

架橋型 C-グリコシド天然物グラナチシンの合成研究

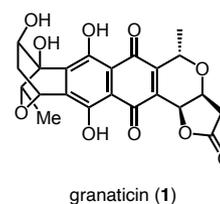
(東京科学大理) ○倉橋 将・Miles Ralston・安藤吉勇・大森 建

Synthetic study on granaticin, a bridged C-glycoside natural product (*Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo*) ○Masa Kurahashi, Miles Ralston, Yoshio Ando, Ken Ohmori

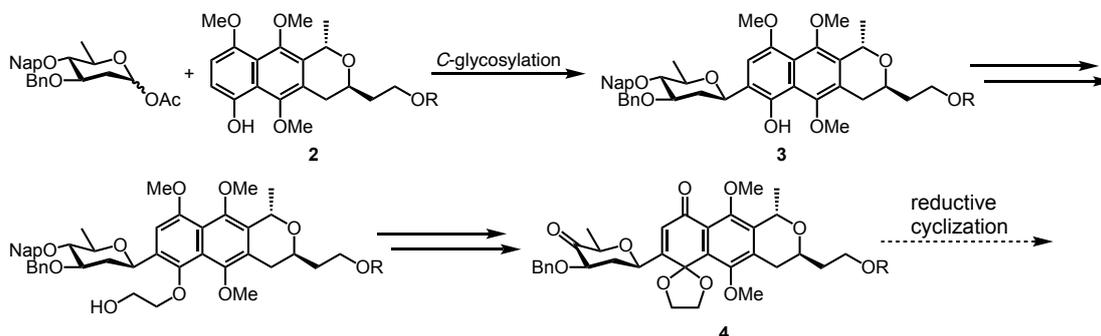
Granaticin (**1**) is a pyranonaphthoquinone-type natural product isolated from the culture of the actinomycete *Streptomyces olivaceus*. The structure features an oxabicyclo[2.2.2]octene skeleton, which consists of the olivose unit fused to the pyranonaphthoquinone skeleton. In a model study, we constructed the key bicyclic structure by the reductive cyclization of the C-glycosyl naphthoquinoneacetal. In this presentation, we will describe the synthesis of C-glycosyl pyranonaphthalene and the corresponding quinoneacetal for the key reductive cyclization.

Keywords : natural product synthesis; pyranonaphthalene; C-glycosylation; bridged structure; reductive cyclization

グラナチシン(**1**)は放線菌 *Streptomyces olivaceus* より単離されたピラノナフトキノ系天然物である¹⁾。その構造的特徴は、オリボース由来の糖単位にピラノナフトキノン単位が融着したオキサビシクロ[2.2.2]オクテン骨格を持つことにある。先の年会において、我々はモデル実験を行い、合成の鍵となるビシクロ環が C-グリコシルナフトキノンアセタールの還元的環化反応により構築できることを報告した²⁾。



今回、**1** の全合成を目指しピラノナフトール誘導体 **2** を調製し、C-グリコシル化反応を行ったところ、対応する C-グリコシド **3** を得ることに成功した。その後、エチレングリコール単位の導入と、糖部位とナフトレン部位の酸化を経て、環化前駆体 **4** を合成した。今後、還元的環化反応によるビシクロ環の構築を検討していく予定である。本発表では、その詳細について述べる。

1) H. Zähler *et al.*, *Helv. Chem. Acta* **1957**, *40*, 1262–1269.

2) 吉川卓也・安藤吉勇・大森 建・鈴木啓介、日本化学会、第 103 春季年会、D1443-2vn-04、野田