

(<sup>1</sup>横浜市大院生命ナノ、<sup>2</sup>北大院水、<sup>3</sup>函館高専)

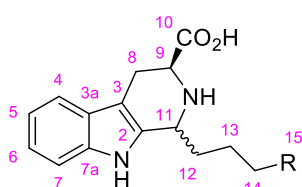
○入江樂<sup>1</sup>、宮古圭<sup>2</sup>、松永智子<sup>3</sup>、酒井隆一<sup>2</sup>、及川雅人<sup>1</sup>

前演題(A05)で報告したとおり、私たちが全合成を達成した protoaculeine B (pACU-B) の提唱構造の各種 NMR、MS/MS スペクトルは、天然物のものと一致しなかった<sup>1</sup>。そこで天然物のスペクトルデータの再精査をおこなった結果、正しい構造は基本骨格として *cis*-tetrahydro- $\beta$ -carboline を有すると予想された。この骨格は、トリプトファンとアルデヒドの Pictet-Spengler 反応で構築することができる。

私たちはまず tryptophan と pentanal からモデル化合物 **1, 2** (図 1) を調製した。両ジアステレオマーの NMR スペクトルをそれぞれ天然物と比較したところ、予想通り *cis* 体 **1** が天然物のスペクトルを概ね再現することが判明した。また **1** は DDQ を用いた酸化処理によって共役系が拡張 ( $\beta$ -carboline) するという、天然物と同様の反応性を示すことも確かめられた。

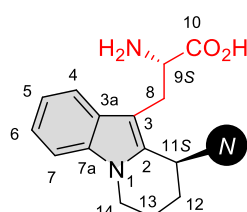
これらの知見をもとに私たちは、より構造が天然物に近いモデル化合物 **3, 4** (図 1) の合成を試み、完全無保護の tryptophan とアミノ基無保護の 4,4-diethoxybutylamine が Pictet-Spengler 反応することを見出した。天然物と同じく重水で測定した **3** の各種 NMR スペクトル (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, COSY, NOESY) および MS/MS スペクトルは、いずれも天然物の基本骨格部分と良い一致を示した。また **3** は塩酸酸性条件での加熱により、天然物と同様に共役系が拡張した。

以上の結果より pACU-B の化学構造を図 2 のように訂正するに至った<sup>2</sup>。



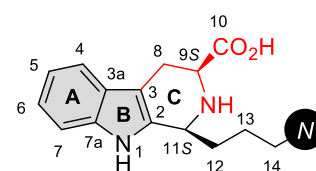
*cis*-**1** (11*S*<sup>\*</sup>, R = Me)  
*trans*-**2** (11*R*<sup>\*</sup>, R = Me)  
*cis*-**3** (11*S*<sup>\*</sup>, R = NH<sub>2</sub>)  
*trans*-**4** (11*R*<sup>\*</sup>, R = NH<sub>2</sub>)

図 1. 合成モデル化合物



Initially proposed structure for protoaculeine B (pACU-B)

revision



Newly proposed structure (this work)

**N** : long-chain polyamine

図 2. 構造訂正の概要

- [1] R. Irie, M. Miyahara, S. Nakamura, A. Honda, R. Sakai and M. Oikawa, *J. Nat. Prod.* **2020**, *83*, 2769–2775.  
 [2] R. Irie, K. Miyako, S. Matsunaga, R. Sakai and M. Oikawa, *ChemRxiv*. **2020**, preprint (DOI: 10.26434/chemrxiv.13066082.v1).