

## γ-ルブロマイシンの合成研究：ナフトキノンの光化学反応における置換基効果

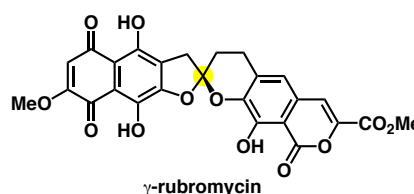
(東工大理) ○小川大智・安藤吉勇・鈴木啓介・大森 建

Synthetic Study on γ-Rubromycin: Substituent Effect in Photochemical Reaction of Naphthoquinone (*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Daichi Ogawa, Yoshio Ando, Keisuke Suzuki, Ken Ohmori

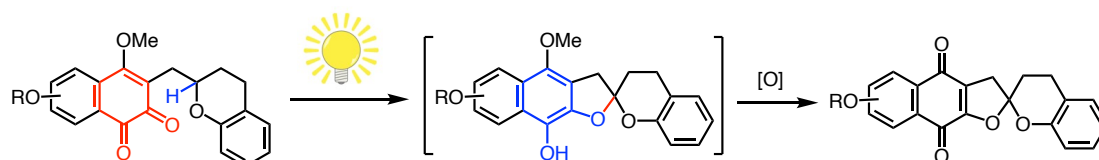
γ-Rubromycin, isolated from *Streptomyces collinus*, constitutes a class of polyketide-derived natural products having antimicrobial and telomerase inhibitory activities. This structure features a naphthazarin and an isocoumarin connected through a 5,6-spiroacetal structure, which contains only one stereogenic center. Although many total syntheses have been reported so far, there is no precedent on the stereocontrolled construction of the spiroacetal center. We previously demonstrated the stereospecific photochemical conversion of the model naphthoquinone, giving the corresponding 5,6-spiroacetal derivative in a chiral, non-racemic form. However, this photochemical reaction was not applicable in the real system. Herein, we will report further pursue on the substituent effects in the photoreaction. Details will be discussed in this presentation.

**Keywords :** γ-Rubromycin; Photochemical Reaction; Naphthoquinone; Spiroacetal; Natural Product Synthesis

γ-ルブロマイシンは、放線菌から単離された抗菌活性、テロメラーゼ阻害活性を示す天然物である。その構造は、唯一の不斉点であるスピロアセタール炭素を介して、ナフタザリンとイソクマリンが結合した骨格を特徴とする。これまでに多くの合成研究が報告されているが、そのスピロアセタール中心の立体制御に成功した例はない。



先に我々はオルトナフトキノンの光化学反応によるスピロアセタール合成法を開発し、モデル化合物において、その立体特異的な構築に成功した<sup>1)</sup>。しかし、この光反応を実際の系に適用すると、まったく進行しないことが分った。今回、その原因を探るべく、ナフトキノンの置換基効果について検討したところ、光照射条件における反応性が置換基の位置に大きく依存することが分った。本講演ではその詳細を述べる。



1) F. Wakita, Y. Ando, K. Ohmori, K. Suzuki, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3928.