

ランベルテロールの全合成：マイコパラサイト現象真の活性物質の解明

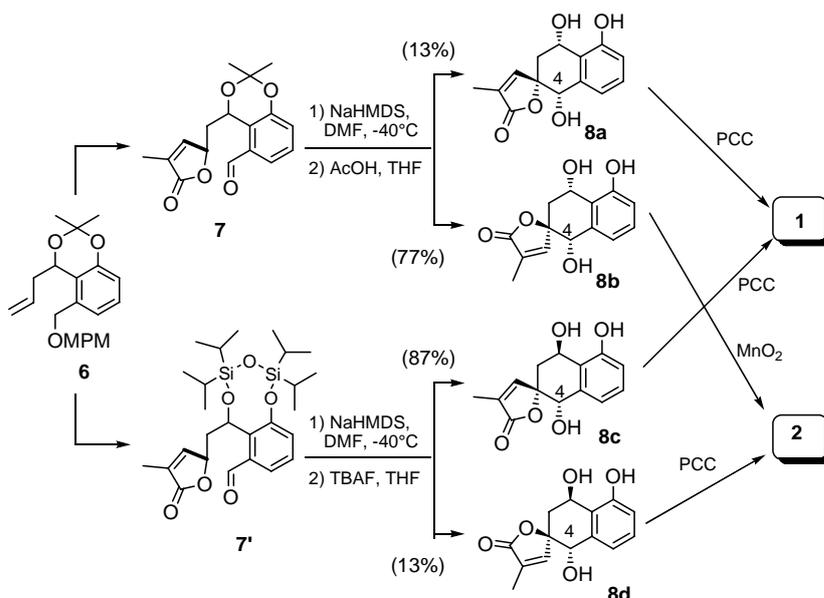
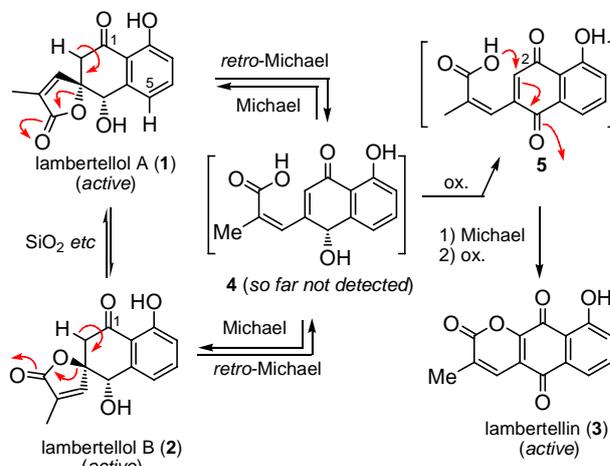
(弘前大学農学生命科学部) ○橋本勝・野宮正浩・高田晃

糸状菌 *Lambertella corni-maris* (*L. c.*) は寒天培地上で *Monilinia fructigena* (*M. f.*) に対してマイコパラサイトする。本現象は時としてリンゴ果実上でも観測され、これはリンゴ夏念珠病の病状機構と考えられている。我々は、これまでにパラサイト (*L. c.*) は、宿主 (*M. f.*) 共存下でのみ lambertellols A (**1**), B (**2**) 及び lambertellin (**3**) を生産すること、**3** は若干活性が劣るものの **1, 2** は宿主に対して強い成長阻害を引き起こすことを明らかにし、これら化合物は、マイコパラサイト関連物質と推定している<sup>1,2</sup>。しかし、**1, 2** は未検出のカルボン酸 **4** を経由して容易に互変異性化し、また、キノン **5** を経由した **3** への分解も観測されることから、真の活性物質の特定には至っていない。

我々は、**1, 2** 及びその安定誘導体を合成し、構造活性相関をもとに真の活性物質を特定することとした。容易に調製可能な **6** の二重結合を手がかりに、ブテノリドを構築して **7** を合成した。**7** に低温下 NaHMDS を作用させたところ、望む環化反応が進行し、保護器の除去後、triol **8a** および **8b** をそれぞれ収率 13%、77% で得た。それぞれを PCC あるいは MnO<sub>2</sub> で酸化することにより天然物 **1**,

**2** を合成した。いずれの酸化反応においても、立体障害の著しい 4 位水酸基の酸化は観測されなかった。興味深いことに、ジシロキサニリデン **7b** の場合、環化反応の選択性が異なり、**8c, 8d** を与えることが判明した。光学活性 HPLC を利用し **8a-d, 1** 及び **2** の両鏡像体を光学活性体として合成した。

ポスターではこれらを用いた構造活性相関、真の活性体についても発表いたします。



- (1) Murakami, T. *et al.*, *Biosci. Biotech. Biochem.* **2007**, *71*, 1230-1235.
- (2) Murakami, T. *et al.*, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 157-160.