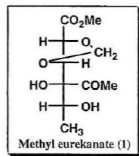


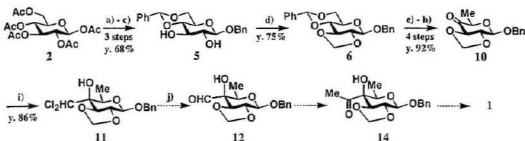
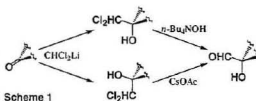
(神奈川大工) 佐藤憲一・武石ゆかり・赤井昭二・堀 浩之

Synthetic study of methyl eurekanate in Flambamycin (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Sato, Ken-ichi; Takeishi, Yukari; Akai, Shoji; Hori, Hiroyuki

1. 分枝糖の一つである Methyl eurekanate (1) は、ペニシリン耐性菌をも含む種々のグラム陽性菌に強い抗菌活性を示す Flambamycin の構成糖として知られている。この 1 の過去の合成法<sup>1)</sup>では、分枝鎖構築の際、ウロースに対し有機金属化合物を付加させる手法が用いられてきたが、二種のエピマーが生成する為、効率的に分枝糖を合成していなかった。今回演者らは、上記分枝鎖の構築が当研究室で確立した  $\alpha$ -ヒドロキシアルデヒド合成法<sup>2)</sup> (Scheme 1) を用いることで効率的に行えると考え、この考えに基づき標題化合物 1 の新規合成研究を行ったので報告する。



2, 3. 過去の合成法では基質に  $\alpha$  体を用いていた為、2,3 位のメチリデン化が 43%と低収率であった。そこで本研究では、分枝鎖導入の立体選択性を考慮する必要がないので、メチリデン化に有利な  $\beta$  体を用いて検討した結果、相当する誘導体 6 を 75%の収率で得た。続いて 3 工程を経て収率良くウロース体 10 へと導いた後、ジクロロメチルリチウムを用いる増炭を行ったところ 11 が単一物で得られた。今後、テトラブチルアンモニウムヒドロキsidを用いて望む立体配置を有する  $\alpha$ -ヒドロキシアルデヒド体 12 へ導くことで、効率良く標題化合物 1 が合成できると考えている。



Scheme 2. Reagents and conditions: a)  $\text{BnOH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . b)  $\text{NaOMe}$ ,  $\text{MeOH}$ . c)  $\text{PhCH(OMe)}_2$ ,  $p\text{-TsOH}$ ,  $\text{DMF}$ . d)  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{DMF}$ . e) 70%  $\text{AcOH}$  aq. f)  $\text{MsCl}$ ,  $\text{Py.}$  g)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{DMSO}$ . h) Dess-Martin periodinane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . i)  $\text{LDA}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -THF. j)  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ , Toluene.

1) J. Yoshimura, et al., *Carbohydr. Res.*, **85**, C5 (1980).2) K. Sato, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 225 (1997).