

ブナハリタケ培養菌糸体に含まれるフェニルペンタノン誘導体とそれら化合物の合成

佐藤寛次,* 山城 崇, 野村正幸, 中田真一

The Derivatives of Phenylpentanone in Cultured Mycelium of *Mycoleptodonoides aitchisonii* and the Syntheses of Their Compounds

Kanji SATOH,* Takashi YAMASHIRO, Masayuki NOMURA, and Shinichi NAKATA

Department of Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita City 010-8502, Japan

(Received April 5, 2008; Accepted August 29, 2008)

A new perfumed dihydro- γ -pyrone, 2-phenyl-5,6-dihydro-4H-pyrane-4-one (12) and seven components of C6-C5 phenylpentanone derivatives have been isolated from the neutral essential oil parts in cultured mycelium of *Mycoleptodonoides aitchisonii*. These compounds were elucidated on the basis of spectral data and syntheses. The derivatives are odorant components. The perfumed components in cultured mycelium were maximized amount at 7 days.

Key words—*Mycoleptodonoides aitchisonii*; phenylpentanone derivatives; odorant compound; cultured mycelium

緒 論

ブナハリタケ (*Mycoleptodonoides aitchisonii*) は独特のアニス様芳香を有する食用菌 (東北地方名: カヌカ) で, 1-フェニル-3-ペンタノン(5)及び1-フェニル-3-ペンタノール(6)の芳香成分が知られている。最近, これら香気成分(5, 6)の投与で, ラット線条体切片からドーパミンの放出促進作用が確認されている。^{1,2)} 医薬資源としての可能性があるこれら化合物の生理活性評価には, 天然物からの分離品に加えて, 合成品の利用が有効である。本報では, ブナハリタケ菌糸体の培養により生産される芳香成分を単離し, 構造を決定した。さらに, これらフェニルペンタノン誘導体を合成した。また天然ブナハリタケにはみられない新規ジヒドロ- γ -ピロン化合物(12)を合成した。^{3,4)}

実 験 の 部

1. 一般分析 融点は, ヤナコ微量融点測定器(MP-500D)で測定, 未補正である。FT-IR スペクトルは, JASCO FT-IR 5300 を用い, 臭化カリウム錠剤法で行った。¹H 及び ¹³C-NMR スペクトル

は, 内部基準にテトラメチルシランを含む CDCl₃ 溶液中, JEOL JNM-GX 270, 及び JEOL JNM-GX 400 FT-NMR 装置により観測した。化学シフト値は δ 値 (ppm) で表した。MS スペクトルは, JEOL JMS-DX 300 GC/MS 装置を用い, EI 法 (イオン化電圧 70 eV) で測定した。GC-MS スペクトルは, 日本電子 DX-300 装置を用いて分析した。GC 分析は, 島津 GC-8A/C-R3A 装置を用い, シリコン充填剤 SE-30 (30% Chromosob W) を充填した 3 m のガラスカラムを用いて行った。カラム温度は 210°C, 注入部温度は 310°C, 検出器は水素炎イオン化検出器を用いた。HPLC は, UV 検出器 (254 nm) が付属した Waters 600 Multisolvent Delivery System 装置を用いた。CD は, 日本分光 DIP 1000 装置を用いた。

2. 試薬 液体ホルムアルデヒドは, パラホルムアルデヒドの熱分解により発生するホルムアルデヒドを, ドライアイス-メタノール寒剤で冷却した *n*-ヘキサンのトラップに捕集, 液化させて用いた。その他試薬は, 市販特級品をそのまま用いた。

3. 菌糸培養と精油成分の抽出 植菌する *M. aitchisonii* 菌糸体は, ブナハリタケ子実体 (秋田県大仙市田沢湖で採集) の組織培養で得た。組織培養は 500 ml の三角フラスコに 300 ml の培養液を調製

し行った。グルコース (20 g/l), ポリペプトン (5 g/l), 酵母エキス (2 g/l), 消泡剤 (1 g/l) 及び水 (1 l) を加えた組成液を 120°C, 35 分間殺菌処理, 冷却後植菌した。脱脂綿で栓をし, 振とう器で穏やかに振り混ぜ, 3 日間培養し菌糸体を得た。次に, 90 l の発酵槽に上記と同様な組成液 50 l を入れ, 120°C, 35 分間殺菌処理, 冷却後, 先に培養した菌糸体と培養液 300 ml を移植した。最初に 25°C, 回転数 100 rpm で 10 日間培養した。2 回目からは, 芳香精油成分が最大値になる 7 日まで, 3 回培養製造した。各液を合算, ろ過, ろ液 2003 l と菌糸体 1015 g を得た。ろ液をエーテル抽出 (2 回), 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で処理, 常法により, 中性精油 179 g (収率 9.0%), 酸性精油 4.05 g (収率 0.2%) をそれぞれ得た。

4. 中性精油成分の分離・同定 中性精油 (95.3 g) を減圧蒸留により, Fr.1: bp.70–79°C/5 torr, 8.2 g, Fr.2: bp.82–86°C/5 torr, 11.4 g, Fr.3: bp.99–102°C/5 torr, 17.5 g, Fr.4: bp.110–131°C/5 torr, 21.6 g, 及び Fr.5: bp. 135–176°C/5 torr, 14.4 g に分留した。各留分の成分比 (%) は, Fr.1: **1**: 9, **2**: 18, **3**: 31, **4**: 25, **5**: 8%, Fr.2: **4**: 11, **5**: 47, **6**: 34%, Fr.3: **5**: 21, **6**: 44, **7**: 16, **8**: 15%, Fr.4: **6**: 12, **7**: 5, **8**: 28, **9**: 6, **10**: 11, **11**: 14, **12**: 18%, Fr.5: **7**: 4, **8**: 24, **9**: 7, **10**: 9, **11**: 9, **12**: 41%であった。

蒸留残部 10.2 g を, ベンゼンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィー (内径 40 mm×300 mm, 150 g) で, Fr.1–Fr.40 に分画した。Fr.36–Fr.40 分画をシクロヘキサンから再結晶し, **10** を得た。Fr.30–Fr.33 分画を, HPLC(5-ODS-H カラム, *n*-ヘキサン:ジクロロメタン=4:1) で精製し, **12** を得た。

5: 無色油状物, IR (KBr) cm^{-1} : 1720 (ν -C=O), 1618 (ν -C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.01 (3H, t, $J=6.0$ Hz, H-5), 2.35 (2H, q, $J=6.0$ Hz, H-4), 2.60–2.98 (4H, m, H-1, H-2), 7.20 (5H, s)。

6: 無色油状物, IR (KBr) cm^{-1} : 3600–3100 (ν -O-H), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.92 (3H, t, $J=6.0$ Hz, H-5), 1.16–1.88 (4H, m, H-2, H-4), 2.56–2.85 (2H, m, H-1), 3.52 (1H, tt, $J=6.0$ Hz, H-3)。

7: 無色プリズム状結晶, mp.38–39°C (*n*-ヘキサン), IR (KBr) cm^{-1} : 1680 (ν -C=O), 1648, 1620 (ν -C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.14 (3H, t, $J=6.0$ Hz,

H-5), 2.61 (2H, q, $J=6.0$ Hz, H-4), 6.55 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-2), 7.30 (5H, s), 7.48 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-1)。

8: 淡黄色油状物, IR (KBr) cm^{-1} : 3460 (ν -O-H), 1720 (ν -C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.05 (3H, t, $J=7.0$ Hz, H-5), 2.45 (2H, q, $J=7.0$ Hz, H-4), 2.90 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-2), 3.02 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-2), 3.10 (1H, brd, C-1, -OH), 4.35 (1H, dd, $J=9.0$ Hz, $J=5.0$ Hz), 7.26 ((5H, s), MS m/z : 178 (M^+), 145 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$), 107 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$)。

9: 無色油状物, IR (KBr) cm^{-1} : 3457 (ν -O-H), 1715, 1677, 1642 (ν -C=O), 1634, 1521 (ν -C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.65 (1H, dd, $J=3.75$ Hz, $J=3.75$ Hz, H-4), 6.22 (1H, s, H-2), 6.27 (2H, d, $J=3.75$ Hz, H-5), 7.30–7.60 (3H, m, ベンゼン *o*, *p*-置換), 7.72–8.02 (2H, m, ベンゼン *m*-置換), 15.62 (1H, brd, C-1, -OH), MS m/z : 174 (M^+), 147 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$), 105 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$)。

10: 無色針状結晶, mp.64–65.5°C (シクロヘキサン), $[\alpha]_D^{23} - 16.9$ ($c=1.0$, EtOH), IR (KBr) cm^{-1} : 3460 (ν -O-H), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.94 (3H, t, $J=7.58$ Hz, H-5), 1.55 (2H, qd, $J=7.58$, $J=6.26$ Hz, H-4), 1.81 (2H, m, H-2), 2.80 (1H, s, C-3, -OH), 3.17 (1H, s, C-1, -OH), 3.89 (1H, tt, $J=6.26$ Hz, $J=5.94$ Hz, H-3), 4.95 (1H, dd, $J=4.97$ Hz, $J=2.43$ Hz, H-1), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 9.57 (C-5), 30.95 (C-4), 45.03 (C-2), 74.14 (C-3), 75.49 (C-1), 125.70 (C×2, ベンゼン骨格炭素 2, 6 位), 127.66 (ベンゼン骨格炭素 4 位), 128.56 (C×2, ベンゼン骨格炭素 3, 5 位), 144.57 (ベンゼン骨格炭素 1 位)。Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. C: 73.30, H: 8.95, O: 17.75. Found. C: 73.25, H: 8.82, O: 17.93。

11: 無色針状結晶, mp.66–67.5°C (シクロヘキサン), $[\alpha]_D^{24} - 27.9$ ($c=1.0$, EtOH), IR (KBr) cm^{-1} : 3460 (ν -O-H); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.97 (3H, t, $J=7.6$ Hz, H-5), 1.46 (2H, m, H-4), 2.35–2.98 (2H, brds, H-2), 3.88 (1H, dd, $J=6.5$ Hz, $J=6.0$ Hz, H-3), 5.02 (1H, dd, $J=5.7$ Hz, $J=2.6$ Hz, H-1)。Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C: 73.30, H: 8.95, O: 17.75. Found. C: 73.28, H: 8.83, O: 17.8。

12: 無色鱗片状結晶, mp.68–69°C (シクロヘキサン), IR (KBr) cm^{-1} : 1650 (ν -C=O), 1600 (ν -C=C), 774, 687 (モノ置換ベンゼン), $^1\text{H-NMR}$

(CDCl₃) δ : 2.65 (2H, t, $J=6.75$ Hz, H-5), 4.66 (2H, t, $J=6.75$ Hz, H-6), 6.02 (1H, s, H-3), 7.39–7.75 (5H, m), ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 36.01 (C-5), 68.23 (C-6), 102.41 (C-3), 126.47 (C \times 2, ベンゼン骨格炭素 3, 5 位), 128.65 (C \times 3, ベンゼン骨格炭素 2, 4, 6 位), 131.63 (C-2), 132.65 (ベンゼン骨格炭素 1 位), 70.39 (C-3), MS m/z : 174 (M⁺), 146 (M⁺-C₄H₅O), 105, 77. Anal. Calcd for C₁₁H₁₀O₂. C: 75.84, H: 5.79, O: 18.37. Found. C: 75.97, H: 5.89, O: 18.14.

5, 6, 7, 8, 11 及び 12 の合成

7: ベンズアルデヒド (12.7 g, 0.12 mol) とメチルエチルケトン (23.1 g, 0.32 mol) に 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 (125 ml) を加え, 室温下で 24 時間かき混ぜたのち, 反応液をエーテル抽出した. エーテル留去後, 析出した結晶を *n*-ヘキサンから再結晶, 無色プリズム状結晶 **7** (13.11 g, 収率 68%) を得た. mp.38–39°C (文献値 38–39°C).

5: **7** (1.6 g, 0.01 mol) をエタノール 15 ml に溶解, 5%パラジウム-炭素 0.1 g を加え, 常圧水素ガス雰囲気下で 3 時間かき混ぜた. 触媒をろ過, 減圧下にエタノールを留去, 無色油状物 **5** (1.28 g, 79%) を得た.

6: **5** (1.62 g, 0.01 mol) をエタノール 15 ml に溶解, 氷冷かく拌下に水素化ホウ素ナトリウム (0.45 g, 0.012 mol) を 1 時間, かき混ぜながら加え, その後, 2 時間かく拌を続けた. 反応溶液を氷-塩酸に投入, エーテル抽出 (3 回), エーテル層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄, Na₂SO₄ で乾燥した. エーテルを留去, 無色油状物 **6** (1.32 g, 収率 80%) を得た.

8: **7** (1.6 g, 0.01 mol) をメタノール 10 ml に溶解, 氷冷下にかき混ぜながら 30% 過酸化水素水 (1.4 ml, 0.012 mol) を加えた. さらにかき混ぜながら, 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 2.5 ml を滴下したのち, 1 時間かき混ぜた. 析出した反応物を吸引ろ過, 少量の冷メタノールで洗浄後, デシケータ中で乾燥し, 無色板状結晶, 1,2-エポキシ-1-フェニル-3-ペンタノン **7a** (1.3 g, 収率 74%) を得た. mp.39–40°C. IR (KBr) cm⁻¹: 1720 (ν -C=O); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.10 (3H, t, $J=7.0$ Hz), 2.50 (2H, q, $J=7.0$ Hz), 3.50 (1H, d, $J=3.0$ Hz), 3.96 (1H, d, $J=3.0$ Hz), 7.35 (5H, s). エポキシ体 **7a** (1.76 g,

0.01 mol) をエタノール 20 ml に溶解, 5%パラジウム-炭素 (0.1 g) と 2 滴の濃塩酸を加え, 常圧水素ガス雰囲気下で 3 時間かき混ぜた. 反応後, 触媒をろ過, 減圧下にエタノールを留去, 淡黄色油状物 **8** (1.21 g, 収率 68%) を得た.

11: **7a** (1.76 g, 0.01 mol) をメタノール 10 ml に溶解, 氷冷下にかき混ぜながら水素化ホウ素ナトリウム (0.45 g, 0.012 mol) を 1 時間かけて加え, さらに 2 時間かき混ぜた. 反応溶液を氷-塩酸に投入, エーテル抽出 (3 回), エーテル層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄, Na₂SO₄ で乾燥, エーテル留去, 得られた無色油状物 (1.6 g) をシクロヘキサンから再結晶, 無色針状結晶 **11** (1.58 g, 収率 88%) を得た. mp.65.5–67°C, $[\alpha]_D^{25}$ –25.2 (c=1.0, EtOH), GC は, 菌糸体培養液から得た **11** と一致した.

12: かく拌棒, 塩化カルシウム管付滴下ロート, 及び乾燥窒素ガス注入口を付した 500 ml 3 口フラスコ中に 1-フェニル-1,3-ブタンジオン (3.24 g, 0.02 mol) の乾燥テトラヒドロフラン溶液 (20 ml) を入れ, 水素化ナトリウム (0.4 g, 60%パラフィン懸濁液) を加えて, –20°C で 1 時間反応させた. 次に *n*-ブチルリチウム (0.01 mol, 6.3 ml ヘキサン溶液) を加え, 20 分間反応させた. ついで, 液体ホルムアルデヒド (0.33 g 0.011 mol, 冷却 *n*-ヘキサン溶液中) を加え, –35°C で 2 時間反応させた. 反応後, かき混ぜながら飽和塩化アンモニウム水溶液 (100 ml) を加え室温に戻した. 反応液にエーテル 50 ml を加え, 有機層と水層に分離した. 水層を 2 回エーテル抽出, 有機層と合し, 飽和食塩水で洗浄した. エーテル層を MgSO₄ で乾燥, エーテルを留去, 得られた混合物 (3.32 g) を分離精製することなしに, ベンゼン 100 ml に溶解, *p*-トルエンスルホン酸 (0.2 g) 又は天然クリノプチロライト (0.1 g, 秋田県二ツ井産ゼオライト岩) を加え, 加熱還流して, 無色鱗片状結晶 **12** (1.96 g 又は 0.65 g, 収率 65% 又は 21%) を得た. mp.68–69°C (シクロヘキサン).

結果と考察

1. 培養条件と中性精油成分

培養条件: タンク培養組成物の経時変化を Fig. 1 に示す. 菌糸体量は, 残存糖がほとんど消失する 8

日目に最高値を示した。培養液の pH は、6 から約 4 まで低下、8 日以降からは、タンパク質起源塩基成分の増加により上昇した。中性精油量は、菌糸体の増殖と共に増加したが、4 日目以降ほぼ一定値を示した。また、芳香性フェニルペンタノン誘導体は、3 日目から出現、7 日目に最高値に達した。その間、精油中のベンズアルデヒド(3)、ベンジルアルコール(4)が減少、フェニルペンタノン誘導体量が増加したことから、フェニルペンタノン誘導体は 3 及び 4 等を前駆物質として生産されることが示唆された。

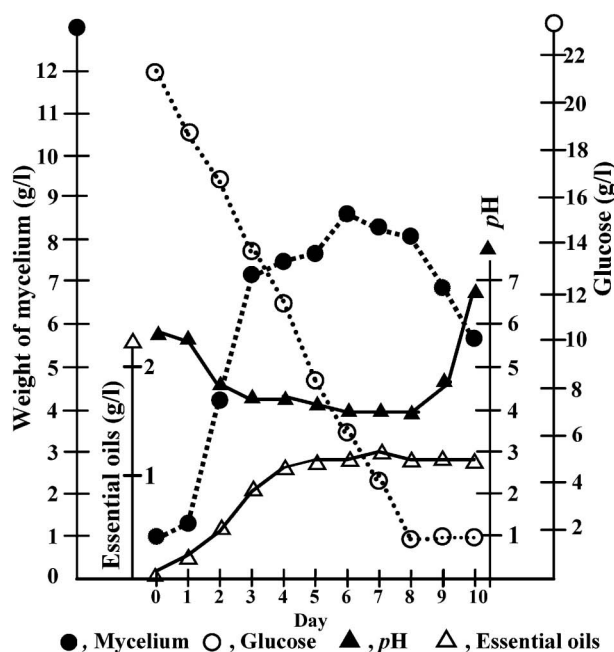


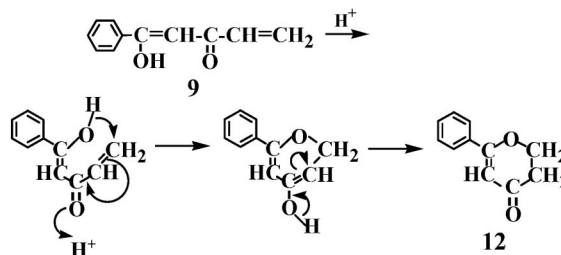
Fig. 1. Cultivation of *Mycoleptodonoides aitchisonii*
Composition of the medium: glucose 20 g, polypeptone 5 g, yeast extracts 2 g, antifoamer 0.005 ml, water 1000 ml. Submerged culture: 90 l jar fermenter, temperature 25°C, agitation speed 100 r.p.m., aeration rate 0.8 v.v.m.

中性精油成分：菌糸体をろ過した培養液をエーテル抽出して得られた中性精油の GC スペクトルを Fig. 2 に示す。観察 12 成分のピークナンバーを各化合物(1)–(12)とした。

1-4(1:2-ブタノン, 2:3-ブテン-2-オン, 3:ベンズアルデヒド, 4:ベンジルアルコール)は、標準品と比較、同定した。フェニルペンタノン誘導体(5-12)は、スペクトル解析と合成(9を除く)により確認した。すなわち、5は、1-フェニル-3-ペンタノン, 6は、1-フェニル-3-ペンタノール, 7は、1-フェニル-1-ペンテン-3-オン, 8は、1-ヒドロキシ-1-フェニル-3-ペンタノンと同定された。9は、¹H-NMR スペクトル解析, 及び酸触媒の存在で 12 へ異性化することから、5-フェニル-1-ペンテン-3,5-ジオンのエノール体とした (Scheme 1).⁵⁾ 10 と 11 は、スペクトル解析から、1-フェニル-1,3-ペンタンジオールの立体異性体と判断した。⁶⁾ 12 は、スペクトルから 2-フェニル-5,6-ジヒドロ-4H-ピラン-4-オンと推定, Scheme 3 に示す経路により合成確認した (Fig. 3).

2. 12 の生成メカニズムと合成法

9 から 12 への酸異性化：ジヒドロ- γ -ピロン体



Scheme 1. Isomerization to 12 from 9

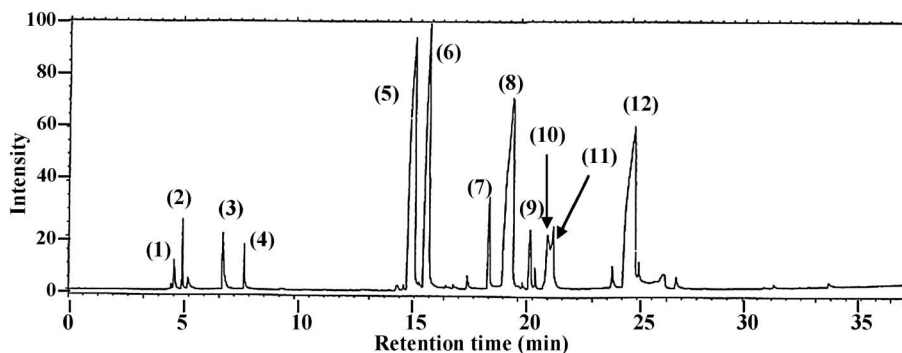


Fig. 2. GC of Neutral Oils for Cultured Mycelium

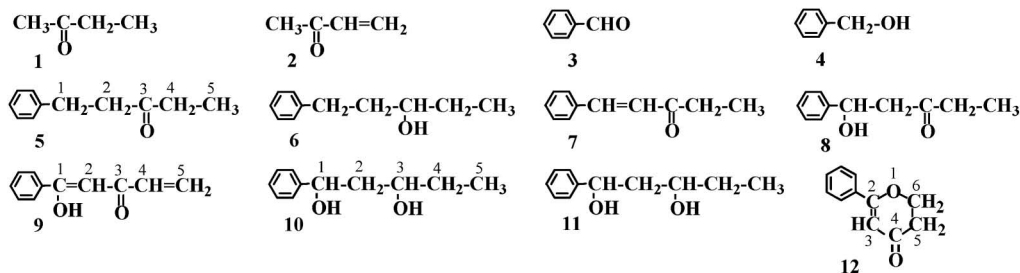


Fig. 3. Structure of 1-12

(12)は、これまで自然生育下では見い出されていない。12は、菌糸体の培養条件下で、9を前駆物質として生成したと推定される。9は *in vitro* で酸を添加すると、12へ異性化することが、¹H-NMR スペクトルにより観測された (Scheme 1)。フェニルペンタジオン類のケト・エノール互変異性化現象は、ジヒドロ- γ -ピロン誘導体の合成手法として興味深い。すなわち、9を合成して12へ異性化する経路である。12は、すでに2-フェニル- γ -ピロンの部分接触還元,⁷⁾及び5-イソオキサゾールエタノールの接触還元、ついで酸加水分解して得られた α -フェニル- δ -ヒドロオキシ- β -ジケトンの閉環により合成されている。^{8,9)}前者は、2,4-ジヒドロ体及びテトラヒドロ- γ -ピロンの副生成物を伴うこと、後者は、イソオキサゾール環合成及びその還元開環反応を伴う多段階反応で、いずれも40%程度の収率であることから、本法では容易に合成される β -ジケトン、1-フェニル-1,3-ブタンジオンを用いて、ホルムアルデヒドで末端炭素鎖を延長し、閉環させる2段階反応を試みた。

3. 9, 10, 11 及び 12 の構造

9の構造：HPLCでFr.4を精製して9を得た。9のMSスペクトルは、M⁺ (*m/z* 174), 147 (M⁺-C₂H₃), 121 (M⁺-C₄H₅) 及び77のピークを与えた。IRスペクトルは、3457 cm⁻¹にエノール型ヒドロキシル基の吸収、1715, 1677, 及び1642 cm⁻¹に1,3-ジオンのエノール型カルボニル基の吸収を認めた。また、¹H-NMRスペクトルは、 δ 15.62にエノールヒドロキシル基の広幅な水素原子1個分の吸収が認められた。これらの事実から、9は β -ジケトンである5-フェニル-1-ペンテン-3,5-ジオンのエノール型が分子内水素結合を形成しているものと判断した。⁵⁾

10と11の構造：HPLCでFr.4を精製して10と

11を得た。MSスペクトルは、MS *m/z*: 180 (M⁺), 162 (M⁺-H₂O), 133 (M⁺-C₂H₇O) 及び107 (M⁺-C₄H₉O) と両者のMSスペクトルは、完全に一致した。このことから10と11は相互に立体異性体の関係にあることを認めた。⁶⁾

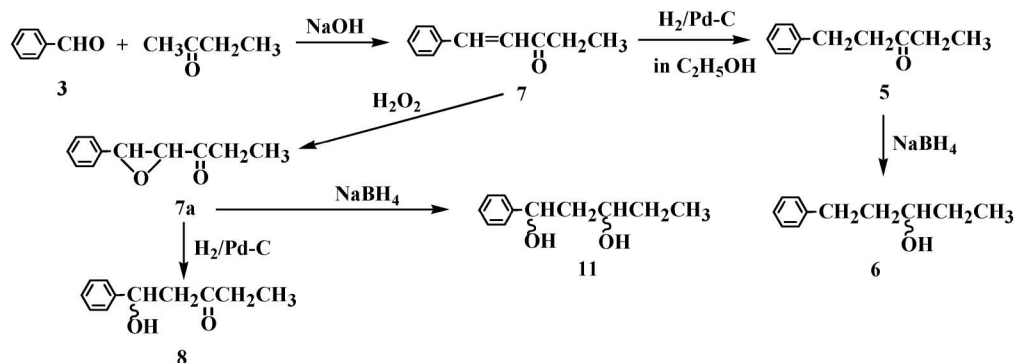
12の構造：12は9のエノール体が、培養経過中に増加する有機酸の存在により、酸触媒的に異性化したと推定した。

4. 5, 6, 7, 8, 11 及び 12 の合成法 培養菌糸体中の芳香性フェニルペンタノン誘導体は、C6-C3-C2骨格を持ち、いずれもC3位が酸化されている。それゆえ、5, 6, 7, 8, 及び11の合成はScheme 2に示すように、ベンズアルデヒド(3)とメチルエチルケトンの縮合で得られる7から誘導した。すなわち、7の二重結合を還元して5を合成、5を水素化ホウ素ナトリウム還元して6を合成、7の過酸化水素酸化で得られる1,2-エポキシ-1-フェニル-3-ペンタノン(7a)をPd水素還元して8を得た。11は、7aを水素化ホウ素ナトリウム還元して得た。また、12は1-フェニル-1,3-ブタンジオン(12a)をテトラヒドロフラン中、乾燥窒素雰囲気下で冷却し、水素化ナトリウムと*n*-ブチルリチウムを加えてジアニオン中間体を調整し、ホルムアルデヒドを縮合して12bを得た。12bを

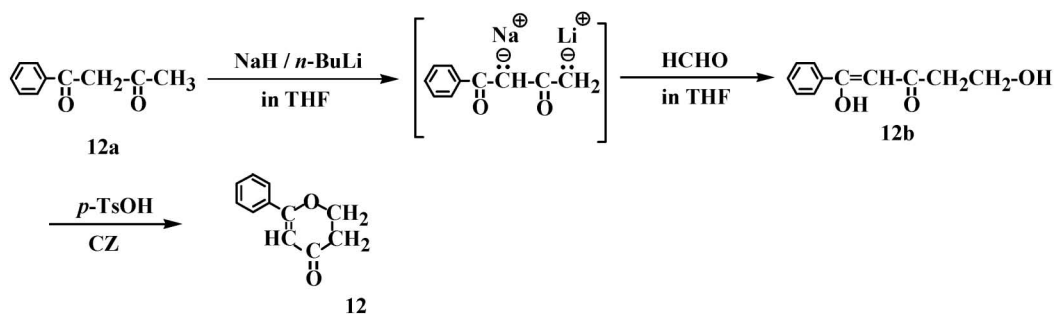
-トルエンスルホン酸、又は固体酸である天然クリノプチロライト (CZ: Si/Al 比 5, ハメット酸度関数 -3.0 < H₀ ≤ +1.5) とベンゼン溶液中、加熱・還流を行うことで、環化脱水、合成した (Scheme 3)。

結 論

非食用部であるブナハリタケ菌糸体を培養することで、芳香性フェニルペンタノン誘導体8種類を単離した。食味試験で甘味を有する芳香性物質12は、これまで自然生育下では見られなかった。これ



Scheme 2. Syntheses of 5, 6, 7, 8, and 11



Scheme 3. Synthesis of 12

らの化合物は、芳香剤、医薬資源としての利用が期待される。

謝辞 ブナハリタケ菌糸体の培養は、秋田十條化成榊井上俊三博士、及び佐藤博子氏の支援の下で行った。本報告で述べた培養法、並びに化合物 **12** は特許公開されている。¹⁰⁾ ここに記し、謝意を表します。また施光度測定に便宜を頂いた秋田県農林水産技術センター総合食品研究所の堀 一之博士に御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) Okuyama S., Yokogoshi H., Kawagishi H., "Biological Activity and Function of Mushrooms, Supervisor": CMC Shuppan, Chapter 13, 2005, pp. 196–207.
- 2) Sawazaki E., Okuyama S., Yokogoshi H., *Aroma Res.*, **5** (3), 254–258 (2004).
- 3) Satoh K., Sato H., Inoue S., Abe N., The Abstract at the 34th Annual Meeting of TEAC, 1990, p. 11.
- 4) Satoh K., Sato H., Inoue S., Abe N., The Abstract at the Annual Meeting of the Chemical Society of Japan for Tohoku District, 1991, p. 114.
- 5) Satoh K., Sato H., Inoue S., Abe N., The Abstract at the Annual Meeting of the Chemical Society of Japan for Tohoku District, 1997, p. 162.
- 6) Utimoto U., Uchida K., Yamada M., Nozaki H., *Tetrahedron*, **33**, 1945–1949 (1977).
- 7) Cornbert R., Real M., Thomas P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1954**, 534–536.
- 8) Casnati G., Quilico A., Ricca A., Vita-Finzi P., *Gazz. Chim. Ital.*, **96** (8–9), 1073–1083 (1966).
- 9) Casnati G., Quilico A., Ricca A., Vita-Finzi P., *Tetrahedron Lett.*, **1966** (2), 233–238.
- 10) Sato H., Inoue S., Yokota K., Tokkyokouho 4–45793 (1992).