

## 海洋放線菌 *Streptomyces* sp.より得られた新規メロテルペノイド Actinoranone の構造

野川俊彦

天然物有機化学における構造決定において、立体配置、特に絶対配置の決定は益々重要度を増している。その方法には CD スペクトルや VCD スペクトルなどの物理化学的性質に基づくものや、合成的手法と NMR における磁気異方性効果を利用したモッシャー法（通常改良モッシャー法）、NMR の結合定数に基づく JBCA 法などがある。今回紹介する論文では二級アルコールの立体配置を改良モッシャー法により決定し、それに結合したメチン（四級炭素）の立体を NMR により決定している。その決定には最初 CH 間の結合定数 ( $J_{CH}$ ) を求めることを試みたがシグナルの複雑さからうまくいかず、ROESY スペクトルの相関を用いることで成功している。また、二重結合に隣接した四級炭素の立体は、始めに二重結合の酸化開裂反応による反応生成物の ROESY 相関による相対配置決定を行い続いて改良モッシャー法を試みている。この反応はうまくいかず絶対配置決定には至らなかったが、さらに別の反応を試すなどいくつかの絶対配置決定方法を試みている。最終的に絶対配置決定には至らなかったが、このような考え方は他の化合物の立体配置決定の際に参考になるものだと考え本論文を紹介することとした。

### 紹介論文

Actinoranone, a Cytotoxic Meroterpenoid of Unprecedented Structure from Marine Adapted *Streptomyces* sp.

Sang-Jip Nam, Christopher A. Kauffman, Lauren A. Paul, Paul R. Jensen, and William Fenical\* (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, U.S.A.)

*Organic Letters*, **15** (21), 5400-5403 (2013)

### 要旨

海洋放線菌 *Streptomyces* sp. より新規メロテルペノイド actinoranone を単離した。その平面構造を NMR や MS などの分光学的手法に基づき決定した。立体配置については、ROESY スペクトルにおける相関および改良モッシャー法により決定した。Actinoranone は、新奇なジヒドロナフタレノンポリケチドが二環性ジテルペノイド（ラブダン骨格）と結合した非常に特徴的な化合物であった。微生物からラブダン骨格を有する化合物が単離されたのはこれが初めてのことである。さらに、海洋放線菌からのジヒドロナフタレノン部位を有するメロテルペノイドの単離も初めてである。この化合物は、ヒト大腸がん由来細胞 HCT-116 に対して LD<sub>50</sub> 値で 2.0 μg/mL の細胞毒性を示した。