

Desmosome の isoChichibabin ピリジニウム合成

(上智大理工) ○鈴木 貴裕・田中 尚・臼杵 豊展

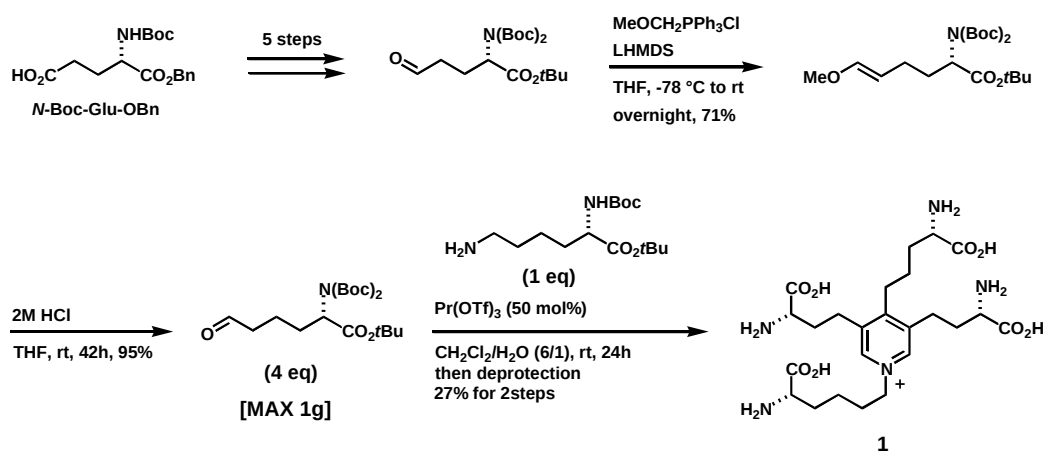
Synthesis of desmosine via isoChichibabin pyridinium synthesis (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Takahiro Suzuki, Nao Tanaka, Toyonobu Usuki

Desmosine (**1**) and isodesmosine are crosslinking amino acids of elastin and are biosynthetically formed via continuous condensation of lysine (1 equiv) and allysine (3 equiv). In our laboratory, selective synthesis of **1** was achieved via isoChichibabin pyridinium synthesis with small scale. In this study, scalable synthesis of **1** was investigated and isoChichibabin pyridinium synthesis using 1 g of aldehyde (allysine) was achieved. Wittig reaction with $\text{MeOCH}_2\text{PPh}_3\text{Cl}$ was also investigated for synthesis of the aldehyde.

Keywords : Elastin; Desmosine; isoChichibabin Pyridinium Synthesis; Wittig reaction

Desmosine (**1**)および isodesmosine は、生体組織の弾性・伸縮性を司る弾性線維タンパク質であるエラスチンの架橋アミノ酸である。当研究室では、1,3,4,5 位四置換ピリジニウムを選択的に得ることが可能な isoChichibabin ピリジニウム合成を開発した¹⁾。しかし、本反応のスケールは、原料のアルデヒドが数 10 mg という比較的小スケールに留まっていた。

本研究では、**1** の大量供給を目指し、 $\text{Pr}(\text{OTf})_3$ による isoChichibabin ピリジニウム合成を用いた、大スケールでの合成を検討した。まず、アルデヒド合成のグルタミン酸保護体の増炭反応において、 $\text{MeOCH}_2\text{PPh}_3\text{Cl}$ を用いた Wittig 反応の検討により、従来よりも短段階となった。そして、アルデヒドを 1 g とした中程度のスケールにおいて、isoChichibabin ピリジニウム合成を遂行したところ、首尾よく **1** の選択的合成を達成し、74 mg の **1** を得ることに成功した。



1) Tanaka, N.; Kurita, M.; Murakami, Y.; Usuki, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 21, 6002.