

架橋型 C-グリコシド天然物グラナチシンの合成研究

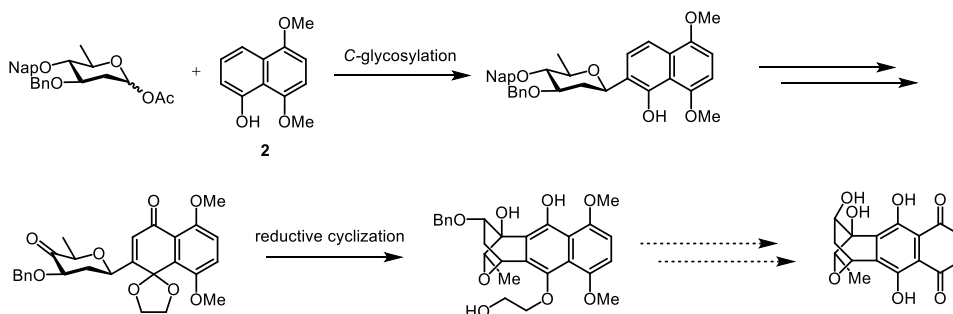
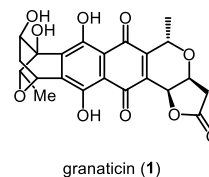
(東工大院理¹⁾ ○吉川卓也¹・安藤吉勇¹・鈴木啓介¹・大森 建¹

Synthetic study on granaticin, a doubly-linked C-glycoside natural product (¹*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Takuya Yoshikawa,¹ Yoshio Ando,¹ Keisuke Suzuki,¹ Ken Ohmori¹

Granaticin (**1**) is a pyranonaphthoquinone-type natural product isolated from the culture of the actinomycete *Streptomyces olivaceus* and has antibacterial activity against Gram-positive bacteria.¹⁾ The structure features an oxabicyclo[2.2.2]octene skeleton, which consists of the olivose unit fused to the naphthazarine core. In this study, we employed naphthol **2** as a model substrate to construct the oxabicyclo[2.2.2]octene skeleton. The construction of the oxabicyclo skeleton was enabled by using a C-glycosylation,²⁾ dearomatization and a reductive cyclization.³⁾ Further conversion to the naphthazarine structure was also examined, which will be discussed herein.

Keywords : oxabicyclo skeleton, C-glycosylation, reductive cyclization, naphthazarin

グラナチシン(**1**)は放線菌 *Streptomyces olivaceus* の培養液より単離されたピラノナフトキノ系天然物であり、グラム陽性菌に対する抗菌活性を有する¹⁾。また、構造的特徴としてナフタザリン骨格にオリボース由来の構造単位が融着したオキサビシクロ[2.2.2]オクテン骨格をもつ。今回我々は、ナフトール **2** をモデル基質に用い、合成上の課題であるオキサビシクロ骨格の構築を検討した。鍵となるビシクロ環の構築は、当研究室にて開発されたナフトール誘導体の C-グリコシル化反応²⁾、脱芳香族化、そして還元的環化反応³⁾を順次適用することにより行った。さらに、天然物の部分骨格であるナフタザリン構造への変換も検討した。本発表では、その詳細について述べる。



- 1) R. Corbaz, L. Ettlinger, E. Gäumann, J. Kalvoda, W. Keller-Schierlein, F. Kradolfer, B. K. Manukian, L. Neipp, V. Prelog, P. Reusser, H. Zähler, *Helv. Chem. Acta*, **1957**, *40*, 1262–1269.
- 2) T. Matsumoto, M. Katsuki, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6935–6188.
- 3) Y. Ando, T. Fukazawa, K. Ohmori, K. Suzuki, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1103–1106.