薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
111 (2) 120-125 (1991)

シダ植物成分: ツルシダ *Oleandra wallichii* のトリテルペノイド

釜谷ルミ子,^a 森 敏峰,^a 庄司喜恵,^a 上田博之,^{*,a}

張 憲昌,^b 許 鴻源^b

昭和薬科大学,^a 台湾必安研究所^b

Fern Constituents: Triterpenoids from *Oleandra wallichii*

Rumiko KAMAYA,^a Toshimine MORI,^a Kie SHOJI,^a Hiroyuki AGETA,^{*,a}

Hsien-Chang CHANG^b and Hong-Yen Hsü^b

Showa College of Pharmaceutical Sciences,^a Machida, Tokyo 194, Japan

and Brion Research Institute of Taiwan,^b Taipei,

Taiwan 10743, Republic of China

(Received October 23, 1990)

From the dried rhizomes of *Oleandra wallichii*, six hydrocarbons [hop-22(29)-ene, neohop-13(18)-ene, fern-7-ene, fern-8-ene, fern-9(11)-ene and adian-5-ene], an ozonide (adian-5-ene ozonide, a new compound), three acetates (dryocrassyl acetate, neriifolyl acetate and tetrahymanyl acetate), a lactone (hopan-28, 22-olide), three mono-ols (hydroxy-hopane, tetrahymanol and neriifoliol) and a diol (hopan-22, 28-diol, the first example from nature) with cycloartanoid alcohol mixture, sterol mixture and a mixture of fatty acid esters of cycloartanoid alcohols, neriifoliol, dryocrassol and sterols were detected as pentacyclic triterpenoids.

The occurrence of various kinds of hopane and migrated hopane group hydrocarbons and their oxygenated compounds suggests that this fern is related to *Adiantum* (Pteridaceae) from a chemotaxonomical point of view. Especially, adian-5-ene ozonide, has been found only in *O. wallichii* and *Adiantum monochlamys*.

Keywords—*Oleandra wallichii*; Oleandraceae; fern constituent; triterpenoid hydrocarbon; dryocrassyl acetate; neriifolyl acetate; adian-5-ene ozonide; hopan-28, 22-olide; hopan-22, 28-diol

ツルシダ *Oleandra wallichii* (HOOK.) PR. は、ネパール、インド北部、ビルマ、中国西南部及び台湾に分布する。根茎から特有の細い根をだし、それによって樹木等に着生する。Copeland¹⁾ は *Oleandra* を *Davallia* 以下 11 属と共に Davalliaceae (シノブ科) に分類している。一方 *Arthropteris*, *Nephrolepis* 等と共に,²⁾ 又は *Oleandra* を単独³⁾で、Oleandraceae (ツルシダ科) を設ける場合も多い。このように、このシダの分類上の位置はかならずしも明確でなく、ケモタキソノミー的観点から興味が持たれるので、*Oleandra* 属の一種、ツルシダの成分研究を行った。本属シダの成分に関してはこれまでに、インド産 *O. wallichii* から neohop-13(18)-ene,⁴⁾ neohopa-11,13(18)-diene,⁴⁾ tetrahymanol⁵⁾ 及び tetrahymanyl acetate⁶⁾ が、また同じくインド産 *O. neriifolia* から neriifoliol⁷⁾ が報告されている。

台湾の阿里山で採集したツルシダの乾燥根茎を *n*-hexane で抽出し、そのエキスをシリカゲルクロマトグラフィーに付し、8 分画 (I—VIII) とした。さらにシリカゲル、アルミナ、20% 硝酸銀-シリカゲルによるクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などにより各成分を分離精製した。

分画 I からトリテルペノイド炭化水素として hop-22(29)-ene (1),⁸⁾ neohop-13(18)-ene (2), fern-7-ene (3),⁹⁾ fern-8-ene (4),⁹⁾ fern-9(11)-ene (5)¹⁰⁾ 及び adian-5-ene (6)⁹⁾ を単離同定した。いずれも hopane 及び migrated hopane 系に属し、その中でも 5 に次いで 2 及び 6 の含量が多いのが特徴である。

次いで溶出してくる分画 II から得られた化合物 (7) は mp 153—154.5°C, $[\alpha]_D^{25} +19.4^\circ$. 赤外吸収スペクトル

TABLE I. $^1\text{H-NMR}$ Spectral Data (270 MHz, CDCl_3 , δ Value)

	H-23	H-24	H-25	H-26	H-27	H-28	H-29 and H-30	Others
6	0.992	1.059	0.832	0.921	1.003	0.777	0.826(d, 6.5) 0.886(d, 6.5)	5.515(ddd, 2.4, 2.4, 5.5) (H-6)
7	0.950	1.178	0.962	0.934	1.009	0.793	0.821(d, 6.3) 0.877(d, 6.3)	2.820(dd, 10.7, 3.9) (H-8) 5.642(dd, 2.2, 2.2) (H-6)
11	0.844	0.791	0.813	0.955	0.955	0.762	1.178, 1.208	
13	0.843	0.789	0.833	0.967	0.989		1.293, 1.458	
14	0.847	0.795	0.825	0.976	0.976	3.503(1H, d, 12.5) 3.897(1H, d, 12.5)	1.174, 1.375	

Multiplicity and coupling constants (J in Hz) are shown in parentheses.

(IR) で 2960, 1455, 1385 cm^{-1} 以外に 1120 cm^{-1} に強い吸収がみられ, 質量分析スペクトル (MS) では m/z 458 に分子イオンピーク, 205 にベースピークを示した. プロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) (Table I) では 6 個の 3 級メチル基, 2 個の 2 級メチル基及び δ 2.820 (dd, $J=10.7, 3.9$ Hz), 5.642 (dd, $J=2.2, 2.2$ Hz) にそれぞれ 1 個分のプロトンのシグナルを示した. MS 及び $^1\text{H-NMR}$ のデータの検討から adianane 骨格を有し, A, B 環側に酸素 3 個を持つ化合物であると予想した. 本化合物はハコネシダ *Adiantum monochlamys* から得られた未知成分と同一であることが判明し, 両シダの新化合物として, その構造を adian-5-ene ozonide (7) と決定し, すでに報告した.¹¹⁾

脂肪酸エステル分画 (分画 III) はケン化し, その中性部は, さらに分画したものを GC, GC-MS あるいは, $^1\text{H-NMR}$ で検討した結果, cyclolaudenol,¹²⁾ cyclomargenol,¹²⁾ neriifoliol,^{7,13)} dryocrassol¹³⁾ 及びフィトステロール (sitosterol と campesterol), また酸性部はメチルエステルとして, methyl palmitate, methyl stearate, methyl linoleate 及び methyl linolenate を確認した.

分画 IV からトリテルペノイドアセテートとして, tetrahymanyl acetate (8),⁶⁾ neriifolyl acetate (9)¹⁴⁾ 及び dryocrassyl acetate (10)¹³⁾ を単離同定した. 9 と 10 は C-22 位に関する立体異性体であるが, 同一植物中に共存することが報告されたのは今回が初めてである.

分画 V からトリテルペノイドモノオールとして hydroxyhopane (11),¹⁵⁾ tetrahymanol (12)⁶⁾ を単離, 同定し, GC, GC-MS, HPLC 及び $^1\text{H-NMR}$ から cyclolaudenol, cyclomargenol, cyclobalanol¹⁶⁾ 及び neriifoliol を確認した. またこの分画から得られた化合物 (13) は mp 276—277°C, $[\alpha]_D^{25} +37.4^\circ$. IR では 1725, 1175, 1095 cm^{-1} にエステル基による吸収がみられ, MS において m/z 440 に分子イオンピーク, 191 にベースピークを示した. $^1\text{H-NMR}$ (Table I) において, 7 個のメチル基のシグナルが観察され, そのうち 4 個は hydroxyhopane の C-23 から C-26 のメチル基のシグナルと類似し, C-28 に相当するメチル基のシグナルが観察されず, C-27, C-29 及び C-30 のシグナルが低磁場にシフトしていることから C-22 と C-28 がラクトン環を形成しているものと考えられる. また 13 の炭素-13 核磁気共鳴スペクトル ($^{13}\text{C-NMR}$) を hydroxyhopane のものと比較すると, A, B 及び C 環の炭素シグナルはよく一致した. 13 を LiAlH_4 で還元するとジオール, mp 294—297°C が得られたが, 本化合物は後述のジオール (14) と一致し, したがって 13 は hopan-28, 22-olide であると決定された.

分画 VI からはフィトステロール (campesterol, stigmasterol 及び sitosterol) を得た.

分画 VII から単離されたトリテルペノイドジオール (14) は mp 294—297°C. IR では 3200, 1140, 1030 cm^{-1} に水酸基の吸収が認められ, MS においては分子イオンピーク (M^+) は観察されず, m/z 426 にその脱水ピーク, 191 にベースピークを示した. $^1\text{H-NMR}$ (Table I) において, 7 個のメチル基のシグナルのうち 5 個は hydroxyhopane の C-23 から C-27 のメチル基のシグナルと類似し, C-28 に相当するメチル基の代わりに, δ 3.503 (d, $J=12.5$ Hz), 3.897 (d, $J=12.5$ Hz) にカルビノール基の 2 個のプロトンが観察された. 14 はクジャクシダ *Adiantum pedatum* の成分 adipadatol から誘導された hopan-22,28-diol¹⁷⁾ と IR 及び MS で同定した. なお 14 は

Chart 1

天然から単離された初めての例である。

同様な方法で、乾燥葉からは、トリテルペノイド成分として hop-22(29)-ene (1), fern-7-ene (3), fern-9(11)-ene (5), adian-5-ene (6), hydroxyhopane (11), dryocrassol (15), cycloartenol,¹⁸⁾ cyclolaudenol 及び cyclomargenol を同定した。根茎と比較すると種類及びその含量は非常に少ない。

さらに乾燥材料と生の材料から得られるトリテルペノイド成分を比較するため、前述した材料と採集場所、季節もほぼ同じ新鮮根茎と新鮮葉を使用し、*n*-hexane で抽出後同じ分離方法で検索したが、量的に多少の差はあるものの成分に顕著な差はみられなかった。この結果は新鮮材料からは、不安定なトリテルペノイド化合物が多数得られるウラボシ科などのシダの場合と大差がある。

シダ類 (Filicales) は非常に多種類のトリテルペノイド成分を含有し、とりわけ生合成的に単純な hopane 系化合物が多い。含有されるトリテルペノイドの種類及び含量は、それぞれのシダのグループによってははっきりした特徴を示す。今回ツルシダから hopane 及び migrated hopane 系の炭化水素 (6 種)、オゾナイド (1 種)、アセテート (2 種)、モノオール (2 種)、ラクトン (1 種)、ジオール (1 種) 並びに gammacerane 系化合物 (2 種) などが検出された。これらの化合物のうち 1, 2, 3, 5, 11, 15 の 6 種は *Davallia* 属植物から得られた化合物¹⁹⁾ と共通している。一方 *Adiantum* 属植物 (Pteridaceae) の成分²⁰⁾ とは 1-7, 11, 12 の 9 種の化合物が共通している上に、共に酸化の進んだ化合物を多く含有している点は特徴的である。特に adian-5-ene ozonide (7) はツルシダとハコネシダ *Adiantum monochlamys* からしか得られていないことはツルシダの分類を考える上で非常に興味ある結果であると考えられるが、トリテルペノイド成分が検討された 8 種の *Adiantum* すべてに顕著に含まれている adiantone²¹⁾ がツルシダからは全く検出されないなど、はっきりした相違点も認められる。

実 験 の 部

融点は熱ブロック型微量融点測定装置 (柳本 MP-SI) で測定し、未補正である。IR: JASCO A-102 型 (KBr 法で測定)。NMR: JEOL FX-100 あるいは JEOL GX-270 (CDCl₃ で測定, TMS を内部基準として δ 値で表示)。EI-MS: JEOL JMS-D300 (イオン化電圧 30 eV, direct inlet 法で測定)。GC: Hitachi 163 型 (カラムは 1 m ガラスカラム, 1.4% SE-30/Chromosorb G HP, カラム温度 260°C, キャリヤガス N₂, 標準物質 cholestane, 検出器 FID で測定)。GC-MS: JGC 20K-JMS-D300。カラムクロマトグラフィー: Kieselgel 60 (Merck), Silica Woelm TSC (Woelm) (ドライカラム用), Aluminum oxide (Woelm), 20% AgNO₃-SiO₂ (SiO₂ は Mallinckrodt 製)。薄層クロマトグラフィー (TLC): Precoated TLC plates Silica gel 60 (Merck) (スポットは濃硫酸を噴霧後加熱発色により検出)。HPLC: Waters 600 (Multisolvent Delivery System), 検出器は Waters 410 (RI), カラムは Senshu Pack ODS 5 μ (8 mm $\times$ 25 cm), 溶媒は CH₃CN-CHCl₃ (9:1) を使用。

乾燥根茎の抽出と分離 台湾の阿里山で採集した根茎 (1.2 kg) を *n*-hexane で抽出し、そのエキスをシリカゲルクロマトグラフィーに付し、*n*-hexane, *n*-hexane-benzene (9:1, 2:1, 1:2), benzene, benzene-

Et₂O (9 : 1, 4 : 1), Et₂O, MeOH で順次展開し, 8 分画 (I—VIII) とした. I: 2.50 g, II: 0.40 g, III: 4.20 g, IV: 1.65g, V: 4.50 g, VI: 3.05 g, VII: 1.75 g, VIII: 2.00 g.

トリテルペノイド炭化水素 分画 I を 20% AgNO₃-SiO₂ [*n*-hexane, *n*-hexane-benzene (9 : 1)] 及び Aluminum oxide (basic) (*n*-hexane) のクロマトグラフィーを繰り返し, 以下に示す化合物を単離し, GC, IR, MS で同定した. Hop-22(29)-ene (1), 75 mg, mp 210—212°C, *R*_t 2.60; neohop-13(18)-ene (2), 133 mg, mp 201.5—202.5°C, *R*_t 1.91; fern-7-ene (3), 12 mg, mp 212—214°C, *R*_t 2.27; fern-8-ene (4), 25 mg, mp 190—191.5°C, *R*_t 1.91; fern-9(11)-ene (5), 246 mg, mp 171—173°C, *R*_t 2.00; adian-5-ene (6), 77 mg, mp 192—194°C, *R*_t 2.16.

Adian-5-ene Ozonide (7) 分画 II を更にドライカラム用シリカゲルクロマトグラフィー [*n*-hexane-EtOAc (20 : 1)] に付し, 得られた粗結晶を Et₂O-MeOH で再結晶すると無色板状結晶 (15 mg) を与えた. mp 153—154.5°C, [α]_D²⁵ +19.4° (*c*=0.34, CHCl₃). MS *m/z* (rel. int.): 458 (M⁺, 4), 317 (37), 299 (24), 287 (19), 274 (58), 273 (77), 259 (64), 245 (29), 231 (32), 205 (100), 191 (46), 177 (45), 163 (76), 151 (68).

脂肪酸エステル 分画 III をドライカラム用シリカゲルクロマトグラフィー (*n*-hexane-benzene 系) に付し, 脂肪酸エステル (1.5 g) を得た. さらに同じクロマトグラフィーを繰り返し, 得られた分画エステル I (110 mg) 及びエステル II (80 mg) について, 5% KOH-EtOH 溶液でケン化を行い, それぞれの中性部と酸性部を得た. エステル I の中性部 (57 mg) の GC 及び GC-MS: *R*_t 2.29 (面積強度 25%) [*m/z* 400 (M⁺), 385, 382, 367, 315, 289, 273, 255, 231, 213] (campesterol); *R*_t 2.73 (75%) [*m/z* 414 (M⁺), 399, 396, 381, 329, 273, 255, 231, 213 (sitosterol)]. エステル II の中性部 (42 mg) の GC 及び GC-MS: *R*_t 3.50 (面積強度 40%) [440 (M⁺), 425, 422, 407, 379, 353, 315, 300, 297, 203 (cycloalaudenol)]; *R*_t 4.30 (28%) [454 (M⁺), 439, 436, 421, 393, 367, 315, 314, 297, 203 (cyclomargenol); *R*_t 5.10 (13%) [428 (M⁺), 413, 369, 207, 191, 149 (neriifoliol 及び dryocrassol) (この中性部を HPLC による分離で得られたフラクションの GC 及び ¹H-NMR を測定することにより neriifoliol が主で少量の dryocrassol を伴うことを確認した)]. 次に酸性部はそれぞれメチルエステルとして GC (オープン温度 200°C) 及び GC-MS でその組成を検討した. エステル I については, *t*_R 2.92 (面積強度 78%), *m/z* 270 (M⁺) (methyl palmitate); *t*_R 6.10 (6%), *m/z* 296 (M⁺) (methyl stearate). エステル II については *t*_R 2.92 (70%), *m/z* 270 (M⁺) (methyl palmitate); *t*_R 5.51 (26%), *m/z* 292 (M⁺), 294 (M⁺) (methyl linolenate 及び methyl linoleate). 上記の化合物はいずれも標品と比較し, 同定した.

トリテルペノイドアセテート 分画 IV を更に Aluminum oxide (neutral) [*n*-hexane-benzene (9 : 1)] を用いたクロマトグラフィー及び HPLC によって次の 3 種の化合物を単離し, GC, IR, MS で同定した. Tetrahymanyl acetate (8), 320 mg, mp >300°C, *R*_t 5.46; neriifolyl acetate (9), 15 mg, mp 205—208°C, *R*_t 6.09; dryocrassyl acetate (10), 8 mg, mp 197—199°C, *R*_t 6.43.

トリペノイドモノオール 分画 V をシリカゲル [*n*-hexane-EtOAc (20 : 1)], ドライカラム用シリカゲルクロマトグラフィー [*n*-hexane-EtOAc (9 : 1)] を繰り返し, hydroxyhopane (11) [EtOAc から無色針状結晶, 46 mg, mp 253—255°C] 及び tetrahymanol (12) [Et₂O-MeOH から無色針状結晶, 180 mg, mp > 300°C] を得た. いずれも IR, MS で同定. Tetrahymanol を再結晶でできるだけ除いた母液 (250 mg) の GC は *R*_t 3.53 (面積強度 17.3%), 4.30 (50.0%), 5.10 (23.9%) の 3 つのピークを示した. この母液を HPLC にかけて 5 つのピークを与え, それぞれのフラクションの GC 及び ¹H-NMR を測定することにより, *R*_t 3.53 のピークは cycloalaudenol, *R*_t 4.30 のピークは cyclobalanol, cyclomargenol, tetrahymanol, *R*_t 5.10 のピークは neriifoliol であることをそれぞれ確認した.

Hopan-28,22-olide (13) 分画 V のクロマトグラフィーの過程で, 後半のフラクションの 1 つを benzene-MeOH で再結晶することによって無色針状結晶 (46 mg) が得られた. mp 276—277°C, [α]_D²⁵ +37.4° (*c*=0.22, CHCl₃). MS *m/z* (rel. int.): 440 (16, M⁺), 425 (12), 353 (8), 235 (9), 203 (11), 191 (100), 163 (13), 147 (45). ¹³C-NMR (67.5 MHz) δ : 15.8 (C-25), 16.3 (C-26), 16.3 (C-27), 18.7 (C-2), 18.7 (C-6), 21.6 (C-11), 21.7 (C-24), 24.8 (C-12), 25.1 (C-16), 25.5 (C-20), 29.3, 29.9 (C-29 or C-30), 32.6 (C-15), 33.3 (C-4), 33.4 (C-23), 33.8 (C-7), 35.4 (C-19), 37.5 (C-10), 40.3 (C-1), 41.6 (C-14), 42.0 (C-3), 42.7 (C-8), 45.7 (C-13), 49.7 (C-17), 50.3 (C-9), 50.5 (C-21), 50.7 (C-18), 56.2 (C-5), 82.0 (C-22), 176.3 (C-28).

Hopan-28,22-olide (13) の LiAlH₄ 還元 13 (30 mg) を無水 Et₂O (15 ml) に溶かし, これに無水 Et₂O-LiAlH₄ の適量の混液を滴下し, 4 時間還流した. 常法で処理後, Et₂O を留去, その残渣を Aluminum oxide (neutral) を用いたクロマトグラフィー [benzene-Et₂O (9 : 1)] に付し, CHCl₃-MeOH で再結晶して無色針状結晶を得た. mp 294—297°C. MS *m/z* (rel. int.): 426 (3, M⁺-H₂O), 413 (10), 411 (3), 408 (4), 395 (38), 355 (13), 353 (17),

203 (52), 191 (65), 189 (52), 177 (19), 175 (21), 163 (35), 147 (100).

フィトステロール 分画 VI をドライカラム用シリカゲルクロマトグラフィー [*n*-hexane-EtOAc (4 : 1)] に付し粗結晶 (150 mg) を得た. GC 及び GC-MS: R_{tR} 2.25 (面積強度 4%) (campesterol), R_{tR} 2.42 (5%) (stigmasterol), R_{tR} 2.72 (81%) (sitosterol).

Hopan-22,28-diol (14) 分画 VII をドライカラム用クロマトグラフィー [*n*-hexane-EtOAc (2 : 1)] に付し, 得られた粗結晶を pyridine で再結晶することにより無色針状結晶 (5 mg) を得た. mp 294—297°C.

乾燥葉の抽出と分離 乾燥葉 (0.6 kg) を *n*-hexane で抽出し, そのエキス (15 g) をクロマトグラフィーに付し, 8 分画 (I—VIII) とした. I: 0.74 g, II: 2.80 g, III: 0.25 g, IV: 1.10 g, V: 1.30 g, VI: 2.10 g, VII: 0.33 g, VIII: 4.67 g. 分画 I: hop-22(29)-ene (1), 36 mg; fern-7-ene (3), 14 mg; fern-9(11)-ene (5), 75 mg; adian-5-ene (6), 20 mg. 分画 II: 脂肪酸エステル (1.0 g) の中性部 [cycloaudenol (35%), cyclomargenol (23%), campesterol (8%), sitosterol (30%)] (% は GC の面積強度. 以下同じ) 及び酸性部 [メチルエステルとして methyl palmitate (32%), methyl linoleate 及び methyl linolenate (52%), methyl stearate (3%)]. 分画 V: hydroxyhopane (11), 45 mg. 分画 VI: トリテルペノイドアルコール混合物 (200 mg) [cycloartenol (25%), cycloaudenol (35%), cyclomargenol (20%), dryocrassol (10%)]. 分画 VII: フィトステロール (85 mg) [campesterol (16%), sitosterol (84%)].

生根茎の抽出と分離 生根茎 (350 g) を *n*-hexane で抽出すると H₂O (155 ml) と *n*-hexane エキス (1.46 g) を得た. そのエキスをクロマトグラフィーに付し, 8 分画 (I—VIII) とした. I: 0.19 g, II: 0.01 g, III: 0.52 g, IV: 0.06 g, V: 0.26 g, VI: 0.10 g, VII: 0.14 g, VIII: 0.16 g. 分画 I: GC 及び GC-MS で次のトリテルペノイド炭化水素を同定; hop-22(29)-ene (5%), neohop-13(18)-ene (51%), fern-7-ene (23%), fern-8-ene (2%), fern-9(11)-ene (2%), adian-5-ene (10%). 分画 II: adian-5-ene ozonide (1 mg). 分画 III: 脂肪酸エステル (210 mg) の中性部 [cycloaudenol (27%), cyclomargenol (38%), neriifolol (4%), campesterol (9%), sitosterol (21%)] 及び酸性部 [メチルエステルとして methyl palmitate (60%), methyl linoleate 及び methyl linolenate (24%), methyl stearate (5%)]. 分画 IV: tetrahymanyl acetate (10 mg), neriifolyl acetate (1 mg), dryocrassyl acetate (1 mg). 分画 V: hydroxyhopane (4 mg), tetrahymanol (10 mg), トリテルペノイドアルコール混合物 (25 mg) [cycloaudenol (30%), cyclobalanol 及び cyclomargenol (30%), tetrahymanol (25%), neriifolol (10%)], hopan-28,22-olide (4 mg). 分画 VI: フィトステロール (6 mg) [campesterol (14%), stigmasterol (5%), sitosterol (81%)]. 分画 VII: hopan-22,28-diol (1 mg).

生葉の抽出と分離 生葉 (144 g) を *n*-hexane で抽出し, H₂O (80 ml) と *n*-hexane エキス (0.78 g) を得た. そのエキスをクロマトグラフィーに付し, 5 分画 (I—V) とした. I: 0.03 g, II: 0.10 g, III: 0.10 g, IV: 0.12 g, V: 0.35 g. 分画 I: GC 及び GC-MS で次の炭化水素を同定; hop-22(29)-ene (10%), fern-7-ene (8%), fern-8-ene (36%), fern-9(11)-ene (40%). 分画 II: 脂肪酸エステル (57 mg) の中性部 [cycloartenol (16%), cycloaudenol (31%), cyclomargenol (10%), campesterol (4%), sitosterol (25%)] 及び酸性部 [メチルエステルとして methyl palmitate (13%), methyl linoleate 及び methyl linolenate (69%), methyl stearate (13%)]. 分画 III: hydroxyhopane (3 mg), トリテルペノイドアルコール混合物 (50 mg) [cycloartenol (18%), cycloaudenol (35%), cyclomargenol (29%), dryocrassol (11%)]. 分画 IV: フィトステロール (10 mg) [campesterol (11%), stigmasterol (6%), sitosterol (83%)].

謝辞 本研究にあたり, NMR 及び MS を測定していただいた本学中央機器室の高瀬洋一氏に感謝する.

引用文献及び注

- 1) E. B. Copeland, "Genera Filicum," Ronald Press, New York, 1974, p. 90.
- 2) 岩槻邦男, "植物分類学の基礎," 北隆館, 1974, p. 185; C. E. DeVol, C.-M. Kuo, "Flora of Taiwan," Vol. 1, Epoch Pub., Taipei, 1975, p. 318.
- 3) A. Lve, D. Lve, R. E. G. Pichi Sermolli, "Cytotaxonomical Atlas of the Pteridophyta," J. Cramer, Vaduz, 1977, p. 362.
- 4) G. N. Pandey, C. R. Mitra, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 4683.
- 5) J. M. Zander, E. Caspi, *Phytochemistry*, **8**, 2265 (1969).
- 6) G. N. Pandey, C. R. Mitra, *Phytochemistry*, **8**, 327 (1969).
- 7) G. N. Pandey, C. R. Mitra, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1353.
- 8) H. Ageta, K. Iwata, K. Yonezawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 408 (1963).

- 9) H. Ageta, K. Iwata, S. Natori, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3413.
- 10) H. Ageta, K. Iwata, S. Natori, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1447.
- 11) H. Ageta, K. Shiojima, R. Kamaya, K. Masuda, *Tetrahedron Lett.*, **10**, 899 (1978).
- 12) H. Ageta, Y. Arai, *Phytochemistry*, **23**, 2875 (1984).
- 13) H. Ageta, K. Shiojima, Y. Arai, T. Kasama, K. Kajii, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3297.
- 14) G. N. Pandey, C. R. Mitra, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4275.
- 15) H. Ageta, K. Iwata, Y. Otake, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 407 (1963).
- 16) Y. Tachi, S. Taga, Y. Kamano, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2193 (1971).
- 17) H. Ageta, K. Shiojima, *Chem. Commun.*, **1968**, 1372.
- 18) H. E. Audier, R. Beugelmans, B. C. Das, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 4341; Y. Arai, K. Shiojima, H. Ageta, *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 560 (1989).
- 19) Y. Tanaka, K. Tohara, K. Terasawa, M. Sawada, H. Ageta, *Shoyakugaku Zasshi*, **32**, 260 (1978); K. Shiojima, H. Ageta, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 347 (1990).
- 20) H. Ageta, K. Iwata, S. Natori, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3413; H. Ageta, K. Iwata, *ibid.*, **1966**, 6099; H. Ageta, K. Shiojima, Y. Arai, *Chem. Commun.*, **1968**, 1105; and also unpublished data from our laboratory.
- 21) G. Berti, F. Bottari, A. Marsili, J. M. Lehn, P. Witz, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1283.