yanase<sup>a)</sup>, Shin-ichi Nakatsuka<sup>a, b)</sup>

a) The United Graduate School of Agricultural Science, Gifu University

b) Nagara Science Co., Ltd.

## Abstract

"Koshikon" (the roots of *Lithospermum erythrorhizon*) and "Nanshikon" (the roots of *Arnebia euchroma*) have been used as natural dye and medicine. Interestingly, shikonins, the components of those species, exist as mixture of enantiomers.

In this report, we isolated six shikonins from "Kōshikon", and five shikonins from "Nanshikon", and determined the enantiomer ratios of them by chiral-HPLC analysis. From the "Kōshikon", acetylshikonin and  $\beta$ -hydroxyisovalerylshikonin were obtained with the low R/S ratio (74/26 and 90/10), while isobutyrylshikonin,  $\beta$ , $\beta$ -dimethylacrylshikonin,  $\alpha$ -methyl-*n*-butyrylshikonin and isovalerylshikonin were obtained as almost pure *R*-form (>95%). On the other hand, the "Nanshikon" gave acetylshikonin with the low R/S ratio (34/64), and isobutyrylshikonin,  $\beta$ , $\beta$ -dimethylacrylshikonin,  $\alpha$ -methyl-*n*-butyrylshikonin and isovalerylshikonin as almost pure *S*-form (just about 100%).

Generally, enantiopure shikonins have been obtained by hydrolysis of shikonin derivatives followed by several recrystallizations. We established an easy and efficient method for preparing enantiomerically pure (*R*)-shikonin and (*S*)-shikonin by removing low-enantiopure acetylshikonin and  $\beta$ -hydroxyisovalerylshikonin from shikonins before the hydrolysis.

Keywords: 硬紫根、軟紫根、シコニン、アルカニン、光学異性体

*Lithospermum erythrorhizon*, *Arnebia euchroma*, shikonin, alkannin, enantiomer

## I 緒言

紫根は中国、日本等で古来より染料や医薬品として用いられてきた<sup>1)</sup>。染料としては例えば聖徳太子の冠位十二階では最高位の冠が紫色で、その染色に紫根が用いられたと言われている。紫根は広く染色にもちいられ、現在でも秋田県鹿角紫根染、岩手県南部紫根染等で利用されている。

紫根は医薬品としても用いられ、江戸末期の外科医華岡青洲が紫根を膏薬の原料として用いて外用膏薬、紫雲膏を調合し、皮膚病、火傷の薬として使用した事が知られている。また、日本薬局方に収載されている紫根はムラサキ科ムラサキ *Lithospermum erythrorhizon* Siebold et Zuccarini (*Boraginaceae*) の根であり<sup>2)</sup>、木化した中心柱が多く硬いことから硬紫根と呼ばれている。一方、同じムラサキ科の