ガスクロマトグラフィーによる天然精油の検討 (第8報¹⁾) 藁本の精油について²⁾

斎木保久, 岡本 (旧姓鈴木) 雅子, 上野 明, 内田三夫, 福島清吾

静岡薬科大学³⁾

Gas Chromatographical Studies on Natural Volatile Oils. VIII.¹⁾

On the Essential Oils of Chinese Medicines "Gaoben" ²⁾

YASUHISA SAIKI, MASAKO OKAMOTO (née SUZUKI), AKIRA UENO, MITSUO UCHIDA
and SEIGO FUKUSHIMA

Shizuoka College of Pharmacy³⁾

(Received October 3, 1969)

Gas chromatographic examinations were made on the essential oils of Chinese and Japanese Gaobens (Kôhon) and related plants, namely, *Nothosmyrniium japonicum* and *Osmorhiza aristata*.

The essential oil of Chinese Gaoben, whose original plant is *Ligusticum sinense*, contains mainly 3-butylphthalide, cnidilide, and an un-identified compound X, and its chemical nature is similar to that of Japanese Chuanxiong (Senkyu, *Cnidii Rhizoma*).

One of Japanese Gaobens now on the market consists mainly of osmorhizole (2,4-dimethoxy-1-allylbenzene), isoosmorhizole (nothosmyrnole, 2,4-dimethoxy-1-propenylbenzene), and anethole, and the chemical constituents are the same as those of the oil of *Osmorhiza aristata*.

The oil of *Nothosmyrniium japonicum* contains mainly dillapiol, nothoapiol, and an un-identified compound, and the structure of nothoapiol is assumed to be 2,3,6-trimethoxy-4,5-methylenedioxy-1-allylbenzene.

During synthesis of osmorhizole (Chart 1), the Claisen rearrangement was found to occur at two *ortho* positions.

漢薬の藁本 (Gaoben) は古くから知られたセリ科 (Umbelliferae) の植物を基源とする生薬で、鎮痛、鎮座などの目的や、皮膚病治療に使用される。その原植物に関しては種々の説があり、刈米ら⁴⁾はカサモチ *Nothosmyrniium japonicum* MIQ. を、牧野⁵⁾ はコウホン *Ligusticum sinense* OLIV. をそれぞれ当てており、藤田⁶⁾ は市販生薬の内部形態の詳細な研究から中国および朝鮮産のものにコウホンを、日本産のものにカサモチを当てている。また近年の中国文献^{7,8)}によれば、中国の市場品には2種の生薬があり、遼藁本には、*Ligusticum jeholense* NAKAI et KITAG. を、西芎藭本にはコウホンをそれぞれ当てている。

さらに木島⁹⁾らは現在の市場藁本はヤブニンジン *Osmorhiza aristata* MAKINO et YABE を起源とするものであると内部形態から述べている。

藁本の精油に関する研究は、古く高橋¹⁰⁾によって行なわれ九州産の野生品のカサモチおよび市販の藁本のいずれも成分は同じで、いずれも nothosmyrnole (2,4-dimethoxy-1-propenylbenzene) および 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene を含むと述べている。

- 1) 第7報：斎木保久, 佐野智子, 福島清吾, 薬誌, 70, 103 (1970).
- 2) 本研究の一部は日本薬学会第87年会, 1967年4月, に発表してある.
- 3) Location: Oshika Shizuoka.
- 4) 刈米達夫, 木村雄四郎, "和漢薬用植物," 広川書店, 1954, p. 143.
- 5) 牧野富太郎 "頭註国訳本草綱目," 第4冊, 春陽堂 1930, p. 42.
- 6) 藤田路一, 植研, 20, 301, 312 (1944).
- 7) 中国医学科学院薬物研究所等編 "中薬志," I, 人民衛生社, 1961, p. 515.
- 8) 南京薬学院薬材学教研組集体編, "薬材学," 人民衛生社, 1961, p. 610.
- 9) 木島正夫, 秦 清之, 平岡 昇, 生薬, 21, 22 (1967).
- 10) 高橋武勇, 日化, 49, 534 (1928); 50, 356, 719 (1929).

また近年、木島ら¹¹⁾はヤブニンジンおよび市場の和薬本が、いずれも高橋がカサモチより証明したというこれらの成分を含有し、カサモチの精油には不詳の別成分の存在を報告し、これとほぼ同様の結果を著者らもすでに発表した。²⁾

本報は、さきに発表した内容を発展させたものであり、現在わが国に出廻っている日本産と称する和薬本、中国産と称する唐薬本および従来からこれらの原植物とみられたカサモチおよびヤブニンジンの地下部をそれぞれ材料に用い、それぞれ精油をとり、ガスクロマトグラフィー（以下 GC と略記）を用いながら、薄層クロマトグラフィー（以下、TLC と略記）で分離し成分同定を行ない、ガスクロマトグラムに現れる主なピークの成分を明らかにしたものである。

それぞれの精油のガスクロマトグラムを Fig. 1 および 2 に示し、それぞれピークの面積比より算出せる成分組成を Table I に示す。

Fig. 1. The Gas-Chromatograms of the Essential Oils on each Drug and Plant

condition:

column: 20% DEGS on C-22, 0.4 cm × 75 cm C.B.: 150°,
D.B.: 170° S.C.: 220° carrier gas: N₂ 55 ml/min
detector: H.F.I.D. H₂: 87 ml/min

次にこれら精油の特徴と成分の同定にいたる経緯について述べよう。

まず唐薬本であるが、材料として用いたものは川芎に類似したやや小形の根茎を主とした生薬で、外面は赤褐色で川芎より軟かく香気も似ているが、幾分悪臭を帯び、西芎薬本の外的特徴と一致し、内部形態も藤田の報告⁶⁾と矛盾しないので原植物はコウホン *Ligusticum sinense* Oliv. と判定したものである。

Fig. 2. The Gas-Chromatograms of the Essential Oils on each Drugs and Plants

condition:

column: 10% SE-30 on C-22, 0.4 cm × 75 cm C.B.: 150°,
D.B.: 170° S.C.: 220° carrier gas: N₂ 55 ml/min
detector: H.F.I.D. H₂: 87 ml/min

The standard material of retention time is methyleugenol, and its retention times are 14.0 min and 4.7 min in the cases of Fig. 1 and 2, respectively.

The abbreviations are following.

D: dillapiol, A: *trans*-anethole, O: osmorhizole (1-allyl, 2, 4-dimethoxybenzene), IO: iso-osmorhizole (=nothosmyrnole, *trans*-1-propenyl, 2,4-dimethoxybenzene), BP: butylphthalide, C: cnidilide, Es: estragole, ME: methyleugenol, X: unidentified, N: nothoapiol

11) 木島正夫, 秦 清之, 池城安正, 薬誌, 87, 1138 (1967).

TABLE I. Chemical Constituents of the Essential Oils and Their Compositions

Chinese Gaoben (<i>Ligusticum sinense</i>)
compound X	
3-butyl phthalide	cnidilide	25%	
26%	16%	methyleugenol	
		3%	
Japanese Gaoben

anethole	estragole	osmorhizole	isoosmorhizole
7%	1%	10%	(nothosmyrnone)
			80%
<i>Osmorhiza aristata</i>			
anethole 7%, estragole 3%, osmorhizole 22%, isoosmorhizole 60%.			
<i>Nothosmyrnum japonicum</i>
an un-identified compound	
dillapiol	nothoapiol	3%	
76%	18%		

本種生薬の精油は保持時間の大きい3個のピークが特徴で、この内2個は 3-butylphthalide¹²⁾ および cnidilide¹³⁾ であることを分離したのち赤外線 (IR) スペクトルの比較により確認した。残りのピーク (Fig. 1 および 2 の X) はトウキ *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc. (= *Angelica acutiloba* Kitagawa) の精油成分の ligustilide¹⁴⁾ の保持時間とよく一致するので、このピークを与える物質を分離し、トウキより分離した ligustilide と比較したところ、TLC にて R_f 値、呈色反応、蛍光が異っており、また香気もちが別の物質とみられる。この物質の構造その他については目下究明中で次の機会に結果を述べようと思う。他の少量のみ含まれる主として保持時間の小さい物質は、methyleugenol と保持時間から推定されるもののほか確認するにいたらなかったもので以上疑問点は今後追求の予定である。

以上の結果は、唐薬本の成分はトウキ (当帰) およびセンキュウ (川芎, 芎藭) に類似していることを示しており、ことに川芎とは外形も類似しているだけに成分の親近性は植物の親近性を示すものと考えられる。このことはセンキュウの学名にふつう *Cnidium officinale* Makino を用いているが別属となるだけに、センキュウを *Ligusticum officinale* Kitagawa とする見解¹⁵⁾を支持する。

12) H. Mitsuhashi, U. Nagai, T. Muramatsu, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **9**, 115 (1961).

13) H. Bohrman, E. Stahl, H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **15**, 1606 (1967).

14) H. Mitsuhashi, U. Nagai, T. Muramatsu, H. Tashiro, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **8**, 243 (1960).

15) 杉本順一, “日本草本植物検索誌,” 双子葉編, 六月社, 1964, p. 394.

またわが国の栽培センキュウと内外部ともに形態のきわめて酷似している中国産センキュウに *Ligusticum wallichii* FRANCH. を当てる説¹⁶⁾とも矛盾しない。しかしフタリド系精油成分は、三橋ら¹²⁾によれば、種々の属にまたがって分布しており、余り類縁関係の著しくない植物間に共通成分として含まれるようにも見受けられるので、含有植物とその親近性についてはさらに多くのセリ科植物について調査し結論を出したいと思う。

次いで、現在の市場品の和薬本および野生のヤブニンジン^{9,11)}の地下部の精油について述べる。これらの精油は Fig. 1 および 2, Table I に示されるように主ピークは完全に一致し、同一材料とみられ、すなわち現在の市場和薬本はヤブニンジンを基源することを示し、木島^{9,11)}らの結果とよく一致する。3個の主ピークを示す物質が nothosmyrnone (2,4-dimethoxy-1-propenylbenzene), 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene および anethole (4-methoxy-1-propenyl benzene) であることは標品との比較により決定した。他のピークは、いずれも少量のみ含まれるため、保持時間により methylchavicol (=estragol, *p*-methoxyallylbenzene) を推定した他は同定できなかった。

以上の結果は、唐薬本を本草書記載の正条の生薬とすれば、精油成分が有効成分であるか不明にせよ、ヤブニンジンを起源とする和薬本は偽品にすぎないものとみられる。

次にカサモチの精油について述べる。カサモチの精油の成分については、木島ら¹¹⁾はヤブニンジンに含まれる nothosmyrnone および対応アリル体が含まれず、したがって高橋¹⁰⁾がカサモチより得たという報告は誤りであることを指摘しているが、その精油成分については別の成分というのみで同定していない。この精油のガスクロマトグラムは、Fig. 1 および 2 に示されるように、3個のピークにて代表され、他の成分にきわめて少ない。もっとも含量の多い成分が dillapiol (2,3-dimethoxy-4,5-methylenedioxy-1-allylbenzene) であることは TLC にて分離した後、同定した。

保持時間のもっとも大きい成分は、TLC にては dillapiol よりわずかに小さい *R_f* 値を示し互に分離は困難であるが、紫外線下で dillapiol が青色蛍光を与えるに対しこの物質は暗色となるので蛍光を目標に TLC を繰返して純粋とみられる油状物質少量を得た。この物質の IR スペクトルは dillapiol のスペクトルに酷似しているが面外変角振動の領域にベンゼン核水素の吸収を認めないので、ベンゼン核の水素はすべて置換されたものと考えられる。また質量 (MS) スペクトル (Fig. 4) は親イオン *m/e* 252 を示し分子式は $C_{13}H_{16}O_5$ に相当する。核磁気共鳴 (NMR) スペクトル (Fig. 3) より、 τ 6.73 の 2H に相当する細かく分裂する doublet ($J=6.0$ cps) は $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ に、 τ 5.2 および 4.9 の 1H 相当の分裂する 2個の singlet は $-CH-CH_2$ に、 τ 3.8—4.5 の 1H に相当する multiplet は $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ に、さらに τ 6.27 の 3H 相当の singlet を 3位の $-OCH$ に、 τ 6.12 の 6H 相当の singlet を 2および 6位の $-OCH_3$ に、 τ 4.18 の 2H 相当の singlet を 4.5位の $-O-CH_2-O-$ に、それぞれ帰属させれば、この物質は 2,3,6-trimethoxy-4,5-methylenedioxy-1-allylbenzene であると考えられる。MS スペクトル (Fig. 4) もこの構造を支持し、親イオン *m/e* 252 がもっとも大きく、*m/e* 92, 90, 78, 77, 68, 64, 52 などの各ピークが十分に大きいことからベンゼン核の存在を示し、しかも炭素鎖をもつことが判る。また *m/e* 225 は親イオンより C_2H_5 が取れたもの、すなわち allyl 基の二重結合の隣で切れたもの、*m/e* 222 は CH_2O- の取れたもの、*m/e* 206 は CH_2O_2 の取れたものでメチレンジオキシ基の存在を示し、*m/e* 190 は 2個の CH_2O- の取れたもの、*m/e* 179 は *m/e* 225 より 2個のメチル基の取

Fig. 3. The Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of Nothoapiol in CCl_4

Fig. 4. The Mass Spectrum of Nothoapiol

16) 中国医学科学院薬物研究所等編, “中薬志,” I, 1961, p. 67.

れたものと、それぞれ考えれば矛盾なく説明される。なお、この物質の構造確認には合成品との比較が望ましいので今後合成して比較検討の予定である。この物質はフェニルプロペン系精油成分としてはもっとも酸素数の多い多価フェノールエーテルであり、沸点も高く香気もなく香料としての価値はないが、天然精油成分として単離されたのは本実験が始めてであり、かつ文献未知の物質と考えられるので新たに *nothoapiole* と命名する。

保持時間の小さい物質は、3個の成分の内もっとも収量も悪く純粋に単離できなかったのので後に精査の予定である。

以上の結果を要約し、各精油成分の内、構造の判明しているものの構造式を示せば Table I のようである。

この結果は、これらの精油成分には著しい差のあることを示しており、原植物は互に類縁の遠いことを示している。すなわち、3-butylphthalide, cnidilide などのセンキュウ、トウキ成分に類似の化合物と、anethole, nothosmyrnone, dillapiolene などフェニルプロペン類では構造式をみただけで先験的に生合成経路が異質であると考えられるが、dillapiolene と 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene や nothosmyrnone との間にも、同じフェニルプロペン類であるが、著しい成分分類において差を認め得る。これは 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene および nothosmyrnone のいずれも、C₃ の側鎖に対し 2,4 位にレゾルシン型の置換基をもちフェニルプロペン系精油成分では異例とみられるからである。これに反し dillapiolene などでは safrole (3,4-methylenedioxy-1-allylbenzene) → myristicin (3,4-methylenedioxy-5-methoxy-1-allylbenzene) → dillapiolene および apiolene (2,3-dimethoxy-4,5-met-

Chart 1. The Synthesis of Osmorhizole and Isoosmorhizole

thylendioxy-1-allylbenzene)→nothoapiole の系列が考えられ生合成経路もこのように類推されるので, dilla-piole は safrole, myristicin, apiole および nothoapiole と成分分類学では相同とみられ, また天然フェニルプロペン系成分に通例¹⁷⁾の C₃ 側鎖に対し 1 価ではパラ位に, 2 価では 3,4 位に, 3 価では 3,4,5 位に, それぞれフェノール性酸素結合をもつ系列に属するからである.

フェニルプロペン系精油成分以外でもベンゼン核に C₃ の側鎖をもつものでは, 一般にシキミ酸経路を経て合成されるのであるが, レゾルシン型の化合物はまれな化合物に属し, フラボノイドでも morin (3,5,7,2',4',-penta-methoxyflavone) など少数例¹⁸⁾に過ぎず, 植物成分としての分布も狭い範囲の植物群に限定されている. ゆえに 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene および nothosmyrnole も精油成分としては異例でありセリ科でも狭い範囲の分布が考えられる. このことは, 同様にフェニルプロペン類を多く含むウマノスズクサ科 Aristolochiaceae のカンアオイ類 (*Asarum Asiasarum* および *Heterotropa* 属) の各種精油にもこれら成分が見出せないことから当然と思われる. また 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene および nothosmyrnole がカサモチに含まれるという報告は, 木島ら¹¹⁾ および本実験により誤認にもとづくことが明かであるので, カサモチの学名より命名されたヤブニンジンの成分 nothosmyrnole に改名を提案したい. すなわち 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene に対し osmorhizole と新たに命名し, これまで nothosmyrnole と呼んでいた対応 propenyl 体を isoosmorhizole と改称したい. このようにするとフェニルプロペン系精油成分では, propenyl 体が一般に iso-を付けて呼ばれるので一層好都合である.

また osmorhizole および isoosmorhizole の合成を高橋¹⁰⁾の方法により行なった所, Chart 1 に示す知見を得たのであわせて報告する.

高橋¹⁰⁾は 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene (osmorhizole) を合成するに当って Claisen 転位がオルト位およびパラ位に起るとして*印の経路を考えており, したがってメチル化により 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene のみを与えると報告しているが, この方法で合成したものは GC で 2 種の化合物の混合を示すので, アルミナによるカラムクロマトグラフィーにより分離したところ, それぞれ 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene および 2,6-dimethoxy-1-allylbenzene であることが判明した. したがって Claisen 転位はいずれもオルト位に行なわれ◎印の二方向があることを示している.

実験の部

精油の製造 それぞれの材料を粉碎し水蒸気蒸留により製造した. 用いた材料はつぎのようである.

唐藁本——清水市荷居屋薬局より入手した香港経由の輸入品で, 外観は著るしく結節状センキュウに類似するが, 外面赤褐色でほとんど根茎のみよりなる生薬で, 内部形態は藤田⁹⁾の記載と一致し, 外形も西芎藭本^{7,8)}に一致するので原植物を *Ligusticum sinense* Oliv. と考定したもの. 収油率 0.2%.

和藁本——神戸市中井広進堂薬店より 1966 年に購入せるもの, 九州方面から出荷されたとみられる品. 収油率 0.7%.

カサモチ *Nothosmyrnum japonicum* Miq.——津村研究所薬草園にて栽植されていた開花株 (採集時期 10 月) と, その株の一部を静岡薬大薬草園にて栽培増産したもの (採取時季 5 月).

ヤブニンジン *Osmorhiza aristata* MAKINO et YABE——静岡県高草山にて 1966 年 5 月に採取せるもの.

唐藁本の精油成分の同定 A) 各精油成分の分離——唐藁本の精油 2 g を ether に溶かし 5% Na₂CO₃, 5% NaOH および 10% HCl の aqueous sol. にて順次抽出した残りの液を水洗し, 脱水 (Na₂SO₄) した後, SiO₂ (Mallincrodt) カラムに導き, ベンゼンにて展開し順次フラクションを得る. 混合物よりなるフラクションは TLC により再び分離し, TLC により検討して同一スポットを与えるものを合併して Fr. 1—10 を得た.

B) 3-Butylphthalide の証明——Fr. 8 は GC (条件は Fig. 1 および 2 と同じ) における相対保持時間 (rt_R, methyleugenol を基準とする): 3.08 (10% SE-30), 6.40 (20% DEGS) にて 3-butylphthalide の rt_R と一致. Anal. Calcd. C₁₂H₁₄O₂; C, 75.74, H, 7.42. Found: C, 75.41, H, 7.47.

UV λ_{max}^{E₁OH} mμ (log ε): 228 (4.05), 278 (3.31), 282 (3.30). IR cm⁻¹ (liq. film): 2920, 2835, 1750 (—C=O), 1600 (benzene), 1460, 1340, 1277, 1200, 1060 (—CH—O—), 980, 915, 745, 695. IR, UV スペクトルは合成した標品の 3-butylphthalide のスペクトルと一致した.

C) Cnidilide の証明——Fr. 9 は, GC にて rt_R: 3.70 (10% SE-30), 6.28 (20% DEGS) にてセンキュウ *Ligusticum officinale* より分離した cnidilide の rt_R と一致.

17) 柴田承二, 山崎幹夫, “植物成分の生合成,” 東京化学同人, 1965, p. 154.

18) T.A. Geissman, “The Chemistry of Flavonoid Compounds,” Pergamon Press, 1962, p. 423.

IR cm^{-1} (liq. film): 2925, 2830, 1750 ($-\text{C}=\text{O}$), 1470, 1350, 1280, 1175, 1125, 1020, 980, 965, 870 で, cnidilide の標品の IR スペクトルと一致.

D) 成分 X——Fr. 10 は, GC にて r_{tr} : 4.38 (10% SE-30), 8.51 (20% DEGS) で, トウキ *Ligusticum acutilobum* の成分 ligustilide の r_{tr} と一致するが, TLC (plate: SiO_2 , solvent: ベンゼン) にて R_f 0.3 附近に紫外線下暗色, H_2SO_4 にて紫色の spot を与える. Ligustilide は R_f 0.6 附近に紫外線下白色, H_2SO_4 にて淡褐色の spot を与え異なる.

IR cm^{-1} (liq. film): 3500 (OH), 2950 (CH), 2860, 1750 ($-\text{C}=\text{O}$), 1450, 1330, 1210, 1180, 1030, 930, 775.

E) 微量成分—— r_{tr} の比較で推定した.

和薬本およびヤブニンジンの精油成分の同定 和薬本とヤブニンジンの精油のガスクロマトグラムはすべてのピークがほとんど一致し, TLC でも呈色, R_f すべて一致するので, 和薬本の油を用いて同定を行なった.

A) 各精油成分の分離——精油 7 g を唐薬本精油と同様に処理し中性部を得た後, Al_2O_3 (和光, クロマト用) カラム (100 g) にて pet. ether を展開溶媒としてクロマトグラフィーを行なうと, 最初に anethole 香気をもつ流下物を得 (Fr. 1) (30 ml ずつで, No. 13—17), 続いて TLC にて 3 個のスポットを与える部分 (No. 18—46), 最後にスポット 1 個の流下部 (Fr. 3) (No. 47—77) を与える. No. 18—46 の部分は 50 g の Al_2O_3 により同様の方法で再びカラムクロマトを行ない, Fr. 1 および Fr. 3 と異なるスポットを与える部分を集める (Fr. 2).

B) *trans*-Anethole の同定——Fr. 1 は, IR cm^{-1} (liq. film): 1600 (arom), 1430, 1230, 1170, 1030, 960, 830, 785 で, 標品の *trans*-anethole と一致.

C) Osmorhizole (2,4-Dimethoxy-1-allylbenzene) の同定——Fr. 2 は, IR cm^{-1} (liq. film): 1590 (arom) 1450, 1430, 1280, 1250, 1190, 1150, 1030, 910, 820 にて, 合成せる 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene の IR スペクトルと一致. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ): 268 (4.04).

D) Isoosmorhizole (Nothosmyrnone, 2,4-Dimethoxy-1-propenylbenzene) の同定——Fr. 3 は, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ): 259 (4.17), 301 (3.67). IR cm^{-1} (liq. film): 1600 (arom), 1450, 1280, 1195, 1157, 1120, 1035, 965, 825. 以上の値は合成した 2,4-dimethoxy-1-propenylbenzene の IR スペクトルの値と同じ.

E) 微量成分—— r_{tr} の値より推定した.

カサモチの精油成分の同定 A) 精油成分の分離——カサモチの精油は, 花期に採取した地下部, 春期に採取した地下部および春期採取した地上部のいずれも精油相に顕著な差を TLC および GC にて認めなかったため, 春期に採取した地上部および地下部, 生品で約 300 g を水蒸気蒸留し得た精油 0.5 ml を, 分離用 TLC (plate: SiO_2 , solvent: hexane-ベンゼン (4:1)) にて分離し, 紫外線下にて青色螢光部, 灰色部および黒色部に分け, それぞれ ether にて抽出した.

B) Dillapiole の同定——青色螢光を与える部分を抽出し, 無色液体を得る. bp 122—123° (2 mmHg) GC の r_{tr} : 2.75 (10% SE-30), 3.39 (20% DEGS) にてマルバトウキ *Ligusticum scoticum* LINN. 油¹⁹⁾ より得た標品の dillapiole の r_{tr} と一致.

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ): 288 (3.34).

IR cm^{-1} : (liq. film): 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1490, 1470, 1420, 1380, 1280, 1200; 1080, 1050 (ether), 1000, 915 (vinyl), 835. 標品の IR スペクトルと一致. TLC も R_f , 色調共に一致.

Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C, 64.85; H, 6.35. Found: C, 64.71; H, 6.63. Br 化物は mp 108°, 針状結晶を与え, 文献の monobrom-dillapiole-dibromide と同一の値を示し, 標品の dillapiole より作った Br 化物と混融するに融点降下せず, IR cm^{-1} (KBr): 1600 (arom), 1470, 1435, 1400, 1380, 1250, 1195, 1155, 1105, 1070, 1055, 995, 975, 940, 920, 840, 765. にて標品の Br 化物と一致.

C) Nothoapiole (2,3,6-Trimethoxy-4,5-methylenedioxy-1-allylbenzene) の同定——紫外線下灰色を呈する部分を分離用 TLC にてふたたび精製し, 紫外線下にて青色螢光部を完全に除くと, 油状物質少量を得る. IR cm^{-1} (liq. film): 1600 (arom.), 1450, 1410, 1240, 1190, 1080, 1050 (ether), 990, 910, (vinyl). NMR および MS スペクトルは Fig. 3 および 4 に示した. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ): 283 (4.05), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ): 261.5 (3.71).

少量のため元素分析は行なわなかった.

Osmorhizole と 2,6-Dimethoxy-1-allylbenzene の分離および同定 高橋¹⁰⁾ の方法により resorcinol methyl allylether を Claisen 転位させて得た成体体を常法によりメチル化し, 得た油状物質の bp 157—164° (55 mm Hg) の留分 5 g を, 100 g の Al_2O_3 (和光, クロマト用) のカラムに導き pet. ether にて展開し 30 ml ずつに分割すれば, No. 30—40 (A) および No. 55—60 (B) に TLC にて異なるスポットを 1 個のみ与えるフラクションを得る. No. 41—54 は両者の混合物である. (A) は TLC (plate: SiO_2 , solvent: hexane-ベンゼン (1:1)) にて R_f 0.8, H_2SO_4 にて赤紫色の spot を与える. IR cm^{-1} (liq. film): 1590 (arom), 1460, 1250, 1200, 1125 (ether), 900 (vinyl), 775 (1,2,3-substituted benzene), 730 (ditto).

Anal. Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 74.13; H, 7.92. Found: C, 74.22; H, 7.90.

以上の結果から 2,6-dimethoxy-1-allylbenzene と同定.

(B) は TLC にて R_f 0.7. H_2SO_4 にて青紫色となる. IR cm^{-1} (liq. film): 1590 (arom.), 1450, 1430, 1280,

19) 刈米達夫, 寺本 仁, 薬誌, 59, 313 (1939).

1250, 1190, 1150, 1030 (ether), 910 (vinyl), 830 (1,2,4-substituted benzene), 785.

Anal. Calcd. $C_{11}H_{14}O_2$: C, 74.13; H, 7.92. Found: C, 74.23; H, 7.96.

以上の結果から 2,4-dimethoxy-1-allylbenzene (osmorhizole) と同定.

謝辞 元素分析を担当された本学分析センター成田九州男, 加藤智枝, 河村久代の諸氏, NMR スペクトルの測定をされた片山誠二氏, UV スペクトルの測定をされた豊田孝子氏に深謝します.

また実験に協力された森田俊夫, 佐々木久子の両氏に深謝します.

またカサモチの生品を賜り, かつ文献調査に協力を載いた津村研究所の佐々木一郎氏および秋山喜彦氏に深謝します.