137. 原田利一： シダ類の薬学的知見 (第2報)

フロログルシド含有シダ類の剖見 (第1報)

Toshikazu Harada: Pharmaceutical Studies on Japanese Ferns. II.

Microscopic Studies on Rhizomes and Stipes of Japanese Ferns containing Phlorogrucide. (1).

(Gifu College of Pharmacy)

前報で、ヲシダ節 Sect. *Eudryopteris* H. Ito, 及びイタチベニ節 Sect. *Polysticho-drys* H. Ito, に属する数種のシダ類は蟻虫駆除成分であるフロログルシドを含有することを報じたが、今回はヲシダ節に属するヲシダ *Dryopteris crassirhizoma* Nakai, ヲクマワラビ *D. uniformis* Makino, クマワラビ *D. lacera* O. Kuntze, タニヘゴ *D. tokyoensis* C. Christensen, イハヘゴ *D. cycadina* C. Christensen var. *melanolepis* Nakai 及びオホミツデ *D. Sieboldii* O. Kuntze の6者の根茎及び葉基の剖見結果を報告する。

検索表によつて結論を要約すると次の通りである。

- 1 { 厚膜細胞層が連続するもの.....2
 厚膜細胞層が断続するもの.....4
- 2 { 厚膜細胞層が10層以上のもの.....ヲシダ
 厚膜細胞層が10層以下のもの.....3
- 3 { 厚膜細胞層が6層以上のもの.....タニヘゴ
 厚膜細胞層が6層以下のもの.....クマワラビ
- 4 { 葉基の維管束数が9個以下のもの.....イハヘゴ
 葉基の維管束数が10個以上のもの.....5

Fig. 1

Fig. 2

- 5 { 厚膜細胞層が概ね2層のもの.....ヲクマワラビ
 厚膜細胞層が2~4層のもの.....オホミツデ

終に、本研究に当り御指導を賜つた木村康一博士に謹謝する。又材料を提供された畏友浅野正義君に深謝する。

Dryopteris crassirhizoma Nakai

オシダ

材料 北海道産市販品並びに岐阜縣乗鞍岳、同伊吹山山麓及び京都府比叡山採集品。

形状 市販品は葉基を約3cm 残して調製するため、外廓の直径は6~10cm にして、葉基を除去した根茎の直径は約2cm である。長さは一定しないが、大体10~30cm で球状、棒状円錐状にして往々彎曲する。その横断面は葉基の着生するため多角形を呈し、中心に概ね10個の大維管束を具え、更にその外辺には葉基へ走る小維管束を散見する。葉基は径1cm 内外

1 北海道産綿馬根の葉基の皮部の横断面. 2 北海道産綿馬根葉基の皮部の縦断面.

にして黒色且光沢あり、その外圍は黃褐色の鱗片を以て包繞される。その横断面は鈍三角形又は橢円形をなし、ルーペで検するに、実体組織は多孔性にして5〜9個の維管束を具へ、外側に黒褐色の厚膜細胞層を明視し得る。

構造 根茎及び葉基の表皮細胞 (Fig. 1-Ep., 2-Ep.) は外方の膜壁が他の3側膜に比して稍々厚く、横断面に於いては略々橢円形を呈するも、縦断面に於いては長径方向に延長す。その膜壁はタンニン質の沈積するため赤褐色を呈する。又、外表に角皮 (Fig. 1-Cut., 2-Cut.) 及び鱗片 (Fig. 1-Sc.) を被る。表皮の内方には稍々厚角性にして、縦断面に於いて著しく長径方向に延長せる1〜2層の細胞 (Fig. 1-Col., 2-Col.) あり、その膜壁は淡黄色にしてセルローゼ反應を呈し、通常内容物を認めず。次で10〜12層の厚膜細胞層 (Fig. 1-Scl., 2-Scl.) ありて完全に実体組織を圍繞する。厚膜細胞の横断面は橢円形にして、膜壁の厚化不同なり、その内径は14〜30 μ 通常20 μ にして、処々にレンズ状の膜孔を視る。縦断面にては、長さ約400 μ にして、両端は著しく尖る。夫の膜壁は濃赤褐色なるため観察に困難なるも木化反應をうかがい知ることが出来る。厚膜細胞の内側には1〜3層の稍々厚角性の柔組織存在し、実体組織の柔細胞に続き、共に臍点及び層紋不明の2〜10 μ の球円形又は橢円形の單澱粉粒及び微細な砂状品を含有する。又、実体組織の細胞間隙に腹壁のコルク化せる腺毛 (Fig. 1-Gh.) を視る。網狀中心柱を形成する維管束は外篩同心性にして、カスバリー点を明視し得る内皮 (Fig. 3-End.) により完全に包繞される。篩管部は篩管 (Fig. 3-S.) を

主とし、伴細胞を伴わず、導管部は主として多角形の横断面を現わし、斜交せる隔膜を具える階紋仮導管 (Fig. 3-Tr.) よりなり、往々小形にして澱粉粒を充満する柔細胞 (Fig. 3-Wp.) を介在する。尙、内皮の内側には1〜2層の内鞘 (Fig. 3-Per.) ありて澱粉粒を包有する。

Dryopteris uniformis Makino ヲクマワラビ

材料 静岡縣天城山、愛知縣犬山、岐阜縣羽ケ原、和歌山縣高野山及び高知縣足摺岬採集品。

Fig. 3

北海道産綿馬根の維管束の横断面

Fig. 4

Fig. 5

4 ヲクマワラビの葉基の皮部の横断面 5 ヲクマワラビの葉基の皮部の横断面

Fig. 6

6 タニヘゴの葉基の皮部の横断面 7 イワヘゴの葉基の皮部の横断面

Fig. 7

Fig. 8

8 オホミツデの葉基の皮部の横断面 9 オホミツデの葉基の皮部の縦断面

Fig. 9

直径約 0.7 cm にして、8~10 個の維管束を具う。

構造 厚膜細胞 (Fig. 6-Scl.) は 6~8 層。

Dryopteris cryopteris cycadina C. Christensen var. *melanolepis* Nakai イワヘゴ

材料 静岡県天城山及び岐阜県谷汲採集品。

形状 根茎は長さ 6~10 cm 大維管束概ね 7 個。葉基は直径 0.5 cm 内外、横断面は円形、維管束約 9 個、鱗片は暗褐色。

構造 表皮 (Fig. 7-Ep.) 下の厚角細胞 (Fig. 7-Col.) は概ね 3 層。厚膜細胞 (Fig. 7-Scl.) は 2~3 層にして、処々に断続し、他者のそれに比し余り厚膜ならず、直径は 30~40 μ 。

Dryopteris Sieboldii O. Kuntze オホミツデ

材料 長崎市内及び静岡県清水市外採集品。

形状¹⁾ 根茎の長さは一定せず。葉基を除去した根茎の直径は約 1 cm にして、通常 8 個の大維管束を認める。葉基は径 0.7 cm 内外、浅い縦溝を具え、暗褐色にして、同色の鱗片を着生する。その横断面には、10~12 個の維管束を認める。

構造²⁾ 表皮 (Fig. 4-Ep.) 下の厚角細胞 (Fig. 4-Col.) は 2~4 層。厚膜細胞 (Fig. 4-Scl.) は 1~5 層にして断続し、その直径は 40 μ 内外。葉基の維管束数は 10~12 個。

Dryopteris lacera O. Kuntze

クマワラビ

材料 静岡県天城山、愛知縣定光寺三重縣御在所嶽及び高知縣足摺岬採集品。

形状 根茎は長さ 5~10 cm、葉基を除去した直径は約 1 cm にして、概ね 9 個の大維管束を現わす。葉基は直径 0.5 cm 内外にして、深い縦溝を具え、横断面には 7~11 個の維管束を認める。

構造 表皮 (Fig. 5-Ep.) 下の厚角細胞 (Fig. 5-Col.) は 2~3 層。厚膜細胞 (Fig. 5-Scl.) は 4~6 層にして断続せず。

Dryopteris tokyoensis C. Christensen タニヘゴ

材料 愛知縣定光寺採集品。

形状 根茎は長さ約 8 cm、葉基を除去した横断面は直径約 1 cm にして 8~10 個の大維管束を現わす。葉基は

1) 及 2) 以下、形状及構造はラシダの夫れと異なる点のみを記す。

形状 根茎は長さ 10 cm 内外, 葉基は疎に着生す, 大維管束は概ね 14 個. 葉基は直径約 1 cm にして, 横断面は鈍三角形のもの多く, 10~16 個の維管束を認める.

構造 角皮 (Fig. 8-Cut.) は厚膜にして, 内方へ少しく突起す. 表皮 (Fig. 8-Ep.) 下の厚角細胞 (Fig. 8-Col., 9-Col.) は 4~5 層. 厚膜細胞 (Fig. 8-Scl., 9-Scl.) は 2~4 層にして処々に断続し, その直径は 20~45 μ , 長さは約 500 μ . 澱粉粒の形状はヲシダの夫れと同一なるも大きさは 15~25 μ .

Summary

The macro- and microscopic features of the rhizomes and stipes of several ferns containing phloroglucide were studied. Pharmacognostic studies and the important differences, such as the number of sclerenchymatic layers, are discussed.

(Received July 12, 1950)

138. 大田正樹, 須藤六郎: スルフォン化合物の合成研究 (第2報¹⁾) Pyrimidyl Sulfone 誘導体の合成 その2 *p*-Nitrophenyl-sulphenyl Chloride と Pyrimidine 化合物との反応

Masaki Ohta and Rokuro Sudo: Syntheses of Sulfone Compounds. II.
Syntheses of Pyrimidyl Sulfone Derivatives. (2). Reaction of
p-Nitrophenylsulphenyl Chloride and Pyrimidine Compounds.

(Laboratory of Organic Chemistry, Tokyo Institute of Technology*)

筆者等は先に chloropyrimidine 化合物と *p*-nitrothiophenol の Na 塩との反応に依つて種々の pyrimidyl sulfone 或は sulfide 化合物の合成を試みたが¹⁾ 今回は *p*-nitrophenylsulphenyl chloride と種々の pyrimidine 化合物との反応に依る pyrimidyl sulfone 誘導体の合成を試みた.

ピリミジン誘導体に対する *p*-nitrophenylsulphenyl chloride (以下 PSC と略す) の反応に就いてはスルファダイアゼン合成に関するスイスの特許²⁾ があるのみで, 之に依ると 2-aminopyrimidine と PSC から得られる 2-(*p*-nitrophenylsulphenylamino)-pyrimidine を酸化すると sulfonylamide 体を生ずると記載されている. 又プロミゾールの合成では 2-aminothiazole と PSC から得られる sulphenylamino 化合物は無醋と加熱すると轉位を起して thiazolyl-5-sulfide 化合物を生ずる事で知られている³⁾. 又菅野氏等⁴⁾ は 2-hydroxy-4-methyl-thiazole に対する PSC の反応に就いて報告している.

著者等は 2-amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidine (I), 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine (II), 2,4-dihydroxy-6-methyl-pyrimidine (III) 及び 2,4,6-trihydroxy-pyrimidine (IV) に対する PSC の反応を試みた.

2-amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidine (I) の氷醋溶液に PSC 氷醋溶液を加えると mp 318° (decomp) の針状結晶の 2-(*p*-nitrophenylsulphenylamino)-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidine (V) を得る. PSC は electrophilic の試薬であるからピリミジンの 2 位置の NH₂-基か又は 4 位置の OH-基によつて活性化された 5 位置の炭素に縮合の起る事が予想されるが上に得られた (V) は Hu 氏⁵⁾ が guanidine と *p*-nitrophenyl-carboethoxyacetyl-sulfide の縮合に依つて得た 4-nitrophenyl-2'-amino-4'-hydroxy-6'-methyl-pyrimidyl-5'-sulfide (VII) (mp 234°) とは異なるので, 上述の如く sulphenylamino 化合物と考えられる.

* Ōokayama, Meguro-ku, Tokyo.

1) スルフォンピリミジン誘導体の合成研究 (第1報) (本誌 71, 45 (1951)) は本題目の第1報 Pyrimidyl Sulfone 誘導体の合成 その1に改める. 2) C. A. 43, 1437 (1949).

3) Bambas: J. Am. Chem. Soc. 67, 671 (1945); Hoggarth: C. A. 41, 3458 (1947).

4) 本誌 69, 507 (1949).

5) C. A. 43, 6634 (1949).