

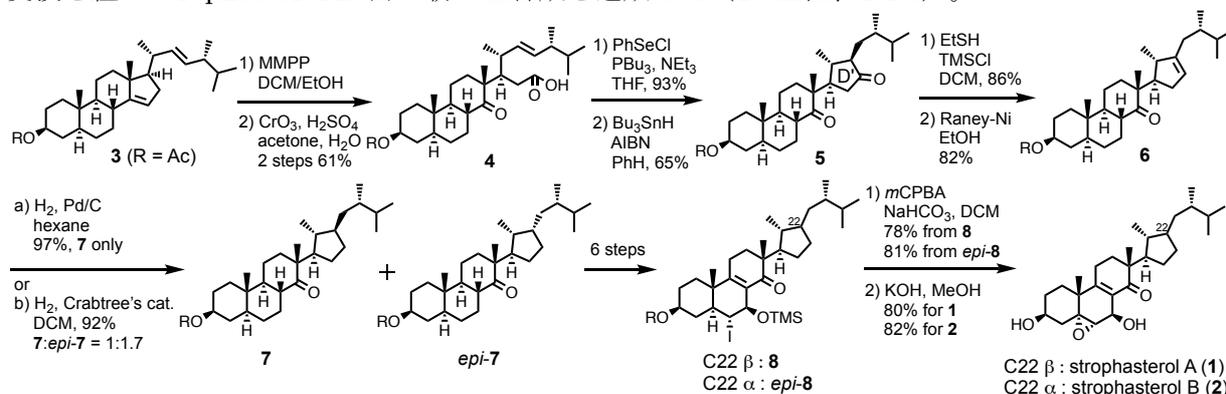


Strophasterol A 及び B の全合成 Total synthesis of strophasterols A and B

佐藤俊太郎、福田裕紀、小倉由資、桑原重文（東北大院農）

【背景】 Strophasterol A (**1**)及び B (**2**)は 2012 年に食用キノコであるサケツバタケ(*Stropharia rugosoannulata*)から単離・構造決定されたステロイド誘導体であり、これまでに類を見ない転位型エルゴスタン骨格を有する^{1,2)}。**1**は多くのキノコに内在するとともに、複数種のキノコ菌糸体に対して子実体形成誘導活性を示すことから、キノコ界初のホルモンである可能性が示唆されている³⁾。我々は **1** 及び **2** の量的供給を実現し、より詳細な活性評価を行うことを目的として、**1** 及び **2** の全合成研究に着手した。

【結果】 市販の ergosterol を原料として、二重結合の B 環から D 環への移動を含む 3 工程で得た **3** に対し、D 環上の二重結合の選択的エポキシ化と Jones 試薬による酸化開裂を行なってカルボン酸 **4** に導いた。**4** のセレノエステル化とラジカル環化により、strophasterol 類に特有の D'環を備えた **5** を単一異性体として得ることに成功した。**5** の D'環上のケトンを経過選択的にチオエノールエーテルへと変換後、ラネーニッケルを用いて脱硫し、D'環に二重結合を有する **6** とした。**6** にパラジウム炭素を触媒として水素添加を行うと、**1** の D'環と同一の立体化学を有する **7** が単一異性体で得られたのに対し、Crabtree 触媒を用いると、**2** の立体化学に相当する D'環を持つ *epi-7* が優先的に得られることを見出した (**7**/*epi-7* = 1:1.7、分離可)。**7** を 6 工程の変換によりヨードヒドリン TMS 保護体 **8** へと導いた。**8** に対し、炭酸水素ナトリウム存在下で *m*CPBA を作用させると、ヨウ素が酸化を受けてヨードソ体となった後、次亜ヨウ素酸が脱離して二重結合が生成し、さらにそのエポキシ化が進行して、strophasterol 類が共通して持つ B 環部のエポキシアルコール構造を一挙に構築することに成功した。最後に Ac 基と TMS 基の脱保護をワンポットで行い、ergosterol から 17 工程、通算収率 1.5% で strophasterol A (**1**)の全合成を達成した。また、*epi-7* から同様の変換を経て strophasterol B (**2**)の初の全合成を達成した (17 工程、1.1%)。



<参考文献>

- 1) Kawagishi, H. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10820.
- 2) J. Wu *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2013**, *77*, 1779.
- 3) 呉静ら, 第 55 回天然有機化合物討論会講演要旨集 567-572 (2013).

発表者紹介

氏名 佐藤 俊太郎 (さとう しゅんたろう)

所属 東北大学大学院農学研究科

生物産業創成科学専攻

学年 D1

研究室 生物有機化学分野

