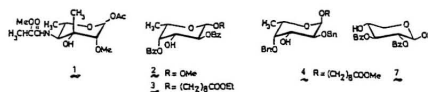


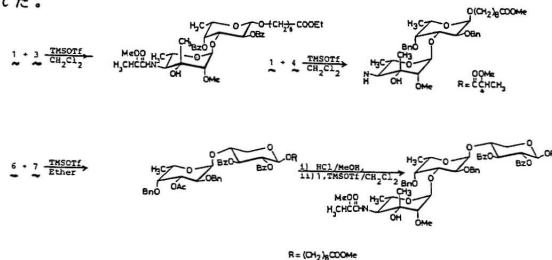
1. 多くの非定形 mycobacterium の抗原性、さらに病原性や薬剤耐性などを、近年見出された細胞壁成分であるリポオリゴ糖 (LOS) や糖ペプチド脂質に関連づけようであろうと考えられている。M. kansasii の LOS は、糖鎖の構造がほぼ明らかにされた数少ない例であり、脂質の結合したトレハロースを有する。それと逆の末端には N-acylkansosamine と称される分枝糖を含み、下記のような構造¹⁾をもつが、演者らは抗原性発現のエピトープとされているその末端の三糖部分に興味をもちタンパクと結合しうる末端二糖およびオリゴ糖の誘導体を合成した。

KanNAcyl(1→3)Fucp(1→4)[Xylpβ(1→4)]sL-3-O-Me-Rhapα(1→3)Glc₄
 2, 3. はじめに、エピトープ部分を構成する三糖の結合ユニットを次のように合成した。N-acylkansosamine 誘導体 **1** の合成についてはすでに発表²⁾した。フコース部分のユニット **2**~**4** は D-グルコースより合成した。**3** および **4** は昨年³⁾の年会において発表した **2** より誘導した。すなわち、**2** をモノクロルアセチル化、ついでアセトリスして、さらに常法によりグリコシルプロミドとして 9-ヒドロキシノナン酸メチル (**5**) と Hg(CN)₂ を用いて縮合して **3** をえた (3 工程で収率 40%)。一方、**2** をテトラヒドロピラニル (THP) 化し、脱ベンゾイル化ついでベンジル化した後、THP についてグリコシドを加水分解して得られる 2,4-ジ-O-ベンジル-L-フコースをアセチル化して相当する 1,3-ジアセタート **6** を得、これを IMSOIf を用いて **5** と縮合して **4** を得た (6 工程で収率 55%)。キシロース部分のユニット **7** は

既知のベンジル 2,3-ジ-O-ベンゾイル-α-D-キシピラノシド (**8**) より誘導した。すなわち、**8** を還元により脱ベンジル化ついでアセチル化し得られる 1,4-ジアセタートと **5** を IMSOIf で縮合して **7** を得た。



二糖および三糖誘導体の合成は次のように行った。グリコシド結合の立体構造はケミカルシフト、J_{CH} および NOE などにより確認された。



さらに、オリゴ糖鎖を伸長するための検討についても述べる。

- 1) S. W. Hunter et al., Biochemistry, 24, 2798 (1985).
- 2) J. Yoshimura et al., Carbohydr. Res., 144, C15 (1985).