

沈 香 の 生 薬 学 的 研 究 (第 6 報)¹⁾伽 南 香 に つ い て²⁾

山形悦子, 米田該典*

大阪大学薬学部

Pharmacognostical Studies on the Crude Drug of Agarwood (VI)¹⁾On "Kanankoh"²⁾

ETSUKO YAMAGATA and KAISUKE YONEDA*

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University,
1-6 Yamada-oka, Suita, Osaka 565, Japan*

(Received December 20, 1986)

Kanankoh is a kind of agarwood of high quality. The difference between Kanankoh and other agarwood (Jinkoh) was studied by comparing the compositions of their acetone extracts by TLC and GLC. Kanankoh contained 2-[2-(4'-methoxyphenyl)ethyl] chromone (1), 6-methoxy-2-[2-(4'-methoxyphenyl)ethyl]chromone (2), 2-(2-phenylethyl)chromone (3), which were not found in Jinkoh. Essential oil of Kanankoh contained several sesquiterpenoids which were also detected in Jinkoh from Vietnam. 40–80%, acetone extracts including 9–56% of 1 and 3 were obtained from Kanankoh.

Keywords—agarwood; Kanankoh; 2-(2-phenylethyl)chromone; essential oil; sesquiterpenoids; quality evaluation

伽南香（伽楠香，奇楠香，伽羅などとも称する）は沈香の一種で，品質が高いものと評価され，古くから沈香と名称を区別して用いられてきた．市場においてはたしかに伽南香と沈香は香りや外観の違いによって区別されているが，その違いについての化学的な解明はまだなされていない．

著者らはこれまで沈香の形態および精油成分の組成を明らかにしてきた³⁾ が，それら精油成分以外に，伽南香から特有の成分として 2-[2-(4'-methoxyphenyl)ethyl] chromone (1) と 6-methoxy-2-[2-(4'-methoxyphenyl)ethyl]-chromone (2) を単離し構造決定した⁴⁾．今回さらに，伽南香から 2-(2-phenylethyl)chromone (3) を単離し，精油成分および三つのフェニルエチルクロモン化合物について薄層クロマトグラフィー (TLC) とガスクロマトグラフィー (GLC) を用いて沈香と比較しながら伽南香の成分組成を明らかにしたので報告する．

実 験 の 部

1. 標 品

これまで単離構造決定したセスキテルペノイド^{3b)} および 1, 2, 3 を用いた．3 の 2-(2-phenylethyl)chromone は伽南香（試料 7）2.5 g をアセトン 100 ml で 3 時間還流して得たエキスを 2 回薄層分離 [薄層板; Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) 厚さ 0.5 mm, 溶媒 1; benzene : AcOEt (10 : 1), 溶媒 2; hexane : AcOEt (5 : 3)] を行い単離した (収量 76 mg)．

2-(2-phenylethyl)chromone——淡黄色針状結晶 mp. 65–66°C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1642, 1601, 1460, 1380 MS m/z : 250(M⁺ 32.2%), 131(6.8), 121(4.5), 92(27.0), 91(100), 65(3.4), ¹H-NMR; 8.28(m, 1H), 7.35(m, 8H), 6.24(s, 1H), 3.05(m, 4H), ¹³C-NMR; 178.07(s), 168.29(s), 156.42(s), 139.70(s), 133.36(d), 129.15(d), 128.58(d×2), 128.21(d×2), 126.52(d), 125.68(d), 124.87(d), 123.76(s), 117.75(d), 110.20(s), 36.03(t), 32.96(t)．本品の以上の分析値は文献⁵⁾の 2-(2-phenylethyl)chromone に一致．

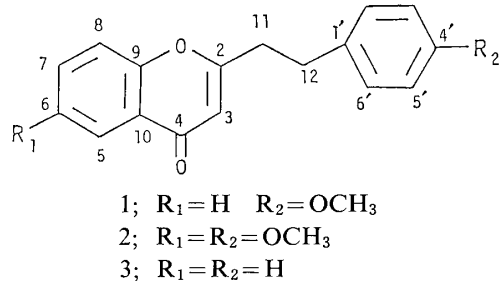


Fig. 1.

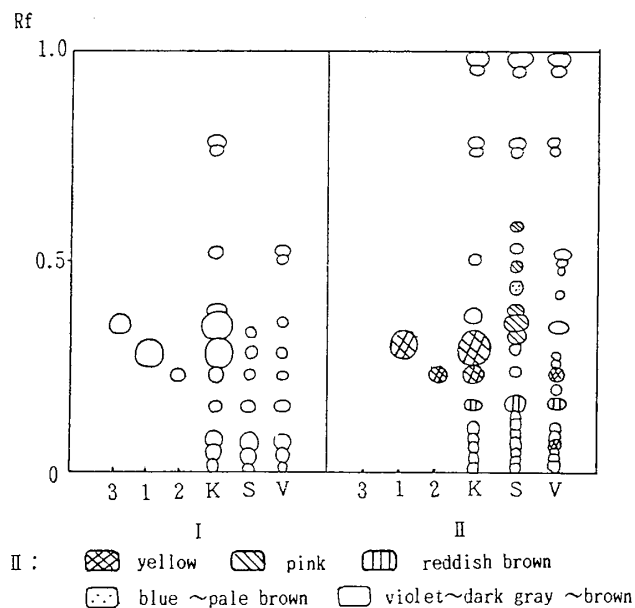


Fig. 2. Thin Layer Chromatograms

Plate; Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck), solvent; benzene: AcOEt (10:1), Detection; I: UV, II: 1%Ce (SO₄)₂/10% H₂SO₄ and heating. K: Kanankoh, S: Jinkoh from Singapore, V: Jinkoh from Vietnam.

TABLE I. Materials

Sample No.	Name	Collected year
1~8	Kanankoh [伽南香]	1977~85
9, 10	" (Ryokuyu) [伽南香 (緑油)]	1985
11	" (Hakuhiryokuyu) [伽南香 (白皮緑油)]	1985
12, 13	" (Kokuyu) [伽南香 (黒油)]	1985
14, 15	" (Chayu) [伽南香 (茶油)]	1985
16	Kyara [伽羅]	1985

2. 実験材料

1977~85年に入手した伽南香16検体を用いた (TABLE I).

3. 試料の調製

各試料 0.4 g を acetone 50 ml で3時間還流して得たエキスを TLC の試料溶液とした. GLC には一部をカラムクロマトによって分離し [Silica gel 60 (Merck, 70~230 mesh), 溶媒条件; benzene: AcOEt (10: 1)] 1~3 をすべて溶出するまで得た分画に 5.38% の coumarin (半井化学, 内部標準物質) の acetone 溶液 0.4 ml を加えて GLC の検液とした.

4. 測定条件

IR: JASCO-A202, MS: HITACHI M-80, ¹³C-NMR: HITACHI FT R-90 22.6 MHz [CDCl₃, tetramethyl silane(TMS)], ¹H-NMR: Hitachi R-22 90MHz (CDCl₃, TMS), 融点測定器: 柳本融点測定器, TLC: 薄層板; Silica gel 60 F₂₅₄(Merck) 厚さ 0.25 mm, 展開溶媒; benzene: AcOEt (10: 1), 検出; UV および 1% Ce(SO₄)₂/10% H₂SO₄ を噴霧後加熱 GLC: Yanaco G2800, column; Methyl Silicone (25 m×0.2 mm i. d.), column temp.; programmed 100~250°C at 5°C/min, carrier gas; N₂ 1.1 kg/cm², detector; FID Integrator: Sic Chromatocorder 11

5. 検量線の作成

内部標準物質 coumarin に対して 1 を 0.45~5.05倍, 3 を 0.70~5.53倍の4種の濃度比のアセトン標準液を作成し, 2~3 μl を GLC に注入した. 1 と 3 の内部標準物質に対するピーク面積比から最小二乗法により算出した回帰

方程式 [1: $y=0.530x-0.228$, 3: $y=0.700x-0.169$] はほぼ原点を通る直線関係を示した. なお, x は濃度比, y は面積比である.

6. 定 量

試料溶液とそれぞれのエキス量に応じて 3~6 μ l を試料として GLC に注入し, それぞれ 3 回繰り返してピーク面積比の平均値を求めた.

7. 添加回収実験

試料 7 のアセトンエキスを標品 1, 3 を添加した後カラムクロマトを 3 回, それぞれ 3 回ずつ GLC によって測定した.

結 果

1. TLC による伽南香と沈香との比較

伽南香と先に報告³⁾した沈香の 2 タイプ, SI 型, V 型の沈香のクロマトグラムを Fig. 2 に示した. UV 照射下では 3 は暗紫色, 1 と 2 は青紫色の蛍光を発し, 硫酸セリウム試薬で発色させると 3 は無色, 1 と 2 は鮮明な黄色を呈した.

いずれの伽南香もほぼ同様のクロマトグラムで, 沈香とは明らかに異なっていた. すなわち, 伽南香には 1 と 3 のスポットが, 他のスポットよりも著しく明瞭に認められ, 2 は多くの伽南香に確認されたが, 認められないものもあった. 沈香では, 3 に相当する R_f 値に暗紫色の蛍光を認めるが, きわめて弱く, また, 1 に相当する R_f 値に淡青

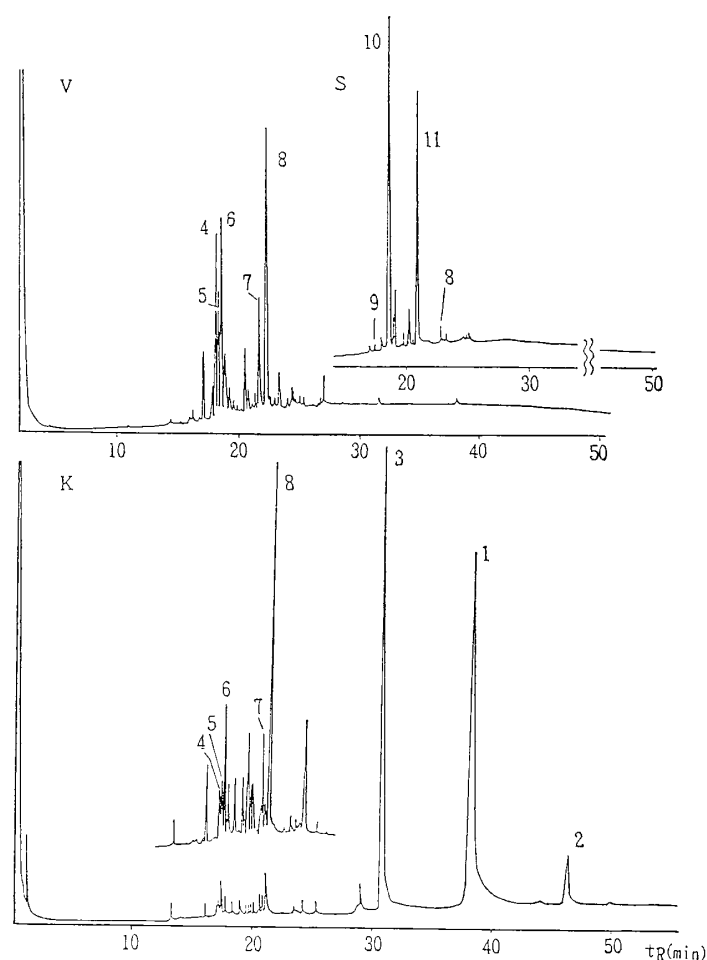


Fig. 3. Gas Chromatograms of Kanankoh (K) and Jinkoh (V: from Vietnam, S: from Singapore)

1: 2-[2-(4'-methoxyphenyl)ethyl] chrome, 2: 6-methoxy-2-[2-(4'-methoxyphenyl)-ethyl]chromone, 3: 2-(2-phenyl)ethyl] chromone, 4: agarospirol, 5: jinkoh-eremol, 6: kusunol, 7: dihydrokaranone, 8: oxo-agarospirol, 9: (-)-10-epi- γ -eudesmol, 10: jinkohol, 11: jinkohol II.

TABLE II. Content of Phenylethyl Derivatives and Acetone Extract (w/w %)

Sample	Acetone extract	Compound/Acetone ext.			Compound/Sample		
		1	3	1+3	1	3	1+3
9 Ryokuyu	40.7	10.2	23.8	34.0	4.2	9.7	13.8
10 "	41.6	19.3	25.2	44.5	8.0	10.5	18.5
11 Hakuhiyokuyu	80.1	18.8	11.0	29.8	15.4	9.0	24.4
12 Kokuyu	39.2	11.9	6.6	18.5	4.7	2.6	7.3
13 "	55.8	9.0	9.6	18.6	5.0	5.4	10.4
14 Chayu	62.2	24.4	17.3	41.7	14.9	10.6	25.5
15 "	60.2	21.3	16.5	37.8	12.8	10.0	22.8
Mean of 16 samples	51.9	15.7	16.2	31.9	8.7	8.6	17.3

色の蛍光を認めるが硫酸セリウム試薬では黄色に発色しなかった。また、沈香の中には、**2**に相当する *Rf* 値に青色の蛍光を認め、硫酸セリウム試薬でわずかに黄色を呈するものもあるが、GLC 等の結果から **2**とは異なるものであった。

2. GLC 分析

1) GLC 条件の検討 試料のアセトンエキ스는樹脂に富むためカラムの劣化の原因となるカラムに吸着する物質を除去するためカラムクロマト分離を行ったが、市販のシリカカートリッジでは、除去できなかった。なお、先に沈香のセスキテルペノイドを GLC によって分析した^{3a)}が、**1**～**3**は本条件で良好に分離・定量することができた。

2) 伽南香と同様に調製した **SI** 型と **V** 型沈香のガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。

伽南香では **1** と **3** のピークが他に比べてきわめて大きい。**1**～**3**は沈香には認められなかった。セスキテルペノイド成分のうち、**V**型の沈香に特有に含まれる dihydrokaranone は伽南香のいずれにも認められ、**SI** 型の沈香に特有の jinkohol と jinkohol II は認められなかった。また、すべての 伽南香に agarospirol, jinkoh-elemol, kusunol, oxo-agarospirol が確認された。

3. 定量精度および添加回収実験

定量精度：同じ試料溶液についての各定量値の C.V. は 3.8～7.2% であった。同一試料における定量値の C.V. は 8.0～10.0% でやや変動がみられた。標品の添加回収率は **1** が 91.6%, **3** が 98.8% と良好な結果を得た。

4. 伽南香のフェニルエチルクロモンの定量

1 と **3** の定量結果とアセトンエキス量は TABLE II に示した。アセトンエキス量は 39.2～80.1% で、平均は 51.9% であった。**1** と **3** はアセトンエキスに対しおのおの 4～28% 含まれ、平均は **1** が 15.7%, **3** が 16.2% であった。**1** と **3** の合計は 9.4～56% で平均は 31.9% であり、エキス中の **1** と **3** の含量は非常に高かった。**1** と **3** は試料に対しておのおの 3～15% で平均は **1** が 8.7%, **3** が 8.6% であった。**1** と **3** の合計は 4.5～25.7% で平均は 17.3% であった。

伽南香のなかでも緑油と称するものはアセトンエキス量が平均をやや下回るが、**3** がエキス中に多く含まれていた。白皮緑油はアセトンエキスが少なく、とくに試料中の **1** の含量が多く、**1** と **3** の合計の含量も多かった。黒油はエキスや試料に対して **1** と **3** は少なく、合計の含量も伽南香全体の平均の 0.4～0.6 倍にすぎなかった。茶油はアセトンエキス量および **1** と **3** の含量が多く、とくに **1** は平均の約 1.5 倍含まれていた。

結 論

伽南香は沈香で、品質が特に優れていると評価されているが、成分組成は沈香と著しく異なっていることが明らかとなった。

1. **1**～**3**は伽南香の特有成分である。また、**1**～**3**は TLC によって明確に確認できる。入手した伽南香のいずれにも **1** と **3** は含まれ、**2** は多くのものに含まれていた。**1**～**3**は沈香には認められない。したがって、**1**～**3**を指標として伽南香と沈香は TLC によって明らかに区別できる。

2. **1**～**3**の定量には GLC を用いた (TABLE II)。**1** と **3** の合計含量は伽南香のアセトンエキスの 9～56% を占めた。これらは熱に安定で芳香はもたないが非常に多量含まれている。

3. 伽南香の精油成分には **V** 型の沈香と共通する成分が多く、**S** 型の沈香を特徴づける成分は確認できなかった。しかし、それら以外にも伽南香には多数の成分が含まれ、組成はきわめて複雑である。

4. 伽南香は沈香に比べて、樹脂や精油が多く、アセトンエキス量では約40～80%を占める。なお、沈香では10～50%である。伽南香も香りや外観によって区分され、緑油、黒油、茶油などの名称が中国においても⁶⁾ 日本市場においても用いられているが、それぞれはアセトンエキス量および 1, 3 の含量に違いがみられた。1～3 はそれ自体芳香をもたないが、エキス量とともに伽南香の品質に大きく関連するものと思われる。

引用文献および注

- 1) 第5報：山形悦子，米田該典，生薬，**40**，275 (1986)。
- 2) 日本生薬学会第33回年会（埼玉，1986年10月）にて一部発表。
- 3) a) 米田該典，山形悦子，水野瑞夫，生薬，**40**，259 (1986)； b) 米田該典，山形悦子，杉本優子，中西 勤，生薬，**40**，252 (1986)； c) 山形悦子，米田該典，生薬，**40**，271 (1986)。
- 4) T. Nakanishi, A. Inada, M. Nishi, E. Yamagata, K. Yoneda, *J. Nat. Prod.*, **49**, 1106 (1986)。
- 5) a) K. Hashimoto, S. Nakahara, T. Inoue, Y. Sumida, M. Takahashi, Y. Masada, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 5088 (1985)； b) K. Picker, E. Pitchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.*, **29**, 2023 (1976)。
- 6) a) 南京薬学院薬材学教研組集体編，“薬材学”，人民衛生出版社，北京，1961，p. 315； b) 謝 宗方，“中薬材品種論述”，上海科学技術出版社，中冊，上海，1984，p. 272。