植物病原菌産生の生理活性物質に関する研究†

(昭和 56 年度農学賞受賞)

坂 村 貞 雄

(北海道大学農学部農芸化学科)

はじめに

植物病原菌の代謝産物に関する化学的研究は次の2点
1)ジベレリンで代表される植物の生長制御物質ないしは
ホルモンのような生理活性物質の発見, 2)作物と病原菌
の相互作用の解明, とくに罹病植物における病徴発現に
かかわる毒性物質 (phytotoxins)⁽¹⁾ とそれらの示す生物
活性の面で重要な意義を持つものである。以上の観点か
ら植物病原菌産生の生理活性物質の研究は少なくない
が, ここでは筆者らによって取り上げられてきた植物病
原菌中, 実際の農作物で問題となった糸状菌と細菌の場
合についての研究を中心にその周辺を概説する。

I. Phyllostine とその関連物質

草地造成に伴って牧草病害の関心が高まるうちに, 北
海道で赤クローバの黒葉枯病が発生し問題となった。成
田は罹病赤クローバから不完全菌 *Phyllosticta* sp. を分
離し菌学的性質を調べ, 酒井⁽²⁾ は本菌をジャガイモ煎汁
で培養した濃縮物中に宿主赤クローバを挿枝⁽³⁾ すると,
萎ちょうと褐変が起ることを観察した。このことが契機
となり, また牧草は植物全体を飼料とするもので, 罹病
植物に含まれる恐れのある菌の代謝産物, 菌の侵入に対
する宿主の対応の化学に興味を持ち研究を始めた。

1. 単離と構造

まず本菌をジャガイモ培地で生育させ, 赤クローバ葉
に対する萎ちょう活性を指標に植物毒性物質を追求し
た。活性炭吸着, アセトン溶離, 各種のクロマトグラフ
ィーを繰り返し, 2種の活性物質を分離し, 菌名にちな
んで phyllostine (1), phyllosinol (2) と命名し, 関
連物質 3 を結晶状に分離した^(4,5)。各種の機器分析の結

果から 2 はすでに Closse ら⁽⁶⁾ により抗腫瘍性物質とし
て *Phoma* sp. から見出された epoxydon と同一である
ことがわかった。一方, 2, 3 は文献未記載の新化合物
であった。1 は 2 を CrO_3 -酢酸で酸化することにより得
られ, 絶対配置を含めて 1 の構造が確定した。3 は 3-
chlorogentisyl alcohol と推定され, 合成により確定し
た^(5,7)。さて 2 (mp 76~77°C) を分離した際, Closse ら
の試料 (mp 40~45°C) と比べて融点が高く, ジアステ
レオマー(4)の可能性もあったのであるが, 両者の CD が
完全に一致し, この点は解消した。その後筆者ら⁽⁸⁾ によ
り 4 が合成され epiepoxydon と命名されたが, 間もな
く Sekiguchi と Gaucher は patulin (5) (*Penicillium*,
Aspergillus および *Byssosclamyces* 属菌産生の抗生物
質, マイコトキシンでリンゴ, ブドウ果汁への混入で注
目の化合物) の生合成研究⁽⁹⁾ で *Pen. urticae* の変異菌
から 1 と 4 (isoepoxydon と呼称) を分離し, 5 への重要
中間体であることを明らかにした。その際 isoepoxydon
の構造は前述の合成品 (4) と比較して決定されたいきさ
つがある。4 はまた糸状菌産生の phytotoxin として
(+)-desoxyepiepoxydon (6) とともに分離された⁽¹⁰⁾。
近年化合物 1, 2 と関連した抗生・抗がん作用物質として
Streptomyces baarnensis の生成する enaminomycins
A(7), B(8), C(9)⁽¹¹⁾ および *St. fulvoolaceus*⁽¹²⁾ と
St. sp.⁽¹³⁾ 産生の類縁化合物 10 が見出された。

もともと化合物 1, 2 は赤クローバに対する phyto-

† Studies on Physiologically Active Substances
Produced by Plant Pathogenic Micro-Organisms.
Sadao SAKAMURA (Department of Agricultural
Chemistry, Hokkaido University, Sapporo 060)

toxins として分離されたものであるが、さまざまな生理活性を示す^(14,15)。レタス、イネの根の伸長を促進し、アズキカッティングの不定根の発根を顕著に増加する。また植物病原糸状菌を含む微生物に対し 12.5~50ppm で抗菌性を示す。このような活性は総じて **1** が **2** より大で、L-システイン添加で不活性化されることが認められた。この機構は **1**, **2** に存在する α, β -不飽和カルボニル

基、エポキシ基に対するシステインの親核的付加物生成によるものと考えられ、事実 **2** はエチルメルカプタン、およびシステアミンとの反応で容易に生成物 **11**, **12** を与える⁽¹⁶⁾ことから伺い知ることができる。

2. 微量少量代謝産物と生合成

次に、菌の大量培養を行って、微量少量代謝産物の分離を計画し、**1**, **2**, **3** とともに 6-メチルサリチル酸(**13**) およびゲンチシルアルコール(**14**) を同定し⁽¹⁷⁾、さらに新物質 **15**, **16**, **17** を分離し、化学転換によってそれらの構造を確定した⁽¹⁸⁾。**2** は塩酸処理で立体選択的にトランスジアキシャル開環して **15** を与え、**15** を $NaHCO_3$ で処理すると **16** となり、**16** のエタノール溶液を放置すると **3** を生じた。**2** を三フッ化ホウ素を含む水酢酸で反応させ **17** が得られた。

以上の知見はシキミ酸経路による一連の代謝産物の生合成経路⁽¹⁹⁾を否定するものでないにしても、アセテートからの生合成を強く示唆した。そこで培地に ^{14}C -酢酸ナトリウムを添加した菌の培養で、 ^{14}C -標識エポキシドン(**2**)を得た。これから化学的に導いた ^{14}C -標識ゲンチシルアルコールを添加すると **2** への取り込みが見られ、アセテート・ポリケタイド経路による生合成が支持され

図 1

図 2

図 3

質であり昆虫の摂食阻害活性のある crotepoxyde⁽²⁵⁾(20), *Pen. palitans* より単離された palitantin⁽²⁶⁾(21) を合成対象に選び、それぞれの初めての合成に成功した。適用された一般的合成法は図 2 のようにして、まずキノン類にジメチルフルベンを付加させ、付加物をエポキシ化した後、直ちに熱分解してキノンエポキシドに導くか、または位置選択的に還元した後、熱分解して α -エポキシシクロヘキセノン合成するものである。個別の化合物については隣接基効果を合成の一部に取り入れ位置選択的の反応を行わせた。

最も簡単な (±)phylostine (1) の合成は前述の一般式に従い付加物, exo および endo 両型を得、両者を用いて核間にホルミル化した後、逆 Diels-Alder 反応で収率よく目的物を得ることができた⁽⁸⁾ (図 3)。

筆者らによる palitantin (21) および他の目的物の合成は文献⁽²⁶⁾と総説^(21,22)に詳しいので省略するが、後に別ルートによる 4 の合成⁽²⁷⁾, ならびに 19, 20 の合成が相ついで発表されたことを付記する⁽¹⁹⁾。

化合物 1, 2 とともに合成過程で得られたキノンおよびキノンエポキシド類の植物活性を比較すると、エポキシ環は三置換より二置換化合物、アルキル基としてはヒドロキシメチル基よりメチル基, enone より enedione

た。さらに 1-¹³C-酢酸ナトリウムおよび 2-¹³C-酢酸ナトリウムを取り込ませた 2 を結晶状に分離し、¹³C-NMR スペクトルデータから 2 への取り込み位置を決定した。一方、ジャガイモ培地中に含まれる塩素イオンの存在で 1 から 3 の生成が認められ、2 を軸とした一連の生合成代謝転換を図 1 のように提示した⁽²⁰⁾。

II. 高度に酸化された天然シクロヘキサン誘導体の合成^(21,22)

化合物 1, 2 を含めて天然には植物および微生物起源の高度に酸化された天然シクロヘキサン誘導体で、顕著な生理活性を有する一群の化合物が存在する。そこで 1, 2, 4 の最初の合成^(7,8)に成功するとともにこの経験を生かして糸状菌産生の抗生物質 epoformin⁽²³⁾(18), フランスで民間薬として使用された *Uvaria catocarpa* の実から単離された senepoxyde⁽²⁴⁾(19), *Croton macrostachys* の実および *Piper futokazura* の茎葉からの抗がん性物

図 4

なり、今日までに 4 グループで合成が行われた⁽³⁵⁻³⁷⁾. 筆者ら^(33,34)は最初の **26** の合成に成功したが、引き続き安定な中間体として分子内 Diels-Alder 反応が適用できる潜在的官能基を持った化合物 **28** を合成し、これに熱反応を行わせることにより立体選択的に **26** を合成することに成功した (図 4).

2. Coronamic acid (**27a**)^(38,39)

25 の高分解質量分析ならびに **25** を無水酢酸-ピリジン処理で得たアズラクトンのスペクトルデータ、**25** の不飽和度を考慮して、**27a** の平面構造を 1-amino-2-ethyl-cyclopropane-1-carboxylic acid と推定した. このアミノ酸には 2 個の不斉炭素が含まれ 4 つの異性体が存在するので、それぞれを合成的に得ることにした. 3 員環に対しエチル基とアミノ基がトランスとシスの関係にあるものを立体選択的に合成し、アミノ酸分析計の挙動から天然品はトランス体に一致したので、これを coronamic acid (**27a, b**) とし、シス体を allocoramic acid (**27c, d**) と命名した.

27a, b はプロピオンアルデヒドとマロネートからプロピリデンマロネートとし、二重結合にイリドを作用させ 3 員環を形成させ、次いでエチル基の立体障害を利用してモノアミド化、ホッフマン転位を行って立体選択的に合成した. 一方、**27c, d** は上述のマロネートに代えて立体的に小さな官能基を持つメチルシアノアセテートを用い、同様に立体選択的に合成した. 光学分割にはホルミル化後キニン塩を分別結晶する化学的方法で行ったが、さらに **27a, b** は *N*-アセチル化物とした後 *Pseudomonas* 属菌起源のアシラーゼを作用させる酵素を用いた簡易光学分割法を見出した. このようにして得た 4 異性体と天然 **26** を縮合させると、(+)-coronamic acid (**27a**) から導かれたもののみが天然 **25** とすべての点で一致した.

(+)-Coronamic acid の絶対配置の決定は ORD 測定

を行い、セクター則を適用すると $1R, 2R$ の配置となり、一方、3 員環の加水素分解で生成した光学活性アミノ酸に対し、L-および D-アミノ酸オキシダーゼを作用させる方法によると、逆の $1S, 2S$ の配置となり、セクター則の不適用が考えられたので、さらに X 線解析により $1S, 2S$ の配置 (**27a**) が決定した. ちなみに分子内シクロプロパン骨格を持つアミノ酸には 1-amino-cyclopropane-1-carboxylic acid (**29**)⁽⁴⁰⁾, α -(methylenecyclopropyl)glycine⁽⁴¹⁾, β -(methylenecyclopropyl)alanine (=hypoglycine A)⁽⁴¹⁾, *cis*-3, 4-methano-L-proline⁽⁴¹⁾, β -methylenecyclopropyl- β -methylalanine⁽⁴²⁾, *cis*- α -(carboxycyclopropyl)glycine⁽⁴²⁾, *trans*- α -(carboxycyclopropyl)glycine⁽⁴²⁾, および *trans*- α -(2-carboxymethylcyclopropyl)glycine⁽⁴³⁾ が知られているが、**27a** のように α 位にシクロプロパン骨格を持ち光学活性のアミノ酸は初めてである. 関連アミノ酸に **29** がある

図 5 エチレンの生成⁽⁴⁵⁾

が、これには不斉炭素が存在しないので光学不活性である。*Pseudomonas* sp. の脱アミノ酵素は 29 に作用して α -ケト酪酸を生じ、また 4 つの 27a, b, c, d を基質とした場合、27a のみに作用して α -ケトカプロン酸を生ずる。このことから 29 のシクロプロパン環の開裂が L-アミノ酸に相当する結合位置、つまり Pro-S メチレンと α -炭素間で起ることが示された⁽⁴⁴⁾。

Yangら⁽⁴⁵⁾ はリンゴ、その他の高等植物におけるエチレン生成研究(図 5)において、L-Met からのエチレン生成が中間体 29 を経ることを見出し、27a, b, c, d を基質とした場合の酵素系による 1-butene 生成量を実験し、(+)-allocoronamic acid(27c) においてのみ著しい生成を認め、29 からエチレン生成の酵素反応機作を考察した⁽⁴⁶⁾。

3. Coronatine (25) の生物活性⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾

元来 25 はジャガイモ切片に対する肥大現象を指標に単離されたものであるが、同時に宿主植物に対し病徴類似の褐斑を生成する毒素で、罹病植物から検出されたことで、ピボトキシンに位置付けられる。ジャガイモ組織の肥大は細胞の伸長によるもので分裂は起らない。同時にでん粉の消失⁽⁵⁰⁾、組織の可塑性の増大、浸透圧の増加による吸水増加がみられる。この肥大現象はジャガイモとキクイモ以外の植物組織では認められなかった。4 つの 27a, b, c, d と関連アミノ酸を 26 に縮合させた coronatine (25) およびそのジアステレオマーや同族体についてジャガイモ肥大活性を比較すると天然型 25 が最大で 10^{-7} M で検出された⁽⁵¹⁾。その後 Mitchell ら⁽⁵²⁾ は *Ps. glycinea* の培養物から、大豆葉に対し病徴類似のクロシスを引き起す原因物質を単離し、25 と同定した。さらに同氏は *Pseudomonads* 産生の 22, 24, 25 お

よび syringomycine を基礎に 4 グループに分類した。西山⁽⁵³⁾は多数の植物病原菌を調べ、*Ps. morsprunorum* と *Ps. maculicola* にも 25 の産生を認め、25 と菌の病原性の関係を考察した。

IV. チモシー斑点病産生の phleichrome⁽⁵⁴⁾

チモシー斑点病は冷涼、多湿寡照な条件下で多発し、植物体が褐変し生育不良となる。その病原菌は *Cladosporium phlei* (C. T. Gregory) である。本菌の孢子浮遊液で処理するか、本菌のジャガイモ煎汁培養物のエーテル抽出物を点滴法で検定すると宿主植物に病徴類似の斑点を形成した。エーテル抽出物について活性成分を追求し、赤色色素成分として単離し、phleichrome(30) と命名した。30 をテトラアセテートに導き、大豆紫斑病 *Cercospora kikuchii* やビート褐斑病菌 *C. beticola* からの cercosporin (31)⁽⁵⁵⁾ のテトラアセテートとスペクトルデータを比較することにより容易に構造 30 を決定した。30 は宿主チモシー葉に 10^{-4} M 有傷点滴 (0.02 ml) で病徴類似の斑点を現わすが、品種間差は明瞭でない。30, 31 はどちらも phytotoxin であると同時に顕著な光増感作用を持ち生体に毒作用を示す。両者は isocercosporin, isophleichrome とともに白熱光下生体膜の脂質

に対し、酸素吸収を増加しつつ過酸化分解、マロンジアルデヒドの生成を誘発することが示された⁽⁵⁶⁾。30 に存在する2個のヒドロキシプロピル側鎖の立体化学は未解明である。

V. Pyrenocine A, B および関連物質^(57,58)

タマネギ紅色根腐病の病原菌は *Pyrenochaeta terrestris* と同定され、タマネギの根を紅変させつつ病害を引き起す。同一菌または類縁菌とみられる *Pyrenochaeta* 属菌はニンニクなどのネギ属植物および陸稲に見出される。この種の菌は腐生も寄生もできる病原性の弱い土壌菌として、むしろ関心の少ない菌であったが、近年連作によっていろいろな作物根に分布して、その病害が注目されるようになった。本菌代謝産物中にはタマネギ根の細胞を破壊する因子の存在が電子顕微鏡で観察されていた。また陸稲からの菌で宿主種子の発芽を阻害する物質の産生が認められていたものの、活性物質については不明であった。そこで本菌を培養し、レタス種子に対する発芽阻害作用を指標として活性物質を追求し、化学構造的に2群に区別される数種の新規化合物の単離と構造解析を進めた。

まず本菌のトウモロコシ煎汁培養物のエーテル抽出物から2種の活性成分 pyrenocine A (32), B (33) と命名した化合物を単離し、物理化学的諸性質を明らかにするとともに、タマネギ、イネの発芽阻害とイネの細胞培養で phytotoxin としての活性を確認した。ついでAの単結晶を得てX線解析により、その構造を 5-crotonoyl-4-methoxy-6-methyl-2-pyrone (32) と決定し、一方Bはスペクトルデータを 32 のそれと比較し、両化合物の化学的相互転換によって、5-(3-hydroxybutyryl)-4-methoxy-6-methyl-2-pyrone (33) であることが判明

した。これらの化合物は α -ピロン誘導体の中で、C-5 位にアシル基を持つユニークなものである。32 は全く独立に *Penicillium citreo-viride* から分離され citreopyrone と名付けられた⁽⁵⁹⁾。32 は 50ppm でレタスの発芽を完全阻止し、タマネギ、イネの芽生え、ならびにイネの培養細胞の生育を阻害するが、33 の活性は 32 のそれに比べ劣る。両化合物はマロニルジクロリドとアセチルアセトンから図6のようにして合成された⁽⁶⁰⁾。

さらに同菌の代謝産物中から3種の phytotoxins を分離し、pyrenochaetic acid A, B, C と命名し、スペクトルデータおよび分解反応、相互転換反応により、それぞれの構造を 34, 35, 36 と決定した⁽⁵⁸⁾。

VI. 赤クローバ茎割病菌と *trans*- および *cis*-clovamide⁽⁶¹⁻⁶³⁾

赤クローバ黒葉枯病と並んで被害の大きい赤クローバ茎割病は病原菌 *Kabatiella caulivora*(kirch.) Karak. の侵害による。本菌の分生胞子は水滴中では発芽しない

図 6

が、赤クローバ抽出液中でよく発芽することから、佐久間⁽⁶¹⁾は孢子発芽誘起物質の関与を想定し、同時に抽出液をフェノラーゼあるいはペルオキシダーゼで処理すると、失効することを観察した。一方、罹病植物におけるフェノール成分の蓄積が知られていたことから、赤クローバの茎に含まれる主要なポリフェノール成分を追求した。その結果、既知のファゼリン酸 (caffeoyl-L-malic acid) とともに2種の新ポリフェノールを単離し、*trans*-および *cis*-clovamide と命名し、それぞれの構造を *N-trans*-caffeoyl-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-L-alanine (38) および *N-cis*-caffeoyl-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-L-alanine (39) と決定した。これらはパーキンソン症候群の治療薬である L-ドパのアシル誘導体に相当し、この点からも興味深い。後に両化合物はセネガルコクタン (*Dalbergia Melanoxylon*) の樹皮から見出された⁽⁶⁴⁾。フェノラーゼまたはペルオキシダーゼ作用を受けた酸化生成物はキノンとなり、共役して菌の発芽誘起物質を分解することにより発芽阻止と菌糸の生育を阻害するものとみられる。

終りに、日頃ご指導ご鞭撻いただいている小幡弥太郎 北大名誉教授、研究遂行に当りご協力いただいた北大理学部松本毅教授、古崎昭雄講師、帯広畜産大学酒井隆太郎教授、農林水産省農業技術研究所荒木隆男、西山幸司 両博士、果樹試験場盛岡支場佐久間勉博士、北海道農業試験場島貫忠幸氏、北海道立中央農業試験場児玉不二夫氏に感謝する。また研究を熱心に分担して下さった北大農学部農芸化学科農産物利用学講座の市原耿民助教授をはじめとする研究室員ならびに多数の大学院学生に対し心から謝意を表するものである。

- (1) A. Graniti: "Phytotoxins in Plant Diseases," ed. by R. K. S. Wood, A. Ballio and A. Graniti, Academic Press, New York, 1972,

- p. 1.
 (2) 酒井隆太郎, 坂村貞雄: 化学と生物, 8, 189 (1970).
 (3) 坂村貞雄: 天然有機化合物実験法——生理活性物質の抽出と分離, 講談社, 1977, p. 113.
 (4) S. Sakamura, H. Niki, Y. Obata, R. Sakai and T. Matsumoto: *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 698 (1969).
 (5) S. Sakamura, J. Ito and R. Sakai: *Agric. Biol. Chem.*, **34**, 153 (1970); **35**, 105 (1971).
 (6) A. Closse, R. Mauli and H. P. Sigg: *Helv. Chim. Acta*, **49**, 204 (1966).
 (7) A. Ichihara, K. Oda and S. Sakamura: *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 5105; *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 445 (1971); **38**, 163 (1974).
 (8) A. Ichihara, R. Kimura, K. Oda and S. Sakamura: *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4741.
 (9) J. Sekiguchi and G. M. Gaucher: *Biochemistry*, **17**, 1785 (1978); *Biochem. J.*, **182**, 445 (1979).
 (10) H. Nagasawa, A. Suzuki and S. Tamura: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1303 (1978).
 (11) Y. Itoh, H. Haneishi, M. Arai, T. Hata, K. Aibe and C. Tamura: *J. Antibiotics*, **31**, 838 (1978).
 (12) Y. Imagawa, S. Shima, A. Hirota and H. Sakai: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 681 (1978).
 (13) M. Noble and D. Noble: *J. Antibiotics*, **30**, 455 (1977).
 (14) R. Sakai, R. Sato, H. Niki and S. Sakamura: *Plant Cell Physiol.*, **11**, 907 (1970).
 (15) R. Sakai, R. Sato, J. Ito and S. Sakamura: *Ann. Phytopath. Soc. Jpn.*, **38**, 290 (1972).
 (16) K. Nabeta, A. Ichihara, R. Sakai and S. Sakamura: *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 2261 (1972).
 (17) S. Sakamura, T. Chida, J. Ito and R. Sakai: *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 1810 (1971).
 (18) S. Sakamura, K. Nabeta, S. Yamada and A. Ichihara: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 403 (1975).
 (19) B. Ganem: *Tetrahedron*, **34**, 3353 (1978).
 (20) K. Nabeta, A. Ichihara and S. Sakamura: *J. C. S. Chem. Commun.*, **1973**, 814; *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 409 (1975).
 (21) 市原耿民, 坂村貞雄: 化学と生物, **14**, 78 (1976).
 (22) 市原耿民: 農化, **49**, p. R27 (1975).
 (23) A. Ichihara, K. Moriyasu and S. Sakamura: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 2421 (1978).
 (24) A. Ichihara, K. Oda, M. Kobayashi and S. Sakamura: *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3187; *Tetrahedron*, **36**, 183 (1980).
 (25) K. Oda, A. Ichihara and S. Sakamura: *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3187.

- (26) A. Ichihara, M. Ubukata and S. Sakamura: *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3473; *Tetrahedron*, **36**, 1547 (1980).
- (27) D. T. Chou, B. Ganem: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7987 (1980).
- (28) A. Ichihara, K. Shiraishi, H. Sato, S. Sakamura, K. Nishiyama, R. Sakai, A. Furusaki and T. Matsumoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 636 (1977).
- (29) S. S. Patil: *Ann. Rev. Phytopath.*, **12**, 259 (1974).
- (30) R. E. Mitchell: *Nature*, **260**, 75 (1976); *Phytochemistry*, **15**, 1941 (1976).
- (31) P. A. Backman: "Phytotoxins in Plant Diseases," ed. by R. K. S. Wood, A. Ballio and A. Graniti, Academic Press, 1972, p. 383.
- (32) A. Ichihara, K. Shiraishi and S. Sakamura: *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 269; **1979**, 365.
- (33) A. Ichihara, R. Kimura, K. Moriyasu and S. Sakamura: *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4331.
- (34) A. Ichihara, R. Kimura, S. Yamada and S. Sakamura: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6353 (1980).
- (35) M. E. Jung, J. P. Hudspeth: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2463 (1980).
- (36) 中山 充, 大平 進, 岡村裕一, 曾我伸二: 日化第 43 春季年会予稿集 II, 1981, p. 729.
- (37) 辻 二郎, 小林雄一: 日化第 43 春季年会予稿集 II, 1981, p. 837.
- (38) K. Shiraishi, A. Ichihara and S. Sakamura: *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 2497 (1977).
- (39) 白石久二雄: 化学と生物, **17**, 164 (1979).
- (40) L. F. Burroughs: *Nature*, **179**, 360 (1957).
- (41) L. Fowden: *Annu. Rev. Biochem.*, **33**, 173 (1964); *Food Chem.*, **6**, 201 (1981).
- (42) L. Fowden and A. Smith: *Phytochemistry*, **2**, 809 (1968); **8**, 437 (1969).
- (43) L. Fowden, C. M. MacGibbon, F. A. Mellon and R. C. Sheppard: *Phytochemistry*, **11**, 1105 (1972).
- (44) M. Honma, T. Shimomura, K. Shiraishi, A. Ichihara and S. Sakamura: *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 1677 (1979).
- (45) D. O. Adams and S. F. Yang: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 170 (1979).
- (46) S. F. Yang: Personal commun.
- (47) K. Nishiyama, R. Sakai, A. Ezuka, A. Ichihara, K. Shiraishi, M. Ogasawara, H. Sato and S. Sakamura: *Ann. Phytopath. Soc. Jpn.*, **42**, 613 (1976).
- (48) K. Nishiyama, R. Sakai, A. Ezuka, A. Ichihara, K. Shiraishi and S. Sakamura: *Ann. Phytopath. Soc. Jpn.*, **43**, 219 (1977).
- (49) R. Sakai, K. Nishiyama, A. Ichihara, K. Shiraishi and S. Sakamura: "Recognition and Specificity in Plant Host-Parasite Interactions," ed. by J. M. Daly and I. Uritani: *Jpn. Sci. Soc. Press*, 1979, p. 165; *Ann. Phytopath. Soc. Jpn.*, **45**, 645 (1979).
- (50) R. Sakai, Y. Mino, M. Takachi and S. Enoki: *Ann. Phytopath. Soc. Jpn.*, **45**, 596 (1979).
- (51) K. Shiraishi, K. Konoma, H. Sato, A. Ichihara, S. Sakamura, K. Nishiyama and R. Sakai: *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 1753 (1979).
- (52) R. E. Mitchell and H. Young: *Phytochemistry*, **17**, 2028 (1978).
- (53) 西山幸司, 江塚昭典: 日植病報, **44**, 179 (1978).
- (54) T. Yoshihara, T. Shimanuki, T. Araki and S. Sakamura: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1683 (1975).
- (55) S. Yamazaki and T. Ogawa: *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 1707 (1972).
- (56) F. Macri and A. Vianello: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2967 (1980).
- (57) H. Sato, K. Konoma and S. Sakamura: *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2409 (1979); **45**, 795 (1981).
- (58) H. Sato, K. Konoma and S. Sakamura: *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 1675 (1981).
- (59) M. Niwa, S. Ogiso, T. Endo, H. Furukawa and S. Yamamura: *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 4481.
- (60) 市原耿民, 村山和夫, 坂村貞雄: 昭和 56 年度日本農芸化学会大会講演要旨集, p. 143.
- (61) 佐久間勉: 北農試報, **11**, 143 (1975).
- (62) T. Yoshihara, H. Yoshikawa, S. Sakamura and T. Sakuma: *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1107 (1974); **41**, 1679 (1977).
- (63) T. Sakuma, T. Yoshihara and S. Sakamura: "Biochemistry and Cytology of Plant-Parasite Interaction," ed. by K. Tomiyama, J. M. Daly, I. Uritani, H. Oku and S. Ouchi: Kodansha Ltd., 1976, p. 223.
- (64) F. R. Van Heerden, E. V. Brandt and D. G. Roux: *Phytochemistry*, **19**, 2125 (1980).