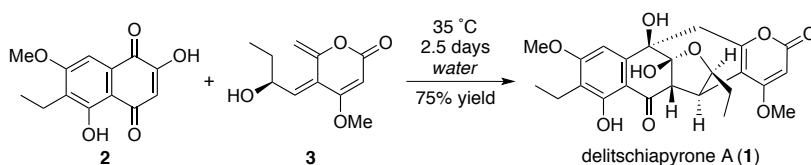


- ・ 下の枠線外には何も記入しないでください。
- ・ タイトル、著者、所属、キーワードは **Web** の登録ページで入力された内容が反映されますので **枠線内に要旨本文のみ**を入力してください。(枠線外に入力しても要旨集には反映されません。)
- ・ 枠線のサイズを変えずに、**A4 サイズ 1 ページ**に納まるよう要旨本文を入力してください。  
枠線は消さずにそのままアップロードしてください  
(枠線内は 12 ポイント全角で、1 行 44 文字/26 行 [1,144 文字] まで入力できます。)
- ・ **変更履歴やコメントは必ず削除**してください。
- ・ イタリック・上付き等は **Word** の **修飾機能**をお使いください。(要旨には **html タグ**使用不可。)

生合成模倣合成は、複雑な構造を簡便に合成できる可能性があるだけでなく、生産生物が不明な場合や遺伝子情報の入手が困難な場合、生合成に関する具体的な知見を得る数少ない手段となり得る。

Delitschiapyrone A (**1**)は米国南西部において落葉に付着した真菌から単離・構造決定された細胞毒性を示す化合物である。



我々は推定生合成中間体 **2** と **3** を調製し、

これらの混合物に水を添加して 35 °C で反応させた。その結果、Diels–Alder 反応、 $\alpha$ -ケトール転位およびヘミアセタール形成がカスケードで進行し、**1** が高収率 (75%) で得られることを見出した。これにより、最長直線経路 7 工程、通算収率 32% で **1** の初の全合成を達成した。水以外の添加剤を必要とせず温和な温度条件で化学的に提唱生合成経路が進行したことから、我々は自然界においても一連の反応が非酵素条件で進行することにより **1** が生成していると考察している。

本講演では、上記の研究とともに、我々の研究室で現在取り組んでいる agelamadin C, D および E の推定生合成機構を模倣した合成研究についても紹介したい。

Bioinspired synthesis of natural products is a valuable method to obtain information regarding the actual biosynthesis procedure when the biosynthetic origin or gene of the target compound is unavailable.

Delitschiapyrone A (**1**) is a cytotoxic pyrone–naphthalenone adduct isolated from the culture broth of a leaf-associated fungus. The first total synthesis of **1** from a commercially available benzoic acid derivative was achieved in an excellent overall yield of 32% through only 7 steps according to the proposed biosynthetic pathway. A notable feature of the synthesis is a diastereoselective reaction cascade consisting of the Diels–Alder reaction,  $\alpha$ -ketol rearrangement, and cyclic hemiacetalization, induced by stirring a heterogeneous mixture of two Diels–Alder substrates (putative biosynthetic intermediates, **2** and **3**) and water at 35 °C, directly furnishing **1** in 75% yield. The Diels–Alder-initiated reaction cascade proceeded in a surprisingly efficient manner at 35 °C (nearly ambient temperature), suggesting that the final stage of the biosynthesis of **1** may occur nonenzymatically in nature.

Synthetic study of dimeric natural products, agelamadins C–E, will also be presented in this symposium.

- ・ ここに **Web** の登録ページで入力されたキーワードが反映されますので、要旨本文は上の枠線内に納めてください。