

1. 種々の抗結核剤に対して耐性を示すことの多い結核の病原菌の一つである *Mycobacterium kansasii* のリボオリゴ糖は抗原性を示し、糖鎖部分の構造は下記のように決定されている¹⁾。

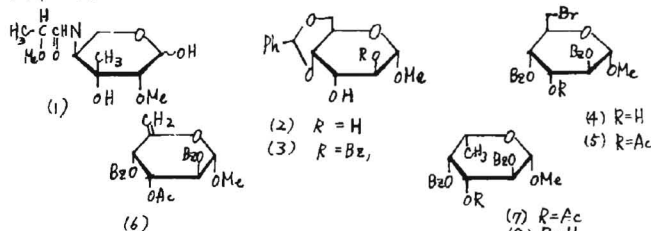
Kan N Acyl (1→3) Fucp (1→4) [β -D-Xylop (1→4)] 6- α -L-3-OMe-Rhap (1→3) Glca. Glca = β -D-Glcp (1→3) β -D-Glcp (1→4) α -D-Glcp (1→1) α -D-Glcp.

またモノクローナル抗体を用いた研究によりその抗原性は N-Acylkansasamine (Kan N Acyl, L) を含む端末にあることが判明している²⁾。本研究は抗原性発現に関与していると思われる部分のオリゴ糖を合成する目的で行った。

2.3. 筆者らはすでに、特異な構造を有する分枝糖鎖をラムノースから4行程で合成することに成功し天然物の相対構造を明らかにした³⁾。この相対構造は NMR により決定されたが絶対構造の決定はその旋光度の絶対値が小さいため困難であった。そこで CD スペクトルを測定した結果、天然物および合成品のスペクトルは互に正の Cotton 効果を示し完全に一致した。従ってこの構造は、4,6-dideoxy-4[(R)-2-methoxypropanamido]-3-C-methyl-2-O-methyl-L-mannopyranose であることが判明した。

つぎに Kan N Acyl (1→3) Fucp の合成に必要な 1,2,4 位が保護されたフコピリノシドを下記のルートで収率良く合成した。グルコースより4行程で得られるアルトロース誘導体(2)を原料とし塩化メチレン中ジメチルアミノピリジンを経過し無水安息香酸と反応させ相当する2-O-ベンゾイル体(3)を84%の収率

で得た。さらにこれを塩化炭素中 NBS と反応させてアセタールを閉鎖し、6-ブロム誘導体(4)を定量的に得た。次に常法によりアセチル化し定量的に(5)とし、さらにジメチルメルホキシド中 80°C にて DBU を作用させ 95% の高収率で相当するヘンツ誘導体(6)へと変換した。この方法は一般に用いられている AgF 法、DBU/ベンゼン法にくらべて収率が良く有効な方法であると思われる。適用限界についてさらに現在検討中である。化合物(5)を常法によりエタノール中 Pd/C-H₂ を用いて接触還元し相当する1-フコース誘導体(7)を80%の収率で得た。エタノール中塩酸を用い脱アセチル化し定量的に(8)を得た。現在んとはおよび是とキシロースとの選択的グリコシド化について検討中である。



1. S.W.Hunter, I.Jardine, D.L.Yanagihara, and P.J.Brennan, *Biochemistry* 1985, 24, 2798-2805
2. J.Yoshimura, K.sato, A.Ageel, R.B.Singh and H.Hashimoto, *Carbohydr.Res.*, accepted for publication.

アミダ・アキール・いたやすのふ・はしもとひろのふ・よしむらじゅうじ・さとうけんいち。