として用いた。鑑定、文献⁹⁾により約一週間後行つた。

高砂化学工業株式会社研究所

Summary

Investigations were carried out on the Hinoki Leaf Oil, an essential oil from the leaves of *Chamaecyparis obtusa*, and a new component, *d*-terpinyl acetate, was found besides the well-known components of pinene, limonene, bornyl acetate, sesquiterpene and sesquiterpene alcohol. Hinokic acid, m.p. 166°, contained in the acid portion, was found to correspond to $C_{15}H_{22}O_2$ from its analytical values, rather than the previously proposed $C_{15}H_{24}O_2$. The acid is monobasic, contains two double bonds and gives a tetrahydro compound of m.p. 153°. It was assumed that the chemical structure of hinokic acid would be a bicyclic sesquiterpene-carboxylic acid possessing two double bonds. It was also observed that this acid was effective in inhibiting the growth of *Mycobacterium tuberculosis* (avian type) *in vitro*, at about 1:10000 dilution. (Received July 10, 1950)

136. 原田利一： シダ類の薬学的知見 (第1報)

フロログルシド含有シダ類の顕微化学的検索

Toshikazu Harada: Pharmaceutical Studies on Japanese Ferns. I.
Histochemical Researches on Phloroglucide in Ferns.

(Gifu College of Pharmacy*)

従来、繸虫及び十二指腸虫駆除成分であるフロログルシドの含有を報告されたシダ類は、(1) *Dryopteris Filix mas* Schott (歐洲産)、(2) *D. marginalis* A. Gray (北米産)、(3) *D. athamantica* O. Kuntze (アフリカ産)、(4) *D. crassirhizoma* Nakai (日本産)、(5) *D. lacera* O. Kuntze (日本産) の5者であり、(1)及び(2)は U.S.P. XIII に、(1)及び(4)は日本薬局方第5版に収載されている。

著者は、顕微鏡下で石油エーテルよりフロログルシドの1種である flavaspidic acid の淡黄色結晶を確認し、更にこの結晶が Ehrlich-Koziczowsky 試薬によつて赤褐色の結晶に変化するを知り、この方法によつて、日本産の約 60 種のシダ類の根茎及び葉基について検討した結果、ヲシダ節 (Sect. Eudryopteris H. Ito) 及びイタチベニ節 (Sect. Polysticho-dryas H. Ito) に属する 11 種のシダ類に、フロログルシドを含有することを認め、含量及び分布の点から現在使用されているヲシダ (綿馬根) に匹敵するもののあることを知つたので茲に報告する。

尙、貫衆と称して漢方医が繸虫駆除に使用している *Cyrtomium Fortunei* J. Smith ヤブソテツ及びヤブソテツの偽品として用いられる *Plagiogyria Matsumuraeana* Makino ヤマソテツの根茎及び葉基は、何れもフロログルシドを含有しないこと、又、現在静岡県で綿馬根と称して市販している *Dryopteris Bissetiana* C. Christensen var. *sacrosancta* H. Ito ヒメイタチシダには相当量のフロログルシドを含有することを知り得た。

本研究に当り、恩師朝比奈泰彦先生並びに刈米達夫博士より御高教を得たことを謹謝する。又学長宮道悦男博士より御鞭撻をいただいたことを感謝する。尙研究費の1部として文部省科学研究費を充てた。茲に感謝する。

実 験 の 部

方法 シダ類の根茎及び葉基の乾燥粉末約 50 g を 150 cc の CS_2 で屢々強く振動しつつ2晝夜冷浸し、圧濾し、濾液に脱水芒硝を加えて1夜放置して得た濾液から大部分の CS_2 を 50° 以下で留去し、エキス状とし、之に 5% $Ba(OH)_2$ 液 100 cc を加えよく振動し、濾過し、濾液に 5% HCl を酸性になる迄加え、ここに生ずる

* Kokonoe-cho, Gifu.

沈澱を濾取し、中性になる迄水洗し乾燥し、素焼板上で粉末とし、その約 0.1 g を綿栓を施した朝比奈式地衣抽出器中で石油エーテルで温浸し、浸出液をスライドガラス上に圧出し、検鏡すると淡黄色の小柱状晶を認める。mp 156°, flavaspidic acid の夫れに一致し、又 Ehrlich-Koziczowsky 試薬 (10% *p*-dimethylamido-benzaldehyde in 80% H₂SO₄) に始め溶解し、次いで赤褐色の結晶を析出する。

結果 (イ) フロログルシドを含有するもの (括弧内の数字は現行日本薬局方綿馬エキスの条第 5 項の定量法に拠つた含量の平均値にして、之に用いた検体は冬期に採集したものである)。ヒメイタチシダ *Dryopteris Bisetiana* C. Christensen var. *sacrosancta* H. Ito (15.12%), ラシダ *D. crassirhizoma* Nakai (24.76%), イハハゴ *D. cycadina* C. Christensen var. *melanolepis* Nakai (30.50%), トウゴクシダ *C. cystolepidota* C. Christensen (10.06%), ベニシダ *D. erythrosora* O. Kuntze (14.04%), クマワラビ *D. lacera* O. Kuntze (11.74%), サイコクベニシダ *D. pseudoerythrosora* Kodama (12.33%), オホミツダ *D. Sieboldii* O. Kuntze (18.32%), タニハゴ *D. tokyoensis* C. Christensen (25.92%), ラクマワラビ *D. uniformis* Makino (5.87%), イタチシダ *D. varia* O. Kuntze (14.40%), 静岡縣産市販品 (14.85%)。

(ロ) フロログルシドを含有しないもの。オクヤマワラビ *Athyrium alpestre* Rylands, ホソバイヌワラビ *A. iseanum* Rosenstock, イヌワラビ *A. nipponicum* Hance, オホヒメワラビ *A. Okuboanum* Makino, タニイヌワラビ *A. otophorum* Koidzumi, ミヤマシケンシダ *A. pyknosorum* Christ, ヤマイヌワラビ *A. Vidalii* Nakai, ヒロハイヌワラビ *A. Wardii* Makino, ヘビノネゴザ *A. yokoscense* Christ, ミゾシダモドキ *Cyclogramma omeiensis* Tagawa, メヤブソテツ *Cyrtomium caryotideum* Presl, ヤブソテツ *C. Fortunei* J. Smith, ヤマヤブソテツ var. *clivicola* Tagawa, オニヤブソテツ *C. falcatum* Presl, ヒロハヤブソテツ *C. macrophyllum* Tagawa, コバノイシカゲマ *Dennstaedtia scabra* Moore, コシダ *Dicranopteris dichotoma* Bernhardt, ウラジロ *D. glauca* Robinson, イブキシダ *Glaphyopteris falciloba* H. Ito, ユノミネシダ *Histiopteris incisa* J. Smith, クサソテツ *Matteuccia Struthiopteris* Todaro, フモトシダ *Microlepia marginata* C. Christensen, イヌガンソク *Pentharhizidium japonicum* Hayata, オホキジノヲ *Plagiogyria euphlebis* Mettenius, キジノヲ *P. japonica* Nakai, ヤマソテツ *P. Matsumuraeana* Makino, キノデ *Polystichum japonicum* Diels, アスカキノデ var. *fibrilloso-paleaceum* H. Ito, オリヅルシダ *P. lepidocaulon* J. Smith, カタキノデ *P. Makinoi* Tagawa, サイゴクキノデ *P. pseudo-Makinoi* Tagawa, ヒメカナワラビ *P. polyblepharum* Presl, サカゲキノデ *P. retroso-paleaceum* Tagawa, ツヤナシキノデ var. *ovato-paleaceum* Tagawa, ジフモンジシダ *P. tripterion* Presl, ナチシダ *Pteris Wallichiana* Agardh var. *magna* Tagawa, オホカナワラビ *Rumohra amabilis* Ching, ホソバカナワラビ *R. aristata* Ching, コバノカナワラビ var. *Pseudoaristata* H. Ito, シノバクガマ *R. mutica* Ching, ハカタシダ *R. simplicior* Ching, オニカナワラビ var. *major* H. Ito, リヤウメンシダ *R. Standishii* Ching, シシガシラ *Spicantopsis amabilis* Nakai var. *japonica* Nakai, オホカゲマ *Woodwardia japonica* Swartz, コモチシダ *W. orientalis* Swartz, ハヒコモチシダ *W. unigemmata* Nakai 及大阪市場品 (ヤマソテツの根茎)。

Summary

Up to the present, phloroglucide has chemically been found in the rhizome and stipes of *Dryopteris crassirhizoma* Nakai and *D. lacera* O. Kuntze, in Japan. It was also recognized by a histochemical method in the rhizome and stipes of *Dryopteris Bisetiana* C. Christensen var. *sacrosancta* H. Ito, *D. cycadina* C. Christensen var. *melanolepis* Nakai, *D. cystolepidota* C. Christensen, *D. erythrosora* O. Kuntze, *D. pseudoerythrosora* Kodama, *D. Sieboldii* O. Kuntze, *D. tokyoensis* C. Christensen, *D. uniformis* Makino and *D. varia* O. Kuntze. The method of detections was as follows: Powder of rhizome and stipes was digested for two days with carbon disulfide, the digest solution filtered and evaporated. The residue was extracted with 5% barium hydroxide, filtered, acidified with 5% hydrochloric acid, and the precipitates extracted with petroleum ether. The crystals obtained melted at 156°, corresponding to that of flavaspidic acid. A few drops of Ehrlich-Koziczowsky's reagent added to these crystals under the microscope will allow observation of their change to reddish crystals.

(Received July 12, 1950)