

## 過酸化エルゴステロールの常温異性化反応を鍵とする菌ステロール類の生体模倣合成

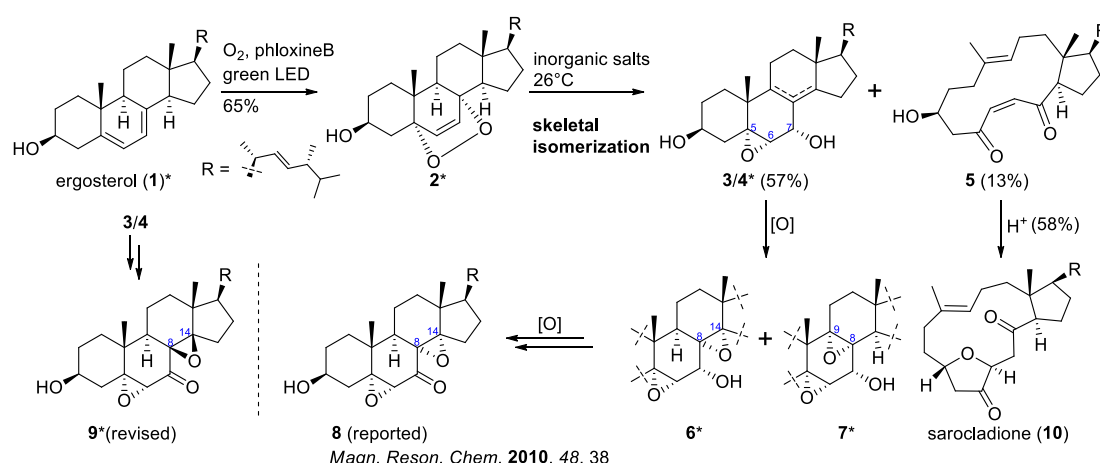
(阪工大工<sup>1</sup>・阪工大院工<sup>2</sup>) ○東郷 ひなた<sup>1</sup>・長安聡紀<sup>2</sup>・小林正治<sup>1</sup>

Biomimetic synthesis of fungal sterols featuring an isomerization reaction of ergosterol peroxide at room temperature (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Hinata Togo<sup>1</sup>, Saki Nagayasu<sup>2</sup>, Shoji Kobayashi<sup>1</sup>

A variety of oxidized sterols in edible mushrooms are thought to be biosynthetically derived from ergosterol. In this study, we surveyed isomerization reaction of ergosterol peroxide, a primary oxidized product of ergosterol. The use of certain inorganic salts promoted skeletal isomerization at room temperature. The discovery led to not only the short-step synthesis of several mushroom components but the revision of the stereochemistry of the reported natural product. We also succeeded in the three-step synthesis of sarocladiolone, a fourteen-membered ring engostane-type natural product. This study provides valuable insights into the biosynthetic routes of oxidized sterols.

**Keywords:** sterol; biomimetic synthesis; mushroom; biosynthesis; isomerization

食用きのこから多様な酸化ステロール類が発見されているが、その多くはエルゴステロール(**1**)から生合成されていると考えられる。本研究では、**1**の一次酸化物である過酸化エルゴステロール(**2**)の異性化反応を詳細に検討し、常温での骨格異性化に初めて成功した。主異性化体である5,6-エポキシ-7-オール**3/4**から数種の食用きのこ成分を合成するとともに、既報天然物**8**の8,14位の立体化学がβ-エポキシドであることを合成によって証明した。また、骨格異性化で得られた副生成物**5**から、深海の菌由来の14員環天然物、サロクラディオン(**10**)<sup>1)</sup>の合成にも成功した。本研究は、一連の酸化ステロール類の生合成経路の解明に役立つものである。



\*Natural products isolated from mushrooms

1) (a) X.-W. Yang et al. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5925. (b) J. Gui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11222.