und schwer in Benzol und Petroleumäther. Löst sich leicht in Karbonatlösung mit orangegelber Farbe. Alkalische Lösung wird an der Luft dunkel-grün gefärbt.

Acetat: Farblose sandige Krystalle vom Schmp. 96° unlöslich in Wasser und Alkalien.

$C_{14}H_{14}O_7$. Ber. C 57.12, H 4.80. Gef. C 57.54, H 5.05.

$C_8H_5O (OCOCH_3)_3$. Ber. CH_3CO 43.88. Gef. CH_3CO 43.14.

Benzoat: Farblose Nadeln vom Schmp. 186° .

$C_{29}H_{20}O_7$. Ber. C 72.48, H 4.20. Gef. C 72.89, H 4.44.

(Autoref.)

On the Essential Oil of *Ligusticum scoticum* L.

by

Tatuo KARIYONE and Hitosi TERAMOTO

[From the Governmental Hygienic Laboratory.]

(Received, April 28 th. 1939.)

The fruits of *Ligusticum scoticum* L. (Umbelliferae) contain 5.2% of essential oil, which is rectified into two fractions:

No.	B.P. (5 mm)	$d_{26^{\circ}}$	α_D^{26}	C%	H%	$CH_3O\%$
I	-30°	0.8545	$+23.2^{\circ}$	88.03	11.72	—
II	$30-130^{\circ}$	1.1429	$+2.2^{\circ}$	60.90	7.01	26.7%

The first fraction distils at about 150° in ordinary pressure and the result of analysis agrees with the formula $C_{10}H_{16}$. It has $d_4^{25.5}=0.8545$, $[\alpha]_D^{25.5}:+27.15^{\circ}$.

The second fraction chiefly consists of dill-apiol $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$, which was certified by deriving into dill-apiolic acid (m.p. 144°), monobrom-dillapiol-dibromide (m.p. 110°) and dill-isoapiol (m.p. 44°).

Experimental Part.

Dill-apiol

The second fraction, above mentioned, is distilled over metallic sodium and the

fraction between 125° – 130° (5 mm) is analysed. Found: C 64.68, 65.13, H 6.69, 6.43, CH_3O 27.61, 27.68. Calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$: C 64.86, H 6.31, CH_3O 27.93. 2 g of this fraction is oxidised with aqueous solution of potassium permanganate and dillapiolic acid of m.p. 144° is obtained. Found: C 53.30, H 4.46, CH_3O 27.40, acid number 249.1. Calc. for $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COOH}$: C 53.10, H 4.43, CH_3O 27.44, acid number 248.3. 2 g of substance in 10 cc of acetic acid is brominated with 3.5 g of bromine and mono-brom-dillapiol-dibromide of m.p. 108° is obtained. Found: C 31.23, H 2.86, Br 51.5. Calc. for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}_3$: C 31.25, H 2.82, Br 52.04. 6 g of substance mixed with 2 g of sodium ethylate is heated over 150 – 170° for ten hours and dill-isoapiol of m.p. 43° is obtained. Found: C 64.57, H 6.38, CH_3O 27.36. Calc. for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C 64.87, H 6.30, CH_3O 27.93.

Terpene

The first fraction, previously mentioned, is distilled in ordinary pressure. It distils chiefly at 150° . Found: C 88.37, H 11.48. Calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$: 88.23, H 11.76.

Synthese des 3,6,3'-Trimethyl-5,2',4'-trimethoxydiphenyläthers.

von

Shoji SHIBATA

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 1. Mai 1939.)

Verf. hat den oben genannten Diphenyläther nach der Ullmannschen Methode aus Monomethyläther- β -orcin-kalium und 2-Methyl-4-brom-resorcin-dimethyläther dargestellt und die Identität desselben mit der decarboxylierten Verbindung¹⁾ der Dimethyläther-hypoparellinsäure festgestellt:

¹⁾ Hayashi: Diese Ztsch. **57**, 112–14 [1937]; C. **1937**, II., 3763.

マルバタウウキの揮発油成分

刈 米 達 夫

寺 本 仁

(厚生省東京衛生試験所)

(昭和 14 年 4 月 28 日受理)

マルバタウウキ *Ligusticum scoticum* L. は樺太に廣く野生する繖形科宿根草にして全草は當歸と異なる特異の芳香を有す。余等は本植物中、當歸と共通なる成分の有無を検せんとす。

本植物の果實をベンゾールにて浸出するにベンゾールエキス 34.6% を得。之を減壓蒸溜に附し 2 溜分に分ち、エキスに對し 15% の揮発油を得たり。

Kp (5 mm)	エキスに對する 收量(%)	比重 (26°)	α_D^{26}	C%	H%
I. ~ 30°	2.5	0.8545	+ 23.2°	88.03	11.72
II. 30~130°	12.0	1.1429	+ 2.2°	60.90	7.01

第二溜分はメトキシル基 26.7% あり。鹽化第二鐵の反應なし。之を過マンガン酸カリにて酸化するに結晶性、融點 144° の酸を得。分析の結果は $C_{10}H_{10}O_6$ にして Dillapiolsäure に一致す。故に第二溜分は恐らく主として Dillapiol $C_{12}H_{14}O_4$ より成る豫想の下に之を再溜し分析するに略々之に一致す。

精製せる第二溜分を氷醋酸に溶解しブロムを作用せしめ融點 108° のブロミド $C_{12}H_{13}O_4Br_3$ を得たり。文獻記載の Monobrom-dillapiol-dibromid (融點 110°) に一致す。又原油をナトリウムエチレートと加熱するに融點 44° の Dillisoapiol を得たり。故に上記第 2 溜分の大部分は Dillapiol より成るを知る。

第 1 溜分は常壓にて蒸溜すれば 150° 附近にて溜出す。其分析數 $C_{10}H_{16}$ に一致し $[\alpha]_D^{25.5} + 27.15^\circ$, $d_4^{25.5}$ 0.8545, 物質少量なる爲、未だ精査を経ず。

以上の成績によれば本揮発油の主成分は Dillapiol 及びテルペンにして、本邦産野生植物中 Dillapiol を検出されしは本植物を初めとす。

本研究の費用の一部は日本學術振興會の援助を得たり。又研究原料の供給に就ては樺太廳佐藤農務課長並に菅原繁藏氏の厚意を得たり。併せて此處に謹謝す。

實 験 の 部

チルアピオール 第二溜分 (K_p $30^\circ \sim 181^\circ$) 50 g を 5 倍量のエーテルに溶解し 10% 炭酸ソーダ溶液次で 5% ナトロン滴液にて振盪したる後エーテルを回收するに殘液 45 g を得。之をナトリウム上に蒸溜し分析するに各溜分共に Dillapiol に殆ど一致す。

試料 0.0703 g, 0.0721 g: CO_2 0.1667 g, 0.1722 g, H_2O 0.0420 g, 0.0414 g.

試料 0.1424 g, 0.1171 g: AgJ 0.2967 g, 0.2454 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ 計算値 C 64.86, H 6.31, OCH_3 27.93.

實驗値 C 64.69, 65.13, H 6.69, 6.43, OCH_3 27.61, 27.68.

チルアピオール酸 原油 2 g を KMnO_4 12 g, 水 700 cc の溶液にて約一時間を要して酸化し次で水蒸氣蒸溜に附し殘液を蒸發濃縮し稀硫酸々性とするに再結晶後 Fp 144° の白色針狀結晶を得。其の分析數其他 Dillapiolsäure に一致す。

試料 3.275 mg: CO_2 6.399 mg, H_2O 1.304 mg.—試料 3.203 mg: AgJ 6.720 mg.

試料 0.1670 g: n_{10} KOH 7.43 cc.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 計算値 C 53.10, H 4.43, OCH_3 27.44, 酸數 248.3.

實驗値 C 53.30, H 4.46, OCH_3 27.40, 酸數 249.1.

モノブром-チルアピオールチブロミド 原油 2 g を氷醋酸 10 cc に溶解し氷水にて冷却しつつ徐々にブrooms 3.5 g, 氷醋酸 3.5 cc の混液を滴下し終りたる後氷水中に注ぐ。析出物を水洗乾燥後アルコールより再結晶するに Fp 108° . 分析の結果は Monobrom-dillapiol-dibromid に一致す。

試料 3.620 mg: CO_2 4.144 mg, H_2O 9.252 mg.—試料 3.828 mg: AgBr 4.63 mg,

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}_2$ 計算値 C 31.25, H 2.82, Br 52.04.

實驗値 C 31.23, H 2.86, Br 51.5.

チルイソアピオール 原油 6 g ナトリウムエチラート 2 g を $150 \sim 170^\circ$ に 6~10 時間加熱し次で少量の水を加へ析出せる結晶を乾燥後石油エーテルにて兩結晶するに Fp 43° . 分析の結果は Dillisoapiol に一致す。

試料 3.526 mg: CO_2 8.346 mg, H_2O 2.011 mg.—試料 3.504 mg: AgJ 7.257 mg.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 計算値 C 64.87, H 6.30, OCH_3 27.93.

實驗値 C 64.57, H 6.38, OCH_3 27.36.

テルペン 第 1 溜分を常壓にて蒸溜するに大部分 150° 附近にて溜出す。 $d_4^{25.5}$ 0.8545, $\alpha_D^{25.5}$ (1 dm) $+23.20^\circ$, $[\alpha]_D^{25.5} +27.15^\circ$.

試料 0.0548 g: CO_2 0.1776 g, H_2O 0.0562 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 計算値 C 88.23, H 11.76. 實驗値 C 88.37, H 11.48.