

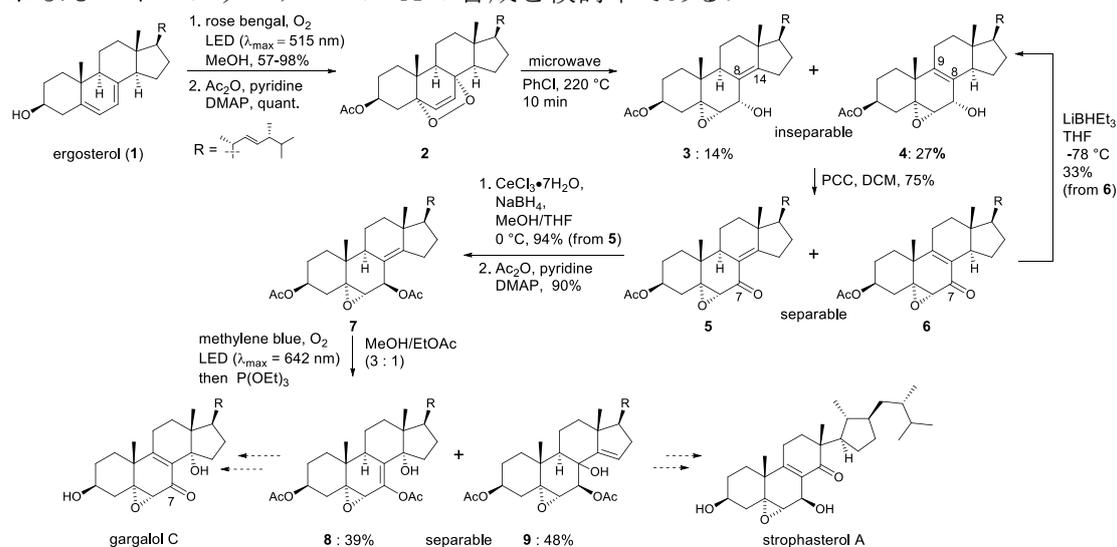
きのこに含まれる酸化型ステロイド類の生合成模倣直接合成

(阪工大院工¹・阪工大工²) ○長安 聡紀¹・小林 正治²Biomimetic direct syntheses of oxidized steroids included in mushrooms (¹Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology, ²Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology) ○Saki Nagayasu¹, Shoji Kobayashi²

Oxidized steroidal metabolites are thought to play important roles in the health-promoting effects of mushrooms. In this study, straightforward syntheses of steroidal metabolites from ergosterol (**1**), a likely biosynthetic precursor, were investigated. In view of structural complexities and fascinating bioactivities, we elected gargarols and strophasterols as the initial synthetic targets. Applications of the singlet oxygen-based oxidation and microwave-assisted rearrangement reactions afforded the advanced key intermediates (**8**, **9**).

Keywords : ergosterol; biomimetic synthesis; mushroom; oxidative metabolites; strophasterol

健康食材であるきのこには多様な酸化型ステロイドが含まれており、これらがきのこの健康増進作用に関わっていると考えられる。私たちは、推定生合成前駆体であるエルゴステロール(**1**)から、生合成類似の直接的な変換で酸化型ステロイドを網羅的に合成することを目標としており、本研究ではガルガロール¹とストロファステロール²の短段階合成を検討した。**1**の酸化によって得た過酸化物**2**を高温でマイクロ波照射することにより、転位体**3**, **4**を速やかに合成した。酸化, 異性体**5**, **6**の分離, 7位の立体選択的還元およびアセチル化を経て**7**を合成後, 赤色LEDを利用した酸素-エン反応によって**8**および**9**を合成した。現在これらの生成物からガルガロールCおよびストロファステロールAの合成を検討中である。



1) Kawagishi, H. et al. *Tetrahedron*, **2011**, 67, 6576. 2) Kawagishi, H. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10820.