

アミド窒素に対する金触媒を用いた新規*N,O*-アセタール構築法の開発Gold-catalyzed novel *N,O*-acetal formation of amide nitrogen大澤 宏祐<sup>1</sup>、○落合 翔太<sup>1</sup>、窪田 隼也<sup>1</sup>、土井 隆行<sup>1</sup>Kosuke Ohsawa<sup>1</sup>, ○Shota Ochiai<sup>1</sup>, Junya Kubota<sup>1</sup>, Takayuki Doi<sup>1</sup>

1. 東北大院薬

1. Grad. Sch. Pharm. Sci., Tohoku Univ.

[目的] Stalobacin Iは、グラム陽性菌に対して強い抗菌活性を示すペプチド抗生物質であり、二本のペプチド鎖が立体的に混んだ位置で*N,O*-アセタール結合を介して連結した非常にまれな構造を取っている。<sup>1)</sup>我々はこれまでにオルト-エチニル安息香酸エステル構造を持つ **1** に対して金触媒を作用させることで生じるアシルイミニウムカチオン**2**が、かさ高いアルコールと速やかに反応し、従来法では合成困難な*N,O*-アセタール**3**を高収率で得る手法を開発している。<sup>2)</sup>今回、反応条件の最適化ならびに基質適応範囲の拡張を行ったので以下報告する。

[方法、結果] 検討の結果、調製した**1**に対して、MS4A存在下Ph<sub>3</sub>PAuOTfを作用させたところ、系中で発生した**2**に対し種々のアルコールの求核攻撃が速やかに進行し、望む**3**を得ることができた。本反応では、ペプチド合成で広く利用されているAlloc、Cbz、Fmoc、Boc、および*t*Buエステルなどの保護基を、損うことなく所望の生成物を与えることがわかった。本発表では、ペプチド化合物への適用についても併せて報告する。

1) Matsui, K.; Kan, Y.; Kikuchi, J.; Matsushima, K.; Takemura, M.; Maki, H.; Kozono, I.; Ueda, T.; Minagawa K. *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 6090–6095.

2) 日本薬学会第140年会, 26G-am13S, 大澤宏祐, 落合翔太, 窪田隼也, 土井隆行

