

## 翻訳後修飾アミノ酸 protoaculeine B の構造訂正

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

Structural revision of protoaculeine B, a posttranslationally modified amino acid

(<sup>1</sup>Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, <sup>2</sup>Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido University, <sup>3</sup>National Institute of Technology, Hakodate College)

○Raku Irie,<sup>1</sup> Kei Miyako,<sup>2</sup> Satoko Matsunaga,<sup>3</sup> Ryuichi Sakai,<sup>2</sup> Masato Oikawa<sup>1</sup>

Protoaculeine B is a posttranslationally modified amino acid isolated from marine sponges. Last year, we had achieved the total synthesis of the proposed structure of protoaculeine B. However, the spectroscopic data of our synthetic compound were found to be inconsistent with those of the natural product. Here, we prepared the truncated model compounds and compared their NMR and mass spectra and chemical reactivity with those of natural protoaculeine B. The synthetic models reproduced the profiles of the natural product well, which was conclusive of structural revision.

**Keywords** : Marine Natural Products; Posttranslationally Modification; Tryptophan; Structural Revision; NMR

Protoaculeine B は海綿動物より見出された、トリプトファンがポリアミン鎖による翻訳後修飾を受けたアミノ酸である<sup>1</sup>。私たちは昨年、この提唱構造の全合成を達成したが、各種スペクトルデータは天然物と一致しなかった<sup>2</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。実際に合成したモデル化合物の NMR、MS/MS スペクトル、および化学反応性は天然物の基本骨格部分と良い一致を示したため、構造訂正に至った (図 1)<sup>3</sup>。

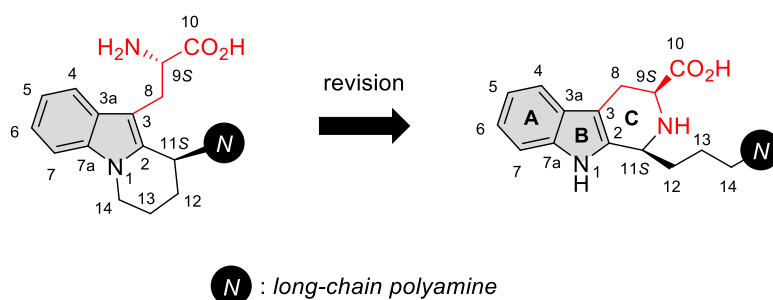


図 1. 構造訂正の概要

[1] S. Matsunaga, R. Kishi, K. Otsuka, M. Fujita, M. Oikawa, R. Sakai, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3090–3093.

[2] (a) 宮原 正義, 入江 樂, 酒井 隆一, 入江 由美, 入江 一浩, 及川 雅人, 日本化学会第 100 春季年会, 2020 年 3 月 (b) R. Irie, M. Miyahara, S. Nakamura, A. Honda, R. Sakai and M. Oikawa, *J. Nat. Prod.* **2020**, *83*, 2769–2775.

[3] R. Irie, K. Miyako, S. Matsunaga, R. Sakai and M. Oikawa, *ChemRxiv.* **2020**, preprint (DOI: 10.26434/chemrxiv.13066082.v1).