UDC 615.32 : 582.43 : 547.565.3

256. 久田末雄, 野呂征男: フロログルシノール誘導体を含むシダ植物の薬学的研究

その 5 沱紙電気泳動によるオンダ属の成分^{*1}(シダ類生薬の生薬学的研究 第8報^{*2})

Sueo Hisada and Yukio Noro: On the Pharmacognostical Studies of Ferny Drugs. VIII. Pharmaceutical Studies on Japanese Ferns containing Phloroglucinol Derivatives. (5). On the Constituents of Dryopteris Genus by Paper Electrophoresis.

(School of Pharmacy, Nagoya City University^{*3})

Paper electrophoretic separation of phloroglucinol derivatives was examined in the rhizomes of 35 species of *Dryopteris* growing in Japan and the results are listed in Table I. In this work two substances which have not been reported before were detected. One of them was detected from *D. austriaca*, *D. tokyoensis*, *D. championi*, and *D. kinkiensis*, and it was identified as desaspidin. The other substance detected from *D. crassirhizoma*, *D. lacera*, and *D. uniformis* is similar to filixic acid in melting point, which was prepared from Extractum Aspidii (Merck), but different in M_{fc} value and R_f value of paper chromatography. Examination of this substance is now under way.

(Received January 6, 1961)

多くの日本産オンダ属 *Dryopteris* 植物の根茎にフロログルシノール誘導体が含まれていることについては原田¹⁾の顕微化学的研究があり, 著者等²⁾もさきにこれを確かめた。前報^{*2}で著者等はメンマのフロログルシノール誘導体である albaspidin, aspidin, aspidinol, filixic acid, flavaspidic acid の沱紙電気泳動による分離 (2 回泳動法) について報告したが, 今回はこの方法により日本産オンダ属 35 種の根茎について, これら成分の分析を行ないつぎのような知見を得たのでここに報告する。

まず i) 根茎のエーテルエキスから Aebi 等³⁾の方法で酸化マグネシウム処理によるメンマの粗フィリチンに相当する物質を造り, これを試料として泳動を行ない, つぎに ii) エキスそのものを試料として実施した。i) の結果からはエキス中の主な成分が明瞭に検出できた。ii) では 1 次泳動で夾雑物がすべて泳動除去され, 2 次泳動で主な成分のほかさらに 1, 2 の成分を追加検出した。但し aspidinol は多くの場合 tailing のためその存在が推定できるに過ぎなかつた。

実験材料 新しく採集した根茎 (葉基をつけたまま) を用いたが, ii) では少量の根茎または葉基を用い, 入手し難い稀産種では脂葉標本によつたものもある。根茎と葉基の成分の相違, 貯蔵による成分の変化についてはなお詳細な研究を要するが, 1937 年購入したメルク製生薬標本の *D. filix-mas* 根茎および葉基 (名市大薬学部所蔵品) ならびにオクマワラビ *D. uniformis* について行なつた実験では根茎と葉基で著明な成分の相違は認められず, また 20 数年前の *D. filix-mas* 標本でもメンマのフロログルシノール誘導体は著明に検出され, かなり古い材料でも成分の検出を行ない得ると考えられた。

各シダの成分 メンマのフロログルシノール誘導体はアルカリ性では分解し易く, 泳動したスポットを抽出して確認することはほとんどできない。また M_{fc} 値は種々の条件特に温度の変化による動揺が大きく, 呈色は試料の量によつても濃淡の相違を生ずることが多いので, 同一試料で量をかえた 3 泳動像につき, M_{fc} 値と呈

^{*1} 本研究の一部は日本薬学会東海支部例会で発表 (1960 年 1 月, 1961 年 2 月)。

^{*2} 本報文は木村康一: シダ類生薬の生薬学的研究 (K. Kimura: On the Pharmacognostical Studies of Ferny Drugs) の一部である。第 7 報: 本誌 81, 1266(1961)。

^{*3} Hagiya-cho, Mizuho-ku, Nagoya.

1) 原田: 本誌 71, 506(1951)。

2) 稲垣, 久田, 野呂: 本誌 81, 287(1961)。

3) A. Aebi, J. Büchi, A. Kapoor: Helv. Chim. Acta 40, 266(1957)。

Fig. 1.

Paper Electrophoresis of Crude
Filicin-like Substances of
some Species of *Dryopteris*
in 2nd Migration

Electrolyte: Kolthoff's buffer soln.
(pH 8.6): H₂O: Rapisol B-30:
50:50:0.005, 0.5 mA/cm. const.,
180 min.

a: filixic acid
b: substance similar to filixic acid
c: desaspidin
d: aspidinol
e: aspidin

- 1: *D. sieboldii*
- 2: *D. atrata* (collected at Owase)
- 3: *D. atrata* (collected at Horaiji)
- 4: *D. dickinsii*
- 5: *D. tokyoensis*
- 6: *D. crassirhizoma*
- 7: *D. uniformis*
- 8: *D. lacera*
- 9: *D. austriaca*
- 10: *D. chinensis*
- 11: *D. sacrosancta*
- 12: *D. saxifraga*
- 13: *D. decipiens*
- 14: *D. championi*

色^{*4}を観測し純品または既知試料の結果と比較検討して確認した。不確実なものはペーパークロマトグラフィーにより確かめたが、なお確認できないものもあった。ii) で多くのシダに albaspidin に相当するスポットが検出されたが i) ではほとんど検出できなかった。ベニシダエキスをを用いてこのスポットの物質が albaspidin であることを確かめたが、これにより上記 Aebi 等の粗フィリチン製法では albaspidin を逃がすおそれのあることを知った。実験の結果は Table I に示す通りであるがつぎに各シダ^{*5}について泳動像の類似したものをまとめその概要を記す。

(A) ナガサキシダ *D. sieboldi* (VAN HOUTTE) O. KTZE.,^{*6} イワヘゴ *D. atrata* (WALL.) CHING, オオクジャクシダ *D. dickinsii* (FR. et SAV.) C. CHR.

i), ii) で flavaspidic acid, filixic acid が著明に検出された。イワヘゴ, オオクジャクシダは ii) の1次泳動で flavaspidic acid Mfc 33 (YB) の他に Mfc 67 (BY), 79 (PB), 95 (Y) の正体不明の著明なスポットが検出さ

^{*4} Mfc 値, Rf 値は 100 倍, 呈色はつぎの記号による。BY: brownish-yellow, OY: orange-yellow, PB: pale brown, PY: pale yellow, Y: yellow, YB: yellowish-brown, YO: yellowish-orange, VY: violent-yellow.

^{*5} 和名, 学名は田川: “原色日本羊歯植物図鑑” 90(1959) 保育社による。

^{*6} 京都大学理学部植物学教室で栽培中のもの。

Table I. Phloroglucinol Derivatives of Japanese *Dryopteris*
Genus found by Paper Electrophoresis

Name of fern ^{a)}	Fv	Ab	Fx	An	Al	F	Dn	Collected	
								Date	Locality
<i>D. sieboldii</i>	††		††					June 1960	Shibisan, Kagoshima ^{a)}
<i>D. atrata</i>	††		††			(+)		Dec. 1959	Horaiji, Aichi
	††		(††)					Dec. 1959	Owase, Mie
<i>D. dickinsii</i>	††	+	††		(±)			July 1959	Tadachi, Nagano
	††	+	††					June 1960	Utsubo, Gifu
	††	+	††		(±)			June 1960	Shiibara, Fukuoka ^{b)}
	††		††					Nov. 1960	Tsumago, Nagano ^{b)}
<i>D. monticola</i>	††		+		(+)			Nov. 1959	Fujiwaradake, Mie
	††		+		(+)			May 1960	Togakushi, Nagano
	††		+		(+)			June 1960	Utsubo, Gifu ^{b)}
<i>D. polylepis</i>	††		±		(+)	+		Oct. 1958	Osaka, Gifu
	††	±	+		(+)	+		July 1960	Igawa, Shizuoka
	††		+		(+)	+		Oct. 1960	Osaka, Gifu
<i>D. wallichiana</i>	††	±	+		(††)	(+)		Nov. 1960	Sakurajima, Kagoshima ^{b, c)}
<i>D. crassirhizoma</i>	+	±	+			††		Dec. 1956	Fujiwaradake, Mie
	±		+			††		May 1958	Hieizan, Kyoto
	+		+		(±)	††		Oct. 1958	Osaka, Gifu
	+	±	+		(±)	††		May 1960	Togakushi, Nagano
	+		+		(±)	††		June 1960	Gatsugi, Niigata ^{b)}
	+		+		(±)	††		July 1960	Akan, Hokkaido ^{b)}
	+		+		(±)	††		Nov. 1960	Magome, Nagano ^{b)}
<i>D. lacera</i>	+	±	+		±	††		Nov. 1958	Fujiwaradake, Mie
	+		+			††		Nov. 1959	Jokoji, Aichi
	+		+			††		May 1960	Higashishirakawa, Gifu ^{b)}
	+		+		(±)	††		July 1960	Igawa, Shizuoka ^{b)}
	+		+		(±)	††		Nov. 1960	Midono, Nagano ^{b)}
	+		+			††		Dec. 1960	Owase, Mie ^{b)}
<i>D. uniformis</i>	+	±	††		(±)	+		Oct. 1958	Nagoya ^{b)}
	+		††			+		March 1959	Jokoji, Aichi
	+		††		(±)	+		July 1959	Kokohei, Gifu
	+	±	††		(±)	+		Dec. 1959	Horaiji, Aichi
	+		††			+		May 1960	Higashishirakawa, Gifu ^{b)}
	+		††		(±)	+		Nov. 1960	Midono, Nagano ^{b)}
	+		††		(±)	+		Dec. 1960	Owase, Mie ^{b)}
<i>D. tokyoensis</i>	+	±	+		(±)		††	Nov. 1959	Jokoji, Aichi
<i>D. austriaca</i>	+	±			(±)		††	July 1958	Yatsugatake, Nagano
	+				(±)		††	Aug. 1958	Kiso-Komagatake, Nagano ^{b)}
	+				(±)		††	Oct. 1960	Fukushima, Nagano
	+				(±)		††	Oct. 1960	Fujisan, Yamanashi
<i>D. gymnohylla</i>	(±)	±			(+)		(+)	Dec. 1934	Kagemoriyama, Saitama ^{b, d)}
	+	††			(+)		(+)	Nov. 1956	Minamiashigara, Kanagawa ^{b, d)}
<i>D. chinensis</i>	††	+			+			July 1959	Tadachi, Nagano ^{d)}
	††	+			††			May 1960	Higashishirakawa, Gifu ^{b, d)}
	††	+			††			June 1960	Shinobuyama, Fukushima ^{d)}
	††				+			July 1960	Igawa, Shizuoka ^{b, d)}
	††				††			Aug. 1960	Fukushima, Nagano ^{d)}
<i>D. sacrosancta</i>	±				††			Dec. 1958	Kuki, Mie ^{d)}
	††				††			May 1959	Jokoji, Aichi ^{b, d)}
	+				††			July 1959	Kokohei, Gifu ^{d)}
	+				††			Aug. 1959	Tsunomineyama, Tokushima ^{b, d)}

	+		+		Dec. 1960	Owase, Mie ^{b, d)}
<i>D. sordidipes</i>	(+) ‡		(+)		Nov. 1960	Yakushima, Kagoshima ^{b, c, d)}
<i>D. varia</i>	‡ +		(+)		Dec. 1958	Kuki, Mie ^{d)}
	‡ +		(±)		Dec. 1960	Owase, Mie ^{d)}
<i>D. pacifica</i>			‡		March 1959	Jokoji, Aichi
	(±)		‡		July 1959	Kokohei, Gifu
			‡		July 1959	Tadachi, Nagano
	(±)		‡		July 1960	Ochiai, Shizuoka ^{b)}
	(±)		‡		Dec. 1960	Owase, Mie ^{b)}
<i>D. bissetiana</i>			‡		March 1959	Jokoji, Aichi
			‡		July 1959	Kokohei, Gifu
<i>D. saxifraga</i>			‡		Oct. 1960	Fukushima, Nagano
<i>D. championi</i>	± +	+	(±)	‡	July 1959	Kokohei, Gifu
	± +	+	(±)	‡	May 1959	Jokoji, Aichi
<i>D. kinkiensis</i>	± +	+	(±)	‡	June 1959	Nagoya
<i>D. decipiens</i>	(±) +	‡			Dec. 1959	Owase, Mie ^{b)}
	(±) +	‡			Jan. 1960	Gokasho, Mie
<i>D. fuscipes</i>	(±) +	‡ (±)			Dec. 1958	Kuki, Mie
	±	+			Dec. 1960	Owase, Mie ^{b)}
<i>D. hondoensis</i>	(±) +	‡ (±)			May 1959	Jokoji, Aichi
	(±) +	‡			July 1959	Kokohei, Gifu
<i>D. nipponensis</i>		‡			Aug. 1959	Jokoji, Aichi ^{b)}
	+	‡			Sept. 1959	Kyoto
<i>D. erythrosora</i>	+	‡			March 1958	Nagoya
	+	‡			March 1959	Jokoji, Aichi
	+	‡			Oct. 1959	Nagoya
	+	‡			June 1960	Gatsugi, Niigata ^{b)}
<i>D. indusiata</i>	+	+			Dec. 1959	Horaiji, Aichi
	+	+			Jan. 1960	Gokasho, Mie
	+	+			Dec. 1960	Owase, Mie ^{b)}
<i>D. gymnosora</i>	+	+			Dec. 1958	Kuki, Mie
	+	±			Dec. 1960	Owase, Mie
<i>D. formosana</i>	(±)	‡			Nov. 1960	Yakushima, Kagoshima ^{b, c)}
<i>D. sabaei</i>	(±)	(±)			July 1959	Tadachi, Nagano
	(±)	(±)			April 1960	Wakakusayama, Nara
	(±)				June 1960	Gatsugi, Niigata ^{b)}
	(±)				July 1960	Igawa, Shizuoka ^{b)}
<i>D. sparsa</i>		undetected			Dec. 1958	Kuki, Mie ^{b)}
		undetected			Dec. 1960	Owase, Mie ^{b)}
<i>D. polita</i>		undetected			Nov. 1960	Yakushima, Kagoshima ^{b, c)}
<i>D. hayatai</i>		undetected			Nov. 1960	Yakushima, Kagoshima ^{b, c)}
<i>D. shikokiana</i>		undetected			Dec. 1960	Owase, Mie ^{d)}
<i>D. hendersoni</i>		undetected			Nov. 1960	Yakushima, Kagoshima ^{b, c)}

Fv: flavaspidic acid, Ab: albaspidin, Fx: filixic acid, An: aspidin, Al: aspidinol.

F: substance similar to filixic acid, Dn: desaspidin,

‡: more notable, +: notable, ±: trace, (): possible identity.

a) According to "Coloured Illustrations of Japanese Pteridophyta" (1959) Hoikusha by M. Tagawa.

b) Examined for only ether extract.

c) Cultivated by M. Tagawa at Kyoto University.

d) Spots of Mfc 72~64~53 remain unidentified.

れ, 2 次泳動でオオクジャクシダは albaspidin Mfc 98 (VY) が検出された (Fig. 3). イワヘゴは三重県尾鷲産のものでは Mfc 76 (YB) (filixic acid?), aspidinol に似た著明な tailing (YB) する物質があり, 愛知県鳳来寺産のものでは filixic acid Mfc 86 (YB) と Mfc 56 (YB) (C 参照) のスポットが検出され, 産地による成分の相違が明らかに認められた (Fig. 1).

Fig. 2.

Paper Electrophoresis of Ether
Extract of some Species of
Dryopteris in 2nd Migration

The method is the same as shown in Fig. 1.

a : albaspidin
b : filixic acid
c : substance similar to filixic acid
d : desaspidin
e : aspidinol
f : aspidin
x : unidentified

1 : *D. uniformis*
2 : *D. wallichiana*
3 : *D. austriaca*
4 : *D. chinensis*
5 : *D. gymnophylla*
6 : *D. varia*
7 : *D. sordidipes*
8 : *D. sacrosancta*
9 : *D. erythrosora*
10 : *D. formosana*

Fig. 3.

Paper Electrophoresis of Ether
Extract of *D. dickinsii*

1~4 : 1st migration at pH 7.0
5~8 : 2nd migration at pH 8.6,
0.5 mA/cm. const., 180 min
1, 5 : filixic acid

a : flavaspidic acid
b : albaspidin
c : filixic acid

(B) ミヤマベニシダ *D. monticola* (MAKINO) C. CHR., ミヤマクマワラビ *D. polylepis* (Fr. et Sav.) C. CHR.,
オオヤグルマシダ *D. wallichiana* (SPRENG.) ALSTON et BONNER⁶.

flavaspidic acid, filixic acid Mfc 82 (YB) は著明に検出され, flavaspidic acid はこれらの主成分と考えられた。ミヤマクマワラビ, オオヤグルマシダでは albaspidin Mfc 91 (PY) ならびに Mfc 55 (YB) (C 参照) のスポットが検出された。aspidinol はすべてにその存在が推定された。

Fig. 4.
Paper Electrophoresis of Ether
Extract of *D. tokyoensis* (2~4)
and *D. championi* (5~7)
in 2nd Migration

The method is the same as shown in Fig. 1.

1 : filicinic acid

a : albaspidin

b : filixic acid

c : aspidin

d : desaspidin

e : aspidinol

(C) オンダ *D. crassirhizoma* NAKAI, クマワラビ *D. lacera* (THUNB.) O. KTZE., オクマワラビ *D. uniformis* (MAKINO) MAKINO

flavaspidic acid, albaspidin Mfc 96 (PY) は微量含まれていると考えられた. filixic acid Mfc 82 (YB) はすべてに検出されたが, 他に顕著な Mfc 55 (YB) の物質が検出されオンダ, クマワラビでは filixic acid のスポットより大きく両種の主成分と考えられる. この物質は石尾等⁴⁾の方法でオンダの根茎から抽出し, 数回酢酸エチルから再結晶を行なった mp 178°(decomp)*⁷ の淡黄色菱形小板晶に一致し, メルク製メンマエキスから得た mp 178~180° の filixic acid は Mfc 82 (YB), ペーパークロマトグラフィーではオンダからのものは Rf 38 (YB), filixic acid は Rf 56 (YB) でこれらは同一物質とは考えられず詳細は目下検討中である.

(D) タニヘゴ *D. tokyoensis* (MATSUM.) C. CHR.

i) で filixic acid Mfc 67 (YB) と Mfc 44 (YO) のスポット (E 参照), ii) では, さらに痕跡の albaspidin Mfc 82 (PY) が検出できた (Fig. 4).

(E) シラネワラビ *D. austriaca* (JACQ.) WOYNAR

flavaspidic acid および Mfc 43 (YO) のスポットが著明でその他に aspidinol の存在が推定された. Mfc 43 (YO) の物質はエキスから mp 150~151° の白色結晶として得られ本種の主成分と考えられる. 分析値は $C_{24}H_{30}O_8$, UV スペクトルは 230, 273 $m\mu$ *⁸ に極大吸収を示し, 15%水酸化ナトリウムにとかし亜鉛末と加熱分解して aspidinol を得た他ペーパークロマトグラフィーで filicinic acid butanone を確認した. これらの性質から本物質は desaspidin^{3,5)} と考えられる.

(F) サクラヤカグマ *D. gymnophylla* (BAK.) C. CHR.,*⁹ ミサキカグマ *D. chinensis* (BAK.) KOIDZ.

flavaspidic acid, albaspidin Mfc 88 (VY), aspidinol Mfc 35 (OY) が著明であつた. サクラヤカグマでは desaspidin と考えられる Mfc 42 (YO) のスポットが検出されたが, ミサキカグマでは判然としなかつた. 両種共シラネワラビに類似しているが正体不明な Mfc 76~49 (PB) のスポットが検出された.

(G) ナンカイイタチンダ *D. varia* (L.) O. KTZE., ヒメイタチンダ *D. sacrosancta* KOIDZ., ヨゴレイタチンダ *D. sordidipes* TAGAWA*⁵

flavaspidic acid, albaspidin Mfc 88 (VY) (ヒメイタチンダでは未検出), aspidinol Mfc 35 (OY) が検出された. 他に Mfc 72~64~53 (PB) のスポットが検出されたが Mfc 値の動揺甚だしく確認できなかつた. ヒメイタチンダの泳動像はミサキカグマに近似であるが albaspidin が検出できなかつた.

(H) オオイタチンダ *D. pacifica* (NAKAI) TAGAWA, ヤマイタチンダ *D. bissetiana* (BAK.) C. CHR., イワイタ

*⁷ mp はすべて未補正.

*⁸ cyclohexane 溶液で, 日立 EPU-II 型, 石英 10 cc セルにより測定.

*⁹ 京都大学理学部植物学教室所蔵の腊葉標本.

4) 石尾, 清水: 本誌 39, 905(1919).

5) A. Aebi, A.L. Kapoor, J. Büchi: Helv. Chim. Acta 40, 572(1957).

チンダ *D. saxifraga* H. Ito

i) で aspidinol Mfc 36 (OY) が検出できたのみである。ii) ではオオイタチンダに痕跡の flavaspidic acid の存在が推定されたが確実ではない。

(I) サイコクベニンダ *D. championi* (BENTH.) C. CHR., ギフベニンダ *D. kinkiensis* Koidz.

i) で aspidin Mfc 56 (PY), Mfc 42 (YO) (E 参照), ならびに少量の flavaspidic acid Mfc 27 (YB) のスポットを確認した。ii) ではさらに albaspidin Mfc 87 (VY) が著明で、また aspidinol の存在が推定された (Fig. 4).

(J) ナチクジャク *D. decipiens* (HOOK.) O. KTZE., マルバベニンダ *D. fuscipes* C. CHR., トウゴクンダ *D. nipponensis* Koidz., ベニンダ *D. erythrosora* (EAT.) O. KTZE., オオベニンダ *D. hondoensis* Koidz., スカイタチンダモドキ *D. indusiata* (MAKINO) MAKINO et YAMAM., スカイタチンダ *D. gymnosora* (MAKINO) C. CHR.

i) では aspidin Mfc 56 (PY) が検出できたのみである。ii) ではこの他 albaspidin Mfc 88 (VY) が著明に検出され、ナチクジャク、マルバベニンダ、オオベニンダには痕跡の flavaspidic acid、マルバベニンダにはさらに aspidinol の存在が推定された。

(K) タカサゴシダ *D. formosana* (CHRIST.) C. CHR.*⁶

aspidin 60 (PY) のみ著明に検出され、albaspidin は検出できなかった。別の材料で再試験を要する。

(L) ミヤマイタチンダ *D. sabaei* (Fr. et Sav.) C. CHR., ナガバノイタチンダ *D. sparsa* (HAM.) O. KTZE., タイトウベニンダ *D. polita* Ros.*⁶ イヌタマシダ *D. hayatai* TAGAWA*⁶, ホウノカワシダ *D. shikokiana* (MAKINO) C. CHR., ホウライヒメワラビ *D. hendersoni* (BEDD.) C. CHR.*⁶

i) の試料が得られたのはミヤマイタチンダのみで、これによれば Mfc 62 (PY) は aspidin と推定されたが確実ではなく、また正体不明な紫紅色の Mfc 20 のスポットが検出された。ナガバノイタチンダ、ホウノカワシダではエキスの収量も少なく他のシダとともに何も検出できなかった。

分類学上の位置と成分との相関性 上記フロログルシノール誘導体を確認できたシダは分類学上⁶⁾ オンダ節 sect. *Eudryopteris* H. Ito, イタチベニ節 sect. *Polysticho-drys* H. Ito, シラネワラビ節 sect. *Lophodium* C. CHR. に属するものに限定されている。これら分類学上の位置と成分の間にはさらにつぎのような相関性が認められる。まずベニンダとトウゴクンダ、ヤマイタチンダとオオイタチンダのように極めて近縁な種では成分もほとんど同一であり、また比較的近縁な種では成分的にも近似である。しかしシラネワラビ (シラネワラビ節) とサクライカグマ (イタチベニ節), スカイタチンダモドキ (イタチベニ亜節) とスカイタチンダ (スカイタチンダ亜節) では分類学上の節または亜節が異なるにもかかわらず成分は相似であり、またタニヘゴ (イワヘゴ亜節) は同じ亜節のイワヘゴ, オオクジャクシダとは成分的に大きな相違のあることは興味深い。つぎにオンダ節に属するもの (上記 A~D) はすべて filixic acid が検出され、イタチベニ節では aspidin および aspidinol がそれぞれ検出されたいわゆるベニンダ類 (I~K) とイタチンダ類 (F~H) とにわけられるが、本研究の結果からはベニンダ類とイタチンダ類との成分的関連は認められない。シラネワラビ節ではシラネワラビ 1 種のみであるが desaspidin が主成分と考えられ、オンダ節のタニヘゴ、ベニンダ類のサイコクベニンダ、イタチンダ類のサクライカグマからも desaspidin が検出され、これらの間に成分的関連が認められたことは極めて興味深い事実である。

実 験 の 部

試 料 i) メンマの粗フィリチンに相当する物質: Et₂O-ext. 1 部を少量の Et₂O に溶かし, 0.1 部の Na₂SO₃, 5 部の MgO と研磨, 微粉とし Et₂O を完全に揮散させ, 1% の Na₂SO₃, 2% の MgSO₄·7H₂O を含む水 100~200 部で抽出, 30% AcOH 中に亘入酸性とし析出する沈殿を亘取し, 洗液が酸性を呈しなくなるまで水洗した後真空乾燥器中で乾燥した。ii) Et₂O-ext.: 乾燥した根茎および葉基の細末を Et₂O で冷浸して得たエキス, または乾燥葉基細末の Et₂O 冷浸エキス。

試料は CHCl₃ に溶かし同量の Me₂CO を加えて溶液とし, 1 回の標準量を i) では約 60, 30, 15 γ, ii) では約 200, 100, 50 γ とし各 3 量を同時に泳動させた。

電解液 pH 7.0 (1 次泳動用) および 8.6 (2 次泳動用) の Kolthoff 緩衝液をつぎの容量比で調製した。緩衝液: 水: “ラビゾール B-30”=50:50:0.005。

6) 伊藤 洋: “大日本植物誌, ウラボシ科, オンダ亜科” 4(1939) 三省堂。

装置 操作 検出 前報²と同じ。

ペーパークロマトグラフィー 溶媒は 0.2% Na_2SO_3 含有 2*N* Na_2CO_3 上昇法⁷⁾, 東洋濾紙 No. 51, 2×40 cm を用い, 検出は UV 下観察とジアゾ化したスルファニル酸による呈色⁸⁾ によって行なった。

ベニシダエキに含まれる **albaspidin** の証明 エキス 1.5 g を Et_2O に溶かし $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液で処理し, Et_2O 層と水性層にわけ Et_2O 層は dil HCl と振り Et_2O 留去 (I), 水性層は dil HCl 酸性とし Et_2O で抽出し溶媒留去 (II), 各残渣を得る。別にエキスを 1.5 g を Et_2O に溶かし 0.05*M* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で同様に処理し, Et_2O 層からの部分 (III) と水性層からの部分 (IV) を得る。(I)~(IV) ならびに純品の **aspidin**, **albaspidin** につき薄紙電気泳動, PPC を行ない (I) からは両物質を検出せず, (II)~(IV) に **aspidin** M_{Fe} 54 (PY) R_f 68 (PB), (II) (IV) に **albaspidin** M_{Fe} 82 (VY) R_f 78 (VY) を検出した。念のため **albaspidin** の含量比の大きい (IV) 50 mg を **silicagel** クロマトグラフィーにかけ **benzene** で展開溶出し溶離液を 20 個のフラクションにわけ, それぞれのフラクションについて薄紙電気泳動, PPC を行なつたところ最初のフラクションに **albaspidin** (FeCl_3 反応赤褐色, 微量昇華物は mp $129 \sim 131^\circ$ の白色長柱晶), 以下に **albaspidin**, **aspidin** を検出した。

Desaspidin の抽出 1960 年 10 月, 山梨県南都留郡鳴沢村富士山で採集したシラネワラボの乾燥根茎 4.96 kg を Et_2O で冷浸, エキス 138 g を得, その 120 g から試料 i) の方法によりメンマの粗フィリチンに相当する物質 27.5 g を得た。この 10 g を Et_2O 10 cc に溶かし放置, 析出する結晶を濾取し Et_2O で洗浄し類白色の粗結晶 2.0 g を得。粗結晶は一旦温 **benzene** に溶かし濾過後大部分の **benzene** を留去し Et_2O を加えて再結晶, これを数回繰り返して mp $150 \sim 151^\circ$ (文献⁹⁾ $150 \sim 150.5^\circ$) 白色小板晶 1.4 g を得た。収率はエキスの 3.21%, 乾燥根茎の 0.09%。 FeCl_3 反応赤褐色, アルカリにはよく溶け鮮黄色を呈する。 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ Anal. Calcd. C 64.56, H 6.77. Found C 64.73, H 6.77.

Desaspidin の分解 **desaspidin** 0.3 g を 15% NaOH 0.9 cc に溶かし Zn 末を加えて直火で 5 min 煮沸後 Zn 末を濾去し, dil H_2SO_4 酸性とし Et_2O で抽出, Et_2O を留去し赤褐色飴状物 0.2 g を得。この残渣につき PPC を行ない **filicinic acid butanone** R_f 75 (VY), **aspidinol** R_f 19 (Y) を確認, その他 R_f 51 (PB), 24 (Y) のスポットを検出した。またこの飴状残渣 150 mg を **benzene** に溶かし **silicagel** (5 g) クロマトグラフィーを行ない, **benzene** で溶出, 溶離液は 5 cc ずつ 60 個のフラクションにわけ, その No. 14~20 を含し **benzene** から再結晶して mp $137 \sim 140^\circ$ 淡黄色長柱晶 20 mg を得た。 FeCl_3 反応暗緑色。 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Anal. Calcd. C 64.27, H 7.19. Found C 63.92, H 6.98。ヤマイタチンダから得た **aspidinol**⁸⁾ と混融して融点降下せず。つぎにフラクション No. 40~60 を含し **benzene** から再結晶, mp $106 \sim 121^\circ$ の白色小針晶を得たが微量のため未精査。また **filicinic acid butanone** も少量のため結晶化できなかった。

終わりに御懇篤な御指導と御鞭撻を賜わつた京都大学薬学部 木村康一教授, 終始有益な御助言と御指導を戴いた本学薬学部 稲垣 勲教授, 京都大学薬学部 秦 清之博士ならびに分類学上の御高教と貴重な屋久島産のシダを御恵与戴いた京都大学理学部 田川基二助教授に謹謝致します。またシラネワラボを御恵送下さつた山梨県林業試験場 安藤愛次, 長野県西筑摩郡王滝中学校長 奥原弘人の両氏, ホウノカワランダ, ナンカイイタチンダ, ヌカイタチンダの採集に種々御配慮を戴いた尾鷲市公民館長 若葉 治, 同前館長 伊藤 良の両氏, 北海道産オシダ他多くの材料を戴いた名城大学薬学部生薬学教室の方々には厚く御礼申し上げます。なお材料の採集実験に協力された本学 安井総祐君に感謝致します。

名古屋市立大学薬学部

7) S. Godin: *Experientia* 14, 209(1958).

8) 久田: 本誌 81, 303(1961).