

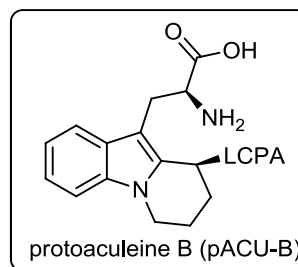
## プロトアーキュレイン B の合成研究

(横浜市大院生命ナノ) ○大塚一憲・石川裕一・高見澤聡・酒井隆一・及川雅人  
Synthetic studies on protoaculeine B (Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City Univ.)  
○OHTSUKA, Kazunori; ISHIKAWA, Yuichi; TAKAMIZAWA, Satoshi; SAKAI, Ryuichi;  
OIKAWA, Masato

**Abstract** : Protoaculeine B (pACU-B) is the *N*-terminal fragment of aculeine B isolated from marine sponge *Axinyssa aculeata* collected at Iriomote, Okinawa. We have started the synthetic study to establish the structure and to evaluate the biological activity of pACU-B. Here we report 13-step stereoselective synthesis of tryptophan-derived heterotricyclic moiety of pACU-B.

**Keywords** : tryptophan; aculeine; protoaculeine; Friedel-Crafts acylation; hydrogenation of enamide

沖縄に棲息する海綿 *Axinyssa aculeata* には細胞毒性を有するペプチドが含まれており、アーキュレイン B と命名された。近年、アーキュレイン B の *N* 末端アミノ酸として新規のアミノ酸であるプロトアーキュレイン B が単離された。この化合物は、各種機器分析によってトリプトファンから誘導された三環性骨格に、特異なポリアミンが縮合した化合物と推定されているが、構造の決定には至っていない。我々はプロトアーキュレイン B の構造決定と生物活性の評価を目的として合成を開始した。



プロトアーキュレイン B のポリアミン部位は合成の最終段階で導入することとし、まず鍵中間体となるアミノ酸 **1** を目的化合物として、その三環性骨格の構築に取り組んだ (Scheme 1)。L-トリプトファンを出発原料として、インドール *N*-アリル化、クロスメタセシス反応、フリーデルクラフツアシル化反応などを経て、オキシム化合物 **2** を合成することに成功した。続くオキシムのアミノ基への変換については、種々の反応条件を検討したところ、鉄のアセテート錯体と酢酸、無水酢酸を用いる条件を見だし、エナミド化合物 **3** が得られた。この化合物 **3** に対して、パラジウムによる接触水素化を行ったのち、順次、保護基の脱保護を行うことによって目的とする鍵中間体 **1** の合成を合計 13 段階で達成した。

