

87)

コハネゴケ, *Plagiochila acanthophylla* Gott. subsp. *japonica* (Lac.) Inoue
におけるセスキテルペノイド成分のポピュレーション間変動について

松尾 昭彦・林 修一・井上 浩

コハネゴケ, *Plagiochila acanthophylla* Gott. subsp. *japonica* (Lac.) Inoue におけるセスキテルペノイド成分のポピュレーション間変動について

松尾 昭彦*・林 修一**・井上 浩***

MATSUO, A., HAYASHI, S. & INOUE, H. 1981. Differential distribution of sesquiterpenoids in three forms of *Plagiochila acanthophylla* Gott. subsp. *japonica* (Lac.) Inoue. *Hikobia Suppl.* 1: 455-465.

For a chemotaxonomical investigation of *Plagiochila acanthophylla* Gott. subsp. *japonica* (Lac.) Inoue, nine materials of its fo. *japonica* (3), fo. *fragilis* (5) and fo. *robusta* (1) collected in various places of west Japan were supplied; they were extracted with methanol and then analyzed by means of gaschromatography and mass spectroscopy to determine the relative contents of four main sesquiterpenoids, β -pompene (syn. gymnomitrene), maali oxide, bicyclohumulenone and cyclocolorone, to the whole ones. With regard to the compositions of these sesquiterpenoids, sharp differences were detected among these formae. Forma *japonica* contained all of the four components, their sum total was 85-95%, and among the components maali oxide was present with the particularly predominant contents. Forma *fragilis* contained three components other than cyclocolorone, viz. β -pompene, maali oxide and bicyclohumulenone, and their sum total was 55-60%, but this forma included varied materials from ones containing β -pompene and maali oxide in almost equal contents to ones containing β -pompene in much larger proportion than maali oxide. Forma *robusta* contained β -pompene and maali oxide in each ca. 10% and the remaining part was constituted of many other sesquiterpenoids, but the components predominant over both the components were absent.

Akihiko Matsuo, Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, Higashisenda, Naka-ku, Hiroshima, 730 Japan. Shūichi Hayashi, Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, Ridai-cho, Okayama, 700 Japan. Hiroshi Inoue, Division of Cryptogams, National Science Museum, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan.

ま え が き

われわれは1966年以来、苔類のテルペノイド成分の研究を行っている。今日までに20種余の苔類について成分検索を行い、セスキテルペノイド(C₁₅)およびジテルペノイド(C₂₀)を合わせて、50種以上の新化合物の分離と構造決定を達成した。苔類は分化の古い植物で、細胞内に油体を含むなど、植物中の特徴ある一群であるところから、テルペノイドの研究には好適の材料であろうと考えて計画したのであったが、いざ着手してみると、最初に手がけた *Chiloscyphus polyanthus* (L.) Corda (フジウロコゴケ) の主成分の chiloscyphone が新セスキテルペノイドであり^{1,2)}、次に取扱った *Bazzania pompeana* (Lac.) Mitt. (オオムチゴケ) からは、bazzanene,

bazzanolenol, α -pompene, β -pompene および δ -cuparenol の5種の新セスキテルペノイドが分離されると云ったように³⁻⁸⁾、予期以上に新化合物の続出であった。

表1は、今日までに私どもが分離同定した既知の化合物と新しく構造決定した新化合物を、苔の種類別に集録したものである。この表には構造式が省略されているが、これらの化合物中には、その分子構造や化学反応が有機化学の立場からみて極めて重要なもの、他植物の発育や種子の発芽を阻害するもの、昆虫の摂食を防御するもの、あるいは微生物の繁殖を抑制するものなど、興味に満ちた多数の化合物が含まれている。

苔類から、このように多数の新化合物を分離し得たことは、苔類が一般植物が生産しない多数の成分を生合成しているためであって、これは苔類の特異な生活を示唆

* 730 広島市中区東千田町, 広島大学理学部化学教室. ** 700 岡山市理大町, 岡山理科大学理学部化学教室. *** 160 東京都新宿区百人町, 国立科学博物館植物研究部.

表1. 筆者らが分離した苔類の化学成分. Compounds isolated by the authors' group from liverworts

	Sesquiterpenoids	
	既知化合物 Known compounds	新化合物 New compounds
Isotachidaceae		
<i>Isotachis japonica</i> Steph. (ヤクシマゴケ)		
Lepidoziaceae		
<i>Lepidozia vitrea</i> (Lac.) Steph. (スギバゴケ)	(-)-aromadendrene (-)-bicyclogermacrene	(-)-isobicyclogermacrenal (-)-lepidozial
<i>Bazzania pompeana</i> (Lac.) Mitt. (オオムチゴケ)	(-)- β -pompene (-)-cuparene	(+)-vitrenal (+)- α -pompene (-)- β -pompene (-)- δ -cuparenol (+)-bazzanene (+)-bazzanenol
Jungermanniaceae		
<i>Jungermannia infusca</i> (Mitt.) Steph. (オオホウキゴケ)		
<i>Jungermannia thermanum</i> Steph. (チャツボミゴケ)		
<i>Jungermannia torticalyx</i> Steph. (マイツボミゴケ)		
<i>Jungermannia rosulans</i> (Steph.) Steph. (ツボミゴケ)	(+)-cuparene (+)- δ -cuparenol	(+)-cuprenenol (-)-rosulantol
<i>Mylia verrucosa</i> Lindb. (イボカタウロコゴケ)		
<i>Mylia taylorii</i> (Hook.) S. Gray (カタウロコゴケ)	(-)-longifolene	(+)-bazzanene (-)- β -pompene (-)-taylorione (-)-myliol (-)-dihydromylione A
Marsupellaceae		
<i>Marsupella emarginata</i> (Ehrh.) Dum. subsp. <i>tubulosa</i> (Steph.) N. Kitag. (タカネミゾゴケ)		(-)-marsupellone (+)-marsupellol (+)-acetoxymarsupellone
Scapaniaceae		
<i>Scapania parvitexta</i> Steph. (コアミメヒジャクゴケ)	β -bourbonene β -ylangene β -cubebene β -cuprenene calamenene β -chamigrene β -selinene cuparene	bazzanene

Diterpenoids		Miscellaneous
既知化合物 Known compounds	新化合物 New compounds	
		benzyl benzoate benzyl cinnamate β -phenyl ethyl cinnamate
(-)- <i>ent</i> -kauren-15-one	(-)- <i>ent</i> -15-oxokauren-11 α -yl acetate	
(-)- <i>ent</i> -kauran-15-one	(-)- <i>ent</i> -15-oxokauran-11 α -yl acetate	
(-)- <i>ent</i> -15 α -hydroxy kaurene		
(-)- <i>ent</i> -pimara-8 (14), 15-dien-19-oic acid	(-)- <i>ent</i> -pimara-15-en-8, 19-diol	
(-)- <i>ent</i> -pimara-8 (14), 15-dien-19-ol		
(-)-manool	(-)-jungermanool	
(+)-13-episclareol	(+)-3-oxomanool	
	(+)-3-oxojungermarool	
	(-)-2 β , 9 α -dihydroxyverrucosane	
	(-)-9 α -acetoxy-2 β -hydroxyverrucosane	
	(-)-2 β -hydroxy-9-oxoverrucosane	
	(-)-2 β -acetoxy-11 α -hydroxyverrucosane	
	(-)-11 α -acetoxy-2 β -hydroxyverrucosane	
	(-)-2 β -hydroxyverrucosane	
	(-)-neoverrucosan-5 β -ol	

Sesquiterpenoids		
	既知化合物 Known compounds	新化合物 New compounds
Scapaniaceae		
<i>Scapania undulata</i> (L.) Dum. (ムラサキヒシヤクゴケ)	(-)-longiborneol (-)-longifolene (+)- α -himachalene (-)- α -longipinene	
Lophocoleaceae		
<i>Chiloscyphus polyanthus</i> (L.) Corda (フジウロコゴケ)		(-)-chiloscyphone
Plagiochilaceae		
<i>Plagiochila acanthophylla</i> Gott. subsp. <i>japonica</i> (Lac.) Inoue (コハネゴケ)	(-)-maalioxide (+)-cyclocolorenone	(-)- β -pompene (+)-bicyclohumulenone
<i>Plagiochila semidecurrans</i> (Lehm. et Lindenb.) Lehm. et Lindenb. (タカネハネゴケ)	(-)-cuparene (-)-bicyclogermacrene (+)-plagiochiline A (+)-plagiochiline B	(-)- β -pompene (+)-ovalifoliene (+)-acetoxy ovalifoliene (+)-ovalifolienalone (+)-ovalifolienal (-)-hanegokedial
<i>Plagiochila ovalifolia</i> Mitt. (マルバハネゴケ)	(+)-plagiochiline A (+)-plagiochiline B	(+)-maalian-5-ol (+)-ovalifoliene (+)-ovalifolienalone (+)-ovalifolienal (+)-hanegoketrial
Porellaceae		
<i>Porella densifolia</i> (Steph.) Hatt. (シゲリクラマゴケモドキ)	(+)-spathulenol	
Lejeuneaceae		
<i>Loptolejeunea elliptica</i> (Lehm. et Lindenb.) Schiffn. (カビゴケ)		
Aneuraceae		
<i>Riccardia jakii</i> Schiffn. (ナガサキテングサゴケ)	(-)-cuparene (-)-bicyclogermacrene (+)- α -selinene (-)- β -selinene (+)-selin-11-en-4-ol (-)-spathulenol	(+)- α -pompene (-)- β -pompene
Marchantiaceae		
<i>Dumortiera hirsuta</i> (Sw.) Reinw. et al. (ケゼニゴケ)	δ -elemene α -copaene β -bourbonene β -elemene γ -elemene β -pompene γ -muurolene α -muurolene cuparene	bazzanene

Diterpenoids		Miscellaneous
既知化合物 Known compounds	新化合物 New compounds	
(-)- <i>ent</i> -11 α -hydroxykaur-16-en-15-one	(-)- <i>ent</i> -18-hydroxykauren-15-one	
(-)- <i>ent</i> -11 α -hydroxykauran-15-one	(-)- <i>ent</i> -18-hydroxykauran-15-one	
(-)- <i>ent</i> -kaur-16-en-18-oic acid		
		<i>p</i> -ethylanisole
		α -pinene
		camphene
		β -pinene
phytol		3, 4-dimethoxy-5-hydroxy-9, 10-dihydrophenanthrene

する苔類化学成分の特徴であると云ってよい。しかし、われわれは、これにも増して判然とした苔類の化学成分の特徴を、テルペノイド特にセスキテルペノイド類の光学的性質に関して見出すことができた^{9,10)}。

われわれはオオムチゴケから cuparene を分離したのであるが、この化合物は既に松柏植物から他の研究者によって分離されていた。しかし松柏植物からの cuparene が (+) の旋光度を示したのに対し、苔のものは逆の (-) の旋光度を示した¹¹⁾。また *Scapania undulata* (L.) Dum. (ムラサキヒシヤクゴケ) から、(-)-longiborneol, (-)-longifolene, (+)- α -himachalene および (-)- α -longipinene の4種のセスキテルペノイドを分離したが、これらのものも既に松柏植物から分離されていて、いずれもやはり旋光度が松柏類のもの逆であった¹²⁾。糖類、アミノ酸類およびテルペノイド類などでは、同じ化合物の中にも、互に旋光度が反対の (+) と (-) で、よく右手と左手に譬えられる絶対構造が逆の2種類の光学異性体が存在し、両者を光学対掌体と呼んでいる。オオムチゴケおよびムラサキヒシヤクゴケから、われわれが分離したセスキテルペノイド類は、松柏植物からのものの光学対掌体であったわけである。

その後も、*Jungermannia rosulans* (Steph.) Steph. (ツボミゴケ) 以外の多くの苔から、種子植物からのものの対掌体に当る多数のセスキテルペノイドを分離した。

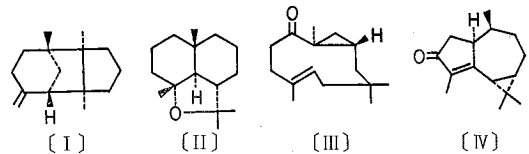
苔類から分離した構造既知のテルペノイドは、このように種子植物からのものの対掌体であったが、我々によって構造決定された新セスキテルペノイド類も、それらの生合成経路を考察する時、種子植物からのものの対掌体系列に入れられるべきものと結論できた^{9,10,13)}。

生物体は酵素によって立体選択的に各種物質を生合成しているので、糖類における D 型あるいはアミノ酸類における L 型のように、一方の対掌体系列の化合物だけしか生産しない。苔類のセスキテルペノイドが種子植物のものの対掌体系列であることは、苔類における生合成酵素が種子植物のもの逆型であることによる。カビ類や海産無脊椎動物の代謝物の中にも、同様の現象が報告されているので、この方面の研究から、苔類進化の謎を解く鍵が得られるのではないだろうか。

苔類のテルペノイド研究は近時漸く緒についたばかりであり、われわれの研究も容易に入手できる材料から進めている関係から、分散的で苔類全般を組織的にカバーしているとは云い得ないが、表1に見るように、苔類のテルペノイドには、数種の苔に共通する成分が少なく、種間の差異が大きいこともまた一つの特徴である。した

がって、テルペノイドは苔類の化学分類に、好適の指標であると考えられる。われわれはさきに、ツボミゴケ属に関して、その系統進化と生合成的に配列したジテルペノイドの種間変動との間に、極めてよい相関があることを報告した¹⁴⁾。本報ではコハネゴケのポピュレーション間におけるセスキテルペノイドの変動について述べる。

研究初期の1969年に、コハネゴケ (*Plagiochila acanthophylla* Gott. subsp. *japonica* (Lac.) Inoue) を大分県深耶馬溪で採取し、成分分離を繰返して4種の主要セスキテルペノイドを単離した。そのうち、ガスクロマトグラムで保持時間が最も小さい第一成分は、われわれがさきにオオムチゴケから分離して構造決定した (-)- β -pompene (I) であり、第二成分は既にカノコソウから得られていた (+)-maaioxide の光学対掌体、(-)-maaioxide (II)、で、また第四成分も既にオオアワダチソウから分離されていた (-)-cyclocolorenone の光学対掌体、(+)-cyclocolorenone (IV)、であることを、それぞれ諸スペクトルの一致と旋光度が逆方向である事実に基づいて決定した¹⁵⁾。



残りの第三成分に関しては、1500余種の既報セスキテルペノイドの中に、物理定数および諸スペクトルがこれと一致するものを見出し得なかったため、新奇の炭素骨格をもつセスキテルペンと推定して、改めて資料を採取し、構造決定を行うことにした。適当な採取地に遭遇しないままに数年を過した。1977年11月高知県白髪山で採取した資料について、抽出濃縮を終えてガスクロマトグラムを測定したところ、第三成分に欠けていた。その後、コハネゴケには、採集地によって成分に大きな変動があることがわかり、材料の採取に一層困惑した。結局、蒲刈島から資料を得て、第三成分を分離し、アルコールに還元して臭化安息香酸エステルに導き、単結晶 X 線構造解析によって構造決定を終え、(+)-bicyclohumulene (III) と命名して発表することができた¹⁶⁾。

コハネゴケは日本では東北地方から琉球諸島にかけて分布しており、ごく普通に見られるハネゴケ属の1種である。この種類は生態的にも、形態的にも変化が多く、生態型のいくつかには品種 (forma) のランクでの学名がつけられている (fo. *japonica*, fo. *fragilis*, fo. *robusta*,

*fo. oblongifolia*¹⁷⁾). 上記のように、コハネゴケのセスキテルペノイド成分には、採取地によって大きな変動があることを経験したので、本報では各品種の生育環境による変化については一切ふれず、品種間におけるセスキテルペノイド成分の変化を追求した。

本研究の遂行にあたり、資料採取にご支援をいただいた広島大学関太郎博士および日田市小野孝氏に対して御礼申し上げます。また本稿の作成に当り有益な助言を賜った広島大学安藤久次博士に深謝する。

試料および方法

1. 深耶馬溪産コハネゴケの分析

資料のコハネゴケを屋内で陰干したあと、乾燥物 1,100 g をヘキサンで浸漬し、抽出液から溶媒を留去して粘性油状物 6.5 g (収量 0.6%) を得た。この抽出物は、ガスクロマトグラフィーにおいて図 1 のように 4 本の主要ピークを示し、またシリカゲルプレートによる薄層クロマトグラフィー (展開溶媒はベンゼンと酢酸エチルの 5:1 混合物) において Rf 0.67, 0.55, 0.47 および 0.37 の 4 ケのスポットを示した。

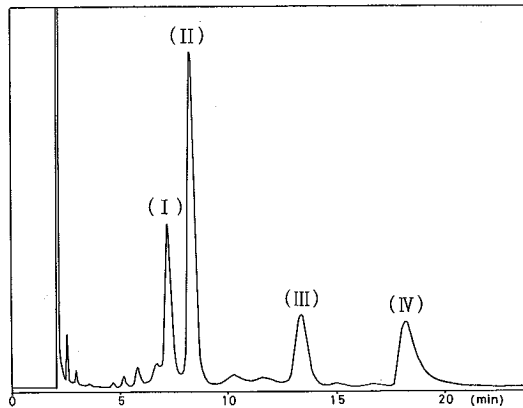


図 1. 深耶馬溪産コハネゴケのガスクロマトグラム。
Gas chromatogram of the material collected in Shinyabakei, Oita-prefecture of Japan.

抽出油状物は、溶出クロマトグラフィーによって各構成成分に荒分けされたあと、薄層クロマト、ガスクロマトあるいは両者の組合せによって分取を繰返し、単一成分にまで精製した。各成分の諸性質を次に示す。

(-) β -pompenone (I): GLC のピーク I, TLC の Rf 0.67, $C_{15}H_{24}$, 液体, $[\alpha]_D -31.1^\circ$ 。

(-) *maalioides* (II): GLC のピーク II, TLC の Rf

0.55, $C_{15}H_{26}O$, mp $66^\circ C$, $[\alpha]_D -34.5^\circ$ 。

(+) *bicyclohumulenone* (III): GLC のピーク III, TLC の Rf 0.47, $C_{15}H_{24}O$, mp $76^\circ C$, $[\alpha]_D +60^\circ$, 2,4-DNPH mp $174\sim 176^\circ C$ 。

(+) *cyclocolorone* (IV): GLC のピーク IV, TLC の Rf 0.37, $C_{15}H_{22}O$, 液体, $[\alpha]_D +43.8^\circ$, 2,4-DNPH mp $217\sim 218^\circ C$ 。

化合物 (I), (II) および (IV) は、それぞれ上記の分離物について MS, IR および NMR スペクトルを測定し、これらを標準のスペクトルと比較した^{8,15)}。新化合物 (III) はアルコールに還元して臭化安息香酸エステル, mp $180\sim 181^\circ C$ に導き、その単結晶 X線構造解析を行った¹⁶⁾。

2. 各地産コハネゴケの分析

本実験において用いた資料の採取地、採取期日、採取者および同定者は表 2 に記した通りである。

表 2. 資料の採取地その他. Sources of the materials studied

<i>fo. japonica</i>		
資料 1	Loc.	大分県耶馬溪町深耶馬溪
	Date	1969, 5, 4
	Coll.	小野 孝・松尾昭彦
	Det.	小野 孝 Ver. 井上 浩
資料 2	Loc.	広島県蒲刈町上蒲刈
	Date	1978, 3, 28
	Coll.	林 修一・野崎 浩
	Det.	関 太郎 Ver. 井上 浩
資料 3	Loc.	広島市白木町松山
	Date	1978, 11, 26
	Coll.	林 修一
	Det.	林 修一 Ver. 井上 浩
<i>fo. fragilis</i>		
資料 4	Loc.	広島県神石町帝釈峽
	Date	1977, 10, 26
	Coll.	林 修一・野崎 浩
	Det.	林 修一 Ver. 井上 浩
資料 5	Loc.	広島県加計町澄合
	Date	1980, 3, 26
	Coll.	松尾昭彦・畑野佐一
	Det.	関 太郎 Ver. 井上 浩
資料 6	Loc.	広島県河内町用倉山
	Date	1976, 6, 6
	Coll.	林 修一
	Det.	林 修一 Ver. 井上 浩
資料 7	Loc.	広島県加計町野竹
	Date	1978, 9, 24
	Coll.	林 修一

資料 8	Det.	林 修一	Ver.	井上 浩
	Loc.	高知県本山町白髪山		
	Date	1977, 11, 1		
	Coll.	林 修一・厚見和則		
fo. <i>robusta</i> 資料 9	Det.	林 修一	Ver.	井上 浩
	Loc.	広島県加計町澄合		
	Date	1980, 3, 26		
	Coll.	松尾昭彦・畑野佐一		
	Det.	関 太郎	Ver.	井上 浩

各資料は屋内風乾のあと、メタノールで浸漬、溶媒を除去して得た抽出物を同一条件下でガスクロマトグラムを測定、また全構成成分の質量スペクトルをガスクロマトグラフに連動した質量分析計を利用して測定した。ガスクロマトグラムにおける保持時間と質量スペクトルを、深耶馬溪産の *fo. japonica* の上記の分離成分についての保持時間および質量スペクトルに比較して、それらの一致から化合物 (I), (II), (III) および (IV) の帰属を決定した。

次に各資料のガスクロマトグラムについて、ジテルペノイドおよびその他成分のピークを除き、全セスキテルペノイドの各ピークの面積強度を測定し、これに基づいて上記 4 種のセスキテルペノイドの各々について全セスキテルペノイドに対する割合即ち相対含有率を算出した。表 3 にそれら 4 種セスキテルペノイドの相対含有率およびそれらの合計パーセントを示す。

結果および考察

コハネゴケ (*Plagiochila acanthophylla* Gott. subsp.

japonica (Lac.) Inoue) の 9 資料 (*fo. japonica*: 3, *fo. fragilis*: 5, *fo. robusta*: 1) を各地で採取、屋内で陰干しのあとメタノールで浸漬抽出して、抽出物中のセスキテルペノイド成分をガスクロマトグラフおよびガスクロ連動質量分析計を利用して分析した。

これらの資料は、深耶馬溪産 *fo. japonica* のように殆んど 4 成分のみを示すもの、また澄合産 *fo. robusta* のようにセスキテルペノイド、ジテルペノイドおよびその他の成分まで多数の成分を示すものなど、多様のガスクロマトグラムを示した。このうち、深耶馬溪産 *fo. japonica* については、まえがきに記したように、4 種のセスキテルペノイドを、それぞれ単一の状態に取り出して詳細な研究を行い、(-)- β -pompenone (I), (-)-maalioidone (II), (+)-bicyclohumulene (III) および (+)-cyclocolorone (IV) として同定あるいは構造決定してあるので、他の資料の分析に当っては、これを標準資料として用い、ガスクロマトグラムにおけるピークの保持時間とガスクロ連動質量分析計によって得たマススペクトルを、各成分について照合して、これら 4 種のセスキテルペノイドの帰属を決定した。しかし、何れの資料からでも、これら 4 種のセスキテルペノイド以上に顕著な成分は見出し得ず、他は弱小成分であった。そこで、各資料の成分組成の特徴を表示するために、上記の 4 成分の各々について全セスキテルペノイドに対する相対含有率を算定した。表 3 に 4 成分の相対含有率並びにそれらの合計を forma 別にまとめて示す。

表 3 の結果には、生育環境による若干の偏差が含まれているとしても、同一の forma には、セスキテルペノ

表 3. 4 種の主要セスキテルペノイドの相対含有率 (%). Relative contents of four main sesquiterpenoids to the whole ones

試料	成分	β -pompenone (I)	maalioidone (II)	bicyclohumulene (II)	cyclocolorone (IV)	4 成分の合計 Total
<i>fo. japonica</i>						
1.	深耶馬溪	18	41	16	18	93
2.	蒲刈	13	38	19	15	85
3.	桧山	6	63	10	16	95
<i>fo. fragilis</i>						
4.	帝釈峽	24	25	10	1	60
5.	澄合	27	29	—	—	56
6.	用倉山	30	20	8	—	58
7.	野竹	53	7	2	—	62
8.	白髪山	52	2	1	2	57
<i>fo. robusta</i>						
9.	澄合	9	10	—	—	19

イド組成に関して、他からかなり判然と区別ができる一定のパターンがあることをこの結果から読み取ることができる。

先づ、4種セスキテルペノイドの相対含有率の合計において、*fo. japonica* は85~95%の高率であるのに対し、*fo. fragilis* は55~60%であり、*fo. robusta* は僅か20%にも達していない。3品種間に画然とした差異が認められる。

fo. japonica では、4種のセスキテルペノイドの含有率の合計が、このように格段の高率であるだけでなく、そのガスクロマトグラムには、ジテルペノイドのピークもその他成分のピークも殆んど認められなかった。4成分のうちでは、表3に見るように、 β -pompene, bicyclohumulenone および cyclocolorenone が略同等の10~20%で、maalioxide だけが40~60%の極めて高含有率で、他を大きく凌駕していた。*fo. japonica* の3資料は、九州、瀬戸内島嶼、中国山地と生育環境に隔りがあると考えられるにも拘らず、 β -pompene, cyclocolorenone および bicyclohumulenone が略同等で、maalioxide だけが格段に優勢な簡素で特徴あるセスキテルペノイド組成を持つ点でよく一致している。

これに反し、*fo. fragilis* では、4種成分のうちの cyclocolorenone がほとんどの資料で欠除、或は痕跡にまで減少し、 β -pompene, maalioxide および bicyclohumulenone の3種が主要成分として認められた。しかし *fo. japonica* において最優勢であった maalioxide が、*fo. fragilis* では著しく低下し、これに代って β -pompene が大きく増強している点が注目される。しかも、*fo. fragilis* では、帝釈峽や澄合のもののように β -pompene と maalioxide とが略同等の含有率であるものから、野竹や白髪山のもののように β -pompene が極端に優勢なものまで、幅広い組成変動を示した。このような変動が生育環境によるのか、品種本来の性質であるのかの検討は今後の研究課題である。*fo. fragilis* における3種のセスキテルペノイドの合計含有率は、上記のように55~60%であって、残余の40~45%にあたるセスキテルペノイド成分は未確認のままである。しかし未確認成分のうち、含有率の大きいものでも10%、他は数%以下にとどまった。

fo. robusta では、資料数は少ないのであるが、bicyclohumulenone と cyclocolorenone が共に欠除したほか、 β -pompene および maalioxide もまたそれぞれ10%に低下した。そのガスクロマトグラムは、 β -pompene および maalioxide 以外に、10数本の未確認セスキテルペノイ

ドのピークを含んでいたが、 β -pompene や maalioxide 以上に強いものはなく、またジテルペノイドおよびその他成分についても数本の弱いピークを認めた。したがって、*fo. robusta* のセスキテルペノイドの組成には、特に顕著な成分はなく、それぞれが含有率の低い多数の成分の混合であった。

コハネゴケから分離された4種のセスキテルペノイドのうち、 β -pompene は表1に見るように同属の *P. semi-decurrrens* (Lehm. et Lindenb.) Lehm. et Lindenb. (タカネハネゴケ) および数種の他科の苔類からも得られていて、かなり広い分布をもつ成分である。これに反し、maalioxide, bicyclohumulenone および cyclocolorenone はわれわれの手による同属のタカネハネゴケおよび *P. ovalifolia* Mitt. (マルバハネゴケ) の検索においても見出されず¹⁸⁻²⁰⁾、また他の研究者による *P. yokogurensis* Steph. (ヨコグラハネゴケ)、*P. hattoriana* Inoue および *P. asplenioides* (L.) Dum. についての報文にも記載がないので²⁴⁻²⁶⁾、これらはコハネゴケにのみ見出される特有成分である。

一方、コハネゴケ以外のハネゴケ属の上記苔類からは、アセチルヘミアセタールの構造を含む数種の新奇セスキテルペノイドが見出されているが¹⁸⁻²⁰⁾、コハネゴケからは未だ検出されていない。したがってコハネゴケはハネゴケ属の中でも、特徴のある種類と云える。

以上のように、各地で採取したコハネゴケの資料について、 β -pompene, maalioxide, bicyclohumulenone および cyclocolorenone を分析した結果、各品種に一定のセスキテルペノイド組成のあることが明らかにされた。

摘 要

化学分類学的研究を目的として、コハネゴケの9資料 (*fo. japonica*: 3, *fo. fragilis*: 5, *fo. robusta*: 1) を西日本の各地で採取し、メタノールで浸漬抽出して、ガスクロマトグラフと質量分析計を利用して分析した。主要成分である β -pompene, maalioxide, bicyclohumulenone および cyclocolorenone の全セスキテルペノイドに対する相対含有率を算定した。

この結果から、品種間に次の如き画然とした差異のあることを認めた。*fo. japonica* はこれらの4種のセスキテルペノイドを含み、それらの相対含有率の和は85~95%で、4種のセスキテルペノイドのうちでは maalioxide が格段に優勢であった。*fo. fragilis* は4成分のうち β -pompene, maalioxide および bicyclohumulenone の3成分を含み、cyclocolorenone を欠除した。相対含有率

の和は55~60%であったが、この品種には β -pompene と maali oxide が略同等の含有率で含まれるものから、maali oxide に比して β -pompene の含有率が格段に高いものまで、変動の大きい資料がふくまれていた。fo. *robusta* は4成分中の β -pompene と maali oxide をそれぞれ10%程度含んでいるだけで、残余の80%は未確認のセスキテルペノイドからなっていた。しかし、それらの中には β -pompene や maali oxide 以上に優勢なものはない。

文 献

- Hayashi, S., Matsuo, A. & Matsuura, T. 1969. Chiloscyphone, a new α , β -unsaturated sesquiterpene ketone from *Chiloscyphus polyanthus* (L.) Corda. *Tetrahedron Lett.* pp. 1599-1600.
- Matsuo, A. 1972. Structure and stereochemistry of chiloscyphone. *Tetrahedron* 28: 1203-1209.
- Hayashi, S., Matsuo, A. & Matsuura, T. 1969. Bazzanene, a sesquiterpene hydrocarbon of a new carbon skeleton from *Bazzania pompeana* (Lac.) Mitt. *Experientia* 25: 1139.
- Hayashi, S. & Matsuo, A. 1970. Bazzananol, a new sesquiterpene alcohol having a skeleton of bicyclo [5.3.1] undecane system from hepaticae, *Bazzania pompeana* (Lac.) Mitt. *Experientia* 26: 347.
- Matsuo, A., Maeda, T., Nakayama, M. & Hayashi, S. 1973. α -Pompene, a novel tricyclic sesquiterpene hydrocarbon from the liverwort, *Bazzania pompeana*. *Tetrahedron Lett.* pp. 4131-4134.
- Matsuo, A., Nakayama, M. & Hayashi, S. 1972. δ -Cuparenol, a new sesquiterpene phenol from the liverwort, *Bazzania pompeana*. *Chem. Lett.* pp. 341-342.
- Matsuo, A. & Hayashi, S. 1977. Revised structure and absolute configuration of the sesquiterpene (+)-bazzanene. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pp. 566-568.
- Matsuo, A., Nozaki, H., Nakayama, M., Kushi, Y., Hayashi, S. & Kamijo, N. 1975. The revised structure for α -pompene and absolute configurations of (+)- α - and (-)- β -pompene from *Bazzania pompeana*. *Tetrahedron Lett.* pp. 241-244.
- 林 修一・松尾昭彦 1975. 苔類セスキテルペノイドの光学異性. *化学の領域* 29: 46-49.
- 林 修一・松尾昭彦 1975. 苔類の化学—特にセスキテルペノイドについて—. *ヒコビア* 7: 125-152.
- Matsuo, A., Nakayama, M., Maeda, T., Noda, Y. & Hayashi, S. 1975. Enantiomeric cuparene-type sesquiterpenoids from *Bazzania pompeana*. *Phytochemistry* 14: 1037-1040.
- Matsuo, A., Nakayama, M. & Hayashi, S. 1973. Chemical proof of enantiomeric (-)-longiborneol. *Chem. Lett.* pp. 769-772.
- 林 修一・松尾昭彦 1976. 苔類のテルペノイド, *化学* 31: 518-528.
- Matsuo, A., Nakayama, M., Hayashi, S., Seki, T. & Amakawa, T. 1978. A comparative study of the diterpenoids from several species of the genus *Jungermannia*. *Congrès International de Bryologie, Bordeaux 21-23 November 1977, Bryophytorum Bibliotheca* 13: 321-328.
- Matsuo, A., Nakayama, M., Sato, S., Nakamoto, T., Uto, S. & Hayashi, S. 1974. (-)-Maali oxide and (+)-cyclocolorone, enantiomeric sesquiterpenoids from the liverwort, *Plagiochila acanthophylla* subsp. *japonica*. *Experientia* 30: 321-322.
- Matsuo, A., Nozaki, H., Nakayama, M., Kushi, Y., Hayashi, S., Komori, T. & Kamijo, N. 1979. (+)-Bicyclohumulenone, a novel sesquiterpene ketone of the humulane group from *Plagiochila acanthophylla* subsp. *japonica* (liverwort): X-Ray crystal and molecular structure of the *p*-bromobenzoate derivative. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pp. 174-175.
- Inoue, H. 1958. The family Plagiochilaceae of Japan and Formosa. II. *J. Hattori Bot. Lab.* 20: 54-106.
- 野崎 浩・厚見和則・片岡尚義・松尾昭彦・中山 充・林 修一 1979. タカネハネゴケとマルバハネゴケの新セスキテルペノイド類の構造. 第22回天然有機化合物討論会講演要旨集. pp. 140-147.
- Matsuo, A., Atsumi, K., Nakayama, M., Hayashi, S. & Kuriyama, K. 1979. (+)-Ovalifoliene and (-)-hanegokedial, two novel sesquiterpenoids of the *ent*-2, 3-seco-alloaromadendrane skeleton from the liverwort *Plagiochila semidecurrans*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pp. 1010-1012.
- Matsuo, A., Nozaki, H., Atsumi, K., Kataoka, H., Nakayama, M., Kushi, Y. & Hayashi, S. 1979. (+)-Ovalifolienalone, a novel sesquiterpenoid ketone of the *ent*-2, 3-seco-alloaromadendrane group from *Plagiochila semidecurrans* (liverwort): X-Ray crystal and molecular structure. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1012-1013.
- Matsuo, A., Atsumi, K., Nadaya, K., Nakayama, M. & Hayashi, S. 1981. ¹³C NMR chemical shifts of ovalifoliene and related compounds with the 2, 3-seco-alloaromadendrane skeleton: Structure of (+)-9 α -acetoxyovalifoliene, a plant growth inhibitor. *Phytochemistry* 20: 1065-1068.
- Matsuo, A., Nozaki, H., Kataoka, H., Nakayama, M. & Hayashi, S. 1979. (+)-Maalian-5-ol, a new enantiomeric sesquiterpenoid from *Plagiochila ovalifolia*. *Experientia* 35: 1279.
- 松尾昭彦・灘谷和美・中山 充・林 修一 1981. マルバハネゴケに含まれる植物生長阻害物質. *日本化学会誌.* pp. 665-670.
- Asakawa, Y., Toyota, M. & Takemoto, T. 1978. Plagiochilide et plagiochiline A, secoaromadendrane-type sesquiterpenes de la mousse, *Plagiochila yokogurensis* (Plagiochilaceae). *Tetrahedron Lett.* pp. 1553-1556.

- 25) Asakawa, Y., Toyota, M. & Takemoto, T. 1978. La plagiochiline B, les sesquiterpene du type secoaromadendrane de la mousse, *Plagiochila hattori-ana*. Phytochemistry 17: 1794.
- 26) Asakawa, Y., Toyota, M., Takemoto, T. & Suire, C. 1979. Plagiochiline C, D, E and F, four novel secoaromadendrane-type sesquiterpene hemiacetals from *Plagiochila asplenoides* and *Plagiochila semidecurrans*. Phytochemistry 18: 1355-1357.

1980年8月21日受理