

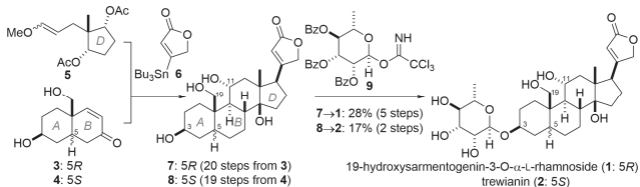
26S-am09S

カルデノリド類の全合成

○中川 雄喜¹, 向井 健¹, 福島 圭一郎¹, 占部 大介¹, 井上 将行¹ (¹東大院薬)

【目的】カルデノリドはがん細胞に対して細胞毒性を持つ天然物群である。この天然物群に属する 19-ヒドロキシサルメントゲンニンラムノシド (**1**) やトレウィアニン (**2**) にも細胞毒性が期待されるが、純粋標品の入手が困難なため活性試験が行われていない。そこで **1, 2** の活性試験に向けた試料供給を目指し、**3, 4** から 2 つのフラグメントを連結して合成したアグリコン **7**¹, **8** を配糖体 **1, 2** へとそれぞれ導いた。

【方法・結果】**7** および **8** から、位置選択的な反応を駆使し、配糖体 **1, 2** を合成した。テトラオール **7** の C11, 19 位ヒドロキシ基を選択的に保護した後、C3 位へのグリコシル化と、保護基の除去により 5 工程にて **1** を合成した。次に **2** の合成を検討した。その結果、**8** の C3 位第二級ヒドロキシ基が他の 3 つのヒドロキシ基よりも反応性が高いことが分かった。すなわち、**8** に対し **9** を作用させると、C3 位がグリコシル化したモノグリコシル化体が得られた。続いて、3 つのベンゾイル基の除去により、2 工程にて **2** を合成することに成功した。



【参考文献】 1) Mukai, K.; Urabe, D.; Kasuya, S.; Aoki, N.; Inoue, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5300.