カンラン(橄欖)の精油成分

樹皮および材について

亀岡 弘, 宮沢三雄, 加藤 浩

(近畿大学理工学部応用化学教室)

昭和 50 年 9 月 22 日 受理

The Constituents of the Essential Oil from *Canarium album* Raeush.

On the Bark and Wood

By Hiromu KAMEOKA, Mitsuo MIYAZAWA and Hiroshi KATO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and
Engineering, Kinki University, Kowakae, Higashiosaka-shi

The constituents of the essential oil of *Canarium album* Raeush. have been studied.

Fresh barks and woods of *C. album* Raeush. on steam distillation gave an essential oil in 0.06% and 0.09% yield, respectively. The essential oil was treated with 5%-sodium carbonate, then with 5%-sodium hydroxide solution, and was separated into the three parts; neutral, sodium carbonate soluble, and sodium hydroxide soluble part. The each part was separated by column chromatography and gas chromatography.

α -Pinene, camphene, β -pinene, β -myrcene, limonene, 1,8-cineole, *p*-cymene, linalool, α -copaene, linalyl acetate, *cis*-*p*-2-menten-1-ol, 1-terpinen-4-ol, *trans*-*p*-2-menten-1-ol, β -caryophyllene, citronellyl acetate, aromadendrene, β -terpineol, α -terpineol, γ -muurolene, terpinyl acetate, neryl acetate, α -muurolene, geranyl acetate, nerol, δ -cadinene, γ -cadinene, geraniol, calamenene, 1-methyl-1'-methoxy-4-isopropyl-7-vinyl-decalin, methyl ether of α -cadinol, methyl myristate, *epi*-cubenol, δ -cadinol, α -cadinol, methyl palmitate, methyl stearate, methyl oleate, methyl linoleate, methyl linolenate, fourteen kinds of carboxylic acid, six kinds of phenolic compound and alkane of C_{10} - C_{32} have been identified through their infrared, mass, nuclear magnetic resonance spectra and chemical method.

(Received September 22, 1975)

緒 言

カンラン(橄欖) *Canarium album* Raeusch. は南ベトナム原産で、中国南部、台湾など熱帯地方に栽培される常緑高木であり、果実は民間薬、食用として用いられる⁽¹⁾。

著者らは、すでに果実の精油成分について研究を行い、 β -caryophyllene, δ -cadinene, alkanes (主成分) など、72 成分の存在を確認し、報告した⁽²⁾。本研究においては、引き続き樹皮および心材の精油成分の検索を行い、中性部から 63 成分、脂肪酸として 14 成分、フェノール性化合物として 6 成分を確認し、特にセスキテルペン類について、新しい知見を得、全貌を明確にした

ので報告する。

実験方法

本研究において、ガスクロマトグラフィーは、分析用として柳本 G-8 型、分取用として柳本 GCG-3 型を使用した。使用したカラムは、それぞれ分析用には PEG-20 M (25%, 5%) (2.5 mm×2.25 m) および SE-30 (30%, 5%) (2.5 mm×2.25 m) を、分取用として PEG-20 M (30%, 5%) (4 mm×3 m) を用いた。測定温度は 50~220°C, キャリヤーガスとしてヘリウムを用いた。

旋光度の測定は、日立 POLARIMETER-PO-B-型旋光計(溶媒: エタノール)によった。また赤外吸収スペクトルの測定には、柳本 ISG-25 型、食塩セル、KRS セ

ルを, また固体試料には KBr 錠剤を使用した. 核磁気共鳴スペクトルの測定には, 日立 R-20 型 (60 MHz) を使用し, 溶媒は四塩化炭素, 内部標準物質としてテトラメチルシランを使用した. 質量スペクトルは島津 LKB-9000 型, GC-MS を使用した. 測定条件はイオン化電圧 70 eV, イオン源温度 210°C である.

1. 試料カンランの樹皮と心材およびその精油

1973 年 8 月, 中華民国台湾省桃園県に生育しているものを伐採して, ただちに日本に持帰り, 樹皮と心材とに分け, 細片した心材 (12.8 kg) は水蒸気蒸留し, 留出液をエーテル抽出し, 窒素気流中にエーテルを留去して精油 12.04 g (収油率 0.094%) を得た. 一方細片した樹皮 (18.0 kg) は, 5 ヶ月間メチルアルコールに浸漬し, その抽出物を水蒸気蒸留し, 留出液をエーテル抽出して, 精油 11.20 g (0.062%) を得た. それぞれの精油の GLC および定数を, Fig. 1 および Table I に示す.

GLC に見られるように, 心材部は多量のアルカン類が推定されるので, 特に大きく異なるピークを除いては樹皮部を中心に成分検索を行った.

2. 精油の化学的処理 樹皮精油 10.20 g をエーテルに溶解し, これに 5% 炭酸ナトリウム溶液を加えて振

盪し, 炭酸ナトリウム可溶部と不溶部に分離した. 炭酸ナトリウム可溶部は 5% 塩酸溶液で微酸性としたのち, エーテル抽出し, 炭酸ナトリウム可溶部 0.21 g を得た. 一方炭酸ナトリウム不溶部は, 5% 水酸化ナトリウム溶液で振盪し, 水酸化ナトリウム可溶部と中性部 9.76 g とに分離した. 水酸化ナトリウム可溶部は 5% 塩酸溶液で微酸性としたのち, エーテル抽出し, 水酸化ナトリウム可溶部 0.18 g を得た.

心材精油 11.04 g も同様にして, 炭酸ナトリウム可溶部 0.30 g, 水酸化ナトリウム可溶部 0.21 g および中性部 10.11 g に分離した.

3. 中性部のカラムクロマトグラフィー 樹皮中性部 9.50 g を内径 24 mm のガラス管に吸着剤として, 300 メッシュの活性アルミナを高さ 30 cm まで充填したカラムを用いて展開した. 展開剤としては *n*-ヘキサン, ペンゼン, エチルエーテル, 酢酸エチル, メチルアルコールの順に *n*-ヘキサン 120 ml, その他のものは 90 ml を用いて溶出し, *n*-ヘキサン部 12 ml, その他は 9 ml, 10 本ずつに分け, 溶出液はアスピレーター減圧下, 窒素気流中で留去し, *n*-ヘキサン部から 4.07 g, ペンゼン部から 1.90 g, エチルエーテル部から 1.12 g, 酢酸エチル部から 1.72 g, メチルアルコール部から 0.65 g の油状物質を得た.

心材中性部 10.04 g も同様に展開し, *n*-ヘキサン部 7.87 g, ペンゼン部 1.03 g, エチルエーテル部痕跡量, 酢酸エチル部 0.69 g, メチルアルコール部 0.35 g の油

	d_4^{25}	n_D^{25}	$(\alpha)_D^{25}$	AV	SV
Bark	0.8767	1.4779	-11.7°	22.8	151.8
Wood	0.8790	1.4850	- 6.5°	5.2	34.2

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Essential Oil of *Canarium album* Raeush. PEG-20 M 5%, 2.25 m, C. T. 60~220°C (4°C/min).

状物質を得た。

4. 炭酸ナトリウム可溶部のジアゾメタンによるエステル化 常法⁽³⁾により, 樹皮炭酸ナトリウム可溶部 0.20 g および心材炭酸ナトリウム可溶部 0.29 g を, それぞれ *o*-トルエンスルホン-N-メチル-N-ニトロソアミドからつくったジアゾメタンを導入してメチルエステルとした。

粗収量: 樹皮 0.20 g, 心材 0.29 g

5. 標準同定物質 モノテルペン化合物およびフェノール類は, 香料会社から提供されたものを精留あるいは再結晶し, 標準試料とした。α-copaene, β-caryophyllene, δ-cadinene はコパイバルサム油, グローブ油, アトラスンダー油から, それぞれ精留およびカラムクロマトグラフィーにより溶出分離, つづいて GLC 分取により得たものを IR, MS で確認し, 標準試料とした。脂肪酸エステルは相当する市販の脂肪酸を常法⁽³⁾によりメチルエステルとしたものを用い, 高級脂肪酸炭化水素は, ユキノシタ⁽⁴⁾およびカルダモン種子⁽⁵⁾から得たものを使用した。

結果と考察

1. 樹皮中性部

1-1. 炭化水素部 (*n*-ヘキサン部): Fig. 1 に示した GLC のピーク No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 15, 18', 20, 21', 23, 24, 26, 27, 29, 31, 32, 32', 34, 35, 38, 44, 46, 47, 49, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60 が検出され, 分離した各成分を必要に応じて GLC 分取を併用して単離を行い, IR, MS スペクトルが標準試料と一致したことより, ピーク No. 3: α-pinene, No. 4: camphene, No. 5: β-pinene, No. 6: β-myrcene, No. 8: limonene, No. 11: *p*-cymene であることを確認した。

ピーク No. 20 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 3020, 1655, 788 (>C=CH-), 1385, 1370 (-CH(CH₃)₂) に吸収を示し, NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.79 (3 H, singlet, CH₃-C<), 0.83 (6 H, broad doublet, CH₃>CH-, $J=6.5$ Hz), 5.15 (1 H, broad multiplet, HC=C<) にシグナルを示した。また MS m/e : 204 (M⁺, 52%), 189 (M⁺-CH₃, 8%), 69 (⁺CH₂CH=C(CH₃)₂, 16%), 55 (CH₃-CH=CH- $\dot{\text{C}}\text{H}_2$, 31%) などのフラグメントが認められた。これらの測定値は, α-copaene の文献値⁽⁶⁾と一致し, 標準試料の GLC における t_R と一致した。

ピーク No. 23 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 3080(=CH₂), 1670, 1640, 880 (>C=CH₂, ^H>C=C<), 1380, 1365, 1180 (CH₃>C<) の吸収がみられ, NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.96, 0.99 (3 H, each singlet, CH₃>C<), 1.57 (3 H, singlet, CH₃- $\dot{\text{C}}=$), 4.82 (2 H, doublet, CH₂=C<) のシグナルを示し, MS m/e : 204 (M⁺, 19%), 189 (M⁺-CH₃, 26%), 161 (M⁺-C₃H₇, 51%), 69 (⁺CH₂-CH=C<CH₃, 100%) が検出され, β-caryophyllene の標準試料の IR, MS, NMR スペクトルおよび GLC の t_R と全く一致した。

ピーク No. 24 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 3080(=CH₂), 1635, 895 (CH₂=C<) に吸収を示し, NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.3~0.9 (2 H, multiplet, HC<CH<), 0.96 (3 H, doublet, CH₃-CH<, $J=6.5$ Hz), 0.98, 1.03 (3 H each, two singlet, CH₃>C<), 1.1~2.5 (11 H, multiplet), 4.53 (2 H, broadened singlet, CH₂=C<) のシグナルが検出された。これらの測定値は, G. Büchi らの報告⁽⁷⁾による aromadendrene の文献値と一致した。また MS m/e : 204 (M⁺, 61%), 189 (M⁺-CH₃, 34%), 161 (M⁺-C₃H₇, 100%), 119 (161⁺-C₃H₆, 55%), 105 (119⁺-CH₂, 74%), 41 (CH₃- $\dot{\text{C}}=$ CH₂, 92%) などのフラグメントが検出され, 文献値⁽⁸⁾とよく一致することから, ピーク No. 24 は aromadendrene と決定した。

ピーク No. 27 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 3080(=CH₂), 1650, 880 (>C=CH₂), 1140, 1380, 1360 (-CH<CH₃) などの吸収が見られ, NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.78, 0.90 (3 H each, two doublets, CH₃>CH-, $J=6.5$ Hz), 1.63 (3 H, broad doublet, CH₃- $\dot{\text{C}}=$, $J=0.5$ Hz), 4.58 (2 H, multiplet, CH₂=C<), 5.50 (1 H, doublet, HC=C<, $J=4.0$ Hz) にシグナルを示した。MS m/e : 204 (M⁺, 50%), 189 (M⁺-CH₃, 20%), 161 (M⁺-C₃H₇, 100%), 119 (161⁺-C₃H₆, 50%), 105(161⁺-C₄H₈, 93%) などのフラグメントが検出され, 旋光度は $[\alpha]_D^{20} +15^\circ$ であった。これらの測定値は L. Westfelt らの報告した γ-muurolene の文献値⁽⁹⁾および M. Nose らの報告した MS スペクトラム⁽¹⁰⁾と一致した。

ピーク No. 29 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 1675, 1640, 825, 800 (^H>C=C<), 1380, 1375, 1365, 1150 (CH₃>CH-) に吸収を示し, NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.80, 0.86 (3 H each, two doublets, CH₃>CH-, $J=6.5$ Hz), 1.65 (6 H, broad singlet, CH₃- $\dot{\text{C}}=$), 5.40 (1 H, broad singlet, >C=CH-

CH₂-), 5.43 (1 H, doublet, >C=CH-CH , $J=4.0$ Hz) にシグナルを示し, MS m/e : 204 (M^+ , 40%), 161 ($M^+-C_3H_7$, 67%), 105 ($161^+-C_4H_8$, 100%) などのフラグメントを検出した。

旋光度は $[\alpha]_D^{20} -52.3^\circ$ を示し, 屈折率は n_D^{20} 1.5050 の無色の液体である。これらの測定値は, α -muurolene の文献値⁽⁹⁾とよく一致した。

ピーク No. 32 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 1670, 1640, 830 ($\text{H}>\text{C}=\text{C}<$), 1380, 1370, 1175, 1160 ($\text{CH}_3>\text{CH-}$) に吸収を示し, MS m/e : 204 (M^+ , 38%), 161 (, 100%), 134 (, 47%), 119 (, 57%), 91 (, 37%) などのフラグメントが検出され, 標準試料の δ -cadinene と一致した。

ピーク No. 32' については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 3085 ($=\text{CH}_2$), 1670, 1650, 880 ($\text{CH}_2=\text{C}<$, $\text{H}>\text{C}=\text{C}<$), 1380, 1370, 1180, 1170 cm⁻¹ ($\text{CH}_3>\text{CH-}$) の吸収を示し, MS m/e : 204 (M^+ , 29%), 161 ($M^+-C_3H_7$, 100%) などのフラグメントが検出され, γ -cadinene の文献値⁽¹¹⁾と全く一致した。

ピーク No. 35 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 1615, 1500 (aromatic), 875, 810 (1, 2, 4-置換), 1175, 1160, 1140 ($\text{CH}_3>\text{CH-}$) の吸収を示し, MS m/e : 204 (M^+ , 9%), 159 (, 100%), 157 (, 30%), 142 (, 11%), 105 (, 8%) などのフラグメントを検出した。これらの測定値は, calamenene の文献値^(12,13)と一致した。

ピーク No. 2, 4, 7, 10, 12, 18', 21', 26, 31, 34, 38, 44, 46, 49, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60 については, MS スペクトルから飽和鎖状炭化水素特有のフラグメンテーションを示し, その分子イオンとフラグメントおよび GLC の t_R からピーク No. 2: $C_{10}H_{22}$, No. 4: $C_{11}H_{24}$, No. 7: $C_{12}H_{26}$, No. 10: $C_{13}H_{28}$, No. 12: $C_{14}H_{30}$, No. 18': $C_{15}H_{32}$, No. 21': $C_{16}H_{34}$, No. 26: $C_{17}H_{36}$, No. 31: $C_{18}H_{38}$, No. 34: $C_{19}H_{40}$, No. 38: $C_{20}H_{42}$, No. 44: $C_{21}H_{44}$, No. 46: $C_{22}H_{46}$, No. 47: $C_{23}H_{48}$, No. 49: $C_{24}H_{50}$, No. 52: $C_{25}H_{52}$, No. 54: $C_{26}H_{54}$, No. 55: $C_{27}H_{56}$, No. 56: $C_{28}H_{58}$, No. 57: $C_{29}H_{60}$, No. 58: $C_{30}H_{62}$, No. 59: $C_{31}H_{64}$, No. 60: $C_{32}H_{66}$ であることを認めた。

1-2. 含酸素化合物部: ペンゼン溶出部にはピーク No. 9, 13, 15, 16, 17, 36, 37, 39, 45, 48 が検出さ

れ, IR, MS スペクトルが標準試料と一致したことより, ピーク No. 9: 1, 8-cineole であることを確認した。

ピーク No. 36 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 2820 ($O-\text{CH}_3$), 1380, 1370, 1140 ($\text{CH}_3>\text{CH-}$), 1080 ($C-O-C$), 880 ($\text{CH}_2=\text{C}<$) などの吸収が見られ, MS m/e : 236 (M^+ , 17%), 204 ($M^+-\text{CH}_2\text{OH}$, 83%), 161 ($204^+-C_3H_7$, 97%), 121 (, 28%), 95 (, 21%), 85 (, 100%), 72 (, 19%) などのフラグメントが検出された。これらのことから, この構造は 1-methyl-1'-methoxy-4-isopropyl-7-vinyl-decalin と推定したが, 確認するまでにはいたっていない。

ピーク No. 40 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 3020 ($=\text{CH-}$), 2830 ($O-\text{CH}_3$), 1380, 1145 ($\text{CH}_3>\text{CH-}$), 1080 ($C-O-C$), 810 ($\text{H}>\text{C}=\text{C}<$) などの吸収を示し, MS m/e : 236 (M^+ , 16%), 204 ($M^+-\text{CH}_2\text{OH}$, 53%), 189 (, 18%), 161 (, 52%), 151 (, 28%), 85 (, 100%), 72 (, 10%) などのフラグメントが検出された。これらのことから, このものの構造は, α -cadinol のメチルエーテルと推定したが, 確認するまでにはいたっていない。

ピーク No. 39, 45, 48 は MS スペクトルから, それぞれ methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate であることを確認した。

エチルエーテル溶出部からはピーク No. 50, 51, 53 がおもに検出され, MS スペクトルから, それぞれ methyl oleate, methyl linoleate, methyl linolenate であることを認めた。

酢酸エチル, メチルアルコール溶出部にはピーク No. 19, 20', 21, 22, 22', 23', 25, 25', 28, 28', 29', 30, 33, 40, 41, 42, 43 が検出され, IR, MS スペクトルが標準試料と一致したことより, ピーク No. 19: linalool, No. 20': linalyl acetate, No. 21: *cis-p*-2-menthen-1-ol, No. 22: 1-terpinen-4-ol, No. 22': *trans-p*-2-menthen-1-ol, No. 23': citronellyl acetate, No. 25: β -terpineol, No. 25': α -terpineol, No. 28: terpinyl acetate, No. 28': neryl acetate, No. 29': geranyl acetate,

No. 30: nerol, No. 33: geraniolであることを認めた.

ピーク No. 40 については, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 1667, 855 ($\text{H}^2\text{C}=\text{C}<$, $-\text{OH}$) の吸収が見られ, NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.80, 0.87 (6H, two doublets, CH_3CH_2 , $J=6.7$ Hz), 0.91 (3H, doublet, CH_3CH_2 , $J=6.3$ Hz), 1.68 (3H, singlet, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}-$), 5.40 (1H, multiplet, $\text{HC}=\text{C}-$) のシグナルを示した. MS m/e : 222 (M^+ , 6%), 204 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$, 56%), 119 ($161^+-\text{C}_3\text{H}_6$, 100%) などのフラグメントが検出された. 旋光度は $[\alpha]_D^{25}=-98.0^\circ$ を示した. これらの値は, 広瀬ら⁽¹⁴⁾によって cubeb 油から単離した *epi*-cubenol の文献値と全く一致した.

ピーク No. 41, 43 は, IR, MS スペクトルを測定して,

δ -cadinol および α -cadinol であることを確認した.

2. 心材中性部

樹皮精油のピーク No. 36, 37, 39, 45, 48, 50, 51, 53 は検出されず, 他の成分についてはすべて確認した. 脂肪酸のメチルエステル類については, メチルアルコールに長時間浸漬したために, 遊離の脂肪酸がエステル化したものと考えられる. しかしピーク No. 36, 37 のエーテル化合物については, 樹皮特有の含有成分と思われる.

なお, 前報⁽²⁾における果実精油との比較については, 今回の樹皮における処理過程が異なるために比較検討しにくい, 高級脂肪酸炭化水素については, $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{32}$ の

Table II. Composition of the Essential Oil from *Canarium album* Raeush.

Peak No.	Components	Bark (%)	Wood (%)	Peak No.	Components	Bark (%)	Wood (%)
1	Unknown	tr.	tr.	29	α -Murolene	1.0	1.1
2	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.1	0.3	29'	Geranyl acetate		
3	α -Pinene	0.3	0.1	30	Nerol	0.1	tr.
4	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ Camphene	0.8	1.1	31	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	0.8	1.5
5	β -Pinene	0.5	0.2	32	δ -Cadinene	2.7	1.9
6	β -Myrcene	0.3	0.6	32'	γ -Cadinene		
7	$\text{O}_{12}\text{H}_{26}$	0.2	0.6	33	Geraniol	0.5	0.8
8	Limonene	0.3	0.1	34	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	1.0	2.2
9	1,8-Cineole	0.3	0.2	35	Calamenene	1.1	1.0
10	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	0.3	0.8	36	*1-Methyl-1'-methoxy-4-isopropyl-7-vinyl-decaline	1.4	—
11	<i>p</i> -Cymene	0.6	0.5	37	*Methyl-ether of α -cadinol	4.0	—
12	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	1.1	2.3	38	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	1.1	2.5
13	Unknown	tr.	tr.	39	Methyl myristate	2.3	—
14	*Methyl ketone	0.2	tr.	40	<i>epi</i> -Cubenol	1.4	1.9
15	Unknown	tr.	tr.	41	δ -Cadinol	1.2	1.8
16	Unknown	tr.	tr.	42	Unknown	tr.	tr.
17	Unknown	tr.	tr.	43	α -Cadinol	1.5	1.0
18	*Ethyl ketone	2.8	5.8	44	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	1.5	3.3
18'	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$			45	Methyl palmitate	2.4	—
19	Linalool	0.3	tr.	46	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	0.9	3.1
20	α -Copaen	2.4	2.0	47	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	1.8	3.1
20'	Linalyl acetate			48	Methyl stearate	2.0	—
21	<i>cis</i> - <i>p</i> -2-Menthen-1-ol	1.1	2.3	49	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	3.1	3.8
21'	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$			50	Methyl oleate	6.3	—
22	1-Terpinen-4-ol	0.5	0.8	51	Methyl linoleate	10.1	—
22'	<i>trans</i> - <i>p</i> -2-Menthen-1-ol			52	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	4.5	11.6
23	β -Caryophyllene	0.8	0.5	53	Methyl linolenate	3.2	—
23'	Citronellyl acetate			54	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	4.1	10.5
24	Aromadendrene	0.1	0.1	55	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$	3.8	6.8
25	β -Terpineol	0.8	0.4	56	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	2.9	6.3
25'	α -Terpineol			57	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	2.8	6.6
26	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	0.9	1.9	58	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	1.9	3.8
27	γ -Murolene	0.7	0.3	59	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	1.1	2.2
28	Terpinyl acetate	1.2	1.0	60	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	0.8	1.5
28'	Neryl acetate						

* estimate.

ものが果実に約 70%, 材に約 75% 存在しているのに対して, 樹皮には約 37% と少なく, テルペン化合物については, 果実に 1-terpinen-4-ol, α -terpineol などのモノテルペン化合物が比較的多く, 少量のセスキテルペン化合物として α -copaene, β -caryophyllene, δ -cadinene, δ -cadinol, elemol を含有していた。これに対して, 樹皮, ならびに材には, それらに加えて γ -muurolene, α -muurolene, calamenene などのセスキテルペン化合物を比較的多く含有している傾向がみられた。

3. 炭酸ナトリウム可溶部

ジアゾメタンによってメチル化したものを GLC で測定すると 14 成分の存在を, 樹皮および心材の両方に認め, MS スペクトルおよび GLC の t_R から, butyric acid, pentanoic acid, caproic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, hexadecanoic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, arachidic acid であることを, 相当するメチルエステルから確認した。

4. 水酸化ナトリウム可溶部

IR を測定すると $3400, 1200\text{ cm}^{-1}$ にフェノール性水酸基の吸収および心材両方において認められ, GLC 測定によって 6 成分の存在をそれぞれ認め, 標準試料と IR および GLC の t_R の比較によって, phenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, thymol, carvacrol を確認した。

要 約

カンランの樹皮および心材の精油成分を明らかにするために, 中華民国台湾省桃園県に生育するものを水蒸気蒸留し, 化学的処理を行なって, カラムクロマト, GLC 分取などにより単離し, GLC および IR, NMR, MS スペクトルなどを用いて各成分の検索を行った。その結果は Table II に示した。セスキテルペン化合物においては, おもに cadinane および muurolane 骨核を有する化合物が確認され, 他の *Canarium* 属植物においても, 類似の化合物の存在の報告は少なく, 本精油の特徴をな

すものと考えられる。

終りにのぞみ, 試料採集にご援助くださいました鄭玉珍氏 (現在: 台湾省嘉義市, 中国石油公司研究所) および標準試料を提供していただいた曾田香料株式会社, 山本香料株式会社に深謝する。

本研究の概要は, 1974 年 10 月, 日本化学会, 第 31 秋季年会 (仙台市), および 1975 年 7 月, 第 12 回化学関連支部合同九州大会 (福岡市) で発表した。

- (1) 刈未達夫: “薬用植物大事典”, 広川書店, 1973, p. 103.
- (2) 亀岡 弘, 鄭 玉珍, 宮沢三雄: 薬誌, 印刷中.
- (3) Th. J. De Boer and H. J. Backer: “Org. Syn.,” Coll. Vol. 4, 1963, p. 250.
- (4) 亀岡 弘, 宮沢三雄, 安藤靖子, 小田敏枝: 油化学, **23**, 246 (1974).
- (5) 宮沢三雄, 亀岡 弘: 同上, **24**, 22 (1975).
- (6) V. H. Kapadia, B. A. Nagasampagi, V. G. Naik and S. Dev: *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1933; C. H. Heathcock, R. A. Badger and J. W. Patterson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4133 (1967); Y. Ohta, K. Ohara and Y. Hirose: *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4181.
- (7) G. Büchi, W. Hofheinz and J. V. Paukstelis: *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6473 (1969).
- (8) E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F. W. McLafferty: *Arc. Mass Spectra. Data*, **1**, 499 (1970).
- (9) L. Westfelt: *Acta. Chem. Scand.*, **20**, 2852 (1966); A. Zabza, M. Romanuk and V. Herout: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 3373 (1966).
- (10) M. Nose, Y. Nakatani and T. Yamanishi: *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 161 (1971).
- (11) V. Herout and V. Sykora: *Tetrahedron*, **4**, 246 (1958); O. P. Vig, O. P. Chugh and K. L. Matt: *Indian J. Chem.*, **8**, 29 (1970).
- (12) J. W. Rowe and J. K. Toda: *Chem Ind.*, **1969**, 922.
- (13) P. H. Ladwa, G. D. Yoshi and S. N. Kulkarni: *ibid.*, **1968**, 1601.
- (14) Y. Ohta and Y. Hirose: *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2073.