

熱 帯 材 の 成 分 に つ い て*

北 尾 弘 一 郎**

Koichiro KITAO : Chemical Constituents of Tropical Woods

本稿は熱帯の地域的限定に忠実でないことを始めにおことわりする。また用材として無意義のものもある。*Agathis*, *Podocarpus*, *Araucaria* のように南方に適応した針葉樹もあるが、いわゆる熱帯材は大部分が広葉樹である。シタン、コクタン、マホガニーなど木材の宝石のごとく古くから愛好された鑑賞材やチークのように紀元前4世紀から重耐久材として知られた材のほか、わが国の近代木材工業用材の主流を占める *Dipterocarpaceae* 諸属はことごとく熱帯材である。特に最後のものは東南アジア貿易で占める位置がきわめて大きい。しかし本科は包含樹種がきわめて多いにかかわらず研究はいまだ一部のものに限られている。近時わが国の木材工業は好むところの一定樹種を自由に入手することが困難となり今後ますます雑多な本科の樹種の輸入が増すことと考えられる。これらの中には特殊な化学成分にもとづく加工の困難なものや用途が制限されるものも含まれ化学的研究が著しく要求されている。熱帯の環境に適応した広葉樹は一般に温帯のそれより著しく二次的生合成機能が大きいように見える。温帯針葉樹が木材抽出物化学に多くの研究材料を提供したのと同様に熱帯広葉樹は天然物化学の興味ある研究対象であり、古くから植民地経営に関係の深かつたヨーロッパの研究者ならびに近年インド、オーストラリア、アフリカの研究活動が著しい。われわれは特に *Dipterocarpaceae* の残された樹種の研究を急がねばならないと考える。以下南方広葉樹の主として心材成分を概説する。

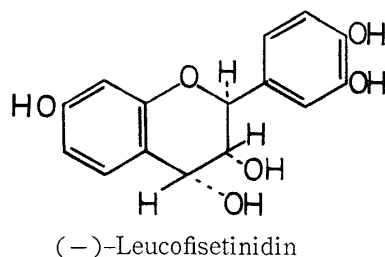
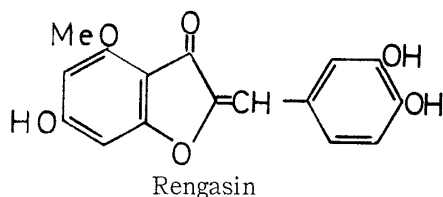
ANACARDIACEAE

Rhus 属にはうるし (*n*-pentadecenylcatechols の混合物と多糖類と酵素よりなる乳液) を分泌するものがあり、黄色の心材にはフラボン色素 fisetin, 没食子酸およびガロタンニンを含むものがある。南米のケブラコ *Schinopsis spp.* は心材に多量のタンニンを含むので有名であるが, fisetin, (±)-fustin (dihydrofisetin), (−)-leucofisetinidin¹⁾, catechin, 没食子酸をも含む。マレーシアの濃色の心材を有する *Melanorrhoea spp.* (“Rengas”) は心材に (±)-dihydroquercetin とともにダイダイ色の色素 rengasin $C_{16}H_{12}O_6$ を含む。木材に含まれることが少ないといわれる aurone 化合物である²⁾。

マンゴの木 *Mangifera indica* の樹脂に新しいトリテルペン酸 mangiferolic acid $C_{30}H_{48}O_3$ がある³⁾。

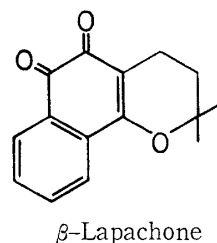
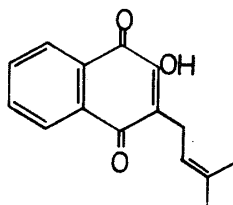
* 第13回木材研究所公開講演会(昭42年5月, 大阪)にて要旨を発表

** Division of Wood Chemistry, 木材化学部門



BIGNONIACEAE

本科の種々の材，たとえばラパコ樹と呼ばれる中南米の *Tabebuia ipé* Standl. など *Tabebuia* 属の濃色の心材に黄～赤の色素 lapachol $C_{15}H_{14}O_3$, β -lapachone, dehydrolapachone が含まれ，これらはチークにも含まれていることがわかった。これらは生合成的には酢酸経路のナフタリン核にイソプレニル側鎖が結合したと考えられるイソプレノイドナフトキノンである⁴⁾。



BORAGINACEAE

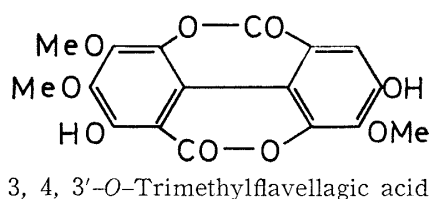
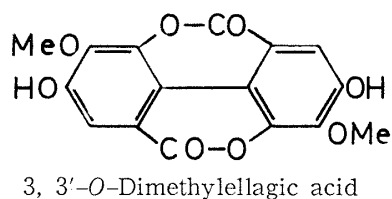
南米の *Cordia trichotoma* VELL. の単板を積み上げ乾燥中に白色結晶性の物質が析出するといわれ，これはセスキテルペンアルコール α -eudesmol, β -eudesmol, γ -eudesmol ならびに少量の guaicol の混合物であるという⁵⁾。

BURSERACEAE

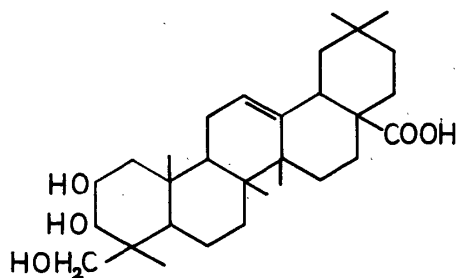
ミルラ，乳香などの樹脂を産する木が属する科である。アフリカの *Canarium schweinfurtii* ENGL. のエレミ樹脂，インドの *C. strictum* ROXB. の樹脂 (Indian black dammar), *C. muelleri* の樹脂などの研究があり，canaric acid $C_{30}H_{52}O_2$, α - および β -amyrin, ϕ -taraxasterol, elemadienoic acid などのトリテルペンや canarone $C_{15}H_{24}O$ と名付けられたセスキテルペンケトンなどが報告されている⁶⁾。

COMBRETACEAE

“Myrobalan” と呼ばれる 著名な エラグタンニンは *Terminalia* 属のある種の果実からとる。南方材に *Terminalia* 属はかなりある。最近 *T. paniculata* W. et A. の心材より エラグ酸誘導体 3, 3'-*O*-dimethylellagic acid および 3, 4, 3'-*O*-trimethylflavellagic acid が見いだされている⁷⁾。後者は天然に得られる flavellagic acid の最初である。



T. arjuna BEDD., *T. conferta* の黄色の材より トリテルペン arjunolic acid $C_{30}H_{40}O_5$ が知られ⁸⁾, アフリカ材 *T. ivorensis* (“Framire, Idigbo”) の黄カッ色材より上記と類似 (一級アルコール基がメチル基) の terminolic acid が知られ⁹⁾, インド, ビルマの *T. tomentosa* W. et A. (“East Indian laurel”) の赤カッ色の材よりやはり類似の tomentosic acid $C_{30}H_{48}O_6$ が見いだされた¹⁰⁾。



Arjunolic acid

DIPTEROCARPACEAE

本科は約550種を含む大きい科で MONOTOIDEAE と DIPTEROPOIDEAE の2亜科に分たれ, 前者はアフリカ産であるが樹数少なく, 大多数は後者に属し南方アジア森林の主要木で分布の中心はボルネオ, ここに280種以上の樹種が見られるという。本亜科に関してフランスの OURISSON の業績が大きい。最近の報告を紹介する¹¹⁾。

本亜科はすべて樹脂道を有し樹脂を分泌する。その樹脂はセスキテルペンとトリテルペンよりなる。その樹脂は塗料, 香料, シ好品として用いられるものがある。液状のものはグルユニバルサム, 固状のものはダンマールである。ダンマール (Dammar) は以前天然樹脂として多量に用いられ, *Shorea*, *Balanocarpus*, *Hopea*, *Vatica*, *Doona*, *Vateria*, *Dipterocarpus* などの属の樹脂で, 含油樹脂 gurjun balsam は *Dipterocarpus* 属諸種の分泌物である。ダンマール樹脂のトリテルペンについては¹²⁾ dammaran 骨格の4環トリテルペン数種類が知られていた。dammaradienol, dammaradienone, dammarenediol-I, II, dammarenolic acid, hydroxydammarenone-I, II などである。OURISSON は *Doona* 属と *Dipterocarpus* 属の樹脂について詳しく研究している。*Doona congestifolia*, *D. gardneri*, *D. macrophylla*, *D. oblonga*, *D. zeylanica* の樹脂のトリテルペンは β -amyrin $C_{30}H_{50}O_2$ を主とし, ϕ -taraxasterol $C_{30}H_{50}O$, (以上5環トリテルペン), dammarenediol-I $C_{30}H_{50}O_2$ と僅少量の hydroxydammarenone-I よりなる。液状成分であるセスキテルペン $C_{15}H_{24}$ は humulene, β -elemene, caryophyllene, copaene である。そして *Doona* 属内には大きい差がない。

一方 *Dipterocarpus* 属内は成分によつてかなり明りように分類できる。42種をしらべているが, トリテルペンについては大差がなく, 主として hydroxydammarenone-II (I と II とは C20 に関する立体異性体で I の方が融点が高い。II を dipterocarpol と呼ぶ) であり, dammarenediol-II, dammaradienone, ocotillone など含まれる。一方セスキテルペンは humulene, caryophyllene, copaene, α -gurjunene, calarene, γ -gurjunene, alloaromadendrene, cyparene, caryophyllene oxide, farnesane, dehydrofarnesane が見いだされるが, これらの

樹種間の分布に特徴があり，これにより *Dipterocarpus* 属を6群に化学的に分類できるとした。

Group I. *Dipterocarpus alatus*, *D. baudii*, *D. cornutus*, *D. dyeri*, *D. fagineus*, *D. humeratus*, *D. intricatus*, *D. jourdainii*, *D. sublamellatus*

Group II. *D. acutangulus*, *D. artocarpifolius*, *D. borneensis*, *D. chartaceus*, *D. geniculatus*, *D. grandiflorus*, *D. hispidus*, *D. palembanicus*, *D. pseudofagineus*, *D. sarawakensis*, *D. stellatus*, *D. tuberculatus*, *D. verrucosus*

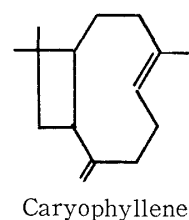
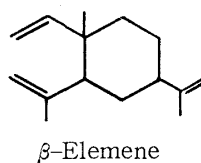
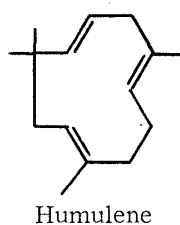
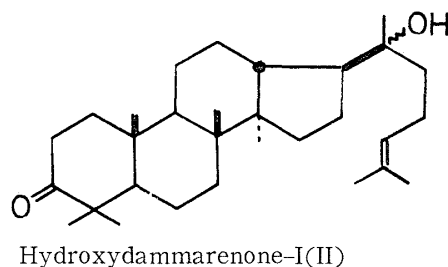
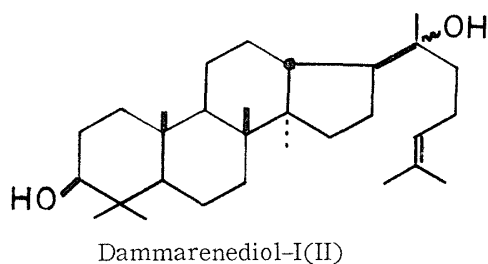
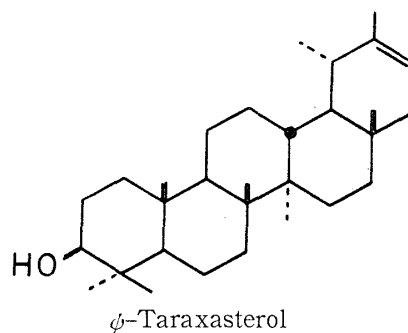
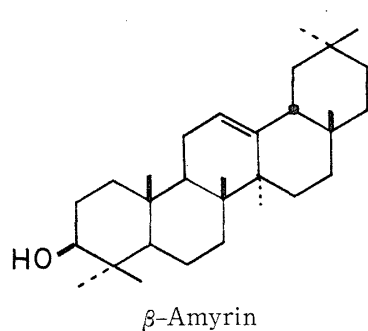
Group III. *D. cf. fagineus*, *D. obtusifolius*, *D. cf. palembanicus*, *D. warburgii*

Group IV. *D. appendiculatus*, *D. concavus*, *D. confertus*, *D. costatus*, *D. geniculatus*, *D. glandulosus*, *D. gracilis*, *D. hasseltii*, *D. indicus*, *D. nudus*, *D. oblongifolius*, *D. pilosus*, *D. rigidus*, *D. stellatus*, *D. trinervis*

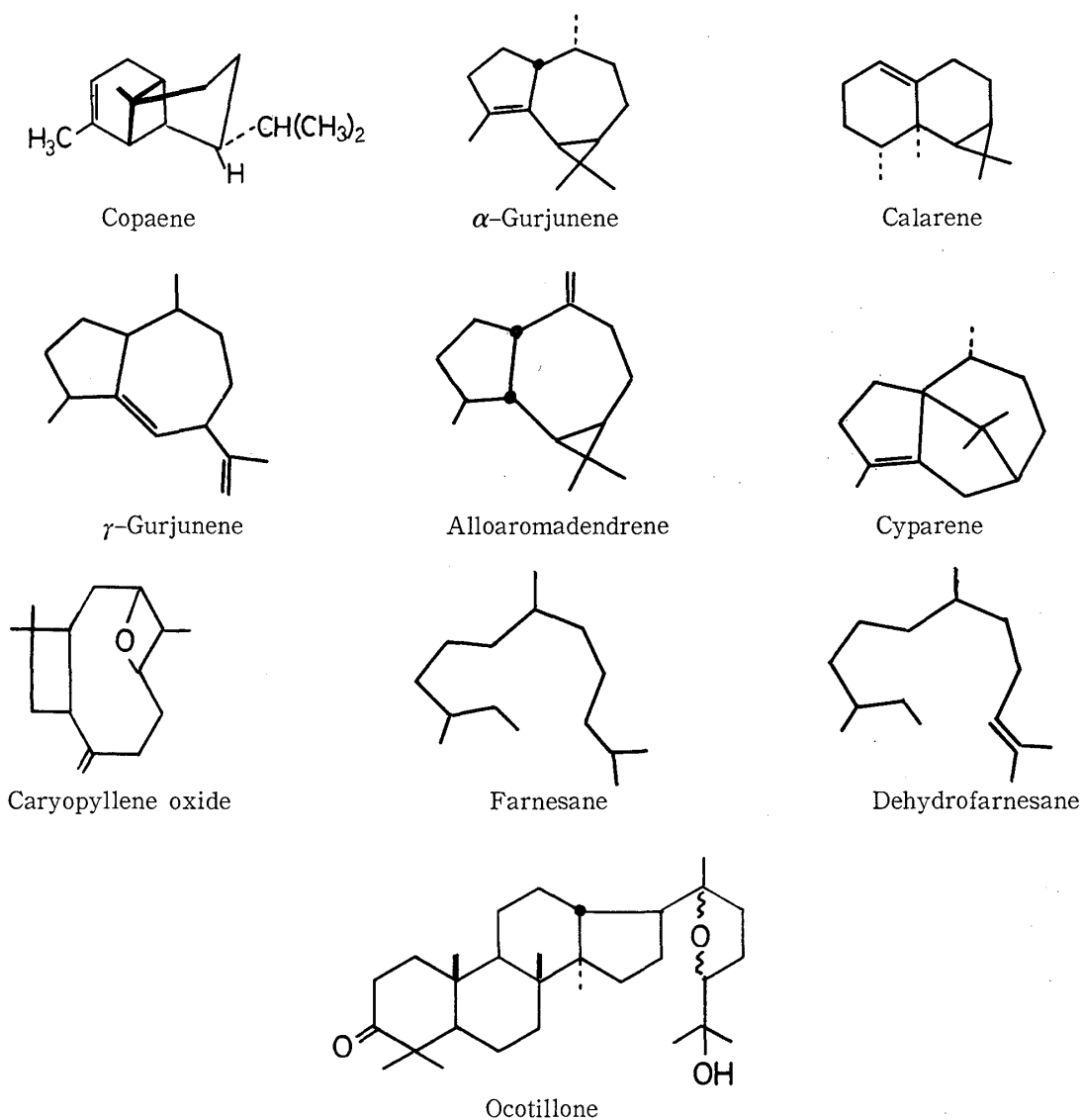
Group V. *D. caudiferus*

Group VI. *D. zeylanicus*

Species not classified : *D. turbinatus*



北尾：熱帯材の成分について



前記の分類について OURISSON らはガスクロマトグラフィーなどによる定量分析結果を表示しているが詳細は原著にゆずる。大別してアズレンを生成するセスキテルペンを含むものと、これを含まず humulene, caryophyllene などを含むもの、およびこれらの中間のものに分けられる。一例によればアピトンが属するとされる *D. grandiflorus* BLANCO はセスキテルペン alloaromadendrene を多く含み、さらに α -gurjunene を含み、calarene, humulene, caryophyllene をも含む場合がある。トリテルペンは dipterocarpol, dammarenediol, dammaradienone, ocotillone を含む。*D. gratilis* は humulene, caryophyllene のみを含み、またトリテルペンとして dipterocarpol, dammarenediol, ocotillone を含むという結果を示している。

一方われわれの研究室ではアピトン*の樹脂から、脱水素で多くのグアイアズレンを与える

* 本試料はフィリピン産 *D. gratilis* といわれるが未確認である。

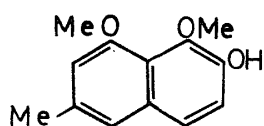
一種のジヒドロセスキテルペン $C_{15}H_{26}$ を見いだしている¹³⁾。前記のいずれにももちろん合致しない。OURISSON らも 1 新炭化水素の存在を報じている。

前記の *Doona* 属, *Dipterocarpus* 属以外の *Shorea* 属など多くの樹種の化学的研究はなおきわめて少ない。これらの材を多量に輸入しているわれわれの研究が大いに望まれる。東南アジアのダンマール樹脂の給源である *Balanocarpus heimii* KING (“Chengal”) および *Hopea odorata* ROXB. (“Thingin”) の心材に約 1% の無色結晶 $C_{56}H_{42}O_{12}$ hopeaphenol と名づけられ 10 OH を含む物質が得られている¹⁴⁾が構造は未定である。

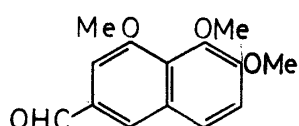
テルペン系以外のフェノール性物質について BATE-SMITH¹⁵⁾ らの研究がある。

EBENACEAE

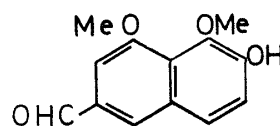
本科の心材は暗カッ～黒色で特に *Diospyros* (かき) 属のあるもの *D. ebenum*, *D. mollis*, *D. pilosanthera*, *D. discolor*, *D. chloroxylon*, *D. melanoxylon* はコクタンである。その黒色心材部の色素は従来未知であつた。ヨーロッパで ebony と呼ばれる *D. ebenum* KOEN. ならびに Macassar ebony と呼ばれる *D. celebica* BAKH. の心材抽出物が研究され¹⁶⁾ (いずれもアフリカ材) 数種の 2-位に $-CH_3$ や $-CHO$ を有するナフトール誘導体が見いだされた。また心材にトリテルペン betulin, 辺材に betulinic acid が見いだされた。



Macassar-II



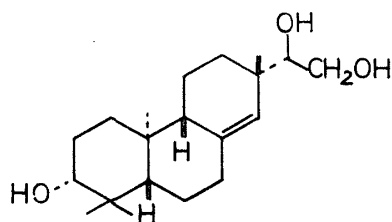
β -Naphthaldehydes



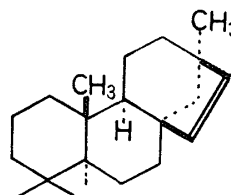
ERYTHROXYLACEAE

インド, セイロンに産し芳香を有し材が用いられる Bastard sandal wood と呼ばれる小高木 *Erythroxylon monogynum* ROXB. の材の成分はかなりよくそのジテルペン成分が研究されている。erythroxydiols (devadarool, allodevadarool, および後者の $\Delta^{3(4)}$ -isomer¹⁷⁾, また炭化水素については (+)-hibaene, (–)-pimaradiene, (–)-atisirene, (–)-isoatisirene, (+)-devadarene, このうち大部分を hibaene が占める¹⁸⁾ ことなど報告されている。

なお *Erythroxylon coca* LAMARK はアルカロイドで著名な低木である。



Allodevadarol

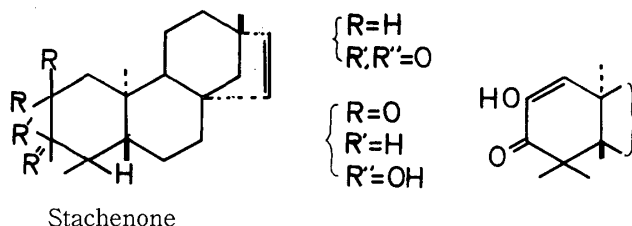


Hibaene

EUPHORBIACEAE

南アフリカに広く生育する樹種で “Tambooti” と呼ばれ, 堅く芳香ある家具材 *Spirostachys*

africana Sond. (= *Excoecaria africana*) の心材の含油樹脂より ジテルペン類, stachenone $C_{20}H_{30}O$, その α -ketol, diosphenol が分離された¹⁹⁾。



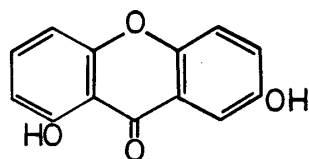
なお本科の低木 *Ricincocarpus stylosus* (オーストラリア) のジテルペン, フラボノイドの報告²⁰⁾, 同じく *Beyeria brevifolia* のジテルペンの報告がある²¹⁾。

GUTTIFERAE

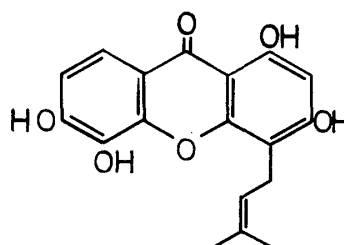
本科の材はアフリカ, 西インド諸島, 中南米, 東南アジアに産し, テリハボク, タガヤサンなど, あるいは黄色樹脂“ガンボーシ”を分泌する樹種を含み, 多くは材色濃厚である。心材よりキサントン類色素が見いだされる。

アフリカ, ウガンダの *Symphonia globulifera* L. の心材より, 1,7-dihydroxyxanthone (euxanthone), 1,5,6-trihydroxyxanthone, 1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone, 1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone²²⁾, 4-(1,1-dimethylallyl)-1,2,5,6-tetrahydroxyxanthone (Symphoxanthone), 4-(1,1-dimethylallyl)-1,2,5-trihydroxyxanthone (globuxanthone)²³⁾, 4-(3,3-dimethylallyl)-1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone (ugaxanthone), 4-(3,3-dimethylallyl)-1,3,7-trihydroxyxanthone (mbarraxanthone)²⁴⁾が見いだされた。

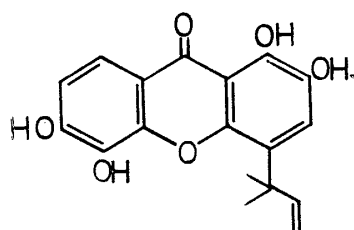
マレーシア, サラワクのテリハボク類, “Bintangor” *Calophyllum sclerophyllum* Vesq. の心材からも euxanthone, 2-(3,3-dimethylallyl)-1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone と jacareubin ならびにその閉環していない precursor が得られた²⁵⁾。そしてこれらの一連のキサントン類はある共通の hydroxybenzophenone precursor からフェノール酸化縮合により生成する(さらにプレニル側鎖の結合)と考えられた。実験室的にも maclurin のフェノール酸化縮合により, 1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone が合成された。南米の *Calophyllum brasiliense* CAMB. の心材にも jacareubin が得られた²⁶⁾。フィリピンの樹木 *Cratoxylon celebicum* に1-(3,3-dimethylallyl)-3,4,8-trihydroxy-2-methoxyxanthone (celebixanthone) がある²⁷⁾。



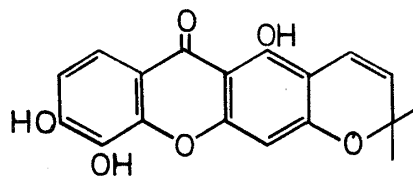
Euxanthone



Ugaxanthone

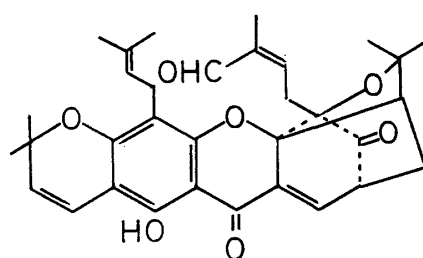


Symphoxanthone



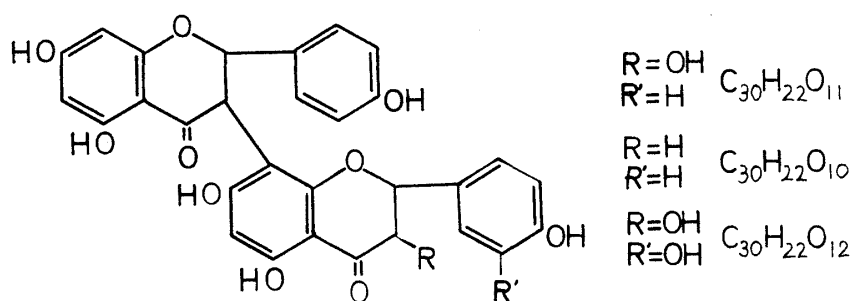
Jacareubin

Garcinia 属にもキサントン類が含まれるが, *G. morella* DESR., *G. hanburgi* HOOK. f. の傷口から流出する樹脂がいわゆる雌黄 “gamboge” であるが, その黄色成分 gambogic acid $C_{38}H_{44}O_8$ m. p. 146° ; 138° ; 150° は複雑な物質でその構造は確定していないが, *G. morella* の種子から得られる morellin $C_{33}H_{36}O_7$ (アルデヒド) と類似していると考えられた²⁸⁾。



Morellin

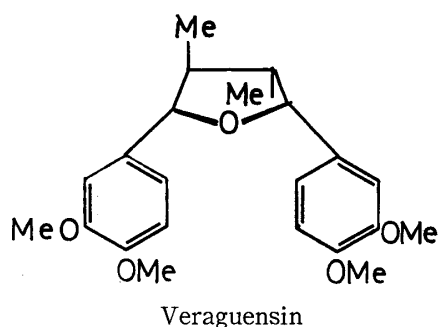
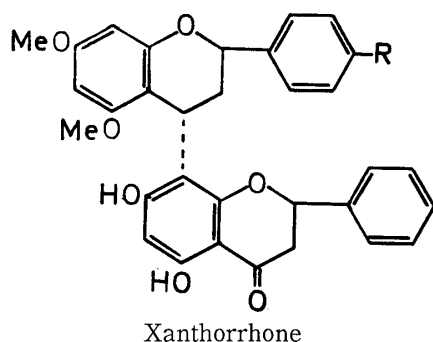
G. buchananii の心材からキサントン類のほかに, 最近新しい3種の biflavone が分離された²⁹⁾。



裸子植物の葉にしばしば見いだされるフラボノイド2量体が被子植物に見いだされることはめづらしいとされた³⁰⁾が最近オーストラリアのユリ科の小木 *Xanthorrhoea* 属 (“grass tree”) の樹脂から新しい型の biflavane 誘導体得られ, xanthorrhone (m.p. $193\sim6^\circ [M]_D^{20} + 550^\circ$) と名づけられた。この2量体の構成要素である (–)-pinocembrin と中央環に酸素を有しない新しい trimethoxyflavane (メチル化した試料より分離) も同時に得られた³¹⁾。

LAURACEAE

アフリカ材 *Ocotea veraguensis* MEZ. より一種のリグナン veraguensin が知られている³²⁾。



LECYTHIDACEAE

東南アジアの *Barringtonia acutangula* の心材成分にトリテルペン tanginol $C_{30}H_{50}O_6$ が見いだされている³³⁾。

LEGMINOSAE

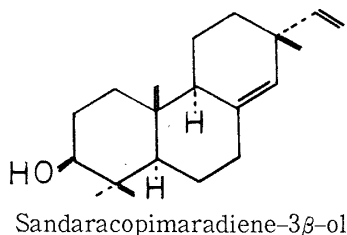
本科は MIMOSOIDEAE, CAESALPINIOIDEAE, PAPILIONATAE 3 亜科に分かたれ、樹種も多く、研究も従つて多い。フェノール性物質で興味ある成分が多い。

1. MIMOSOIDEAE

Acacia 属は樹皮より分泌する多糖類（アラビアゴムなど）が有名であるが省略する。また樹皮より得られるタンニン（ワットルタンニンも有名である。心材のフラボノイドについて多くの研究がなされている。*A. mollissima*, *A. decurrens*, *A. dealbata*, *A. pycnantha* は A 環 7 位, B 環 3', 4' 位に水酸基を有し, 中央環各酸化段階のフラバン類ならびにタンニンを含む。すなわち (−)-fisetinidol (3', 4', 7-trihydroxyflavan-3-ol), (+)-fustin (3', 4', 7-trihydroxyflavanon-3-ol), fisetin (3', 4', 7-trihydroxyflavon-3-ol), mollisaccacidin ((+)-3', 4', 7-trihydroxyflavan-3, 4-diol), および最後のものの重合体(タンニン)を含む³⁵⁾。*A. melanoxylon* は 7, 8, 3', 4' 水酸基置換のもの, すなわち auranetin (3', 4', 7, 8-tetrahydroxyflavan-3-ol), melacacidin (3', 4', 7, 8-tetrahydroxyflavan-3, 4-diol) が含まれる。後者は KING らにより同材に 1~1.6% 含まれることが見いだされ, この種の物質の最初のものであつた³⁶⁾。*A. excelsa*, *A. salicina*, *A. cambagei* も (±)-3', 4', 7, 8-tetrahydroxyflavanon-3-ol, (−)-3', 4', 7, 8-tetrahydroxyflavanone, 3', 4', 7, 8-tetrahydroxyflavon-3-ol を含む³⁷⁾。*A. intertexta*, *A. sparsiflora* は 7, 8, 4' 水酸基型の (−)-teracacidin (4', 7, 8-trihydroxy-2, 3-cis-flavan-3, 4-cis-diol), 4', 7, 8-trihydroxyflavon-3-ol を含む³⁸⁾。*A. arabica* (樹皮) から 3', 4', 5, 7 水酸基型の quercetin (3', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavon-3-ol), (+)-catechin (3', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavan-3-ol), (−)-epicatechin, (+)-dicatechin, (+)-leucocyanidin gallate および gallic acid が見いだされている³⁹⁾。Roux らは flavan-3, 4-diol 類が重合してタンニンとなると考えている。*Acacia* 属の樹皮から acacic acid と名づけられたトリテルペン酸 (3, 16, 21-trihydroxy-olean-12-ene-28-oic acid) が報告されている⁴⁰⁾。

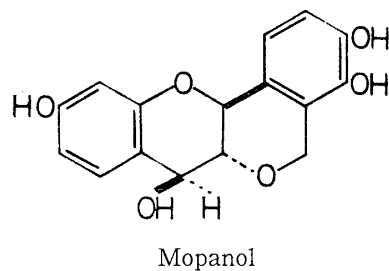
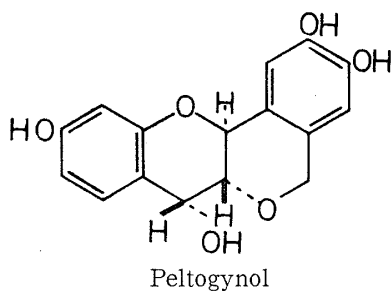
一方ビルマ, インドの堅い耐久材 *Xylia dolabriformis* (“Pyinkado”, ビルマ鉄木) は材の 4~8% に達する収量で, manoyl oxide, sandaracopimaradiene, 3-oxomanoyl oxide, sandaracopimaradiene-3-one,3 β -ol,3 β , 18-diol など 6 種のジテルペンと β -sito-

sterol を与えた⁴¹⁾。

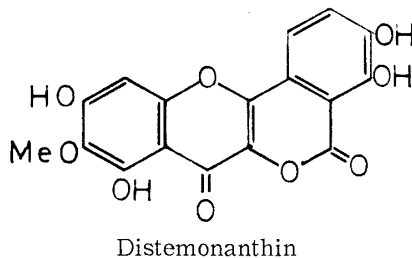


2. CAESALPINIOIDEAE

アフリカの赤カッ色の材, *Afzelia* spp. は黄色のフラボン配糖体 afzerin (kaempferol-3-rhamnoside) を含む。*A. xylocarpa* の心材より (+)-fisetinidol $C_{15}H_{14}O_5$ m. p. 213°, $[\alpha]_D^{25} +8.0$ 板状晶 0.65% が得られた⁴²⁾。*Colophospermum mopane* KIRK (*Copaifera mopane* KIRK) (“Mopaani”, 東アフリカ) の心材に (+)-peltogynol, (+)-peltoginol B, (+)-mopanol, (+)-mopanol B, (–)-fisetinidol, (+)-epifisetinidol, (+)-3', 4', 7-trihydroxy-2, 3-*trans*-flavan-3, 4-*cis*-diol およびタンニンが見いだされた⁴³⁾。このうち peltogynol はすでに ROBINSON により *Peltogyne porphyrocardia* の心材に見いだされていたもので, 酸で処理するとアントシアニン (peltocyanidin) となるから, 前述のフラバン-3, 4-diol と同じく一種の leucoanthocyanidin と見なされる。生合成的には leucofisetinidin に 1 C の precursor が結合して生成するものと考えられる⁴⁴⁾。

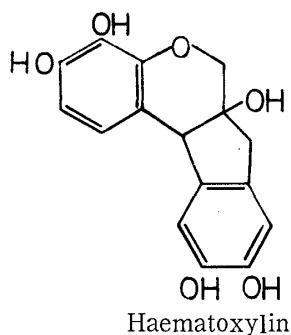


Nigerian satin wood, “Movingai” と呼ばれる鮮黄色のアフリカ材 *Distemonanthus bentamianus* BAILL. の心材から黄色結晶 distemonanthin $C_{16}H_{10}O_9$ m. p. 351 (d.) が知られている⁴⁵⁾。



中米の赤色の材 *Haematoxylon campechianum* L. (log wood) は無色水溶性の haematoxylin

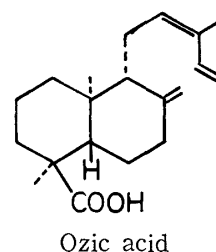
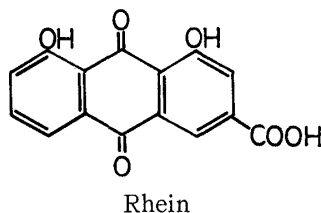
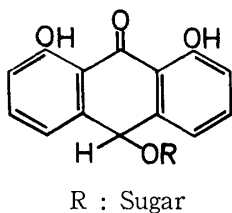
$C_{16}H_{14}O_6$ およびその酸化生成物で不溶性赤色の haematein を含み, *H. brasiletto* KARST. (Brazil wood, 可溶性赤木) は類似の物質 brazilin, brazilein を含むことは著名である。



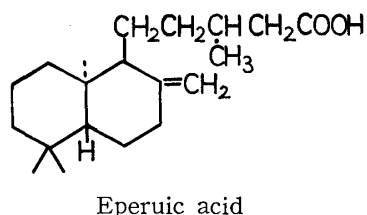
Guibourtia coleosperma (“Rodesian copal wood”) に 4', 7-dihydroxyflavan-3-ol, 3', 4', 7-trihydroxy-2, 3-*trans*-flavan-3, 4-*cis*-diol が存在する⁴⁶⁾。 *Cassia fistula* L. の樹皮および心材より fistucacidin(3, 4, 7, 8, 4'-pentahydroxyflavan), barbaloin $C_{21}H_{22}O_9$ 黄色結晶 m. p. 146~8° および rhein $C_{15}H_8O_6$ 黄色結晶 m. p. 310~3° (1, 8-dihydroxy-3-carboxyanthraquinone) が見いだされた⁴⁷⁾。

一方アフリカ材 *Oxystigma oxyphyllum* (“Tchitola”) のジテルペン酸に関する最近の報告がある⁴⁸⁾。アフリカ材 *Daniellia ogea* ROLFE より新しいジテルペン酸 ozic acid $C_{20}H_{30}O_2$ m. p. 141~3°, $[\alpha]_D^{25}$ -47° が見いだされた⁴⁹⁾。

Barbaloin



ギアナ産 *Eperua falcata* AUBL. (“Wallaba”) の流出樹脂よりジテルペン酸 eperuic acid $C_{20}H_{34}O_2$ が知られている⁵⁰⁾。



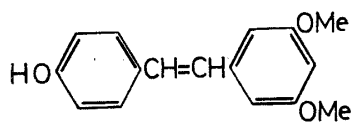
3. PAPILIONATAE

本亜科はカリン, 紫タン, Rose wood など鑑賞材や重硬材が含まれ, また化学的にはイソフラボノイド系フェノール性物質がしばしば見いだされ興味がある。AKISANYA, BEVAN, HIRST が当時 (1959) までの *Pterocarpus* 属諸種の既知心材物質を次のようにまとめている⁵¹⁾。

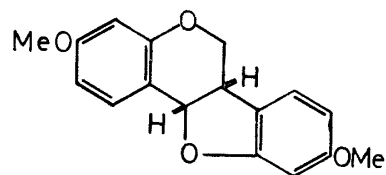
Pterocarpus 属の心材抽出物

	I	III	II	V	A	B	C	IV
<i>P. santalinus</i>	+	+	+					+
<i>P. dalbergioides</i>	+	+						
<i>P. macrocarpus</i>	+	+						
<i>P. soyauxii</i>	+		+					
<i>P. tinctorius</i>	+						+	
<i>P. angolensis</i>								
<i>P. osun</i>		+	+		+			
<i>P. milbraedii</i>					+			
<i>P. erinaceus</i>				+				
<i>P. santalinoides</i>					+	+		

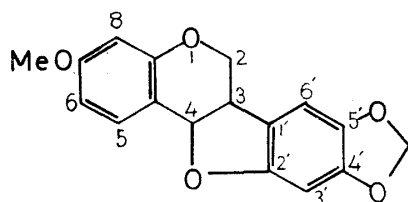
I : Pterostilbene II : Homopterocarpin III : Pterocarpin IV : Santal V : Angolensin
A : Acetyl oleanolic acid B : Arachidic acid C : Prunetin



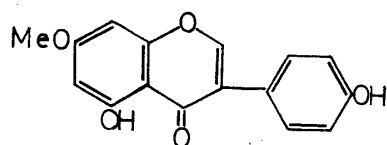
Pterostilbene



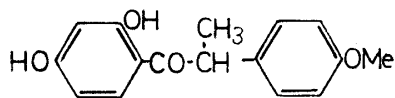
Homopterocarpin



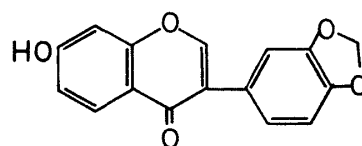
Pterocarpin



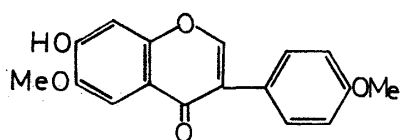
Santal



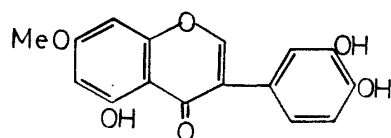
Angolensin



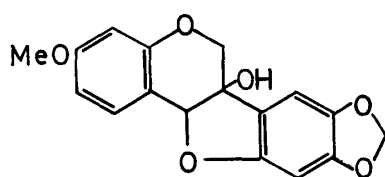
Pseudobaptigenin



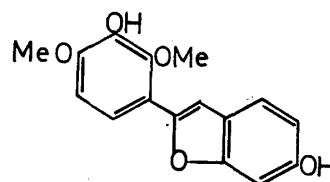
Afromosin



Prunetin



Pisatin

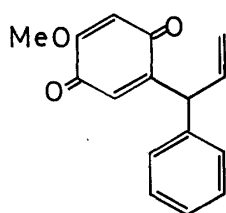


Pterofuran

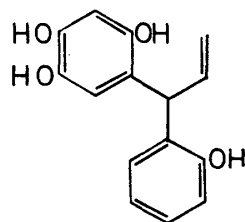
Swartzia madagascariensis DESV. には pterocarpin, homopterocarpin, 7-hydroxy-4'-methoxypterocarpan, 7-hydroxy-4', 5'-methylenedioxypterocarpan (pterocarpin=7-methoxy-4', 5'-methylenedioxypterocarpan) が見いだされ⁵²⁾ *Andira inermis* H. B. K. (“Partridge wood”, 鉄刀木) はトリニダードでは “Angelin” ギニアで “Koraro” と呼ばれ、駆虫剤、催眠剤、下剤、毒性などの性質があるといわれる。pterocarpin 類似物質 (7-hydroxy-4'-methoxypterocarpan), イソフラボン Biochanin-A などが知られる⁵³⁾。Biochanin A は *Andira spectabilis*⁵⁴⁾, *Trifolium pratense* および *T. subterraneum*⁵⁵⁾ に、同じくイソフラボン prunetin と genistein (4', 5, 7-trihydroxyisoflavone) が *Pterocarpus angolensis* に知られている⁵⁶⁾。*Pisum sativum* L. には pisatin が知られている⁵³⁾。

アフリカの濃赤カッ色重硬材 *Baphia nitida* LODD. (Cam wood, Bar wood, 不溶性赤木) にも pterocarpin, homopterocarpin がある。*Pterocarpus erinaceus* に最近さらに pseudobaptigenin が見いだされた⁵⁷⁾。afromosin (7-hydroxy-4', 6-dimethoxyisoflavone) は *Afromosia elata* Harms (“Kokurodua”), *Myrocarpus fastigiatus* FR. ALLEN (“Cabreuva”), *M. balsamum* L., *Castanospermum australe* A. CUNN. (“black bean”)⁵⁸⁾ に含まれるが、アフリカ材 *Amphimas pterocarpoides* HARMS にも含まれる⁵⁹⁾。東南アジアの *Pterocarpus indicus* WILLD. (カリン) の心材には pterocarpin, angolensin などのほか pterofuran が見いだされた⁶⁰⁾。上記のようにイソフラボン系物質すなわち生合成経路中にフェニル基の転位が考えられるものが多く見いだされるが、スチルベン類もまた *Pterocarpus* 属に多く、このものは *Coniophora cerebella* (カッ色腐朽菌) に強く有毒であるといわれる⁵¹⁾。*Vouacapoua* macropetala* に 3, 3', 4, 5'-tetrahydroxystilbene が見いだされる⁶¹⁾。

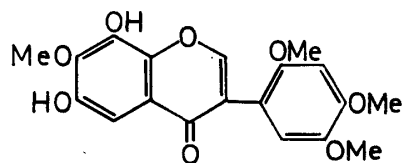
Dalbergia 属もシタン、Rose wood などの有名材を含む。*D. nigra* FR. ALLEN (Brazilian rose wood) は dalbergione⁶²⁾, caviunin (イソフラボン)⁶³⁾ を含む。*D. latifolia* (east



Dalbergione



Latifolin (フェノール水酸基のうち
2個はメチル化されている)



Caviunin

* J. Bärner : Nutzhölzer der Welt, 1961 Verlag von J. Cramer によれば CAESALPINIOIDEAE に属す。ここでは須藤に従った。

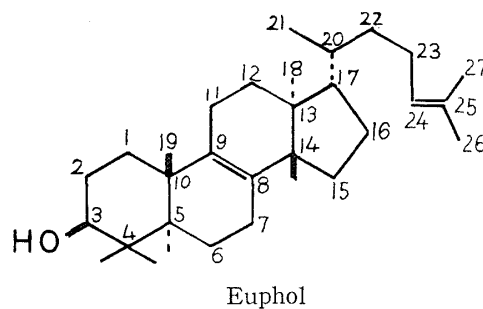
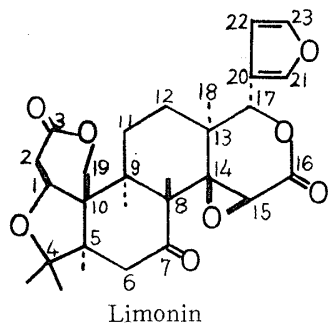
Indian rose wood, シタン) は latifolin⁶⁴⁾, dalatinone $C_{23}H_{18}O_5$ ⁶⁵⁾ を含む。 *D. sisso* ROXB. は dalbergin⁶⁶⁾ を含む。 *Ougeinia dalbergioides* LINN. は耐久性とシロアリ耐抗性で知られるが, homoferreirin (5, 7-dihydroxy-2', 4'-dimethoxyisoflavanone) および ougenin (5, 2', 4'-trihydroxy-7-methoxy-6-methylisoflavanone) を含む⁶⁷⁾。

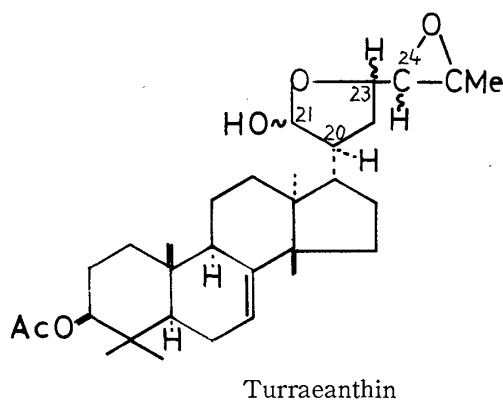
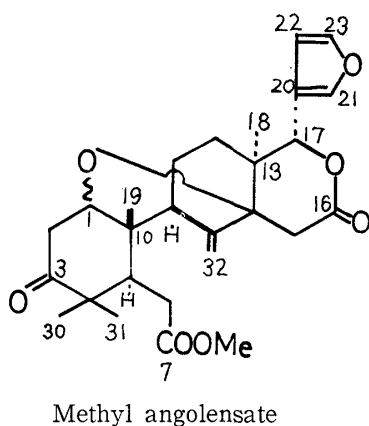
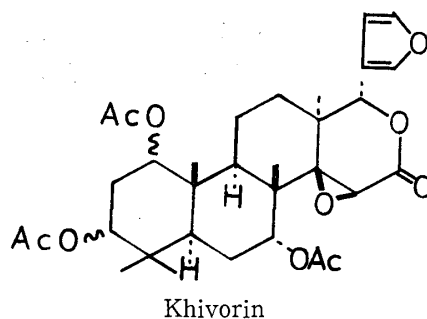
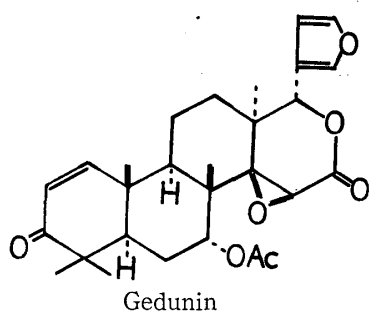
MELIACEAE

西アフリカの重要材にマホガニーがある。MELIACEAE はマホガニーとして知られる多くの樹種を含む。 *Entandrophragm* 属および *Khaya* 属がこの種の材の供給源である。ナイゼリアの IBADAN 大学と OXFORD の研究者との共同によるこの種の西アフリカ材成分の報告は最近までに19報に達している⁶⁸⁾。 *E. angolense* (“Gedunohor”) は gedunin m. p. 157°, 218° 二重融点, $[\alpha]_D -44^\circ$, methyl angolensate m. p. 197°, $[\alpha]_D -43^\circ$ を含む。 *E. cylindricum* (“Sapele mahogany” 芳香を有し, 合板用に多く用いられる) は entandrophragmin m. p. 241°, $[\alpha]_D -4^\circ$ を含む。 *E. utile* は entandrophragmin, utilin m. p. 278° $[\alpha]_D -355.5^\circ$, および methyl angolensate を含む。 *Khaya ivorensis* (“Lagos wood”) は khivorin m. p. 256~263°, $[\alpha]_D -42^\circ$ を含む。 *K. anthotheca* は anthothecol m. p. 225°, $[\alpha]_D -63^\circ$ を含む。 *K. grandifoliola* も khivorin を含む。 *K. senegalensis* は 7-deacetoxy-7-oxokhivorin を含む。別の大きい属に属する *Guarea thomsonii* は dihydrogedunin を含む。 *Cedrela odorata* (アフリカ自然種でない) は deacetoxy-7-oxogedunin を含む。以上のほかの MELIACEAE の樹種および含有物質も研究されている。これらの物質は1960以来の研究の結果構造の確定したものが多くは entandrophragmin $C_{43}H_{56}O_{17}$ などは, なお未確定である。これらの物質は meliacin あるいは limonoid と名づけられたトリテルペン系の物質で euphol 型のトリテルペンの側鎖の8個のCから末端4個が失われ残りがフラン環を形成したような骨格を有し, 大部分のものは温和なアルカリ加水分解でフラン-3-アルデヒドを溜出する。この種の物質には RUTACEAE の果実などの苦味質として古く (BERNAY, 1841) から知られていて長く構造不明であつた limonin $C_{26}H_{30}O_8$ が近年 BARTON⁶⁹⁾ らならびに JEGGER⁷⁰⁾ らによつて構造が確定した。このものとの類似によりまず gedunin $C_{28}H_{34}O_7$, khivorin $C_{32}H_{42}O_{10}$, methyl angolensate $C_{27}H_{34}O_7$ などが構造確定された。

Turraeanthus africanus (“Avodire”) より turraeanthin m. p. 218~220°, $[\alpha]_D +3^\circ$ と名づけられるものが得られた。

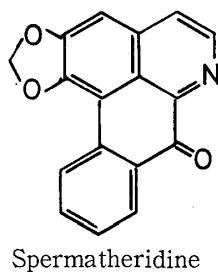
一方北部ナイゼリアの高原地方の *Ekebergia senegalensis* からは結晶性の主成分として 8-methoxy-4-methylcoumarin が得られている⁷¹⁾。





MONIMIACEAE

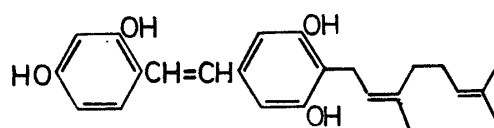
タスマニアの rain forest tree の中に多い *Atherosperma moschatum* LABILL. (“Tasmanian sassafras”) はパルプ化で難漂白性の黄色心材を有し、黄色のアルカロイド spermathridine のためとされ、本物質は MAGNOLIACEAE の数種や *Liriodendron tulipifera* (Tulip wood, アメリカ) にもある⁷²⁾。



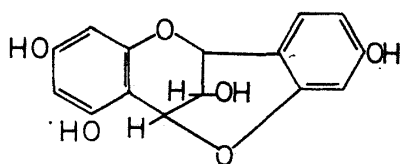
MORACEAE

濃色のアフリカ材で木材食害虫に低抗力が大きい(三浦博士による)といわれる *Chlorophora excelsa* (“Iroko”) は10Cのプレニル側鎖を有するスチルベン chlorophorin(無色)を含み、インド、ビルマの染料植物(三浦博士による) *Artocarpus integrifolia* L. f. (*A. heterophyllus*) は黄色色素 norartocarpetin, morin, artocarpin, cycloartocarpin, cyanomaclurin, artocarpesin を含む⁷³⁾。前2者は単純なフラボンであるか他はイソプレニル側鎖を結合したフラボンである (cyanomaclurin を除く)。cyanomaclurin は古い発見 (PERKIN 1895) にもかかわらず、しばしば構造式が改変されている。無色結晶でそのアルカリ溶液が美青色を呈するゆえに

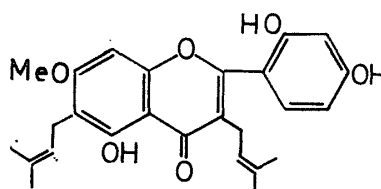
この名がつけられている。アルカリ溶液を酸性にすると少量のアントシアニン (morindin chloride) が得られるゆえに一種のロイコアントシアニンである。最近 SESHADRI らは n. m. r. などの理由からその構造を推定し, (±)-化合物を合成し天然物と比較している⁷⁴⁾。



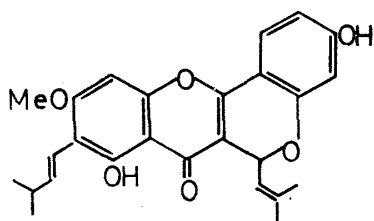
Chlorophorin



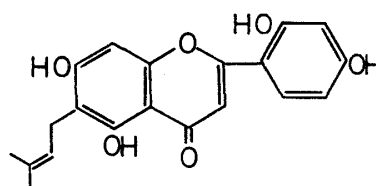
Cyanomaclurin (SESHADRI 1966)



Artocarpin

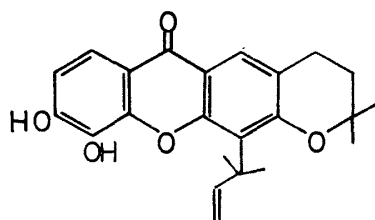


Cycloartocarpin

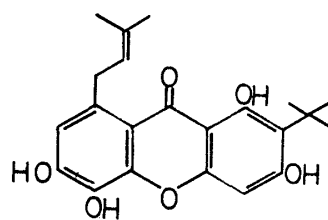


Artocarpesin

Maclura pomifera RAF. に macluraxanthone, alvaxanthone が⁷⁵⁾, *Chlorophora tinctoria* (*Morus tinctoria*) に 1, 3, 6, 7-tetrahydroxyxanthone が⁷⁶⁾見いだされている。



Macluraxanthone

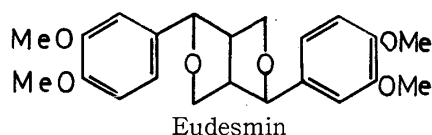


Alvaxanthone

MYRTACEAE

ユーカリはほとんどオーストラリア産で、精油や分泌物 (kino) で著名、多く研究されている。*Eucalyptus deglupta*, *E. toreliana* の精油より, isovaleraldehyde, (±)- α -pinene, (-)- α -phellandrene, *p*-cymene, ocimen, (-)-carvotanacetone, (+)-nerolidol, benzaldehyde, (-)- β -pinene, (+)-aromadendrene, sesquiterpene alcohol などテルペン類が主として見いだされ⁷⁷⁾, *E. calophylla* R. Br. の kino より (+)-catechin, (+)-afzelechin (3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavan), pyrogallol, galocatechin, epicatechin など⁷⁸⁾のほかリグナンが知

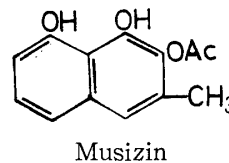
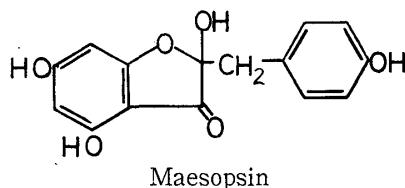
られている。ユーカリのリグナン eudesmin はたとえば *E. hemiphloia* F. MUELL. の kino の中に約 1% 含まれるが、全てのユーカリに含まれるのではなく phellandrene, pinene, タンニンを含む種には含まれない⁷⁹⁾。*E. gigantea* Hook. f., *E. sieberiana*, *E. astringens*, *E. marginata* などの材や内皮にエラグ酸や juglanin, corilagin などのエラグタンニンが含まれる⁸⁰⁾。またスチルベン類が見いだされる。心材より 3, 5, 4'-trihydroxystilbene, (*E. wandoo*)⁸¹⁾, 葉より種々のスチルベン類⁸²⁾が見いだされる。トリテルペン類は *E. papuana* F. MUELL. の樹皮の morolic acid⁸³⁾, *Tristania conferta* R. Br. の材の 24-methylenecycloartenol, arjunolic acid (多量)⁸⁴⁾などが知られている。



ユーカリ葉の wax のトリテルペン⁸⁵⁾およびフラボノイド⁸⁶⁾の研究もされている。

RHAMNACEAE

アフリカ材 *Maesopsis eminii* ENGL. (“Musizi”) の心材より濃黄色の物質 musizin (2-acetyl-1, 8-dihydroxy-3-methylnaphthalene) および無色の maesopsin $C_{15}H_{12}O_6$ が得られた⁸⁷⁾。

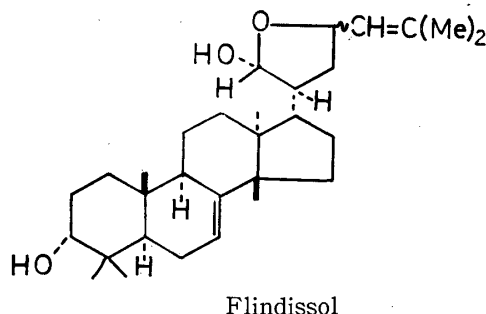
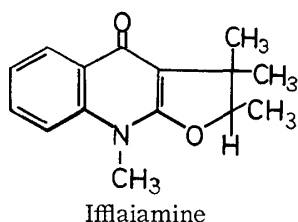


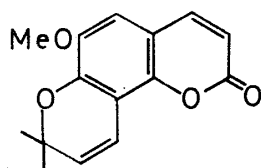
RUBIACEAE

インドシナ, インドの黄色の材 *Adina cordifolia* Hook (“Haldu”) の心材からアルカロイド adifoline $C_{22}H_{20}N_2O_8$ が得られている⁸⁸⁾。

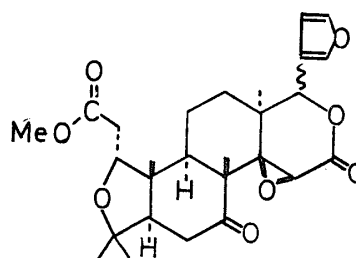
RUTACEAE

アルカロイドが本科にしばしば見られる。オーストラリアの *Flindersia ifflaiana* F. MUELL (“hickory ash”) をはじめ *Flindersia* 属の樹皮はアルカロイド ifflaiamine $C_{15}H_{17}O_2N$, トリテルペン ifflaionic acid (3-oxo-urs-12-en-30-oic acid)⁸⁹⁾, 同じく flindissol⁹⁰⁾, フラボン





Braylin

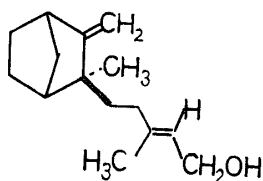


Veprisone

flindulatin (5-hydroxy-3, 4', 7, 8-tetramethoxyflavone)⁹¹⁾, クマリン誘導体 collinin (7-geranyloxy-8-methoxycoumarin), 同じく braylin $C_{15}H_{14}O_4$ ⁹²⁾などを含む。インド西海岸の大樹 *Vepris bilocularis* の樹皮に kokusginine, flindersiamine, skimmiamine などのアルカロイドとともにトリテルペン veprisone⁹³⁾を含む。

SANTARACEAE

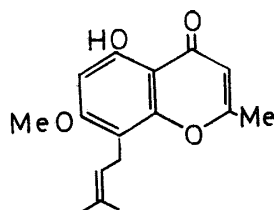
インド, マラヤに産する古来香料, 医薬, 彫刻材として著名な *Santalum album* L. の精油は主としてセスキテルペンアルコール β -santalol $C_{15}H_{24}O$ で, α -santalol およびセスキテルペン α -, β -santalene $C_{15}H_{24}$ も含まれる。



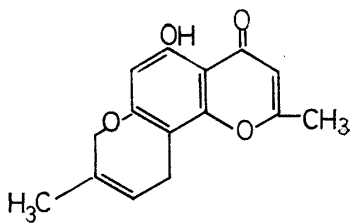
β -Santalol

SAPINDACEAE

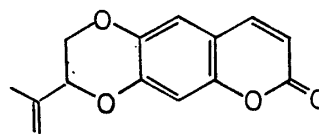
東および南アフリカの重要材 *Ptoeroxylon obliquum* (Sneeze wood, “Umtati”) の材にプレニル側鎖を有するクロモン heteropeucenin methyl ether, ptoeroxylin, allotaeroxylin およびクマリン obliquin が見いだされた⁹⁴⁾。原著によれば本種は従来帰属が不明確で SAPINDACEAE, RUTACEAE, MELIACEAE などに入れられていたが, クロモンとクマリンがともに見いだされるのは UMBELLIFERAE であるので *Ptoeroxylon* 属は別科とするのがよいといっている。



Heteropeucenin methyl ether



Ptoeroxylin

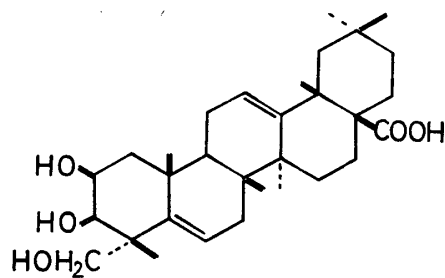


Obliquin

SAPOTACEAE

Manilkara bidentata A. CHEV., *M. elengi*, *M. heckelii*, *M. hexandra*, *M. globosa*, *M. djave* などアフリカの濃色重硬材が研究されている。トリニダード産の *M. bidentata* に $C_{13}H_{28}$

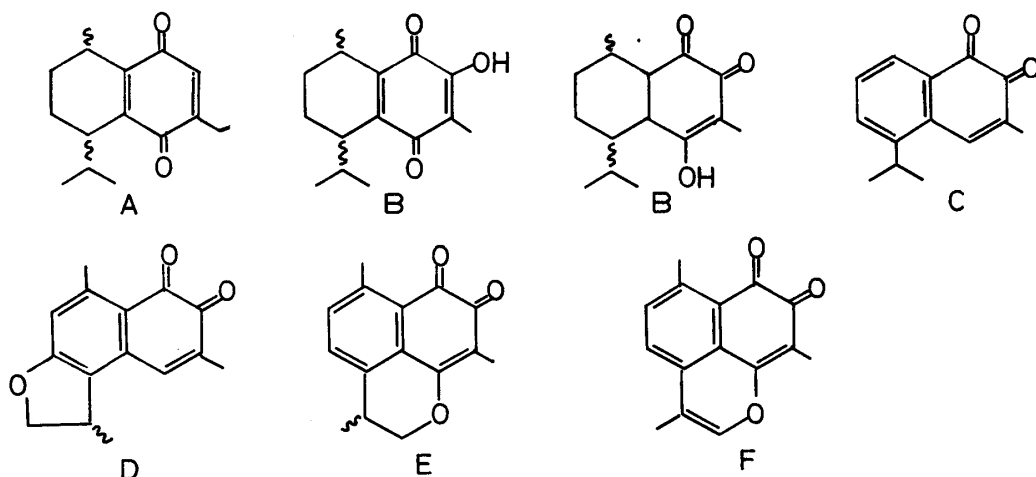
から $C_{24}H_{50}$ に至る n-アルカン, β -amyrin, bassic acid, cyclolaudenol, α -spinasterol が含まれる。bassic acid (トリテルペン) は SAPOTACEAE の特徴でいずれの樹種にも含まれる。本報告⁹⁵⁾には *bidentata* 以外の樹種の既往の文献も示されている。



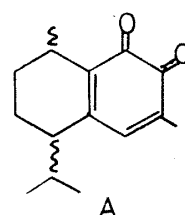
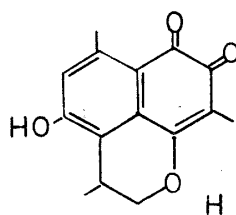
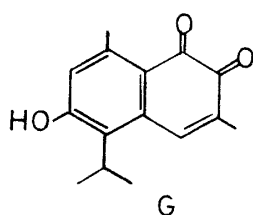
Bassic acid

STERCULIACEAE

ナイゼリアの中部に生育する *Mansonia altissima* CHEV. (“*Mansonia*, Bete, Pruno”) の心材は暗カッ色, 部分的に紫色でウオルナットに似る。SANDERMANN によれば塗料特にポリエステル塗料の硬化を抑止すること, 耐候性が不十分なことならびに人体に対する影響が本材の多少の缺点である。心臓に影響を与える 既知の配糖体は樹皮成分で, おそらく strophantidine 配糖体である。これらはかなり著しい心臓毒作用とはげしいクサメを起こす物質である。SANDERMANN らはこれらの樹皮配糖体がまた心材にも辺材にも存在することをクロマトグラフ的に検出した。このものが微粉 (吸入?) による目マイ, 失神, クサメの原因であるとした。このほか glycocoll betaine も水抽出液から分離された。非親水溶剤抽出液から一種のアズレンに属する結晶性化合物が得られ, さらに濃赤色の結晶性のキノンが見いだされた⁹⁶⁾。この黄～赤色のキノン類はそのうち MARINI BETTOLO⁹⁷⁾らに 6 種 (Mansonone A-F) 見いだされた。



田中, 安江, 今村⁹⁸⁾も本材のアセトン抽出物より 6 種の色素を分離し, その 3 種は前記の C, E, F と一致したが 2 種は新セスキテルペノイドキノンであり, これを G, H と名づけた。また Marini Bottolo の Mansonone A の構造をあらためた。

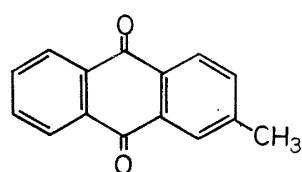


(田中, 安江, 今村)

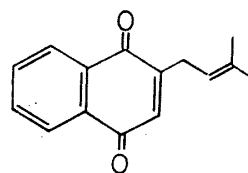
VERBENACEAE

チーク (*Tectona grandis* L. f.) はインド, ビルマ, タイに自然林があり, インドネシアに造林され, 白アリ耐抗性を有する数少ない樹種の一つであることは, インドに2000年以前の同材古建築が残されている⁹⁹⁾ことからわかる。本材については SANDERMANN らの研究が多く, これをまとめた最近の報告⁹⁹⁾を紹介する。材は比較的 多量の CaSO_4 を含むほか 古くから (ROMANIS 1887) tectoquinone(2-methylantraquinone)が知られているが, 近年 SANDERMANN らは 3-hydroxy-2-methyl-, 1-hydroxy-2-methyl-, 1,4-dihydroxy-2-methyl-, 2-hydroxy-methylantraquinone, anthraquinone-2-aldehyde, anthraquinone-2-carboxylic acid などアントラキノン誘導体を種々見いだした。2-位にこのような置換基を有することが白アリに対する効力の必要条件である。また *Tabebuia* 属に存在する lapachol はここにも見いださる。しかしこのものは対白アリ効果は低い。しかし同じく存在する deoxylapachol は白アリ毒であるとともに腐朽菌にも有効であるらしい。チークが人体皮膚に刺激性があるとされる原因も本物質である。

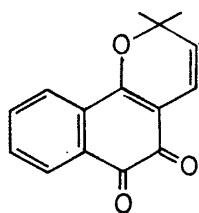
そのほか β -dehydrolapachone, quinone A₇ と名づけられた物質, dehydrolapachone, tectol, dehydrotectol, squalene, 天然ゴムなどが材に見いだされた。天然ゴム (rubber) が材に1%以上含まれる例は比較的珍しい。チーク材が床板に適する耐摩耗性をもっているのはこのためと考えられる。また本材はポリエステル塗料硬化抑制作用があるが, その原因は tectol, dehydrotectol, deoxylapachol, 2,3-のナフトキノン, 2個の OH を有するアントラキノンなどであるという。またチーク含有物質の大多数は生合成的に酢酸, メバロン酸経路の物質 (lapachol 類, anthraquinone 類) あるいは酸化的2量体化 (tectol) によるものと考えられる⁹⁹⁾。



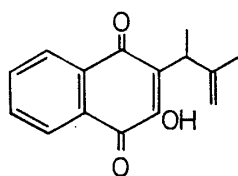
Tectoquinone



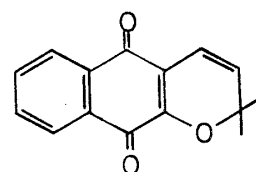
Deoxylapachol



β -Dehydrolapachone

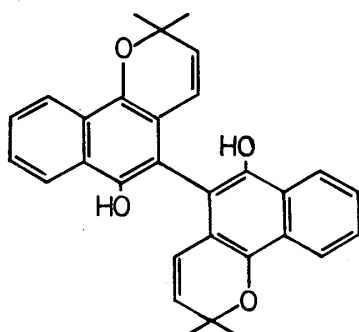


Quinone A₇

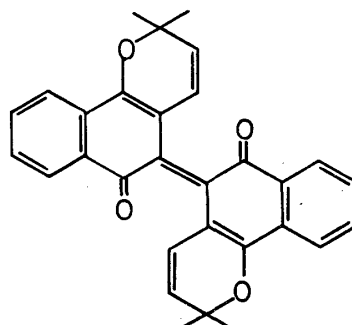


Dehydrolapachone

北尾：熱帯材の成分について

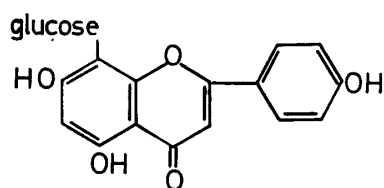


Tectol



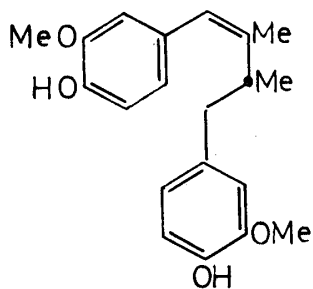
Dehydrotectol

オーストラリアの樹種 *Gmelina leichhardtii* の樹幹の割れ目などに分泌されている樹脂より、リグナン gmelinol が知られている¹⁰⁰⁾。また *vitex littoralis* あるいは *Saponaria officinalis* の材の色素 vitexin (8-C- β -D-glucopyranosylapigenin) が知られている。*Vitex lucens* (ニュージーランド材) にもこのような C-glycosylflavonoids があり lucenin-1 と名づけられたものは 6, 8-di-C-glycosylluteolin である。

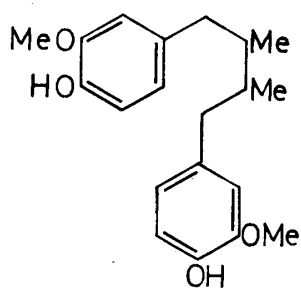


Vitexin

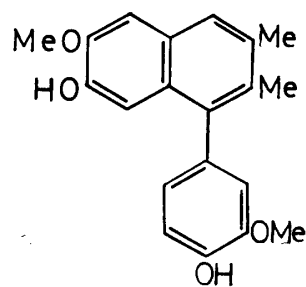
Guaicum afficinale のリグナン



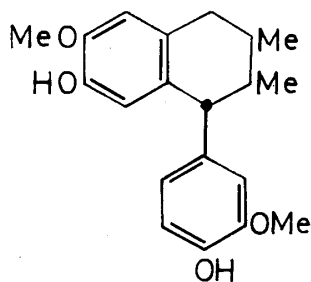
Guaiaretic acid



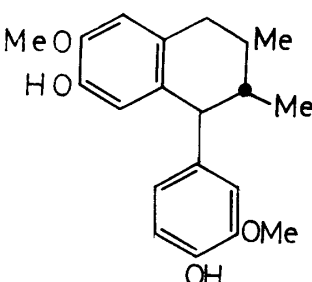
Dihydroguaiaretic acid



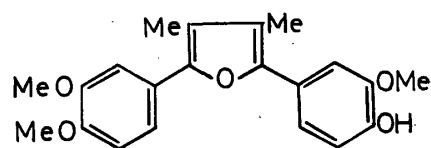
Dehydroguaiaretic acid



Isoguaiacin



Guaiacin



Furoguaiacin

ZYGOPHYLLACEAE

西インド諸島 および中米の *Guaiacum officinale* L. およびこれより 少ない *G. sanctum* は ユソウ木, リグナムバイタと呼ばれる重い耐久材で, 材に多量 (18~25%) の樹脂 (グアヤク樹脂) を含み, その中に 10~12% のリグナン guaiaretic acid と dihydroguaiaretic acid が 含まれ, 難溶性カリウム塩として容易に分離されることは古くから知られているが, これらを 分離した残りになお種々のリグナンが含まれていることがわかつた¹⁰²⁾。

お わ り に

熱帯材の総数はきわめて多いと思われる。須藤博士の“熱帯材の識別”¹⁰²⁾には約800種が科 名の ABC 順に 排列 されている。筆者は 各種の文献 ならびに Dictionary of Organic Com- pounds (I. HEILBRON, Fourth Ed. 1965, Second Supplement 1966, Eyre and Spottiswoode Ltd. London, Maruzen Tokyo) から集めた樹種を前記の須藤博士の報告と対照しながら集録 していったが, 調査の不十分なことはいうまでもなく, また熱帯材の範囲を逸脱してしまつた ものも少なくない。現在まで多くの樹種の成分が研究されているが, 詳細に行なわれた場合で も, たとえば低極性溶剤で抽出されるテルペン類の検索を主として, ここに抽出されないフェ ノール性物質に触れていない場合や, その逆もある。個々の樹種の葉, 樹皮を含めた全部位の 全成分が定量的に記載され完全な化学的分類学の体系が完成するのはまだ遠い将来のように思 われる。しかし現在でもある程度の体系的記述をすることが可能であるはずであるが本稿の著 者の低い素養では困難でありこれを避けた。本稿はばく然と南方樹種の化学的文献を科の順序 に配列したにすぎないのが本質であるから, ただちにこれが一般にみとめられた科の特徴であ ると考えられないことを希望する。前記の須藤博士の著書, 当研究所貴島教授ならびに文献集 めに協力された筆者の属する研究室各位に多大の恩恵を受けた。

引 用 文 献

- 1) ROUX, D. G., S. R. EVELYN, Biochem. J. **70**, 344 (1958).
- 2) KING, KING, and RUSTIDGE, J. Chem. Soc. **1962**, 1192.
- 3) CORSANO, S. and E. MINCIONE, Tetrahedron Letters **1965**, 2377.
- 4) CASINOVİ et al., C. A. **1963**, 7466 ; SANDERMANN, W. and M. H. SIMATUPANG, Holz als Roh- u. Werkstoff **24**, 190 (1966).
- 5) SEIKEL, M. K. and J. W. ROWE, Phytochem. **3**, 27 (1964).
- 6) HINGE, WAGH, PAKNIKAR, and BHATTACHARYYA, Tetrahedron **21**, 3197 (1965) ; BIRCH et al., J. Chem. Soc. **1963**, 2762.
- 7) ROW, L. RAMACHANDRA et al., Tetrahedron **23**, 879 (1967).
- 8) RITCHIE et al., Australian J. Chem. **14**, 471 (1961).
- 9) KING et al., J. Chem. Soc. **1955**, 1333 ; **1956**, 4469.
- 10) ROW, L. RAMACHANDRA, RAO, G. S. R. SUBDA, Tetrahedron **18**, 827 (1962).
- 11) BISSET, DIAZ, EHRET, OURISSON, PALMADE, PATIL, PESNEL and STREITH, Phytochem. **5**, 865 (1966).
- 12) MILLS, J. S., J. Chem. Soc. **1956**, 2196.
- 13) 北尾, 池田, 材料学会誌 投稿中
- 14) COGGON, P., N. F. JANES, F. E. KING, T. J. KING, R. J. MOLYNEUX, J. W. MORGAN, and K. SEL- LARS, J. Chem. Soc. **1965**, 406.
- 15) BATE-SMITH, E. C. and T. C. WHITMORE, Nature **184**, 795 (1959).

北尾：熱帯材の成分について

- 16) BROWN, A. G., J. C. LOVIE, and R. H. THOMSON, J. Chem. Soc. **1965**, 4292.
- 17) CONNOLLY, J. D., R. McCRINDLE, R. D. H. MURRAY, and K. H. OVERTON, Tetrahedron Letters **1964**, 1859 ; CONNOLLY, McCRINDLE et al., J. Chem. Soc. (C) **1966**, 268.
- 18) KAPADI, A. H., R. R. Sobti, and Sukh DEV, Tetrahedron Letters **1965**, 2729.
- 19) BAARSCHERS, W. H., D. H. S. HORN, and Le ROY F. JOHNSON, J. Chem. Soc. **1962**, 4046.
- 20) HENDERICK, C. A. and P. R. JEFFERIES, Australian J. Chem. **17**, 915 (1964) ; **17**, 934 (1964).
- 21) BADDELEY, G. V., M. W. JARVIS et al., Australian J. Chem. **17**, 908 (1964).
- 22) LOCKSLEY, H. D., I. MOORE, and F. SCHEIMANN, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 430.
- 23) SCHEIMANN, F. et al., *ibid.* **1966**, 2186.
- 24) SCHEIMANN, F. et al., *ibid.* **1966**, 2265.
- 25) JACKSON, B., H. D. LOCKSLEY, and F. SCHEIMANN, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 178.
- 26) JEFFERSON, A. and F. SCHEIMANN, *ibid.* **1966**, 175.
- 27) STOUT et al., Tetrahedron **19**, 667 (1963).
- 28) AHMUD, S. A., W. RIGBY, and R. B. TAYLOR, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 772.
- 29) WOLSTENHOLME, W. A., Tetrahedron Letters **1967**, 787.
- 30) ERDTMANN, H. in "The Chemistry of Flavonoids Compounds" edited by GEISSMAN, Pergamon Press (1962).
- 31) BIRCH, A. J., C. J. DAHL, and A. PELTER, Tetrahedron Letters **1967**, 481.
- 32) CROSSLEY and DJERASSI, J. Chem. Soc. **1962**, 1459.
- 33) RAMACHANDRA, et al., Ind. J. Chem. **1**, 322 (1963).
- 34) ASPINAL, G. O., E. L. HIRST, and A. NICOLSON, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 762.
- 35) ROUX, D. G., E. A. MAIHS, and E. PAULUS, Biochem. J. **78**, 834 (1961).
- 36) KING and BOTTOMLEY, "The Chemistry of Flavonoid Compounds" (30) p. 219.
- 37) CLARK-LEWIS, J. W. and V. NAIR, Australian J. Chem. **17**, 1164 (1964).
- 38) CLARK-LEWIS, J. W. and V. NAIR, *ibid.* **17**, 1170 (1964).
- 39) BHANU, K. U., S. RAJADURAI, and Y. NAYUDAMMA, Australian J. Chem. **17**, 803 (1964).
- 40) VARSHNEY, I. P., K. M. SHAMSUDDIN, and R. E. BEYLOR, Tetrahedron Letters **1965**, 1187.
- 41) LAIDLAW, R. A. and J. W. MORGAN, J. Chem. Soc. **1963**, 644.
- 42) DEAN et al., J. Chem. Soc. **1965**, 828.
- 43) DEWES, S. E. and D. G. ROUX, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 1644 ; Chem. Commun. **1965**, 500.
- 44) "The Chemistry of Flavonoid Compound" (30) p. 228.
- 45) KING, KING, and STOKESS, J. Chem. Soc. **1954**, 4594.
- 46) ROUX et al., Biochem. J., **87**, 439 (1963) ; DREW et al., *ibid.* **94**, 482 (1965) ; **96**, 681 (1965).
- 47) MURTY, RAO, and VERKATATESWARLU, Tetrahedron **23**, 515 (1967).
- 48) EKONG, D. E. U. and J. I. OKOGUN, Chem. Commun. **1967**, 72.
- 49) BEVAN, C. W. L., D. E. U. EKONG, and J. I. OKOGUN, *ibid.* **1966**, 44.
- 50) KING et al., J. Chem. Soc., **1955**, 658 ; COCKER et al., *ibid.* **1956**, 4262 ; DJERASSI et al., Tetrahedron **1**, 238 (1957).
- 51) AKISANYA, A., C. W. L. BEVAN, and J. HIRST, J. Chem. Soc. **1959**, 2679.
- 52) HARPER, S. H., A. D. KEMP, and W. G. E. UNDERWOOD, Chem. and Ind. **1965**, 562.
- 53) COCKER, W., T. DAHL, C. DEMPSEY, and T. B. H. McMURRY, J. Chem. Soc. **1962**, 4906 ; HARPER et al. (52).
- 54) KING, GRUNDEON, and NEILL, J. Chem. Soc. **1952**, 4580.
- 55) POPE and WRIGHT, Chem. and Ind. **1954**, 1019.
- 56) KING, KING and WARWICK, J. Chem. Soc. **1952**, 1920 ; KING and JURD, *ibid.* **1952**, 3211.
- 57) BEVAN, C. W. L. et al., J. Chem. Soc. (C) **1966**, 509.
- 58) EADE et al., Australian J. Chem. **16**, 188 (1963).
- 59) BEVAN, EKONG, OBASI, and POWELL, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 509.
- 60) COOKE et al., Australian J. Chem. **17**, 379 (1964).
- 61) CUNNINGHAM et al., J. Chem. Soc. **1963**, 2875 ; GRASSMANN et al., *ibid.* **1965**, 4579.
- 62) RAO and SESHADRI, Tetrahedron Letters **1963**, 211.

- 63) FARKAS et al., Chem. Ber. **94**, 2501 (1961).
- 64) KUMARI et al., Tetrahedron **21**, 1495 (1965).
- 65) RAO and SESHADRI, Tetrahedron Letters **1963**, 211.
- 66) AHLUWALIA et al., Tetrahedron Letters **1958**, 271.
- 67) BALAKRISHNAN, S., J. D. RAMANATHAN, T. R. SESHADRI, and B. VENKATARAMANI, J. Sci. and Ind. Research (India) **20B** 134 (1961), ABIPC **31**, 1779 (1961).
- 68) TAYLOR, D. A. H., C. W. L. BEVAN, J. W. POWELL, T. G. HALSALL et al., J. Chem. Soc. **1960**, 3827 ; **1961**, 3705 ; **1962**, 768 ; **1963**, 980 ; (C) **1966**, 2127 ; (C) **1967**, 163 and others ; Chem. Commun. **1965**, 302 ; **1965**, 636 ; **1966**, 44 and others.
- 69) BARTON et al. J. Chem. Soc. **1961**, 255.
- 70) BARTON, JEGAR et al. Experientia **16**, 41 (1961).
- 71) BEVAN, C. W. L. and D. E. U. EKONG, Chem. and Ind. **1965**, 383.
- 72) BICK, I. R. C. and G. K. DOUGLAS, Phytochem. **5**, 197 (1966).
- 73) PADHAKRISHNAN, P. V., A. V. RAMA RAO, and K. VERKATARAMAN, Tetrahedron Letters **1965**, 663.
- 74) BHATIA, G. D., S. K. MUKERJEE, and T. R. SESHADRI, Tetrahedron **1966** Suppl. 8, Part II, p. 531.
- 75) WOLFROM et al., J. Org. Chem. **29**, 692 (1964) ; **30**, 1088 (1965).
- 76) YATES et al., J. Am. Chem. Soc. **80**, 1691 (1958) ; JEFFERSON et al., Nature **207**, 1193 (1965).
- 77) SUTHERLAND, M. D., L. J. WEBB, and J. W. WELLS, Australin J. Chem. **13**, 357 (1960).
- 78) HILLIS, W. E. and Ann CARLE, Australian J. Chem. **13**, 390 (1960).
- 79) HEARSON, W. H., Chem. Rev., **55**, 957 (1955).
- 80) HILLIS, W. E. and Ann CARLE, Biochem. J. **74**, 605 (1960) ; ibid. **82**, 435 (1962).
- 81) HATHWAY, D. E. and J. W. T. SEAKINS, Biochem. J. **72**, 369 (1959).
- 82) HILLIS, W. E. and M. HASEGAWA, Biochem. J. **83**, 503 (1962).
- 83) HART, N. K. and J. A. LAMBERTON, Australian J. Chem. **18**, 115 (1965).
- 84) RITCHIE, E. and W. C. TAYLOR, Australian J. Chem. **14**, 471 (1961).
- 85) HORN, D. H. S. and J. A. LAMBERTON, ibid. **17**, 477 (1964).
- 86) LAMBERTON, J. A., ibid. **17**, 464 (1964).
- 87) JANES, N. F., F. E. KING, and J. W. W. MORGAN, J. Chem. Soc. **1963**, 1356.
- 88) CROSS, A. D., F. E. KING, and T. J. KING, J. Chem. Soc. **1961**, 2714.
- 89) BOSSON et al., Australian J. Chem. **16**, 480 (1963).
- 90) BIRCH et al., J. Chem. Soc. **1963**, 2762.
- 91) BROWN et al., Australian J. Chem. **7**, 181 (1954).
- 92) ANET et al., Australian J. Sci. Res. **1949**, **2A** 127.
- 93) GOVINDACHARI, T. R., B. S. JOSHI, and V. N. SUNDARAJAN, Tetrahedron **20**, 2985 (1964).
- 94) DEAN, F. M. and D. A. H. TAYLOR, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 114.
- 95) CAKER, W. and S. J. SHAW, J. Chem. Soc. **1963**, 677.
- 96) SANDERMANN, W. and H. H. DIETRICH, Holz als Roh- u. Werkstoff **17**, 88 (1959).
- 97) MARINI BOTTOLO et al., Tetrahedron Letters **1966**, 2767.
- 98) TANAKA, N., M. YASUE, and H. IMAMURA (田中, 安江, 今村) Tetrahedron Letters **1966**, 2767.
- 99) SANDERMANN, W. and W. H. SIMATUPANG, Holz als Roh- und Werkstoff **24**, 190 (1966).
- 100) BIRCH et al., C. A. **1955**, 3120.
- 101) SEIKEL, M. K., Tetrahedron Letters **1965**, 1105.
- 102) 須藤彰司：熱帯材の識別，林試報. No. 157, (1963).