

# Supplementary Materials

## NMR Spectra of the New Compounds

Figure S1.  $^1\text{H}$  spectrum of TA1938 (1).

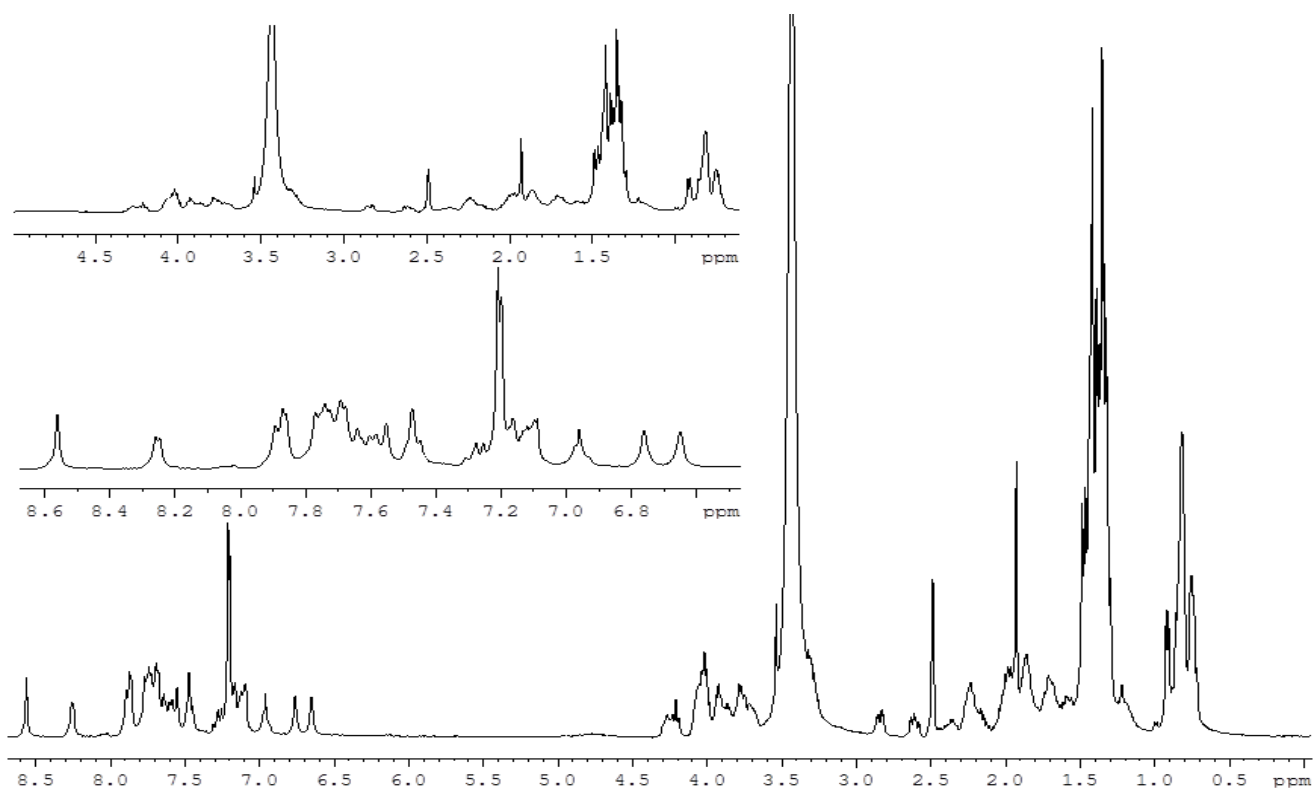


Figure S2.  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1938 (1).

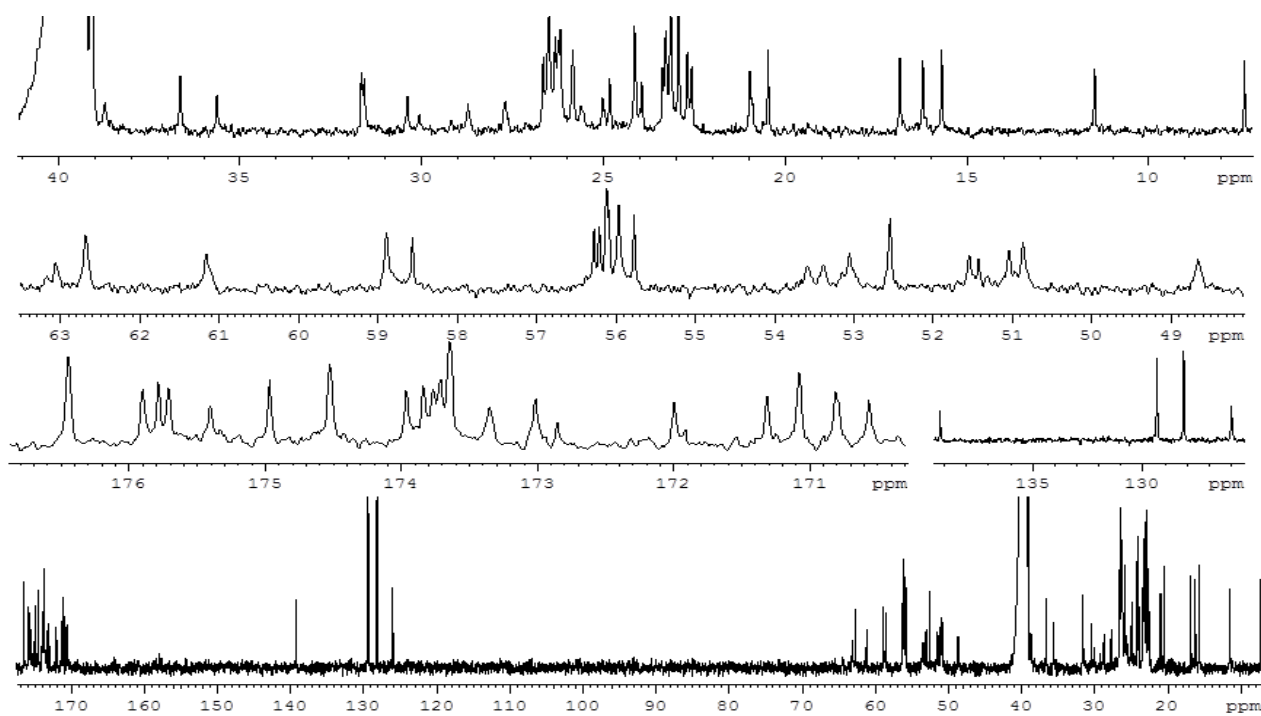


Figure S3. HSQC spectrum of TA1938 (1).

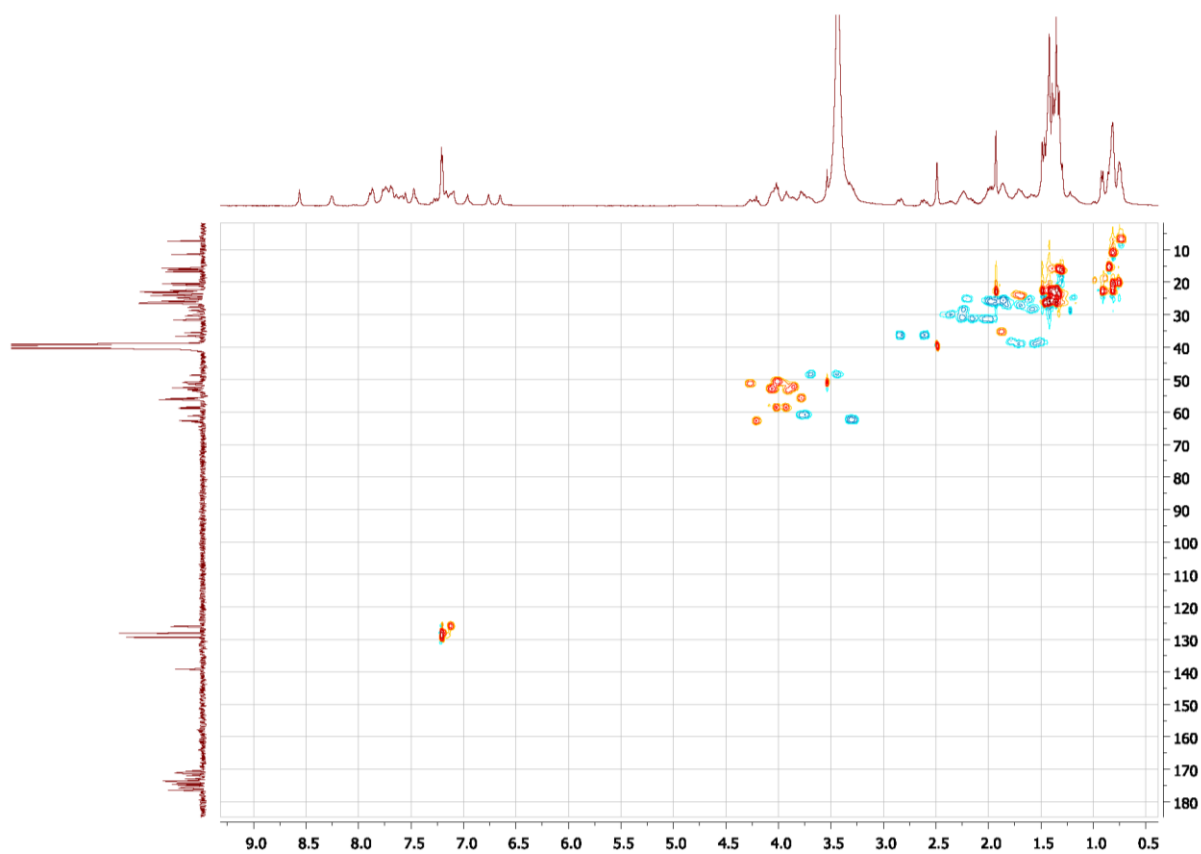


Figure S4. HMBC spectrum of TA1938 (1).

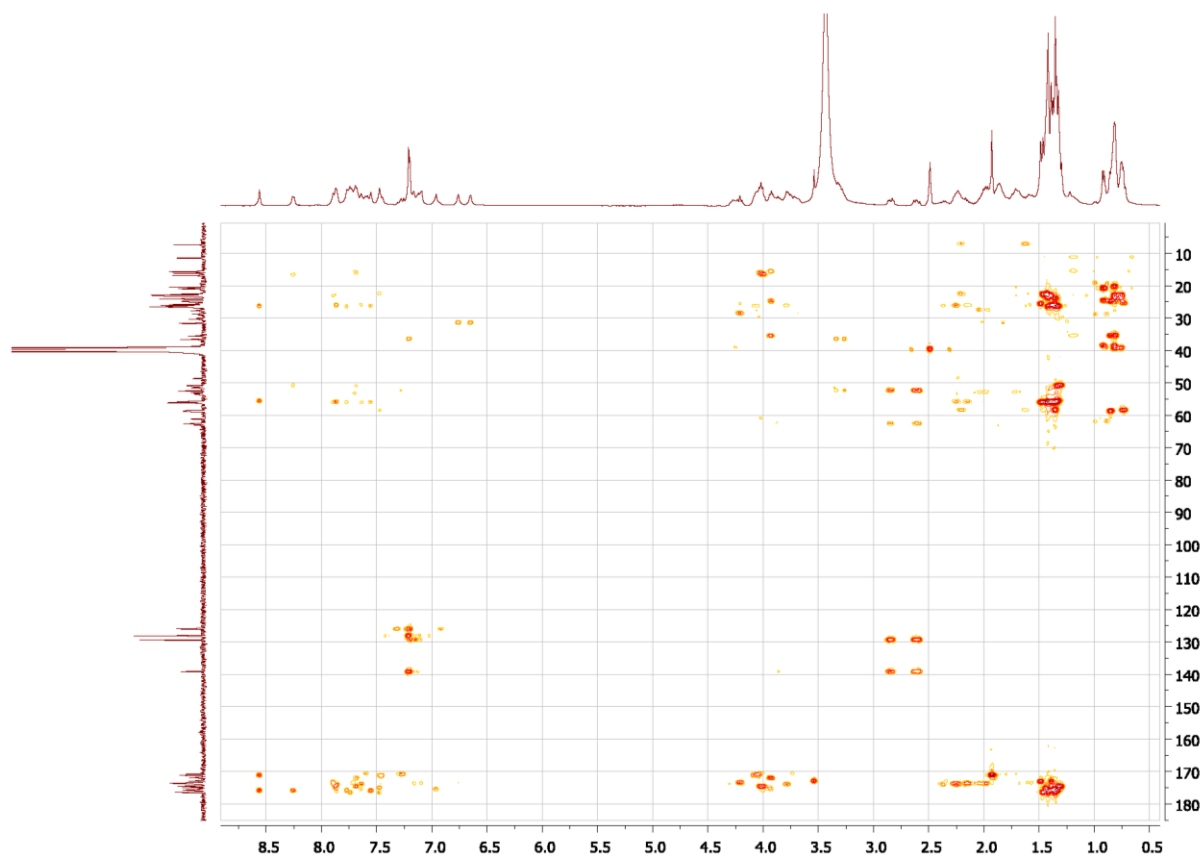


Figure S5. COSY spectrum of TA1938 (1).

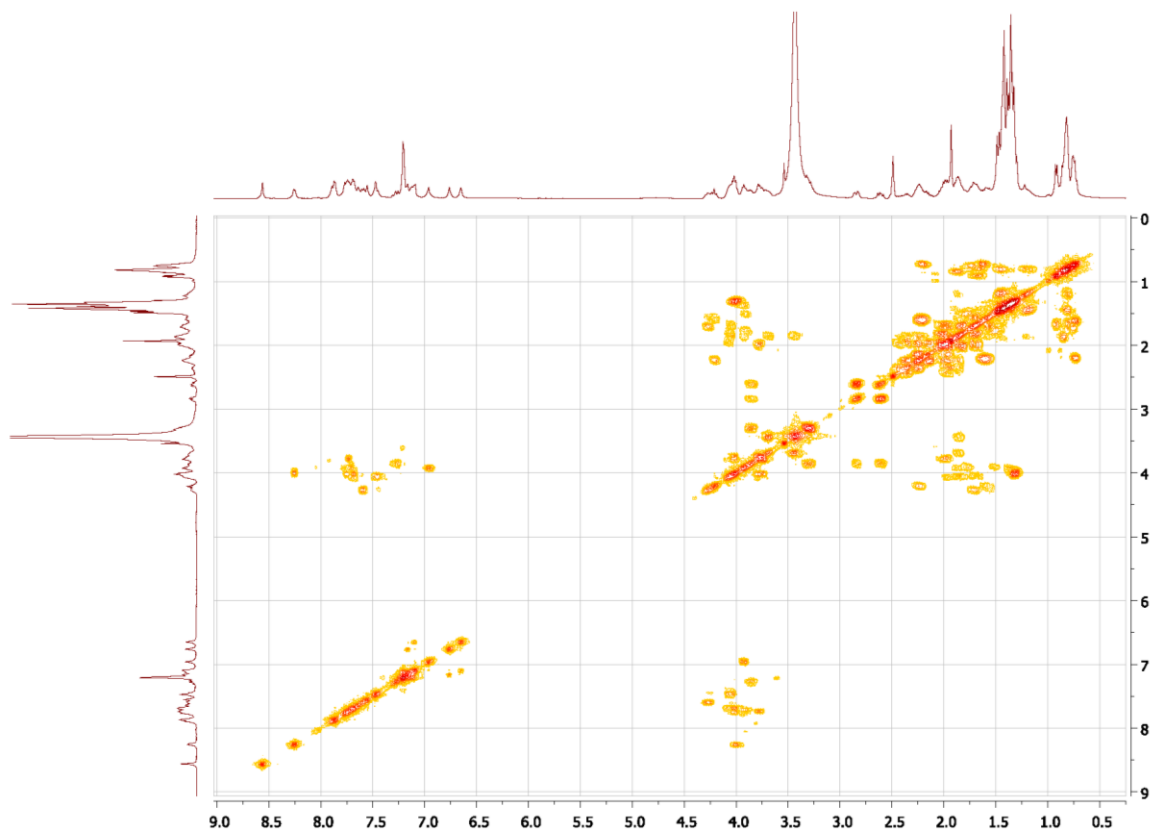
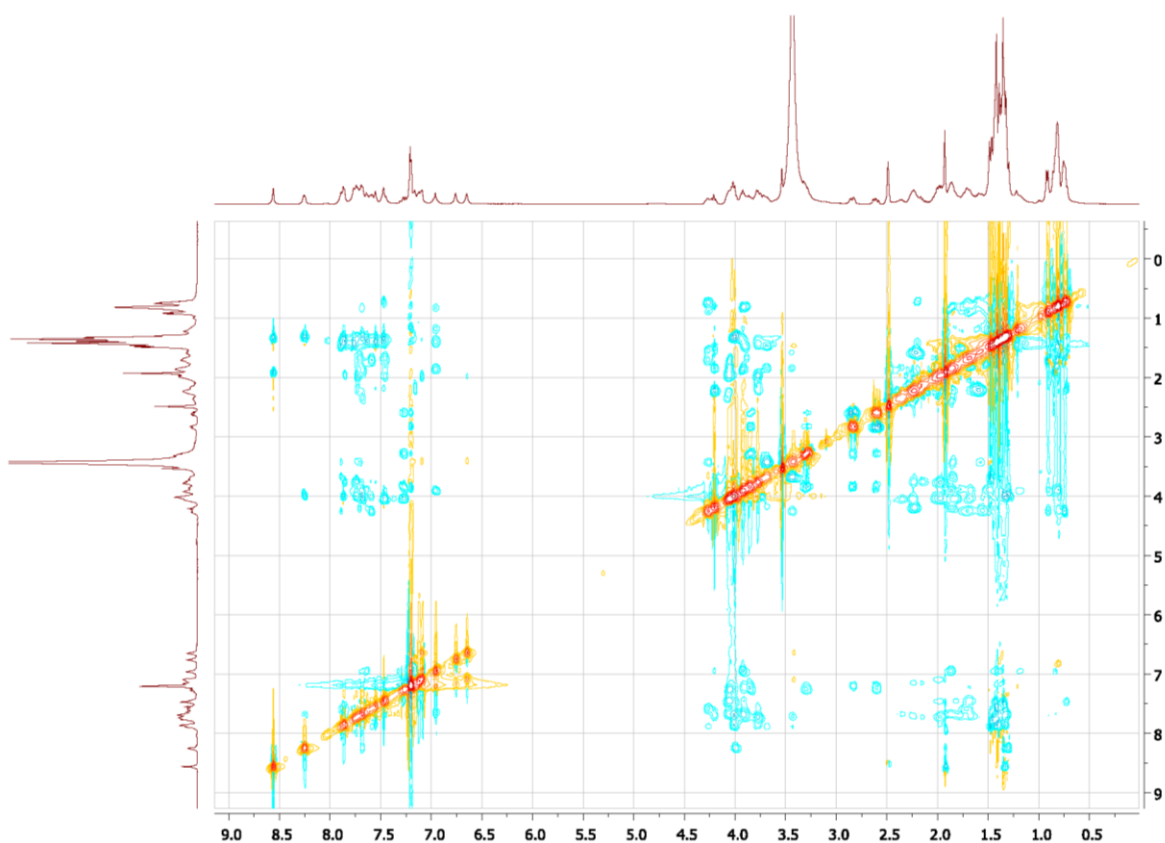
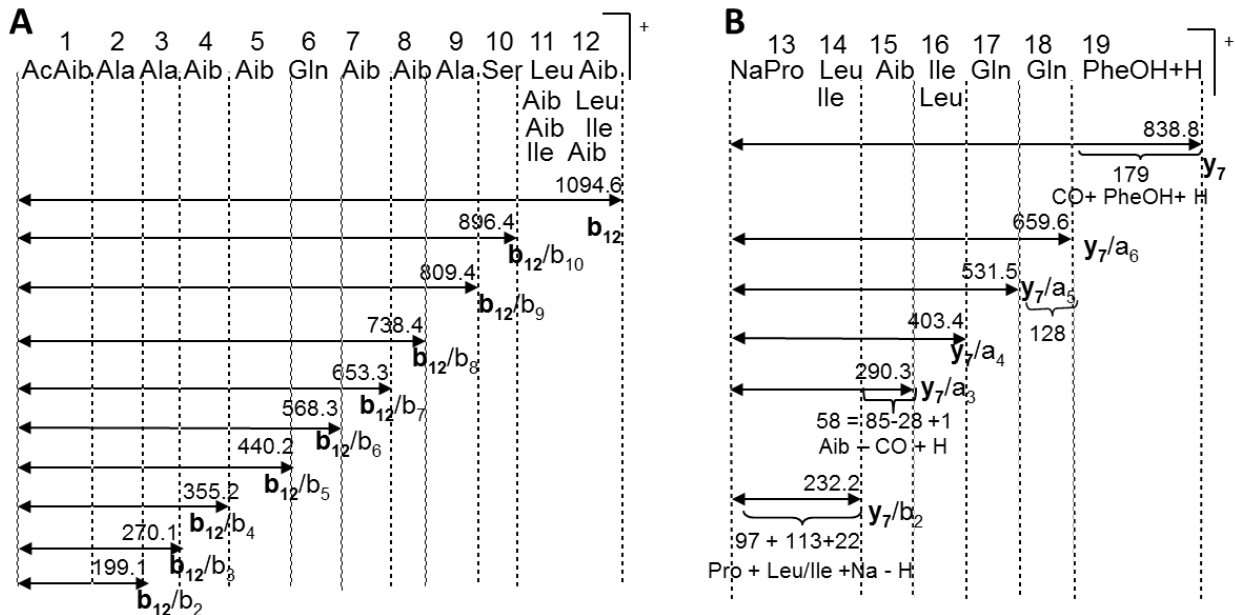


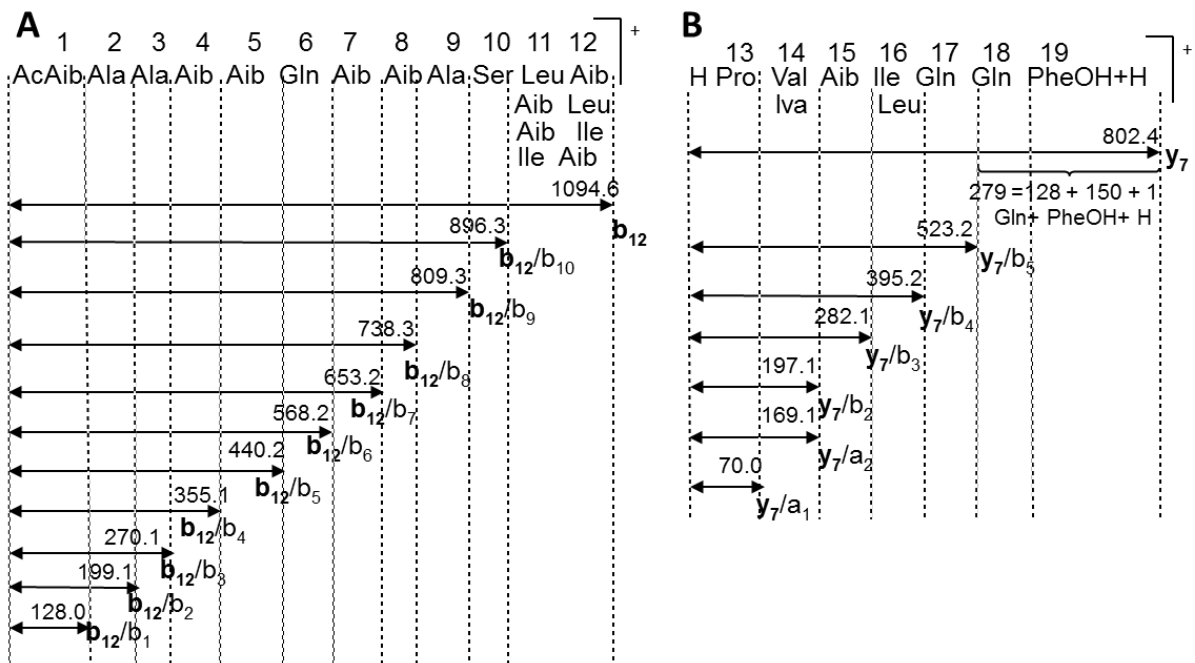
Figure S6. ROESY spectrum of TA1938 (1).



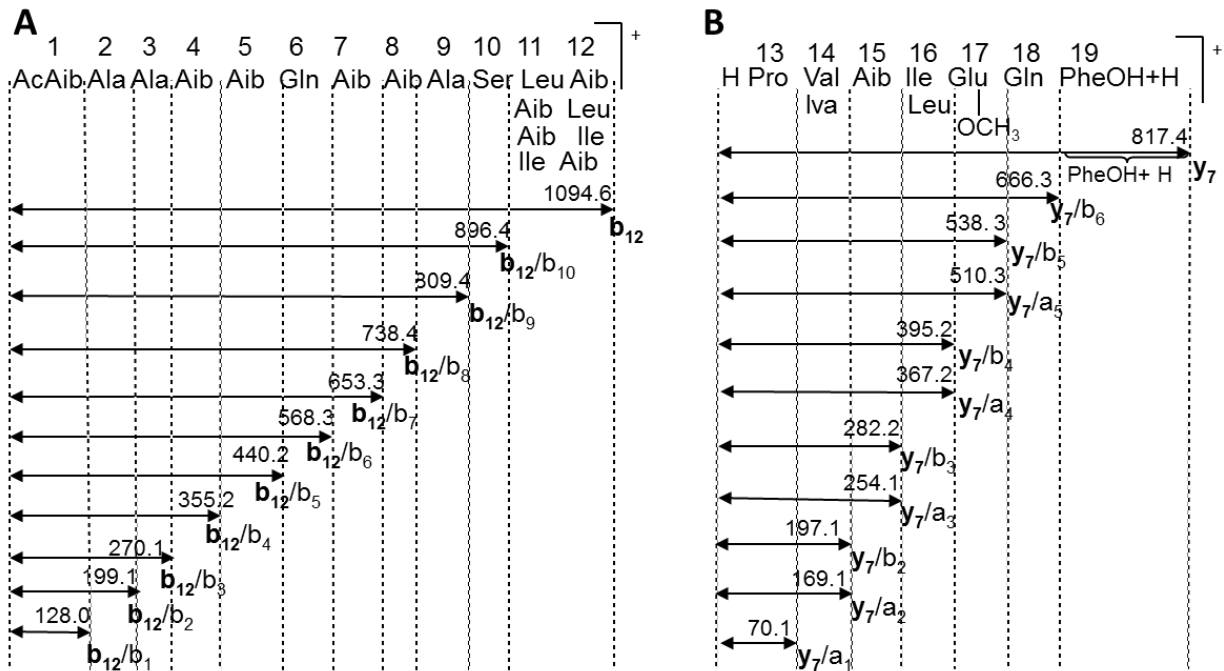
**Figure S7.** Secondary MS fragmentation of the TA1909 (2) ions at  $m/z$  1094.6 (A) and  $m/z$  838.8 (B).



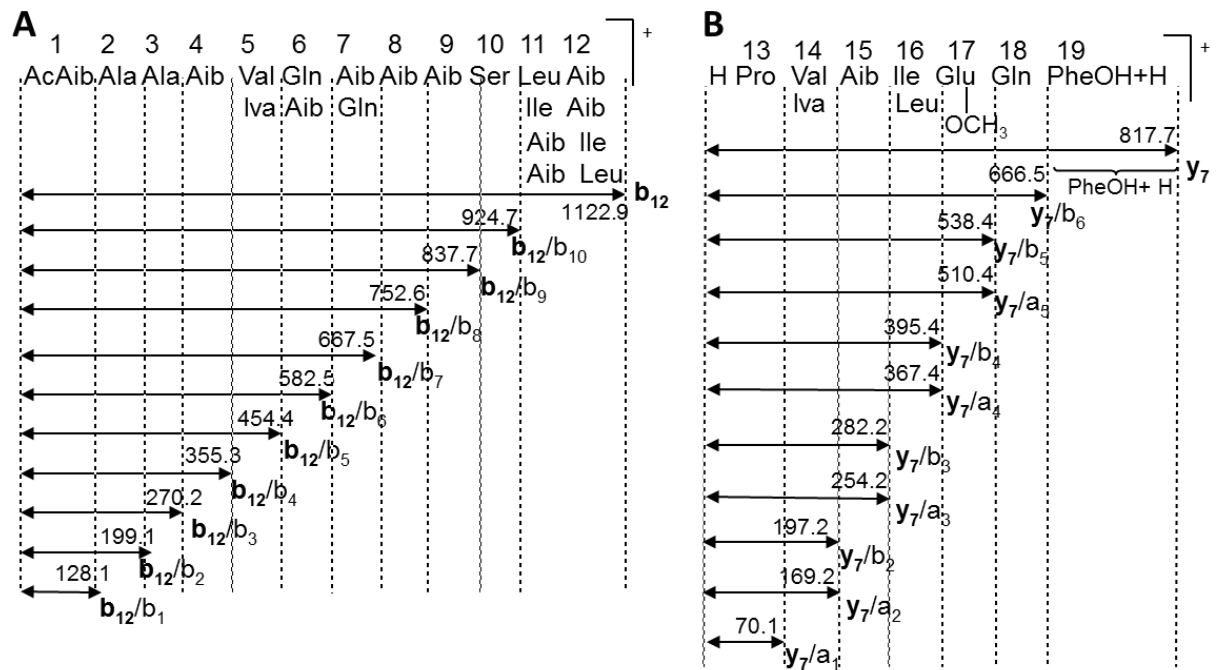
**Figure S8.** Secondary MS fragmentation of the TA1895 (3) ions at  $m/z$  1094.6 (A) and  $m/z$  802.5 (B).



**Figure S9.** Secondary MS fragmentation of the TA1896 (4) ions at  $m/z$  1094.6 (A) and  $m/z$  817.4 (B).

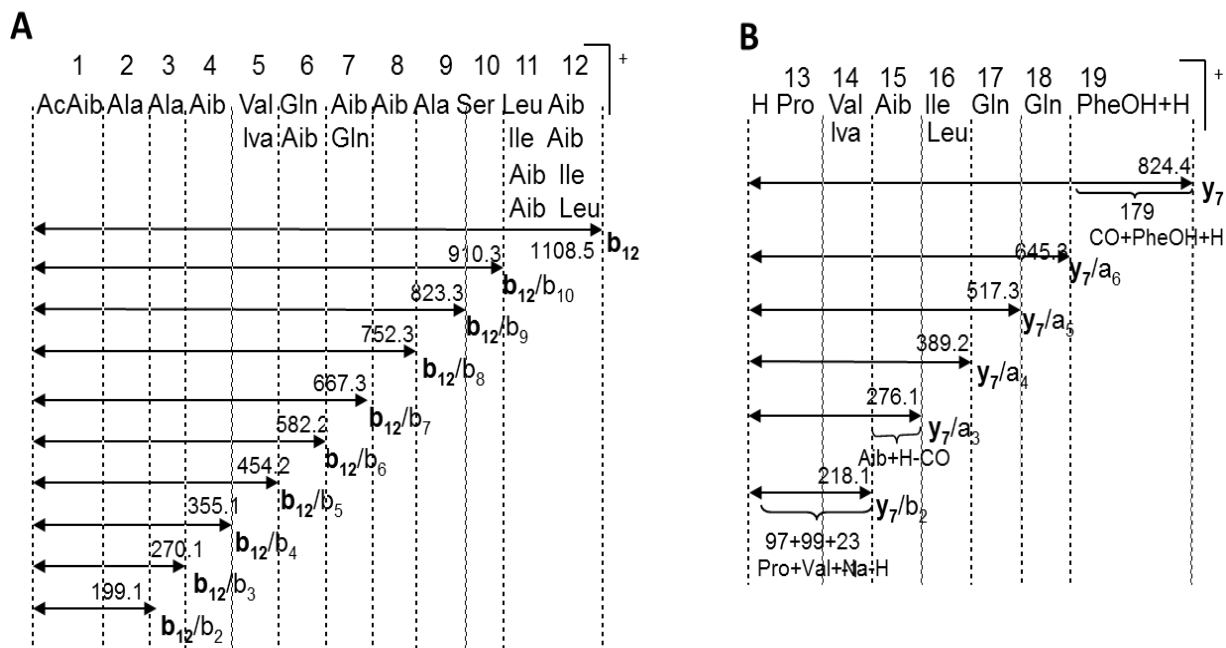


**Figure S10.** Secondary MS fragmentation of the TA1924 (5) ions at  $m/z$  1122.7 (A) and  $m/z$  817.7 (B).

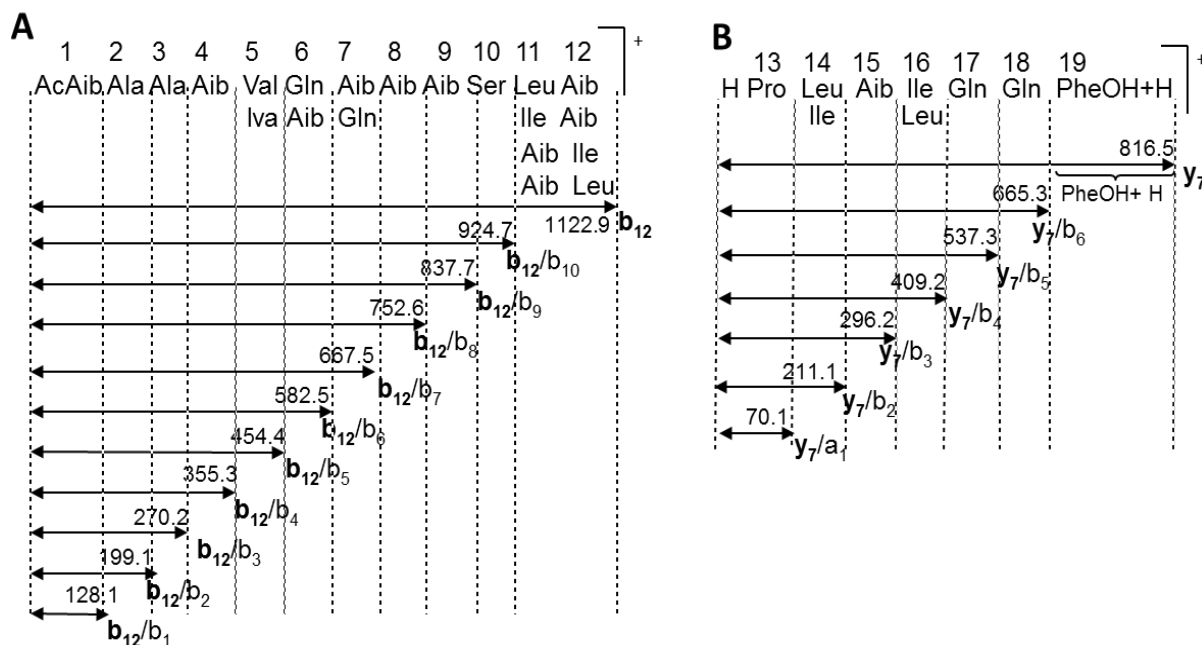




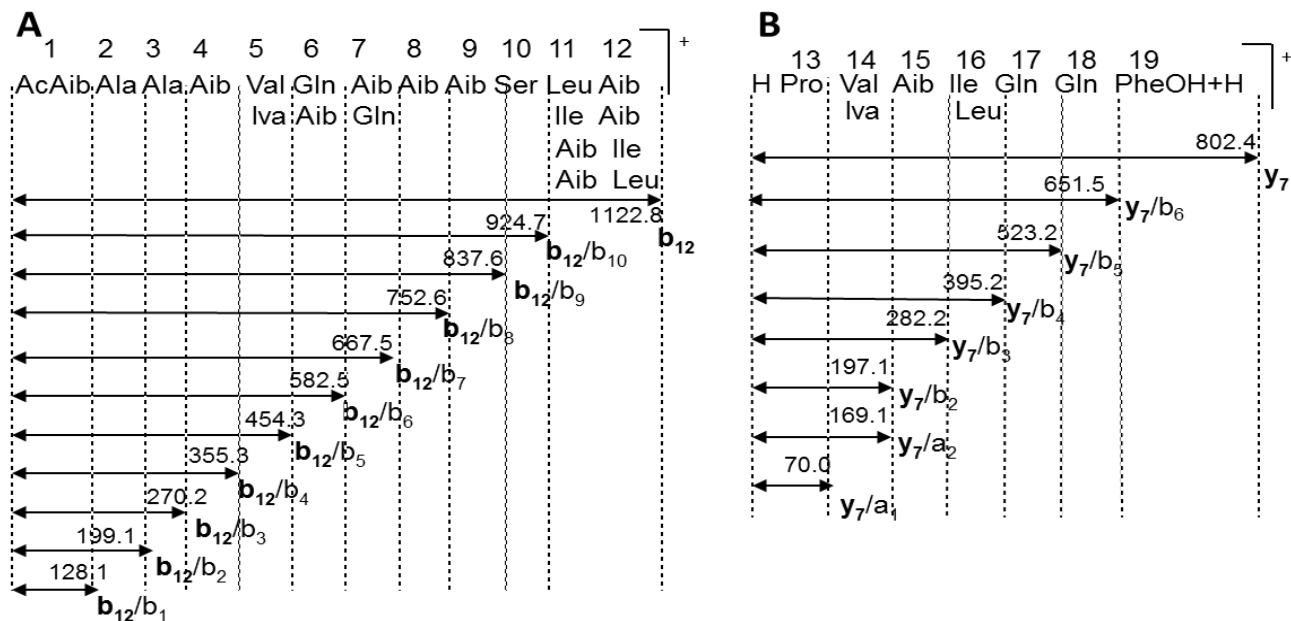
**Figure S13.** Secondary MS fragmentation of the TA1909a (**8**) ions at  $m/z$  1108.5 (A) and  $m/z$  824.4 (B).



**Figure S14.** Secondary MS fragmentation of the TA.VIa (**10**) ions at  $m/z$  1122.9 (A) and  $m/z$  816.5 (B).

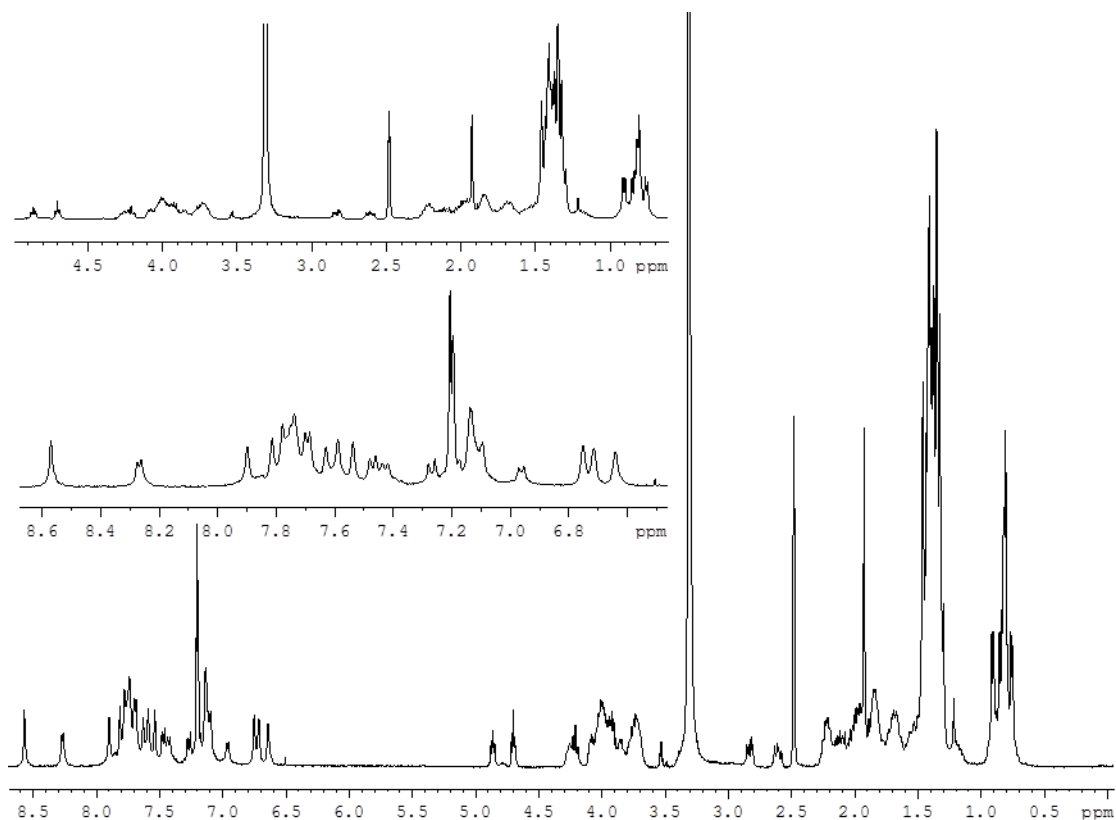


**Figure S15.** Secondary MS fragmentation of the TA.VII (11) ions at  $m/z$  1122.8 (A) and  $m/z$  802.4 (B).

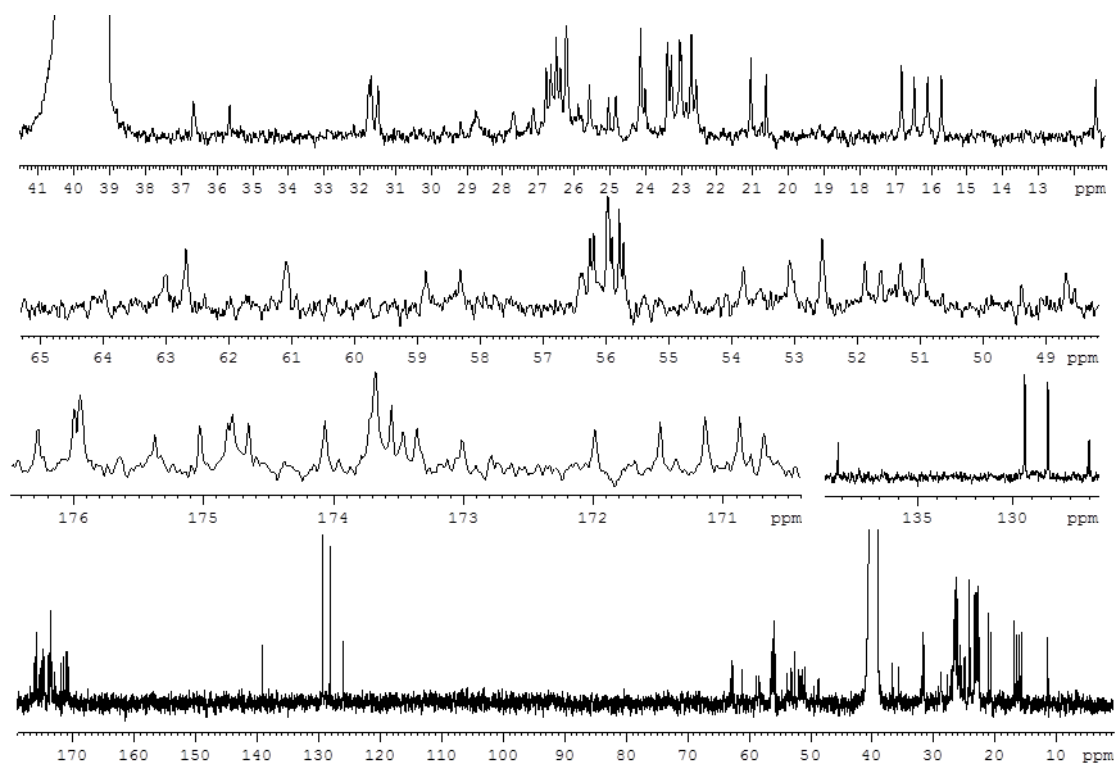
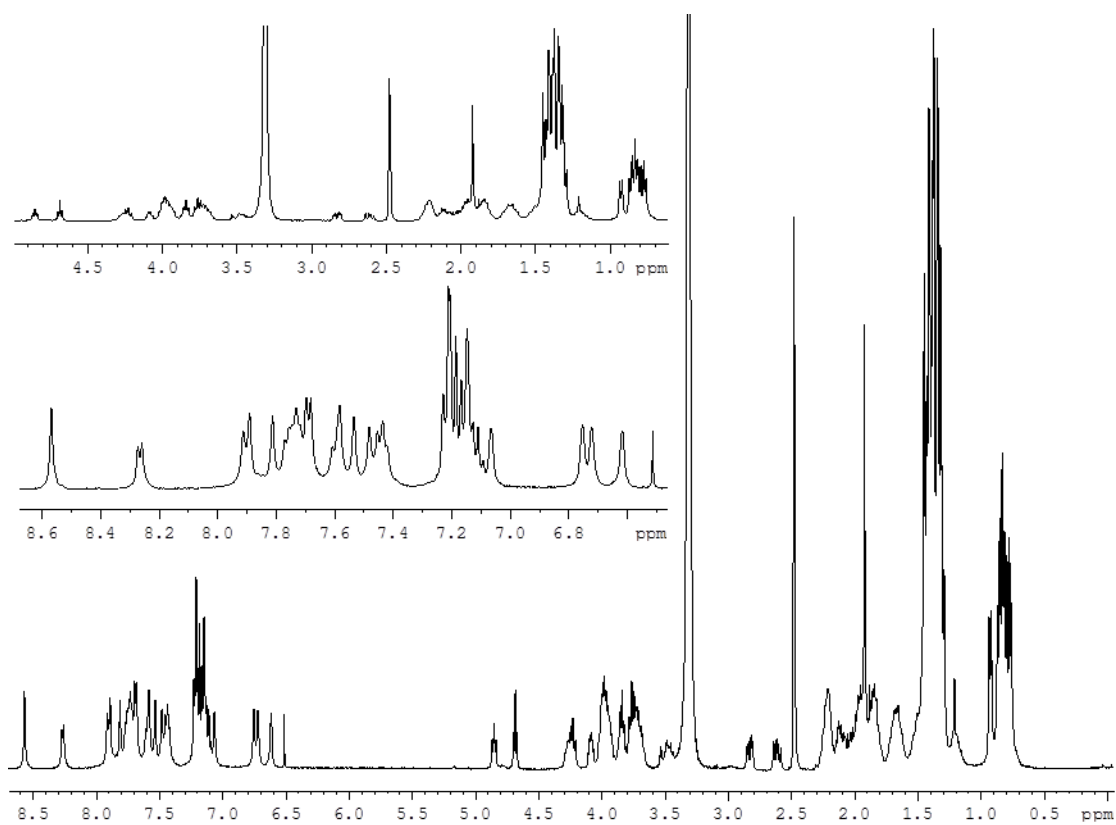


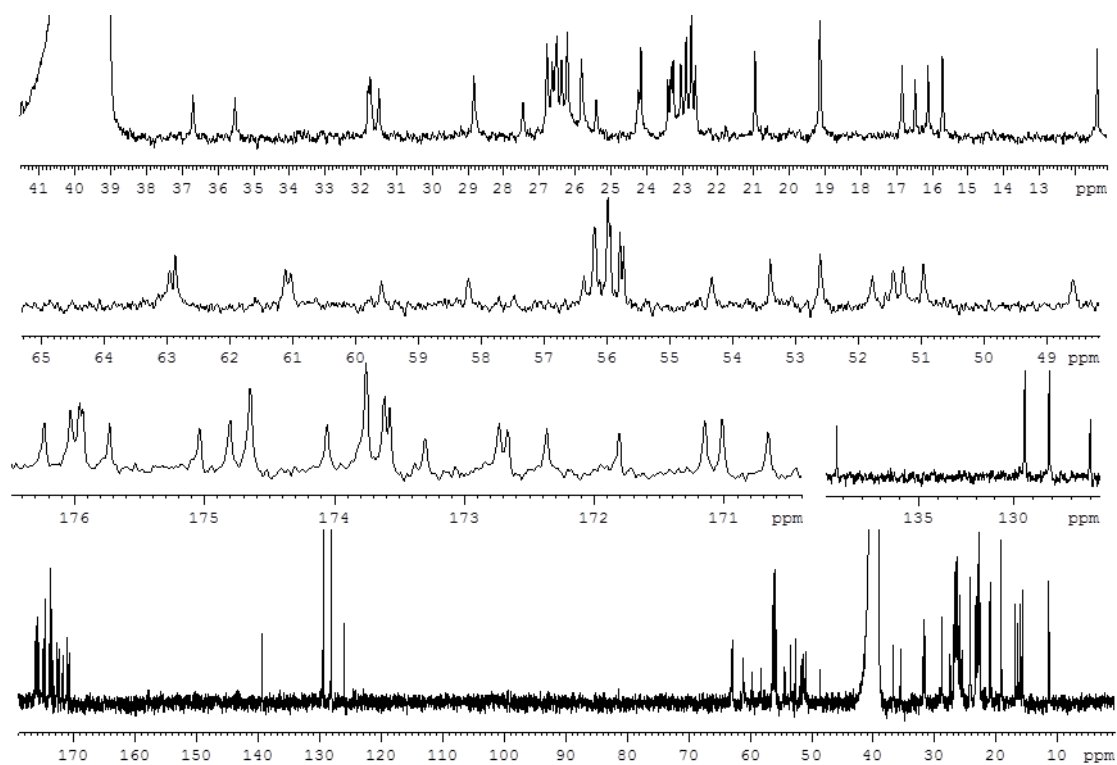
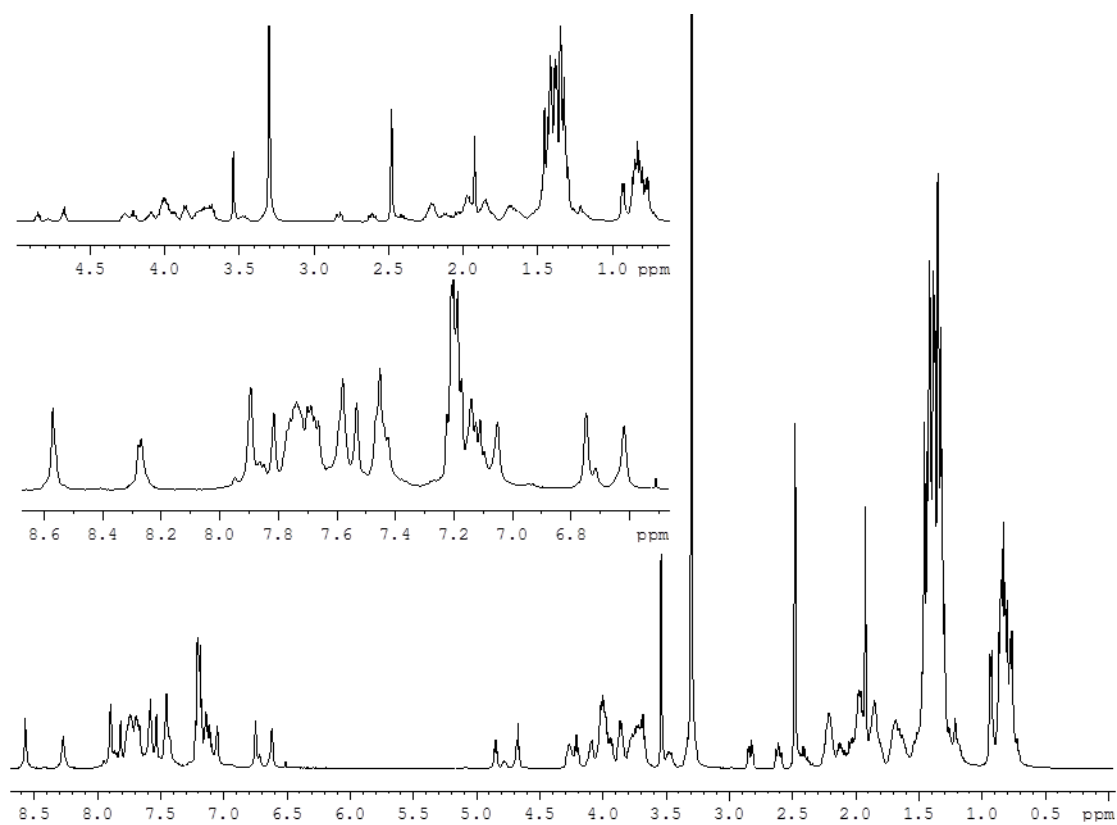
Secondary fragmentation of TA.VIb (9):  $m/z$  1108.6—see secondary fragmentation of TA1924a (Figure S12A). In addition, peaks are present indicating an impurity of  $m/z$  1108.6 with other amino acid sequence—see secondary fragmentation of TA1910 (Figure S11A),  $m/z$  824.4—see secondary fragmentation of TA1909a (Figure S13B); Secondary fragmentation of TA.Vb (12):  $m/z$  1108.8—see secondary fragmentation of TA1924a (Figure S12A),  $m/z$  838.6—see secondary fragmentation of TA1909 (Figure S7B).

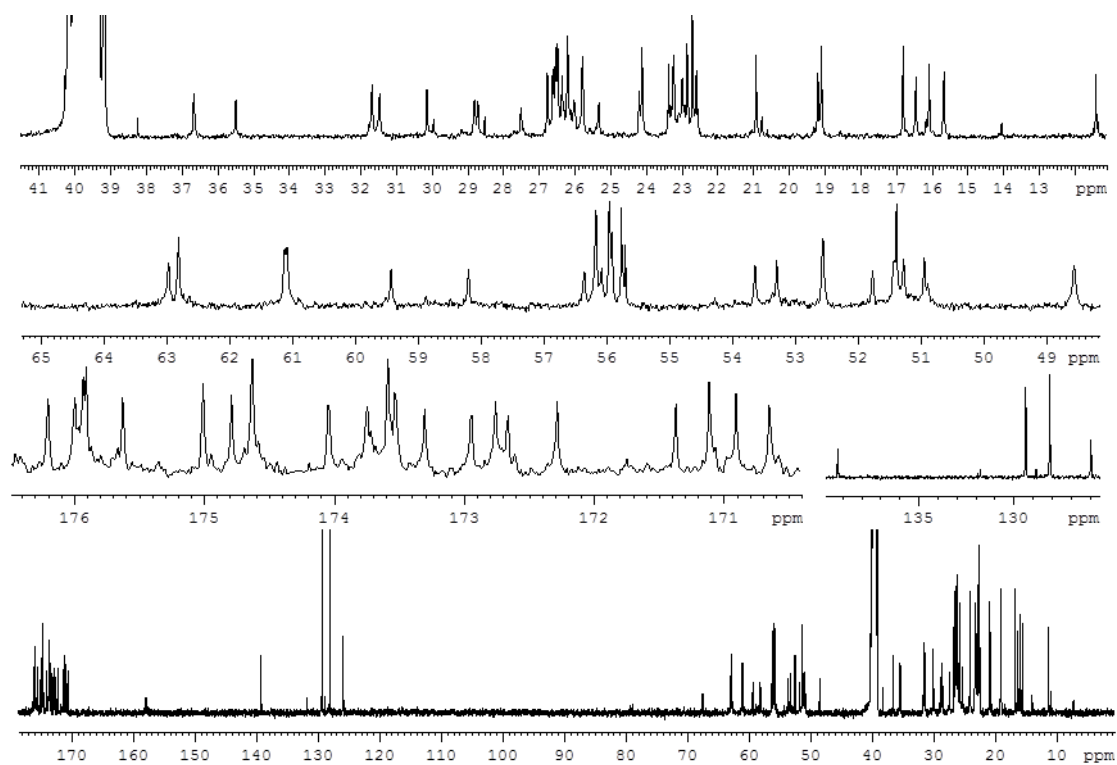
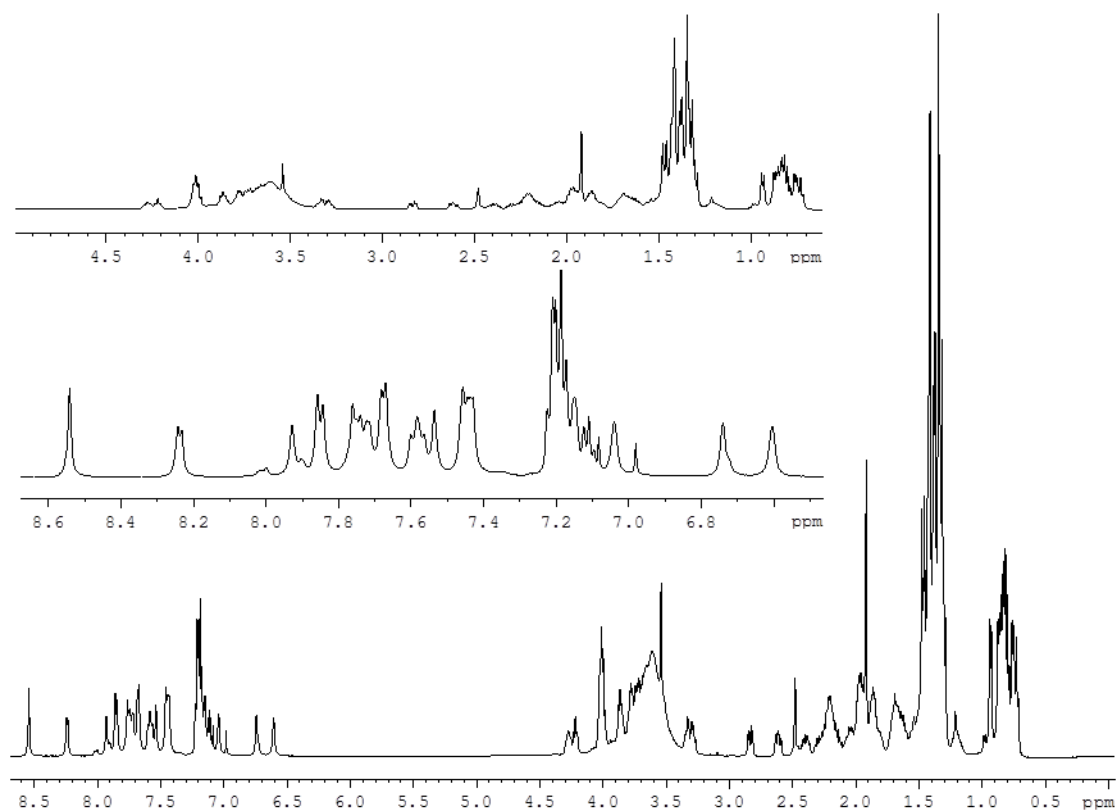
**Figure S16.**  $^1\text{H}$  spectrum of TA1909 (2).

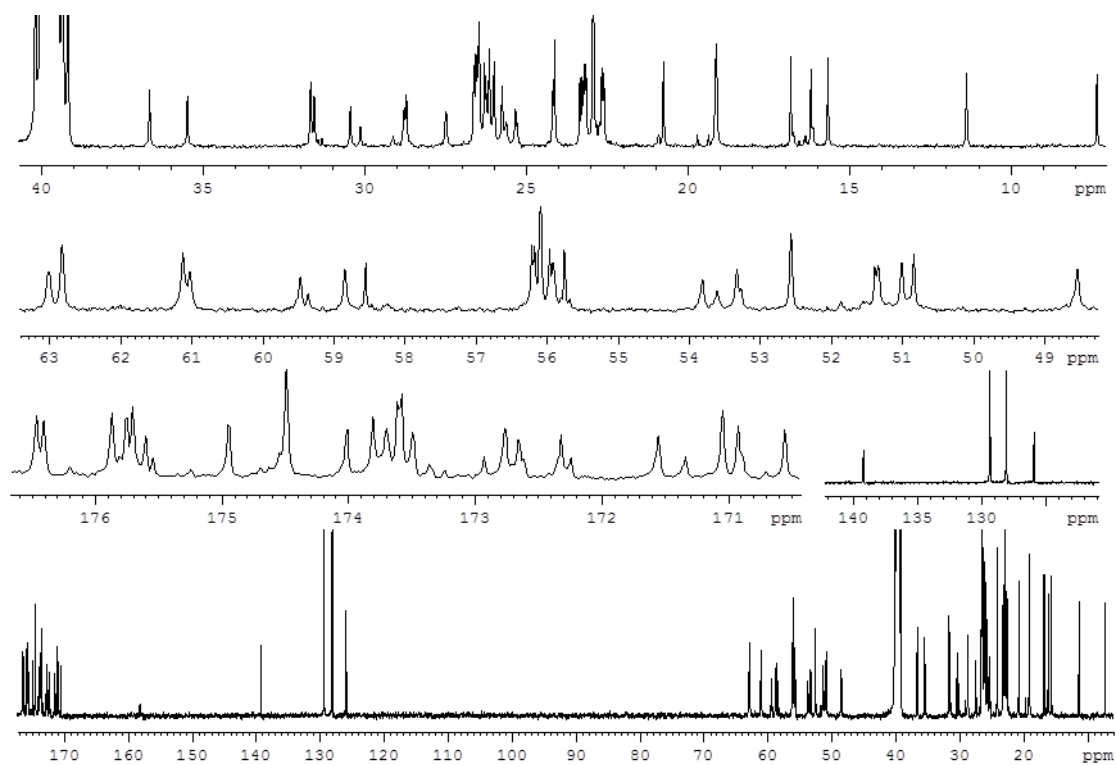
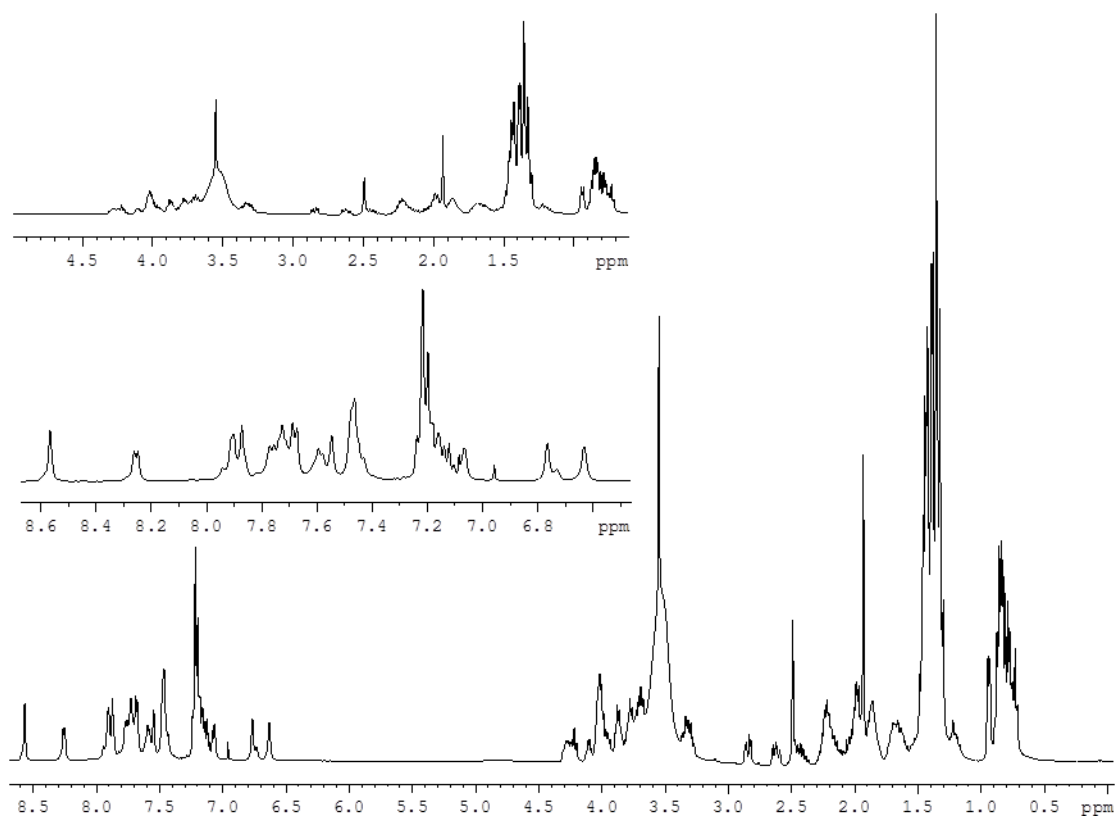


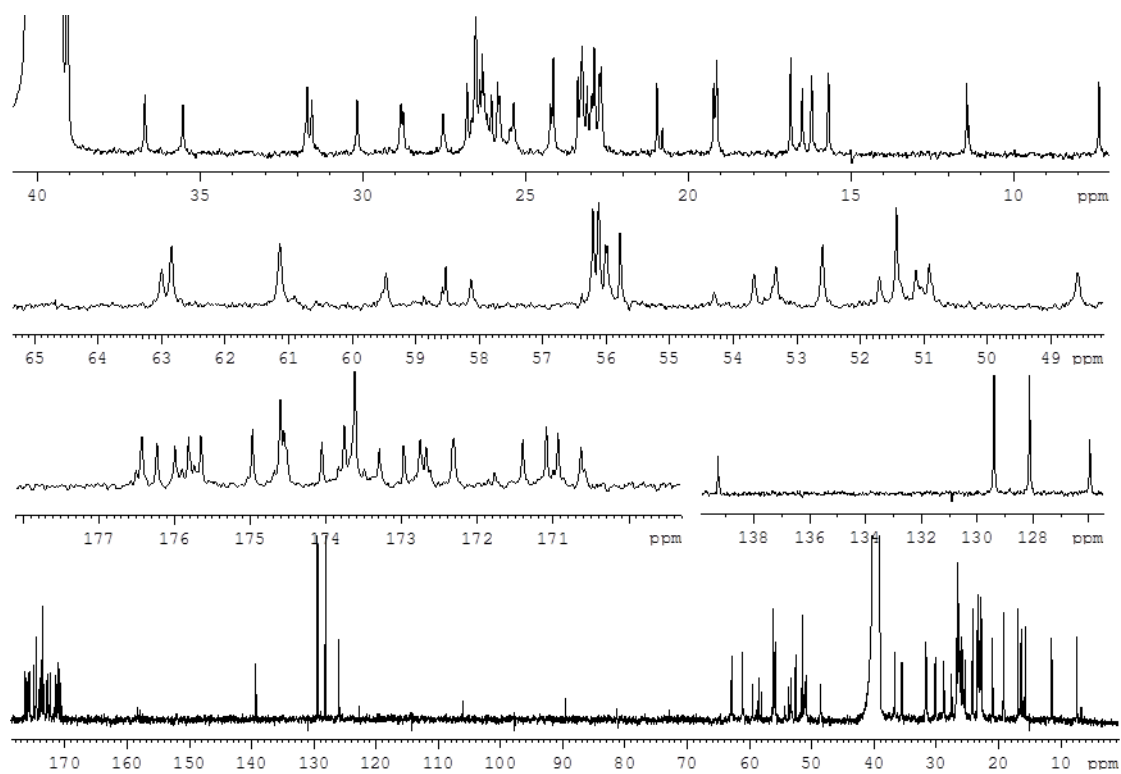
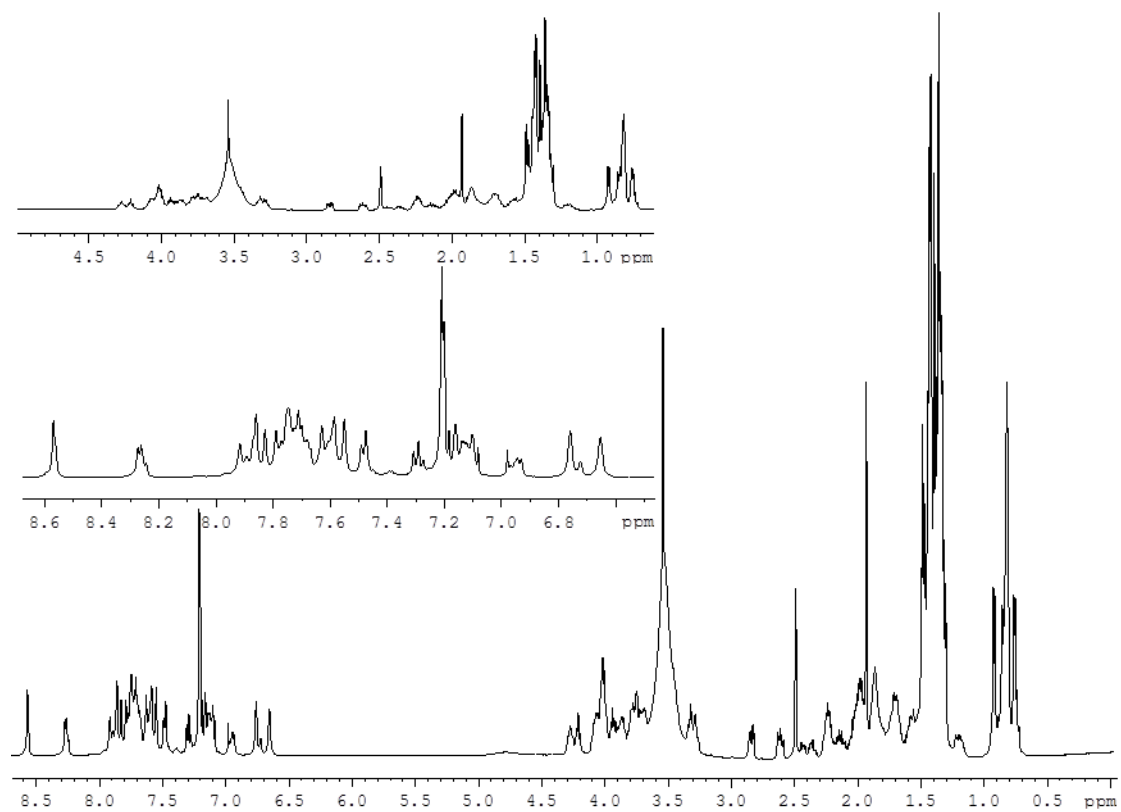


**Figure S17.**  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1909 (2).**Figure S18.**  $^1\text{H}$  spectrum of TA1895 (3).

**Figure S19.**  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1895 (3).**Figure S20.**  $^1\text{H}$  spectrum of TA1896 (4).

**Figure S21.**  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1896 (4).**Figure S22.**  $^1\text{H}$  spectrum of TA1924 (5).

**Figure 23.**  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1924 (5).**Figure S24.**  $^1\text{H}$  spectrum of TA1910 (6).

**Figure S25.**  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1910 (6).**Figure S26.**  $^1\text{H}$  spectrum of TA1924A (7).

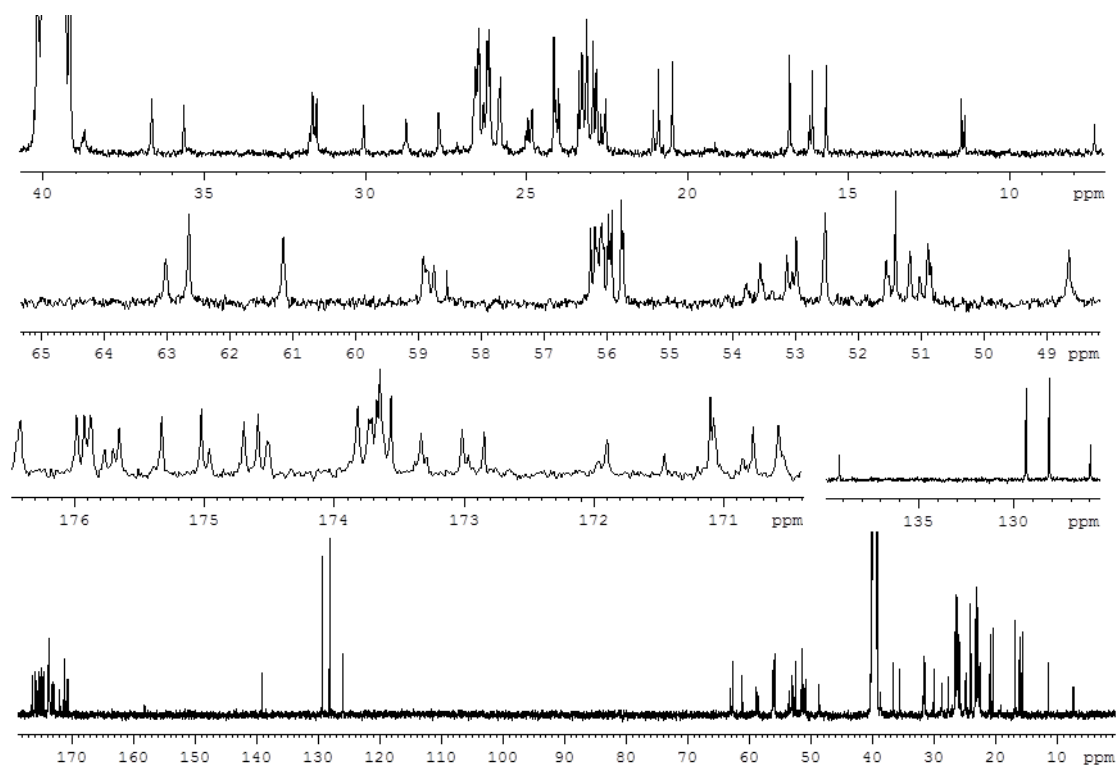
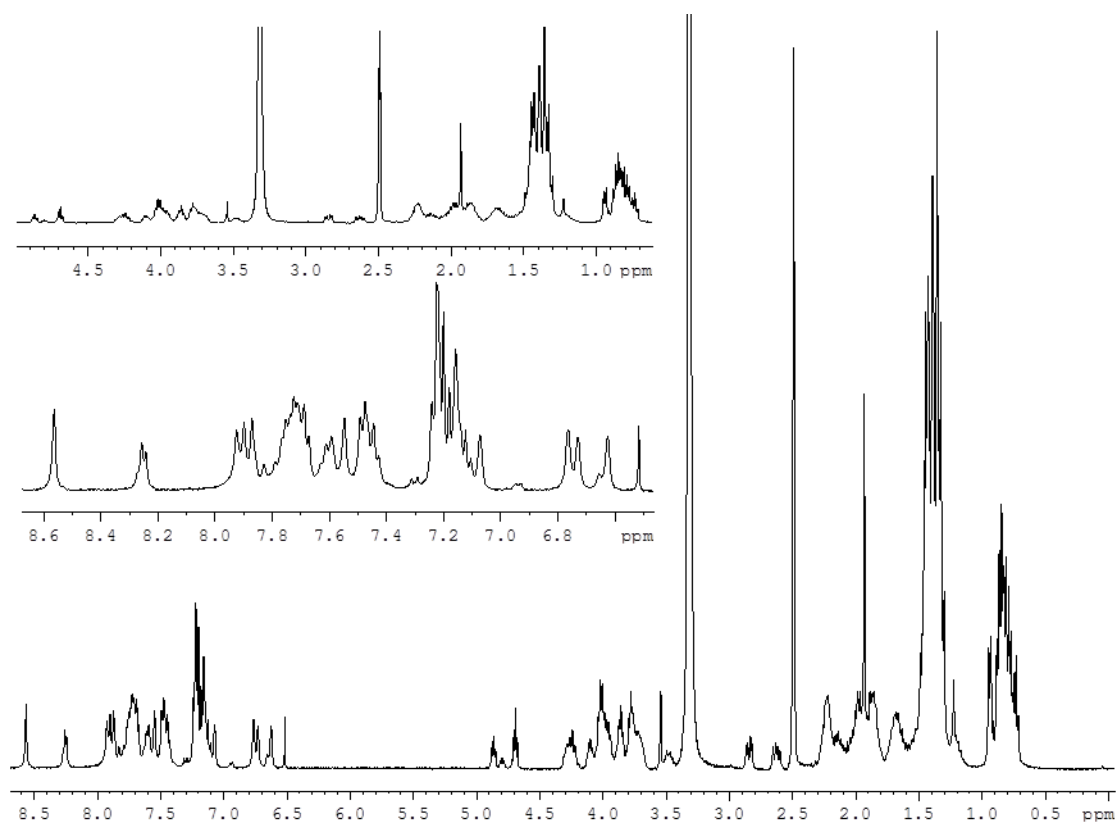
**Figure S27.**  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1924A (7).**Figure S28.**  $^1\text{H}$  spectrum of TA1909A (8).

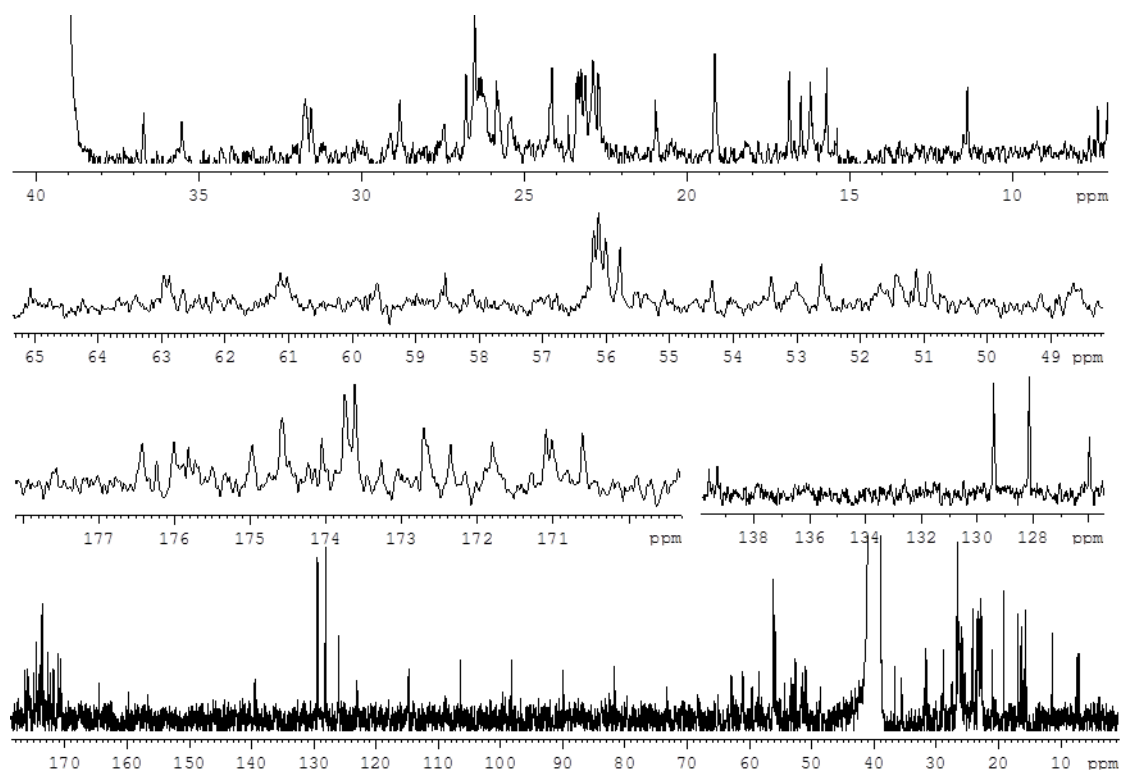
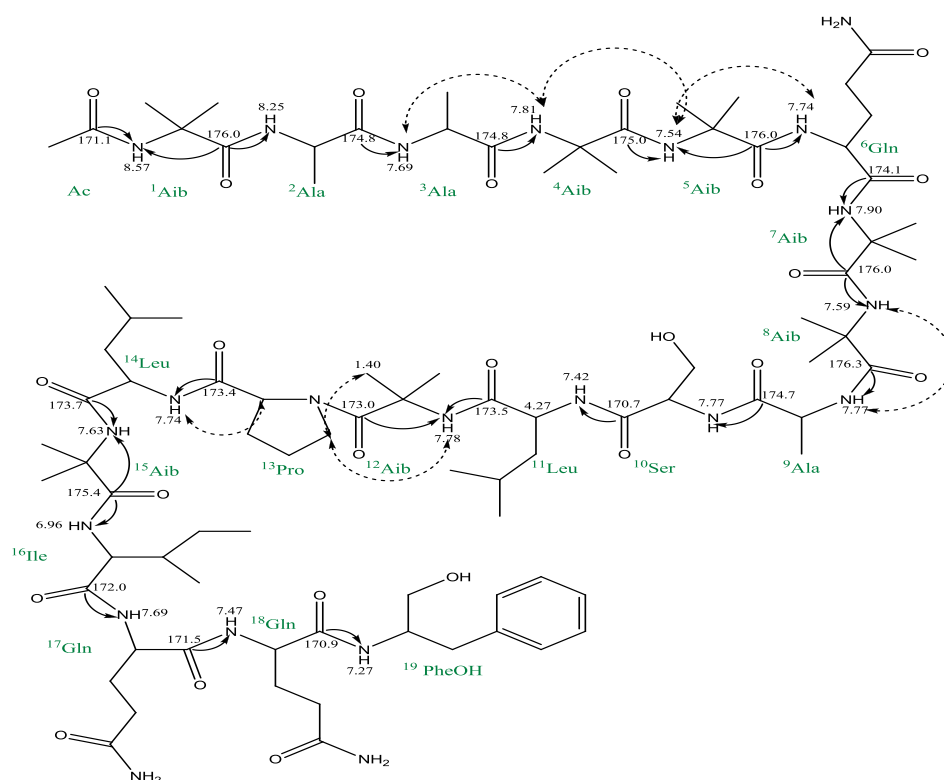
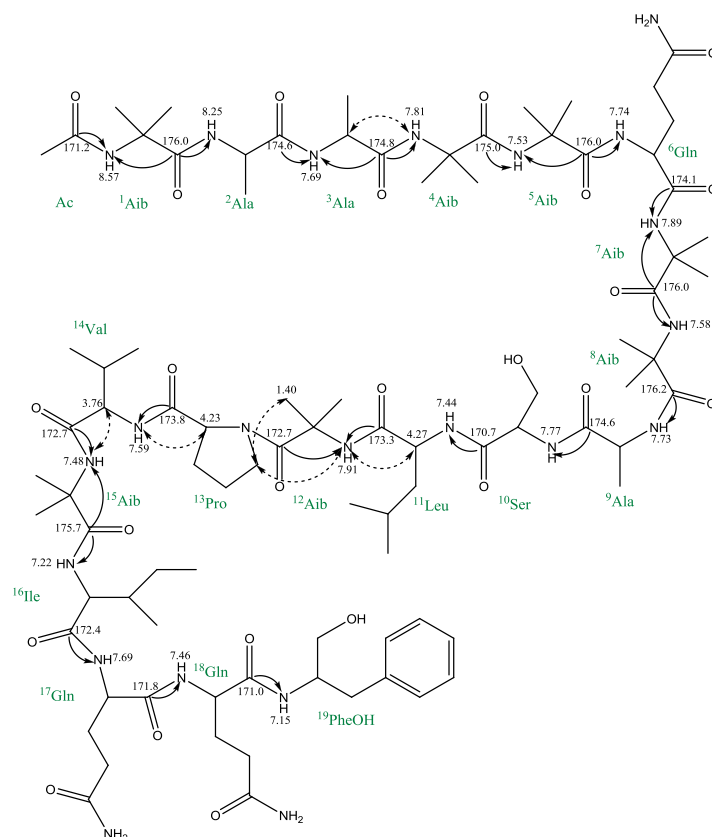
Figure S29.  $^{13}\text{C}$  spectrum of TA1909A (8).

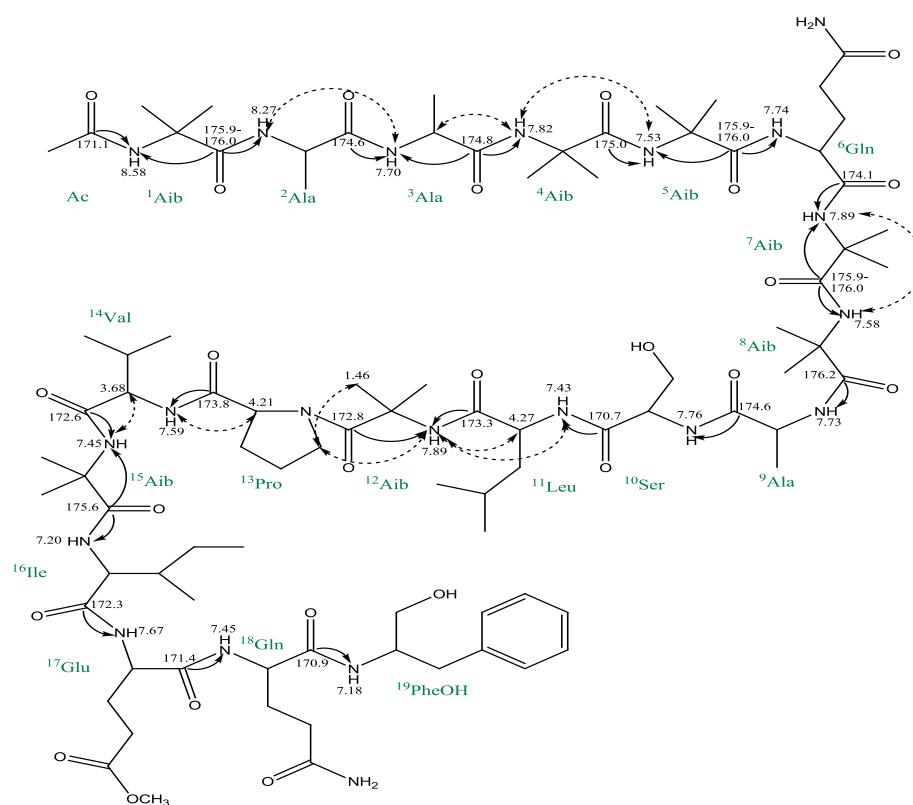
Figure S30. Structure of TA1909 (2) presenting key HMBC (—) and ROESY (---) correlations.



**Figure S31.** Structure of TA1895 (**3**) presenting key HMBC (↷) and ROESY (⋯) correlations.

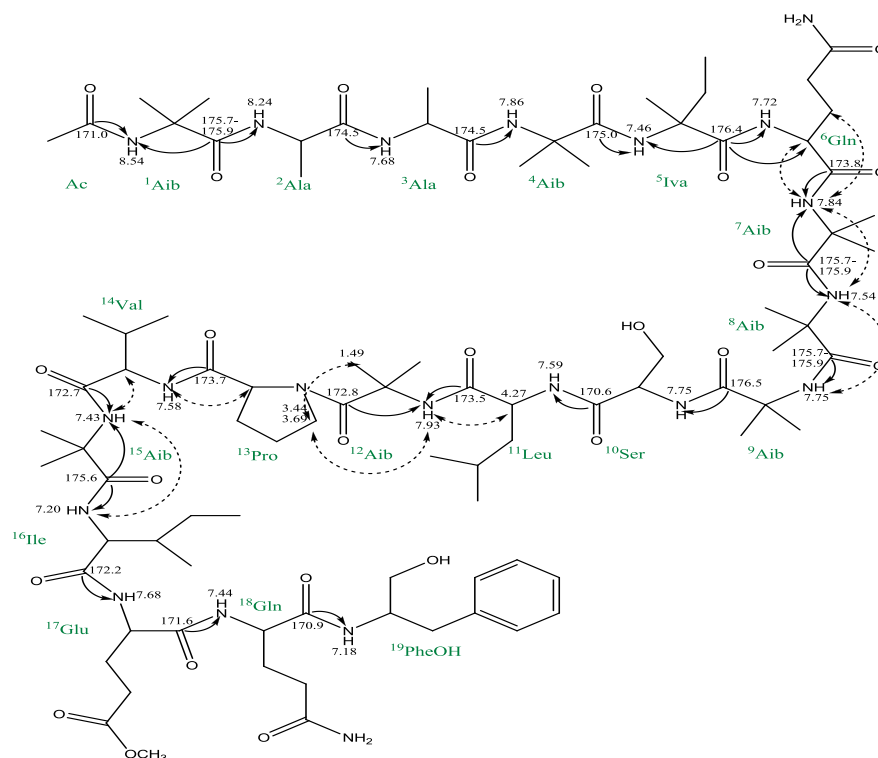


**Figure S32.** Structure of TA1896 (**4**) presenting key HMBC (↷) and ROESY (⋯) correlations.

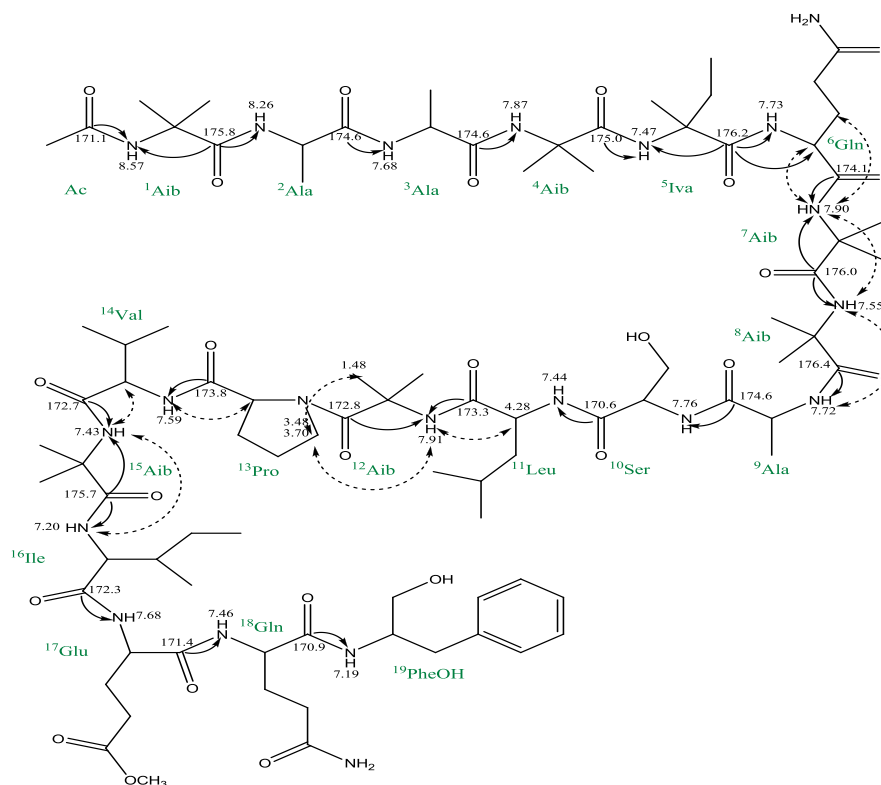




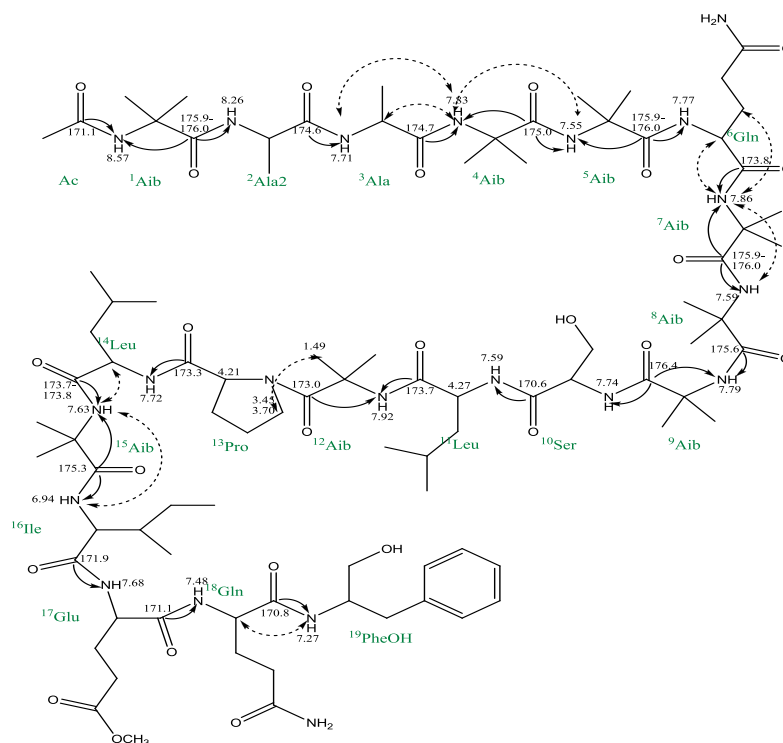
**Figure S33.** Structure of TA1924 (5) presenting key HMBC (↷) and ROESY (⋯) correlations.



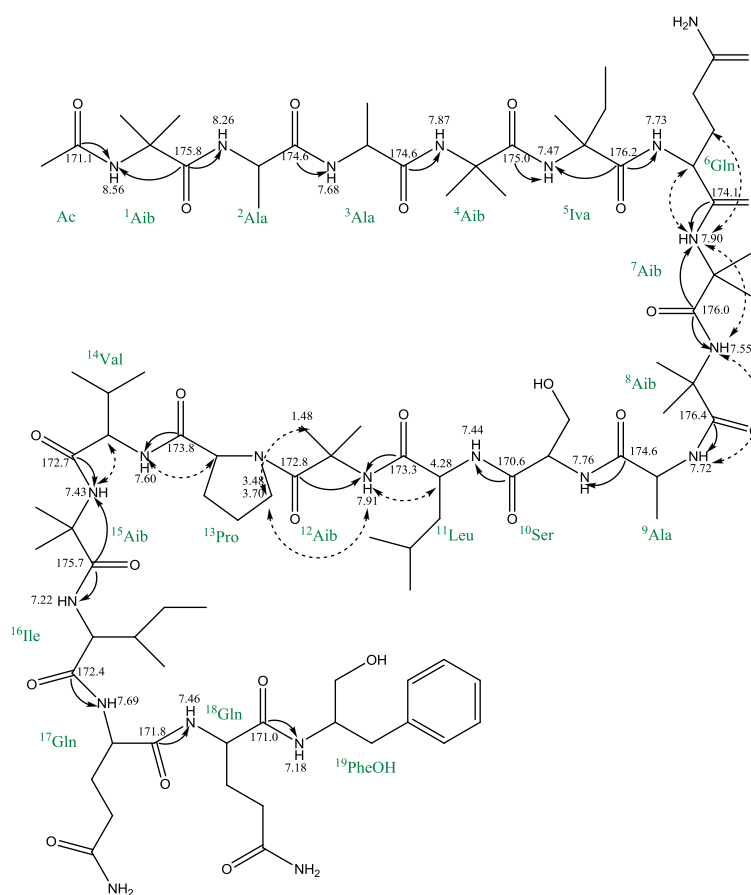
**Figure S34.** Structure of TA1910 (6) presenting key HMBC (↷) and ROESY (⋯) correlations.



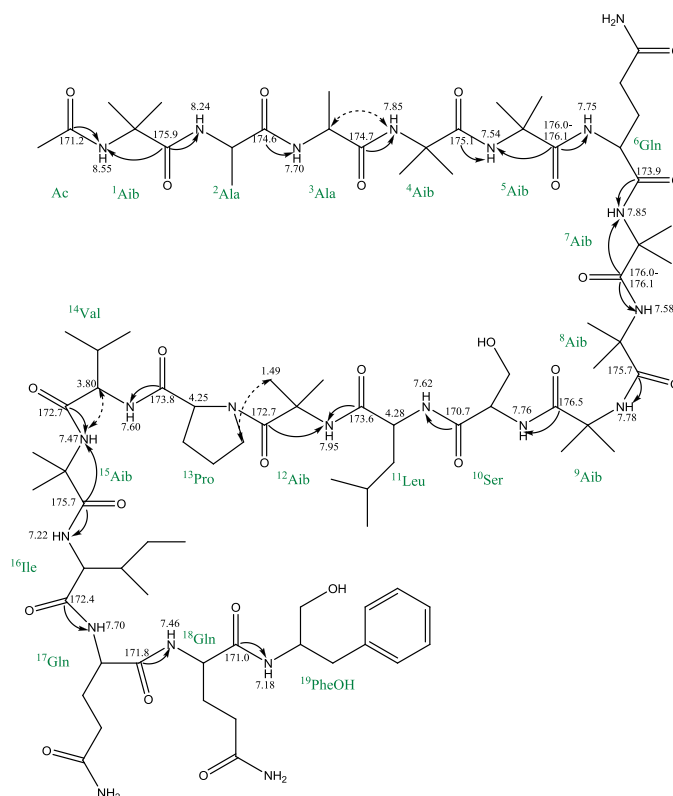
**Figure S35.** Structure of TA1924a (**7**) presenting key HMBC (↷) and ROESY (⋯) correlations.



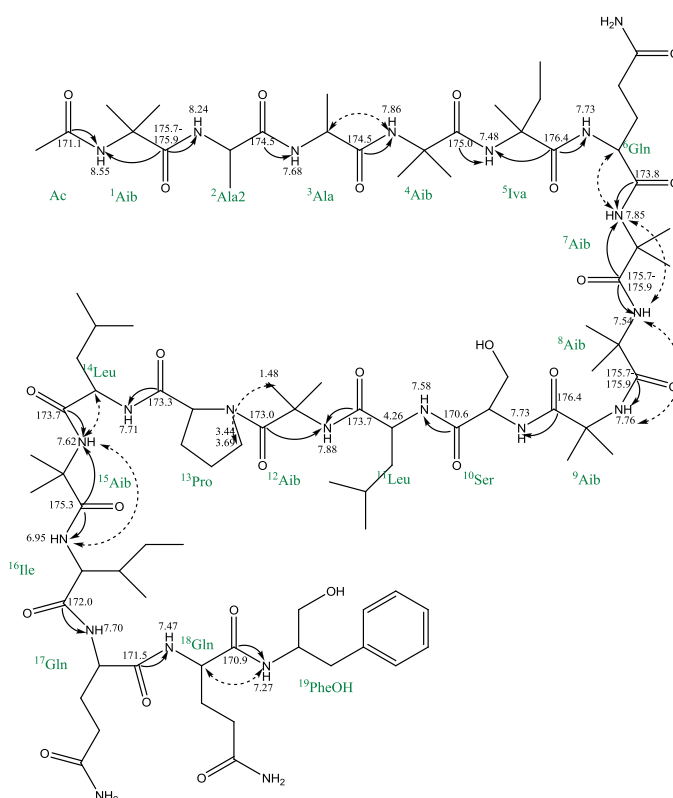
**Figure S36.** Structure of TA1909a (**8**) presenting key HMBC (↷) and ROESY (⋯) correlations.



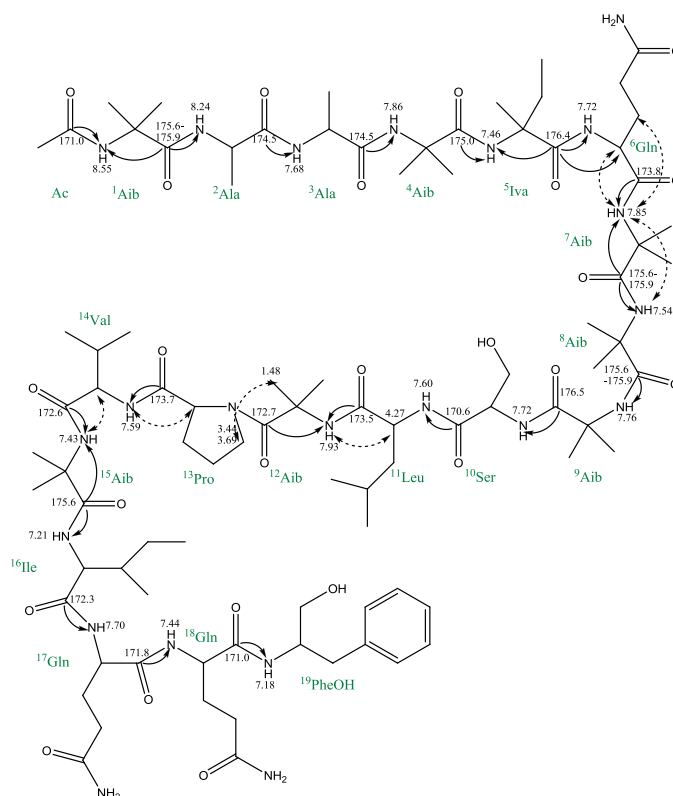
**Figure S37.** Structure of TA.VIb (**9**) presenting key HMBC (  $\curvearrowright$  ) and ROESY (  $\cdots$  ) correlations.



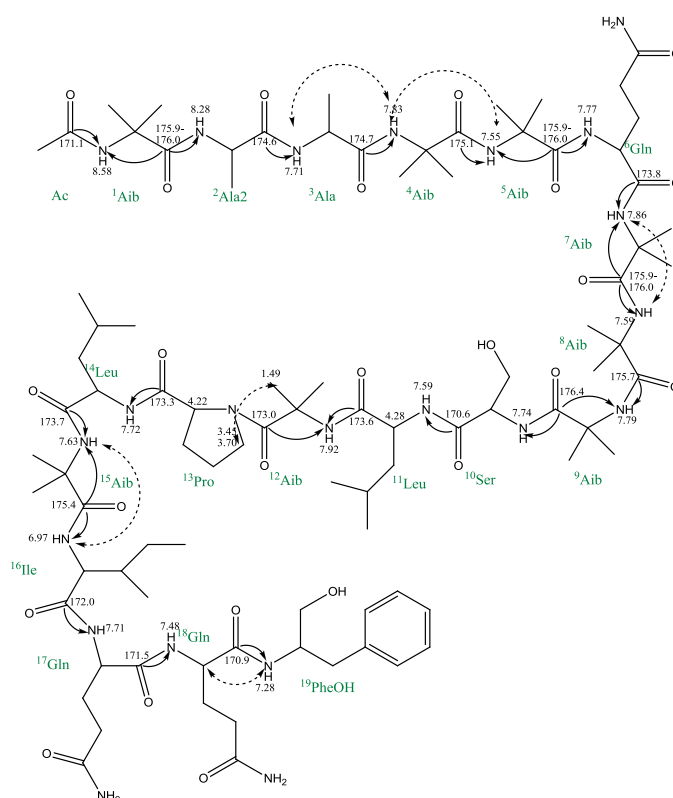
**Figure S38.** Structure of TA.VIa (**10**) presenting key HMBC (  $\curvearrowright$  ) and ROESY (  $\cdots$  ) correlations.



**Figure S39.** Structure of TA.VII (11) presenting key HMBC (  $\curvearrowright$  ) and ROESY (  $\cdots$  ) correlations.



**Figure S40.** Structure of TA.Vb (12) presenting key HMBC (  $\curvearrowright$  ) and ROESY (  $\cdots$  ) correlations.



**Table S1.** Known trichorzianines [1–3]. Positions marked in grey differ between compounds.

Trichorzianines	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	MW (g/mol)
TA IIa	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Leu	Aib	Ile	Gln	Gln	TrpOH	1962.1
TA IIIa	AcAib	Ala	Ala	Aib	Iva	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Leu	Aib	Ile	Gln	Gln	TrpOH	1976.2
TA IIIb	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Leu	Gln	Gln	TrpOH	1948.1
TA IIIc	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Ile	Gln	Gln	TrpOH	1948.1
TA IVb	AcAib	Ala	Ala	Aib	Iva	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Ile	Gln	Gln	TrpOH	1962.1
TA Vb	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Leu	Aib	Ile	Gln	Gln	PheOH	1923.1
TA VIa	AcAib	Ala	Ala	Aib	Iva	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Leu	Aib	Ile	Gln	Gln	PheOH	1937.1
TA VIb	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Ile	Gln	Gln	PheOH	1909.1
TA VII	AcAib	Ala	Ala	Aib	Iva	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Ile	Gln	Gln	PheOH	1923.1
TB IIa	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Leu	Aib	Ile	Gln	Glu	TrpOH	1963.1
TB IIIc	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Ile	Gln	Glu	TrpOH	1949.1
TB IVb	AcAib	Ala	Ala	Aib	Iva	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Ile	Gln	Glu	TrpOH	1963.1
TB Vb	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Leu	Aib	Ile	Gln	Glu	PheOH	1924.1
TB VIa	AcAib	Ala	Ala	Aib	Iva	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Leu	Aib	Ile	Gln	Glu	PheOH	1938.1
TB VIb	AcAib	Ala	Ala	Aib	Aib	Gln	Aib	Aib	Aib	Ser	Leu	Aib	Pro	Val	Aib	Ile	Gln	Glu	PheOH	1910.1

Table S2. NMR data for TA1909 <sup>a</sup> (2) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.1 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.1 q	1.93 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4	
<sup>1</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.7 <sup>f</sup> s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 <sup>g</sup> q	1.35 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.1 q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.57 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4
<sup>2</sup> Ala	1	174.8 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3		
	2	51.0 d	3.99 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.8 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.27 d (5.0)		<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3
<sup>3</sup> Ala	1	174.8 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3		
	2	51.4 d	3.99 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.1 q	1.33 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.69 d (6.4)		<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>2</sup> Ala-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s	<sup>5</sup> Aib-NH,3		
	2	56.0 s	<sup>4</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.2 q	1.41 <sup>j</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	23.3 <sup>i</sup> q	1.36 <sup>k</sup> s	<sup>4</sup> Aib-3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.81 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH,2, <sup>5</sup> Aib-NH
<sup>5</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s	<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Aib-3,4,NH		
	2	55.8 <sup>f</sup> s	<sup>5</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.7 <sup>h</sup> q	1.44 s	<sup>5</sup> Aib-NH,4	<sup>5</sup> Aib-NH
	4	22.6 q	1.39 s	<sup>5</sup> Aib-3	<sup>5</sup> Aib-NH
	NH		7.54 s		<sup>5</sup> Aib-3,4, <sup>4</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH
<sup>6</sup> Gln	1	174.1 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2,3		
	2	56.2 d	3.74 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.98 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>6</sup> Gln-2,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.5 <sup>i</sup> t	2.13 m	<sup>6</sup> Gln-3, NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-2,4b,NH, NH <sub>2</sub> a
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-2,4a
	5	173.6 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.13 s		<sup>6</sup> Gln-4a, NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		6.75 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.74 m		<sup>6</sup> Gln-2,3,4a, <sup>5</sup> Aib-NH	
<sup>7</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3		
	2	56.0 s	<sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.2 <sup>g</sup> q	1.41 <sup>j</sup> s		<sup>7</sup> Aib-NH
	4	23.0 q	1.34 <sup>k</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,3	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.90 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>8</sup> Aib	1	176.3 s	<sup>9</sup> Aib-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4		
	2	56.0 s	<sup>8</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.8 <sup>h</sup> q	1.46 s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	22.7 q	1.38 s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.59		<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH, <sup>9</sup> Ala-NH

Table S2. Cont.

<sup>9</sup> Ala	1	174.7 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Ala-2	
	2	51.9 d	3.94 m	<sup>9</sup> Ala-3	<sup>9</sup> Ala-NH,3
	3	16.5 q	1.40 d	<sup>9</sup> Ala-2	<sup>9</sup> Ala-NH,2
	NH		7.73 m		<sup>9</sup> Ala-2,3, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>10</sup> Ser	1	170.7 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a	
	2	58.3 d	4.09 m	<sup>10</sup> Ser-NH,OH	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b, <sup>11</sup> Leu-NH
	3a	61.1 t	3.72 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH	<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH
	3b		3.77 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH
	OH		4.86 t (6.0)		<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b
	NH		7.77 m		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b,OH
<sup>11</sup> Leu	1	173.5 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.6 d	4.27 m	<sup>11</sup> Leu-NH	<sup>11</sup> Leu-NH,4,5,3a,3b, <sup>14</sup> Leu-5
	3a	39.5 t	1.54 m	<sup>11</sup> Leu-2,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,5,3b
	3b		1.67 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,3a,5
	4	24.0 d	1.73 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,6
	5	20.6 q	0.76 d (6.0)	<sup>11</sup> Leu-6,3b	<sup>11</sup> Leu-2,3a,3b
	6	23.0 q	0.81 d	<sup>11</sup> Leu-5,3b	<sup>11</sup> Leu-4
	NH		7.43 d (7.9)		<sup>10</sup> Ser-2, <sup>11</sup> Leu-2,3b,4
<sup>12</sup> Aib	1	173.0 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	55.9 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	25.6 q	1.40 s	<sup>12</sup> Aib-4	<sup>12</sup> Aib-NH
	4	23.4 <sup>i</sup> q	1.46 s	<sup>12</sup> Aib-NH,3	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b
	NH		7.78 s		<sup>13</sup> Pro-5b, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.4 s		<sup>14</sup> Leu-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	
	2	63.0 d	4.21 t (8.1)	<sup>13</sup> Pro-4,5b	<sup>14</sup> Leu-NH,5, <sup>13</sup> Pro-4,3b
	3a	28.8 t	1.58 m	<sup>13</sup> Pro-2,5b	<sup>13</sup> Pro-3b
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,5b,4
	4	25.9 t	1.84 m	<sup>13</sup> Pro-2,3a,3b,5b	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a,5b
	5a	48.7 t	3.38 m	<sup>13</sup> Pro-3b	<sup>13</sup> Pro-4,5b
	5b		3.71 m		<sup>13</sup> Pro-4, 5a, <sup>12</sup> Aib-NH,3
<sup>14</sup> Leu	1	173.7		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Leu-2	
	2	53.1 d	3.94 m	<sup>14</sup> Leu-4	<sup>14</sup> Leu-4,3a,3b,6,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3a	38.7 t	1.51 m	<sup>14</sup> Leu-2,4,5,6	<sup>14</sup> Leu-2,3b,6
	3b		1.78 m		<sup>14</sup> Leu-2,3a,5,6,NH
	4	24.8 d	1.67 m	<sup>14</sup> Leu-5	<sup>14</sup> Leu-2, NH
	5	23.0 q	0.91 d (6.4)	<sup>14</sup> Leu-3b,4,6	<sup>14</sup> Leu-3b, <sup>13</sup> Pro-2, <sup>11</sup> Leu-2
	6	21.1 q	0.82 d	<sup>14</sup> Leu-4,5	<sup>14</sup> Leu-2,3a,3b
	NH		7.74 m		<sup>14</sup> Leu-2,3b,4, <sup>13</sup> Pro-2
<sup>15</sup> Aib	1	175.4 s		<sup>16</sup> Ile-NH, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.3 s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.3 <sup>g</sup> q	1.42 <sup>j</sup> s	<sup>15</sup> Aib-3,NH	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.4 <sup>i</sup> q	1.35 <sup>k</sup> s	<sup>15</sup> Aib-4	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.63 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>16</sup> Ile-NH, <sup>14</sup> Leu-2

Table S2. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	172.0 s		<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2	
	2	58.9 d	3.91 m	<sup>16</sup> Ile-6,4b	<sup>16</sup> Ile-NH,5,6,4a,4b,3
	3	35.6 d	1.87 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,4b,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH, 2,6
	4a	25.0 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,3,5,6	<sup>16</sup> Ile-NH,2,4b
	4b		1.47 m		<sup>16</sup> Ile-NH,2,4a,5
	5	11.4 q	0.81 t	<sup>16</sup> Ile-4a	<sup>16</sup> Ile-4b,2
	6	15.7 q	0.85 d (6.8)	<sup>16</sup> Ile-4a,2	<sup>16</sup> Ile-NH,2,3
	NH		6.96 d (7.0)		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b,6, <sup>15</sup> Aib-NH
<sup>17</sup> Gln	1	171.5 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-2,3a,3b	
	2	53.8 d	4.03 m	<sup>17</sup> Gln-NH,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b
	3a	27.1 t	1.85 m	<sup>17</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,2
	3b		1.94 m		<sup>17</sup> Gln-NH,2
	4a	31.7 <sup>i</sup> t	2.08 m	<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3b	<sup>17</sup> Gln-NH,2
	4b		2.18 m		<sup>17</sup> Gln-NH,2,NH <sub>2</sub> b
	5	173.7 s		<sup>17</sup> Gln-4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		6.72 (s)		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.13 (s)		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
	NH		7.69 d (6.4)		<sup>17</sup> Gln-2,3a,3b,4a,4b
<sup>18</sup> Gln	1	170.9 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3a,3b	
	2	53.1 d	4.04 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3b,4a,4b,NH	<sup>19</sup> PheOH-NH,
	3a	27.7	1.83 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-NH,2,3b,4a
	4a	31.7 <sup>i</sup> t	2.03 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a	<sup>18</sup> Gln-NH,2,3a,4b
	4b		1.97 m		<sup>18</sup> Gln-2,3a
	5	173.7		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a, NH <sub>2</sub> b,3a,3b,4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH,NH <sub>2</sub> b,2,3b
	NH <sub>2</sub> a		6.64 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.10 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
	NH		7.47 d (7.9)		<sup>18</sup> Gln-2,3a,3b,4b
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.7 t	3.28 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,OH	<sup>19</sup> Pheol-OH,NH
	1b		3.32 m		<sup>19</sup> Pheol-OH,NH
	2	52.6 d	3.86 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH,OH	<sup>19</sup> Pheol-OH,NH,3a,3b,5
	3a	36.7 t	2.61 dd (13.7, 8.4)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3b,5
	3b		2.83 dd (13.6, 5.2)		<sup>19</sup> Pheol-,2,3a,5,OH
	4	139.2 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,5	
	5	129.4 d	7.20 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,6,7	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b
	6	128.2 d	7.19 m	<sup>19</sup> Pheol-5,6	
	7	126.0 d	7.11 m	<sup>19</sup> Pheol-5,6	
	OH		4.70 t (5.7)		<sup>19</sup> PheOH-1a,1b 2,3b,NH
	NH		7.27 d (8.6)		<sup>18</sup> Gln-2, <sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,3a,OH

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400 Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j,k These signals may interchange.



Table S3. NMR data for TA1895<sup>a</sup> (3) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.2 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.3 q	1.92 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4	
<sup>1</sup> Aib	1	176.0 s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 <sup>f</sup> s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.8 q	1.35 s	<sup>1</sup> Aib-NH	
	4	24.2 q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	
	NH		8.57 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4	
<sup>2</sup> Ala	1	174.6 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3		
	2	51.0 d	3.98 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	
	3	16.8 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	
	NH		8.27 d (5.4)	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3	
<sup>3</sup> Ala	1	174.8 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3,NH		
	2	51.3 d	3.99 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH	
	3	16.1 q	1.33 d	<sup>3</sup> Ala-NH,2	
	NH		7.69 d (5.6)	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3	
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s	<sup>5</sup> Aib-NH		
	2	56.0 s	<sup>4</sup> Aib-NH,3,4		
	3	25.8 <sup>j</sup> q	1.39 <sup>k</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	22.6 <sup>h</sup> q	1.38 s	<sup>4</sup> Aib-3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.81 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-2
<sup>5</sup> Aib	1	176.0 s	<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Aib-3,4,NH		
	2	55.7 <sup>f</sup> s	<sup>5</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.7 <sup>g</sup> s	1.42 <sup>m</sup> s	<sup>5</sup> Aib-NH,4	<sup>5</sup> Aib-NH
	4	22.8 <sup>h</sup> q	1.37 <sup>l</sup> s	<sup>5</sup> Aib-3	<sup>5</sup> Aib-NH
	NH		7.53 s		<sup>5</sup> Aib-3,4
<sup>6</sup> Gln	1	174.1 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2		
	2	56.4 d	3.73 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.5 t	1.99 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>6</sup> Gln-2,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.5 <sup>i</sup> t	2.13 m	<sup>6</sup> Gln-2,3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-2, NH, NH <sub>2</sub> a
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-NH,2, NH <sub>2</sub> a
	5	173.6 <sup>e</sup> s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.13 s		<sup>6</sup> Gln-4a,4b,NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		6.75 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
	NH		7.74 m		<sup>6</sup> Gln-2,3,4a,4b
<sup>7</sup> Aib	1	176.0 s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	2	56.0 s	<sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.2 <sup>j</sup> q	1.41 <sup>k</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	23.0 <sup>h</sup> q	1.37 <sup>l</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.89 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4
<sup>8</sup> Aib	1	176.2 s	<sup>9</sup> Ala-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4,NH		
	2	56.0 s	<sup>8</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.8 q	1.45 s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	23.2 <sup>h</sup> q	1.35 <sup>l</sup> s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.58 s		<sup>8</sup> Aib-3,4

Table S3. Cont.

<sup>9</sup> Ala	1	174.6 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Ala-2,3	
	2	51.8 d	3.93 m	<sup>9</sup> Ala-3	<sup>9</sup> Ala-NH,3
	3	16.5 q	1.40 d	<sup>9</sup> Ala-2,NH	<sup>9</sup> Ala-NH,2
	NH		7.73 m		<sup>9</sup> Ala-2,3
<sup>10</sup> Ser	1	170.7 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a	
	2	58.2 d	4.09 m	<sup>10</sup> Ser-OH	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b
	3a	61.1 t	3.72 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH	<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH
	3b		3.77 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH
	OH		4.85 t (6.1)		<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b
	NH		7.77 m		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b,OH
<sup>11</sup> Leu	1	173.3 s		<sup>12</sup> Aib-NH	
	2	51.5 d	4.27 m	<sup>11</sup> Leu-NH	<sup>11</sup> Leu-NH,4,5,3a,3b, <sup>12</sup> Aib-NH
	3a	39.5 t	1.52 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-2,6
	3b		1.65 m		<sup>11</sup> Leu-NH,6
	4	24.2 d	1.68 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,5,6
	5	21.0 q	0.77 d (6.4)	<sup>11</sup> Leu-6,3b	<sup>11</sup> Leu-2,4
	6	23.1 q	0.83 d (7.2)	<sup>11</sup> Leu-5,3b	<sup>11</sup> Leu-4,3a,3b
	NH		7.44 d		<sup>11</sup> Leu-2,3b,4
<sup>12</sup> Aib	1	172.7 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.4 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.3 g q	1.38 m s	<sup>12</sup> Aib-NH	<sup>12</sup> Aib-NH
	4	23.1 q	1.45 s	<sup>12</sup> Aib-NH	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b
	NH		7.91 s		<sup>13</sup> Pro-5b, <sup>11</sup> Leu-2, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.8 s		<sup>14</sup> Leu-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	
	2	63.0 d	4.23 t (7.6)	<sup>13</sup> Pro-4	<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-4,3b
	3a	28.8 t	1.64 m	<sup>13</sup> Pro-2,5b	<sup>13</sup> Pro-3b
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,4
	4	25.8 t	1.84 m	<sup>13</sup> Pro-5b	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a
	5a	48.6 t	3.47 m	<sup>13</sup> Pro-3a,3b	<sup>13</sup> Pro-4,5b
	5b		3.69 m		<sup>13</sup> Pro-5a, <sup>12</sup> Aib-NH,4
<sup>14</sup> Val	1	172.7		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Val-2	
	2	61.0 d	3.76 m	<sup>14</sup> Val-3,4,5	<sup>14</sup> Val-4,3,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3	28.8 d	2.22 m	<sup>14</sup> Val-2,4,5	<sup>14</sup> Val-2,4,5
	4	19.1 q	0.93 d (6.4)	<sup>14</sup> Val-5,2,3	<sup>14</sup> Val-NH,2,3
	5	19.1 q	0.86 d (8.0)	<sup>14</sup> Val-4,2,3	<sup>14</sup> Val-2,3
	NH		7.59 m		<sup>14</sup> Val-2,3,4, <sup>13</sup> Pro-2
<sup>15</sup> Aib	1	175.7 s		<sup>16</sup> Ile-NH, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.4 s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.4 g q	1.43 s	<sup>15</sup> Aib-NH,3	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.4 h q	1.37 l s	<sup>15</sup> Aib-4	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.48 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>14</sup> Val-2

Table S3. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	172.4 s		<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2,3	
	2	59.6 d	3.84 t	<sup>16</sup> Ile-NH,6	<sup>16</sup> Ile-NH,6,3, <sup>17</sup> Gln-NH
	3	35.5 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,5,6	<sup>16</sup> Ile-NH,2,6
	4a	25.4 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,5,6	<sup>16</sup> Ile-NH,4b
	4b		1.47 m		<sup>16</sup> Ile-NH,4a
	5	11.4 q	0.81 t	<sup>16</sup> Ile-4a	
	6	15.7 q	0.85 d (7.2)	<sup>16</sup> Ile-4a,2	<sup>16</sup> Ile-2,3
	NH		7.22 m		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b
<sup>17</sup> Gln	1	171.8 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-2	
	2	54.3 d	3.95 m	<sup>17</sup> Gln-NH,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.8 t	1.90 m	<sup>17</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,2
	4a	31.8 <sup>i</sup> t	2.13 m	<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3	<sup>17</sup> Gln-NH,2, NH <sub>2</sub> b
	4b		2.23 m		<sup>17</sup> Gln-NH,2, NH <sub>2</sub> b
	5	173.7 <sup>e</sup> s		<sup>17</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		6.72 (s)		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.13 (s)		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4a,4b
	NH		7.69 d (5.6)		<sup>17</sup> Gln-2,3,4a,4b, <sup>16</sup> Ile-2
<sup>18</sup> Gln	1	171.0 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2	
	2	53.4 d	4.00 m	<sup>18</sup> Gln-4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH,
	3a	27.5 d	1.81 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,4a,4b
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a,4b
	4a	31.7 <sup>i</sup> t	2.04 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2	<sup>18</sup> Gln-NH, 3a,4a,4b
	4b		1.97 m		<sup>18</sup> Gln-2,3a,3b,NH <sub>2</sub> b,NH
	5	173.8 <sup>e</sup> s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b,4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH,2,3a,3b
	NH <sub>2</sub> a		6.62 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.07 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4a
NH		7.44 d		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a,4b	
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.9 t	3.30 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,OH	
	1b		3.32 m		
	2	52.6 d	3.84 t (6.0)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH,OH	<sup>19</sup> Pheol-OH,NH,3b,5
	3a	36.7 t	2.61 dd (13.5, 8.4)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,3b,5
	3b		2.83 dd (13.5, 5.1)		<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3a
	4	139.3 s		<sup>19</sup> Pheol-3a,3b, 6	
	5	129.4 d	7.22 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-2,3a
	6	128.1 d	7.18 m	<sup>19</sup> Pheol-6	
	7	126.0 d	7.11 m	<sup>19</sup> Pheol-5	
	OH		4.69 t (5.9)		<sup>19</sup> PheOH-2,NH
	NH		7.15 m		<sup>18</sup> Gln-2,
				<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,OH	

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j,k,l,m These signals may interchange.

Table S4. NMR data for TA1896<sup>a</sup> (4) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.1 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.2 q	1.92 s	<sup>1</sup> Aib-NH	
<sup>1</sup> Aib	1	175.9 <sup>e</sup> s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 <sup>g</sup> q	1.35 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.1 q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.58 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>2</sup> Ala	1	174.6 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3		
	2	51.0 d	3.98 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.8 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.27 d (5.0)		<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3
<sup>3</sup> Ala	1	174.8 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3,NH		
	2	51.3 d	3.98 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.1 q	1.33 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.70 d (6.0)		<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s	<sup>5</sup> Aib-NH		
	2	55.7 <sup>f</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.2 <sup>g</sup> q	1.43 <sup>i</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	23.4 <sup>h</sup> q	1.38 <sup>j</sup> s	<sup>4</sup> Aib-3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.82 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-2, <sup>5</sup> Aib-NH
<sup>5</sup> Aib	1	175.9 <sup>e</sup> s	<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Aib-3,NH		
	2	55.8 <sup>f</sup> s	<sup>5</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 <sup>g</sup> q	1.43 <sup>i</sup> s	<sup>5</sup> Aib-4	<sup>5</sup> Aib-NH
	4	22.6 <sup>h</sup> q	1.35 s	<sup>5</sup> Aib-NH,3	<sup>5</sup> Aib-NH
	NH		7.53 s		<sup>5</sup> Aib-3,4, <sup>4</sup> Aib-NH
<sup>6</sup> Gln	1	174.1 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2		
	2	56.4 d	3.74 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.99 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.5 t	2.13 m	<sup>6</sup> Gln-2,3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-2,3,NH,NH <sub>2</sub> a
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-NH,2,3,NH <sub>2</sub> a
	5	173.6 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.17 s		<sup>6</sup> Gln-4a,4b,NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		6.75 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.74 m		<sup>6</sup> Gln-2,3,4a,4b	
<sup>7</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.9 <sup>f</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 <sup>g</sup> q	1.44 s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	22.7 <sup>h</sup> q	1.39 <sup>j</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.89 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>8</sup> Aib	1	176.2 s	<sup>9</sup> Ala-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4		
	2	56.0 <sup>f</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.8 <sup>g</sup> q	1.46 s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	23.3 <sup>h</sup> q	1.39 <sup>j</sup> s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.58 s		<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH

Table S4. Cont.

<sup>9</sup> Ala	1	174.6 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Ala-2,3	
	2	51.8 d	3.93 m	<sup>9</sup> Ala-3	<sup>9</sup> Ala-NH,3
	3	16.5 q	1.40 d	<sup>9</sup> Ala-2,NH	<sup>9</sup> Ala-NH,2
	NH		7.73 m		<sup>9</sup> Ala-2,3
<sup>10</sup> Ser	1	170.7 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a	
	2	58.2 d	4.09 m	<sup>10</sup> Ser-OH,3b	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b
	3a	61.1 t	3.73 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH	<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH
	3b		3.77 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2,OH
	OH		4.85 t (6.0)		<sup>10</sup> Ser-NH, 3a,3b
	NH		7.76 m		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b,OH, <sup>11</sup> Leu-NH
<sup>11</sup> Leu	1	173.3 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.5 d	4.27 m	<sup>11</sup> Leu-NH,3b	<sup>11</sup> Leu-NH,4,5,3a,3b, <sup>12</sup> Aib-NH
	3a	39.5 t	1.53 m	<sup>11</sup> Leu-5,6,4	<sup>11</sup> Leu-2,5,6
	3b		1.66 m		<sup>11</sup> Leu-NH,6,5
	4	24.2 d	1.69 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,5,6
	5	20.8 q	0.77 d	<sup>11</sup> Leu-6	<sup>11</sup> Leu-2,4,3a,3b
	6	22.9 h q	0.83 d	<sup>11</sup> Leu-5	<sup>11</sup> Leu-4,3a,3b
	NH		7.43 m		<sup>11</sup> Leu-2,3b,4, <sup>12</sup> Aib-NH, <sup>10</sup> Ser-NH
<sup>12</sup> Aib	1	172.8 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.1 f s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.4 g q	1.36 s	<sup>12</sup> Aib-NH	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b
	4	23.2 h q	1.47 s	<sup>12</sup> Aib-NH	<sup>12</sup> Aib-NH
	NH		7.89 s		<sup>13</sup> Pro-5a,5b, <sup>11</sup> Leu-2,NH, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.8 s		<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	
	2	63.0 d	4.21 t (7.5)	<sup>13</sup> Pro-4,5b,5a	<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-4,3a,3b,5b
	3a	28.8 t	1.64 m	<sup>13</sup> Pro-2,4,5b,5a	<sup>13</sup> Pro-3b,2,5a
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,4
	4	25.8 t	1.84 m	<sup>13</sup> Pro-5b	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a,5b
	5a	48.6 t	3.47 m	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,2,4	<sup>13</sup> Pro-3a,4,5b, <sup>12</sup> Aib-NH
	5b		3.69 m		<sup>13</sup> Pro-5a,2, <sup>12</sup> Aib-3,NH
<sup>14</sup> Val	1	172.6		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Val-2	
	2	61.1 d	3.68 m	<sup>14</sup> Val-3,4,5,NH	<sup>14</sup> Val-4,3,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3	28.8 d	2.22 m	<sup>14</sup> Val-2,4,5	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH
	4	19.1 k q	0.93 d (6.5)	<sup>14</sup> Val-5,2,3	<sup>14</sup> Val-NH,2,3
	5	19.2 k q	0.86 d	<sup>14</sup> Val-4,2,3	<sup>14</sup> Val-2,3
	NH		7.59 m		<sup>14</sup> Val-2,3,4, <sup>13</sup> Pro-2
<sup>15</sup> Aib	1	175.6 s		<sup>16</sup> Ile-NH, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.2 f s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.2 g q	1.42 i s	<sup>15</sup> Aib-NH,4	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	22.9 h q	1.35 s	<sup>15</sup> Aib-3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.45 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>14</sup> Val-2

Table S4. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	172.3 s		<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2,3	
	2	59.5 d	3.87 t	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4a	<sup>16</sup> Ile-NH,5,6,3,4a,4b, <sup>17</sup> Glu-NH
	3	35.5 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,4b,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,6
	4a	25.3 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,5,6,3	<sup>16</sup> Ile-NH,4b,2
	4b		1.47 m		<sup>16</sup> Ile-NH,4a,2,5
	5	11.4 q	0.80 m	<sup>16</sup> Ile-4a,4b	<sup>16</sup> Ile-2,4a
	6	15.7 q	0.85 m	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,2	<sup>16</sup> Ile-2,3,NH
	NH		7.20 m		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b,6
<sup>17</sup> Glu	1	171.4 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Glu-2	
	2	53.7 d	4.01 m	<sup>17</sup> Glu-NH,4a,4b,3	<sup>17</sup> Glu-NH,3,4a
	3	26.0 t	1.98 m	<sup>17</sup> Glu-2,4a,4b,NH	<sup>17</sup> Glu-NH,2,4a,4b
	4a	30.2 t	2.41 m	<sup>17</sup> Glu-2,3	<sup>17</sup> Glu-NH,2,3
	4b		2.47 m		<sup>17</sup> Glu-3
	5	173.0 s		<sup>17</sup> Glu-4a,4b,OCH <sub>3</sub>	
	NH		7.67 d (6.0)		<sup>17</sup> Glu-2,3,4a, <sup>18</sup> Gln-NH
	OCH <sub>3</sub>	51.4 q	3.55 s		
<sup>18</sup> Gln	1	170.9 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3b,3a	
	2	53.3 d	4.01 m	<sup>18</sup> Gln-3a,3b,4a,4b, NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,
	3a	27.5 d	1.83 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a,4b
	4a	31.7 t	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-NH,2,3a,4a,4b
	4b		1.97 m		<sup>18</sup> Gln-2,3a,3b,NH <sub>2</sub> b
	5	173.5 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b, 4a,4b,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-NH, 2,3a,3b,NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> a		6.51 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.05 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4a,4b
	NH		7.45 d		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4b
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.8 t	3.30 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,OH	<sup>19</sup> Pheol-OH,2,3a,3b
	1b		3.33 m		<sup>19</sup> Pheol-OH,2,3a,3b
	2	52.6 d	3.86 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH, OH	<sup>19</sup> Pheol-OH,NH,3a,3b,5,1a,1b
	3a	36.7 t	2.61 dd (10.7, 6.7)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,3b,1a,b,2
	3b		2.83 dd (10.8,3.8)		<sup>19</sup> Pheol-NH,5,2,3a,1a,1b,OH
	4	139.3 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,5, 6	
	5	129.4 d	7.21 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-2,3b
	6	128.1 d	7.19 m	<sup>19</sup> Pheol-6	
	7	125.9 d	7.11 m	<sup>19</sup> Pheol-5	
	OH		4.67 t (5.8)		<sup>19</sup> Pheol-2,3b,OH,1a,1b
	NH		7.18 m		<sup>19</sup> PheOH-2,NH,3b,1a,1b

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-500, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j These signals may interchange.

Table S5. NMR data for TA1924<sup>a</sup> (5) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.0 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.0 q	1.92 s	<sup>1</sup> Aib-NH	
<sup>1</sup> Aib	1	175.6 <sup>e</sup> s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 q	1.35 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.1 q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.54 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>2</sup> Ala	1	174.5 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3		
	2	50.8 d	4.00 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.8 q	1.30 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.24 d (5.0)		<sup>2</sup> Ala-2,3, <sup>1</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-NH
<sup>3</sup> Ala	1	174.5 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3		
	2	51.0 d	4.02 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.2 q	1.33 d (7.5)	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.68 d (5.5)		<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s	<sup>5</sup> Iva-NH, <sup>4</sup> Aib-3		
	2	55.9 <sup>f</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5q	1.43 s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	22.9 q	1.35 s	<sup>4</sup> Aib-NH,3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.86 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH,2
<sup>5</sup> Iva	1	176.4 s	<sup>6</sup> Gln-NH,2, <sup>5</sup> Iva-3a,3b,NH		
	2	58.6 s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b,4,5		
	3a	25.6 t	2.20 m	<sup>5</sup> Iva-4	<sup>5</sup> Iva-NH,4,3b
	3b		1.62 m		<sup>5</sup> Iva-4,3a
	4	7.4 q	0.73 t (7.5)	<sup>5</sup> Iva-3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b
	5	22.7 <sup>h</sup> q	1.35 <sup>i</sup> s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH,
	NH		7.46 s		<sup>5</sup> Iva-4,5,3a
<sup>6</sup> Gln	1	173.8 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2		
	2	56.0 d	3.78 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.95 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.7 <sup>j</sup> t	2.14 m	<sup>6</sup> Gln-3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3,4b,NH
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3,4a,NH
	5	173.8 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.16 s		<sup>6</sup> Gln-4a,NH <sub>2</sub> b,4a,4b
	NH <sub>2</sub> b		6.74 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.72 m		<sup>6</sup> Gln-2,3,4a,4b	
<sup>7</sup> Aib	1	175.7 <sup>e</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.9 <sup>f</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.2 q	1.42 <sup>j</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	22.6 <sup>h</sup> q	1.35 <sup>i</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.84 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH

Table S5. Cont.

<sup>8</sup> Aib	1	175.9 <sup>e</sup> s		<sup>9</sup> Aib-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4	
	2	56.1 <sup>f</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.0 <sup>g</sup> q	1.42 <sup>j</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	22.8 <sup>h</sup> q	1.38 <sup>i</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.54 s		<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH, <sup>9</sup> Aib-NH
<sup>9</sup> Aib	1	176.5 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Aib-3,4	
	2	56.0 <sup>f</sup> s		<sup>9</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.2 <sup>g</sup> q	1.46 s	<sup>9</sup> Aib-NH	
	4	23.0 <sup>h</sup> q	1.42 s	<sup>9</sup> Aib-NH	<sup>9</sup> Aib-NH
	NH		7.75 s		<sup>9</sup> Aib-4, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>10</sup> Ser	1	170.6 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a	
	2	58.8 d	4.02 m	<sup>10</sup> Ser-NH,3b	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b, <sup>11</sup> Leu-NH
	3a	61.0 t	3.76 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2	<sup>10</sup> Ser-NH,2
	3b		3.78 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2
	OH				
	NH		7.73 m		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b
<sup>11</sup> Leu	1	173.5 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.4 d	4.28 m	<sup>11</sup> Leu-NH,4	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b,4, <sup>13</sup> Pro-5a, <sup>14</sup> Val-4
	3a	39.8 t	1.55 m	<sup>11</sup> Leu-2,4,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,5
	3b		1.68 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,5,6
	4	24.1 d	1.69 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,2
	5	20.8 q	0.76 d (6.0)	<sup>11</sup> Leu-6,3b	<sup>11</sup> Leu-2,3a,3b
	6	23.4 q	0.83 d	<sup>11</sup> Leu-5,3a	<sup>11</sup> Leu-3b
	NH		7.59 d (8.0)		<sup>10</sup> Ser-2, <sup>11</sup> Leu-2,3b,4
<sup>12</sup> Aib	1	172.8 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.1 <sup>f</sup> s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.4 <sup>g</sup> q	1.38 s	<sup>12</sup> Aib-NH	<sup>12</sup> Aib-NH
	4	22.6 q	1.48 s	<sup>12</sup> Aib-NH	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b,2
	NH		7.93 s		<sup>13</sup> Pro-5a,5b, <sup>11</sup> Leu-2, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.7 s		<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	
	2	63.0 d	4.22 t (7.5)	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,4,5b	<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-4,3a,3b,5b, <sup>12</sup> Aib-3
	3a	28.7 t	1.65 m	<sup>13</sup> Pro-2,5a,5b	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,5b,4
	4	26.0 t	1.86 m	<sup>13</sup> Pro-2,3a,5a,5b	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a,5b
	5a	48.5 t	3.52 m	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,2,4	<sup>13</sup> Pro-3a,4,5b, <sup>11</sup> Leu-2, <sup>14</sup> Val-NH, <sup>12</sup> Aib-NH
	5b		3.67 m		<sup>13</sup> Pro-2,3b,4,5a, <sup>12</sup> Aib-NH,3
<sup>14</sup> Val	1	172.7 s		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Val-2	
	2	61.1 d	3.72 m	<sup>14</sup> Val-3,4,5,NH	<sup>14</sup> Val-4,5,3,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3	28.8 d	2.21 m	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH
	4	19.1 q	0.93 d (6.5)	<sup>14</sup> Val-5,2,3	<sup>14</sup> Val-NH,2,3, <sup>11</sup> Leu-2
	5	19.2 q	0.87 d (6.0)	<sup>14</sup> Val-4,2,3	<sup>14</sup> Val-2,3
	NH		7.58 m		<sup>14</sup> Val-2,3,4, <sup>13</sup> Pro-2



Table S5. Cont.

<sup>15</sup> Aib	1	175.6 s		<sup>16</sup> Ile-NH,2, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	55.9 f s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.6 g q	1.42 j s	<sup>15</sup> Aib-NH	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.3 h q	1.35 i s	<sup>15</sup> Aib-NH	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.43 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>14</sup> Val-2
<sup>16</sup> Ile	1	172.2 s		<sup>17</sup> Glu-NH, <sup>16</sup> Ile-2	
	2	59.5 d	3.88 m	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4a,4b,3	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4a,4b,3
	3	35.5 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,4b,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,6
	4a	25.4 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,3,5,6	<sup>16</sup> Ile-2,4b,NH
	4b		1.50 m		<sup>16</sup> Ile-NH,2,4a,5
	5	11.4 q	0.80 t (7.0)	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,3	<sup>16</sup> Ile-4b
	6	15.7 q	0.84 d	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,3,2	<sup>16</sup> Ile-NH,2,3
	NH		7.20 m		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b,6
<sup>17</sup> Glu	1	171.6 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Glu-2	
	2	53.8 d	4.01 m	<sup>17</sup> Glu-NH,4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Glu-NH,3,4a,4b
	3	26.3 t	1.95 m	<sup>17</sup> Glu-2,4a,4b	<sup>17</sup> Glu-NH,2,4a,4b
	4a	30.5 t	2.40 m	<sup>17</sup> Glu-2,3	<sup>17</sup> Glu-NH,2,3,4b
	4b		2.30 m		<sup>17</sup> Glu-NH,2,3,4a
	5	173.0 s		<sup>17</sup> Glu-4a,4b,OCH <sub>3</sub>	
	NH		7.68 d (5.5)		<sup>17</sup> Glu-2,3,4a,4b, <sup>18</sup> Gln-NH
OCH <sub>3</sub>	51.4 q	3.55 s			
<sup>18</sup> Gln	1	170.9 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3a,3b	
	2	53.3 d	4.03 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4b
	3a	27.5	1.81 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>18</sup> Gln-NH,2,3b,4a
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-2,3a,4a
	4a	31.6 j t	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-3a,3b
	4b		1.97 m		<sup>18</sup> Gln-NH,NH <sub>2</sub> b,2
	5	173.6 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b,3a, 3b,4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a		6.61 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.04 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
	NH		7.44 d		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3b,4b, <sup>17</sup> Glu-NH,2
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.8 t	3.30 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3a,3b
	1b		3.33 m		<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3a,3b
	2	52.6 d	3.86 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,3a,3b,5
	3a	36.7 t	2.61 dd (10.6, 6.9)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,2
	3b		2.84 dd (10.8, 4.0)		<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2
	4	139.3 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,6	
	5	129.4 d	7.21 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-2,3b,7
	6	128.1 d	7.19 m	<sup>19</sup> Pheol-6	
	7	126.0 d	7.11 m	<sup>19</sup> Pheol-5	<sup>19</sup> Pheol-5
	OH				
	NH		7.18 m		<sup>18</sup> Gln-NH,2, <sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,3a

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-500, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j These signals may interchange.

Table S6. NMR data for TA1910<sup>a</sup> (6) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., J (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.1 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.0 q	1.92 s	<sup>1</sup> Aib-NH	
<sup>1</sup> Aib	1	175.8 s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 q	1.35 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.1 q	1.33 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.57 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>2</sup> Ala	1	174.6 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3		
	2	50.9 d	4.01 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.9 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.26 d (5.2)		<sup>2</sup> Ala-2,3, <sup>1</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-NH
<sup>3</sup> Ala	1	174.6 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3		
	2	51.1 d	4.01 m	<sup>3</sup> Ala-3,NH	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.2 q	1.33 d (7.5)	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.68 d (6.0)		<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s	<sup>5</sup> Iva-NH, <sup>4</sup> Aib-3		
	2	56.4 s	<sup>4</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.0 gq	1.45 f s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	23.1 e q	1.35 g s	<sup>4</sup> Aib-NH,3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.87 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH,2, <sup>5</sup> Iva-NH
<sup>5</sup> Iva	1	176.2 s	<sup>6</sup> Gln-NH,2, <sup>5</sup> Iva-3a,3b,NH		
	2	58.5 s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b,4,5		
	3a	25.8 t	2.21 m	<sup>5</sup> Iva-4	<sup>5</sup> Iva-NH,4,3b
	3b		1.62 m		<sup>5</sup> Iva-4,3a,NH
	4	7.4 q	0.73 m	<sup>5</sup> Iva-3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b
	5	22.7 q	1.35 s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH
	NH		7.47 s		<sup>5</sup> Iva-4,5,3a,3b, <sup>6</sup> Gln-NH, <sup>4</sup> Aib-NH
	<sup>6</sup> Gln	1	174.1 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2	
2		56.0 d	3.78 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH,4, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
3		26.2 t	1.97 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2,4b,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
4a		31.6 t	2.14 m	<sup>6</sup> Gln-3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,4b,NH
4b			2.23 m		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3,4a,NH
5		173.6 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
NH <sub>2</sub> a			7.16 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b,4a,4b
NH <sub>2</sub> b			6.77 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH			7.73 m		<sup>6</sup> Gln-2,3,4a,4b, <sup>5</sup> Iva-NH
<sup>7</sup> Aib	1	176.0 s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	2	56.4 h s	<sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.3 g q	1.43 f s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	22.7 e q	1.36 g s	<sup>7</sup> Aib-3	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2
	NH		7.90 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH

Table S6. Cont.

<sup>8</sup> Aib	1	176.4 s		<sup>9</sup> Ala-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4	
	2	56.0 s		<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.8 g q	1.45 f s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	22.9 e q	1.35 g s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.55 s		<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH, <sup>9</sup> Ala-NH
<sup>9</sup> Ala	1	174.6 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Ala-2,3	
	2	51.7 d	3.96 m	<sup>9</sup> Ala-NH,3	<sup>9</sup> Ala-NH
	3	16.5 q	1.40 d	<sup>9</sup> Ala-NH,3	<sup>9</sup> Ala-NH
	NH		7.72 s		<sup>9</sup> Ala-2,3, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>10</sup> Ser	1	170.6 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a,3b	
	2	58.1 d	4.10 m	<sup>10</sup> Ser-NH	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b, <sup>11</sup> Leu-NH
	3a	61.1 t	3.73 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2	<sup>10</sup> Ser-2
	3b		3.76 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2
	OH				
	NH		7.76 d (6.0)		<sup>10</sup> Ser-2,3b, <sup>11</sup> Leu-NH
<sup>11</sup> Leu	1	173.3 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.4 d	4.28 m	<sup>11</sup> Leu-NH	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b,4, <sup>13</sup> Pro-5a, <sup>14</sup> Val-4
	3a	39.8 t	1.55 m	<sup>11</sup> Leu-2,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,5,4
	3b		1.67 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,5,6
	4	24.2 d	1.69 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,2,3a
	5	20.9 q	0.78 d (6.8)	<sup>11</sup> Leu-6,3b	<sup>11</sup> Leu-2,3a,3b
	6	22.9 q	0.84 d	<sup>11</sup> Leu-5,3a	<sup>11</sup> Leu-3b,2
	NH		7.44 d (8.0)		<sup>10</sup> Ser-2,NH, <sup>11</sup> Leu-2,3b,4
<sup>12</sup> Aib	1	172.8 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.2 h s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.4 q	1.39 s	<sup>12</sup> Aib-NH	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b,2
	4	23.0 q	1.46 s	<sup>12</sup> Aib	<sup>12</sup> Aib-NH
	NH		7.91 s		<sup>13</sup> Pro-5a,5b, <sup>11</sup> Leu-2, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.8 s		<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a,5b	
	2	63.0 d	4.22 t (7.6)	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,4,5b	<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-4,3a,3b,5b,5a
	3a	28.7–28.8 t	1.65 m	<sup>13</sup> Pro-2,5a,5b,4	<sup>13</sup> Pro-2,3b, 5a
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,5b,4
	4	25.9 t	1.86 m	<sup>13</sup> Pro-2,3a,5b	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a,5b
	5a	48.6 t	3.48 m	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,4	<sup>13</sup> Pro-2,3a,4,5b, <sup>11</sup> Leu-2,
	5b		3.70 m		<sup>14</sup> Val-NH, <sup>12</sup> Aib-NH <sup>13</sup> Pro-2,3b,4, 5a, <sup>12</sup> Aib-NH,3
<sup>14</sup> Val	1	172.7 s		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Val-2	
	2	61.1 d	3.68 m	<sup>14</sup> Val-3,4,5,NH	<sup>14</sup> Val-4,5,3,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3	28.7–28.8 d	2.21 m	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH
	4	19.2 q	0.94 d (6.4)	<sup>14</sup> Val-5,2,3	<sup>14</sup> Val-NH,2,3, <sup>11</sup> Leu-2
	5	19.1 q	0.89 d (7.2)	<sup>14</sup> Val-4,2,3	<sup>14</sup> Val-2,3
	NH		7.59 d (6.8)		<sup>14</sup> Val-2,3,4, <sup>13</sup> Pro-2,5a, <sup>15</sup> Aib-NH

Table S6. Cont.

<sup>15</sup> Aib	1	175.7 s		<sup>16</sup> Ile-NH,2, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.1 <sup>h</sup> s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 <sup>g</sup> q	1.43 <sup>f</sup> s	<sup>15</sup> Aib-4	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.3 <sup>e</sup> q	1.38 <sup>g</sup> s	<sup>15</sup> Aib-NH,3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.43 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>14</sup> Val-NH,2, <sup>16</sup> Ile-NH
<sup>16</sup> Ile	1	172.3 s		<sup>17</sup> Glu-NH, <sup>16</sup> Ile-2	
	2	59.5 d	3.88 m	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4a,3	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4a,4b,3, <sup>17</sup> Glu-NH
	3	35.5 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,6,4a
	4a	25.4 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,5,6	<sup>16</sup> Ile-2,4b,NH,3
	4b		1.50 m		<sup>16</sup> Ile-NH,2,4a,5
	5	11.4 q	0.81 m	<sup>16</sup> Ile-4a,4b	<sup>16</sup> Ile-4b
	6	15.7 q	0.85 m	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,2	<sup>16</sup> Ile-NH,2,3
	NH		7.21 m		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b,6, <sup>17</sup> Glu-NH, <sup>15</sup> Aib-NH
<sup>17</sup> Glu	1	171.4 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Glu-2	
	2	53.7 d	4.02 m	<sup>17</sup> Glu-NH,4a,4b	<sup>17</sup> Glu-NH,3,4a,4b
	3	26.3 t	1.95 m	<sup>17</sup> Glu-2,4a,4b	<sup>17</sup> Glu-NH,2
	4a	30.2 t	2.49 m	<sup>17</sup> Glu-2,3	<sup>17</sup> Glu-2,4b
	4b		2.40 m		<sup>17</sup> Glu-NH,2,4a
	5	173.0 s		<sup>17</sup> Glu-4a,4b,OCH <sub>3</sub>	
	NH		7.68 d (6.0)		<sup>17</sup> Glu-2,3,4b, <sup>18</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-NH,2
	OCH <sub>3</sub>	51.4 q	3.55 s		
<sup>18</sup> Gln	1	170.9 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2	
	2	53.3 d	4.03 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b	<sup>19</sup> PheOH-NH, <sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4b
	3a	27.5 s	1.83 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>18</sup> Gln-NH,2,3b,4a
	3b		1.72 m		<sup>18</sup> Gln-2,3a,4a
	4a	31.7 s	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-3a,3b,NH
	4b		1.98 m		<sup>18</sup> Gln-NH, NH <sub>2</sub> b,2
	5	173.6		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b,3a,3b,4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a		6.63 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.07 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
NH		7.46 d		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3b,4a,4b, <sup>17</sup> Glu-NH	
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.8 t	3.30 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3a,3b
	1b		3.33 m		<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3a,3b
	2	52.6 d	3.86 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,3a,3b,5
	3a	36.7 t	2.62 dd (13.5, 8.5)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,2
	3b		2.84 dd (13.6, 5.0)		<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5
	4	139.3 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,6	
	5	129.4 d	7.22 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-2,3b
	6	128.1 d	7.20 m	<sup>19</sup> Pheol-6	
	7	126.0 d	7.12 m	<sup>19</sup> Pheol-5	
	OH				
	NH		7.19 m		<sup>18</sup> Gln-NH,2, <sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,3a

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; <sup>e,f,g,h</sup> These signals may interchange.

Table S7. NMR data for TA1924a <sup>a</sup> (7) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.1 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.1 q	1.93 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4	
<sup>1</sup> Aib	1	175.9 <sup>e</sup> s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.7 <sup>f</sup> s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 q	1.36 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.1 q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.57 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4
<sup>2</sup> Ala	1	174.6 s	-	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3	
	2	50.9 d	4.01 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.8 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.27 d (5.4)		<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3
<sup>3</sup> Ala	1	174.7 s	-	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3	
	2	51.2 d	4.01 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.1 q	1.33 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.71 m		<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>2</sup> Ala-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s		<sup>5</sup> Aib-NH, <sup>4</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.0 <sup>f</sup> s		<sup>4</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.1 q	1.45 s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	22.5 <sup>g</sup> q	1.38 <sup>i</sup> s	<sup>4</sup> Aib-3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.83 s		<sup>4</sup> Aib-4,3, <sup>3</sup> Ala-NH,2, <sup>5</sup> Aib-NH
<sup>5</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s		<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Aib-NH,3,4	
	2	55.8 <sup>f</sup> s		<sup>5</sup> Aib-NH,3a,3b,4,5	
	3	26.6 q	1.44 s	<sup>5</sup> Aib-NH,4	<sup>5</sup> Aib-NH
	4	22.7 <sup>g</sup> q	1.36 <sup>i</sup> s	<sup>5</sup> Aib-3	<sup>5</sup> Aib-NH,
	NH		7.55 s		<sup>5</sup> Aib-3,4, <sup>4</sup> Aib-NH
<sup>6</sup> Gln	1	173.8 s		<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2,3	
	2	56.0 d	3.77 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.97 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2, NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.5 <sup>g</sup> t	2.15 m	<sup>6</sup> Gln-2,3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-2,4b,NH <sub>2</sub> a
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-2,4a,NH <sub>2</sub> a
	5	173.7 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.16 s		<sup>6</sup> Gln-4a,4b,NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		6.76 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.77 m		<sup>6</sup> Gln-2,3	
<sup>7</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	2	55.9 <sup>f</sup> s		<sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.2 q	1.45 <sup>j</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	22.8 <sup>g</sup> q	1.35 <sup>i</sup> s	<sup>7</sup> Aib-3	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.86 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>8</sup> Aib	1	175.6 s		<sup>9</sup> Aib-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4	
	2	56.0 <sup>f</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.6 <sup>h</sup> q	1.43 <sup>j</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	22.8 <sup>g</sup> q	1.35 <sup>i</sup> s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.59 s		<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH

Table S7. Cont.

<sup>9</sup> Aib	1	176.4 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Aib-3,4,NH	
	2	56.1 f s		<sup>9</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 h q	1.48 s	<sup>9</sup> Aib-4	<sup>9</sup> Aib-NH
	4	22.9 g q	1.43 s	<sup>9</sup> Aib-NH,3	<sup>9</sup> Aib-NH
	NH		7.79 s		<sup>9</sup> Aib-3,4
<sup>10</sup> Ser	1	170.6 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a	-
	2	58.9 d	4.03 m	<sup>10</sup> Ser-NH	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b, <sup>11</sup> Leu-NH
	3a	61.2 t	3.75 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2	<sup>10</sup> Ser-NH,2
	3b		3.79 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2
	NH		7.74 m		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b
<sup>11</sup> Leu	1	173.7 s	-	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.6 d	4.27 m	<sup>11</sup> Leu-NH,4	<sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b, <sup>13</sup> Pro-5a
	3a	39.2 t	1.56 m	<sup>11</sup> Leu-2,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,5,6,3b
	3b		1.70 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,3a,6
	4	23.9 d	1.73 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,5
	5	20.5 q	0.76 d	<sup>11</sup> Leu-6,3b	<sup>11</sup> Leu-2,3a,4
	6	23.0 q	0.82 d	<sup>11</sup> Leu-5,3b	<sup>11</sup> Leu-3a,3b
NH		7.59 d		<sup>10</sup> Ser-2, <sup>11</sup> Leu-2,3b,4	
<sup>12</sup> Aib	1	173.0 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.3 f s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	25.8 q	1.37 s	<sup>12</sup> Aib-3	<sup>12</sup> Aib-NH
	4	23.1 q	1.49 s	<sup>12</sup> Aib-NH,4	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b
	NH		7.92 s		<sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.3 s	-	<sup>14</sup> Leu-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	-
	2	63.0 d	4.21 t (8.0)	<sup>13</sup> Pro-3a,4,5b	<sup>14</sup> Leu-5, <sup>13</sup> Pro-4,3b
	3a	28.7 t	1.60 m	<sup>13</sup> Pro-2,5b,4	<sup>13</sup> Pro-3b, 5a
	3b		2.24 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2, 4
	4	26.1 t	1.86 m	<sup>13</sup> Pro-2,5b,5a,3a	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a,5b
	5a	48.7 t	3.45 m	<sup>13</sup> Pro-3b	<sup>13</sup> Pro-2,3a,4, <sup>11</sup> Leu-2, <sup>14</sup> Leu-NH
	5b		3.70 m		<sup>13</sup> Pro-4, <sup>12</sup> Aib-3
<sup>14</sup> Leu	1	173.8 s	-	<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Leu-2	-
	2	53.6 d	3.90 m	<sup>14</sup> Leu-NH	<sup>14</sup> Leu-4,3a,3b,5,6,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3a	38.7 t	1.52 m	<sup>14</sup> Leu-4,5,6	<sup>14</sup> Leu-2,3b,5,6
	3b		1.78 m		<sup>14</sup> Leu-2,3a,5,6,NH,4
	4	24.8 d	1.68 m	<sup>14</sup> Leu-5,6	<sup>14</sup> Leu-2,5,6,NH,3b
	5	23.0 q	0.92 d (6.0)	<sup>14</sup> Leu-6,4,3a	<sup>14</sup> Leu-2,4,3a,3b, <sup>13</sup> Pro-2
	6	20.9 q	0.82 d	<sup>14</sup> Leu-5,4	<sup>14</sup> Leu-2,3a,3b,4
NH		7.72 m		<sup>14</sup> Leu-2, 3b,4, <sup>13</sup> Pro-5a	
<sup>15</sup> Aib	1	175.3 s		<sup>16</sup> Ile-NH, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.2 f s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.1 h q	1.42 j s	<sup>15</sup> Aib-NH,4	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.4 g q	1.36 i s	<sup>15</sup> Aib-3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.63 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>16</sup> Ile-NH,2, <sup>14</sup> Leu-2

Table S7. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	171.9 s	-	<sup>17</sup> Glu-NH, <sup>16</sup> Ile-2	-
	2	58.9 d	3.93 m	<sup>16</sup> Ile-NH, <sup>16</sup> Ile-6,4b,3	<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>16</sup> Ile-NH,6,4b,3, <sup>17</sup> Glu-NH
	3	35.6 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,4b,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,5,6
	4a	25.0 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,5,6	<sup>16</sup> Ile-NH,4b
	4b		1.47 m		<sup>16</sup> Ile-NH,2,4a,5
	5	11.5 q	0.82 t	<sup>16</sup> Ile-4a,4b	<sup>16</sup> Ile-4b,3
	6	15.7 q	0.86 d	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,2	<sup>16</sup> Ile-2,3
	NH		6.94 d		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b, <sup>15</sup> Aib-NH
<sup>17</sup> Glu	1	171.1 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Glu-2,3a,3b	
	2	53.1 d	4.06 m	<sup>17</sup> Glu-NH,4a,4b,3b	<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Glu-NH,3a,3b,4a
	3a	26.5 t	1.87 m	<sup>17</sup> Glu-2,4a,4b	<sup>17</sup> Glu-NH,2,4b
	3b		1.97 m		<sup>17</sup> Glu-NH,2,4a
	4a	30.1 t	2.37 m	<sup>17</sup> Glu-2	<sup>17</sup> Glu-NH,2,3b
	4b		2.44 m		<sup>17</sup> Glu-NH,3a
	5	172.9 s		<sup>17</sup> Glu-4a,4b,OCH <sub>3</sub>	
	NH OCH <sub>3</sub>	51.4 q	7.68 m 3.54 s		<sup>17</sup> Glu-2,3a, <sup>16</sup> Ile-2
<sup>18</sup> Gln	1	170.8 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3a,3b	
	2	53.0 d	4.06 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4b
	3a	27.7 t	1.83 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>18</sup> Gln-NH,2,3b,4a
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-NH,2,3a,4a
	4a	31.6 g t	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-3a,3b
	4b		1.97 m		<sup>18</sup> Gln-NH,NH <sub>2</sub> b,2
	5	173.6 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b,3a,3b, 4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a NH <sub>2</sub> b NH		6.65 s 7.10 s 7.48 d (8.0)		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b <sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b <sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3a,3b,4b
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.7 t	3.28 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3a,3b,5
	1b		3.32 m		<sup>19</sup> Pheol-NH,2,3a,3b
	2	52.5 d	3.87 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,3a,3b,5
	3a	36.6 t	2.61 dd (13.5, 8.3)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,2,5
	3b		2.84 dd (13.6, 5.3)		<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5
	4	139.2 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,5,7	
	5	129.4 d	7.21 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-1a,2,3a,3b,7
	6	128.1 d	7.19 m	<sup>19</sup> Pheol-5,7	
	7	126.0 d	7.13 m	<sup>19</sup> Pheol-5,6	<sup>19</sup> Pheol-5
	OH NH		7.30 d (8)		<sup>18</sup> Gln-NH,2, <sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,3a

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-500, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j These signals may interchange.

Table S8. NMR data for TA1909a <sup>a</sup> (**8**) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult.	$^b \delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>
Ac	1	171.1 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH	
	2	23.1 q	1.93 s	<sup>1</sup> Aib-NH
<sup>1</sup> Aib	1	175.8 s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4	
	2	55.8 <sup>h</sup> s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.3 q	1.36 s	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	23.7 q	1.33 s	<sup>1</sup> Aib-3
	NH		8.56 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4
<sup>2</sup> Ala	1	174.6 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3	
	2	50.9 d	4.01 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.9 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.25 d (6.0)	<sup>2</sup> Ala-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH
<sup>3</sup> Ala	1	174.6 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3	
	2	51.1 d	4.01 m	<sup>3</sup> Ala-3
	3	16.2 q	1.33 d (7.5)	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		7.68 d (6.0)	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s	<sup>5</sup> Iva-NH, <sup>4</sup> Aib-3,NH	
	2	56.2 <sup>h</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.3 q	1.46 s	<sup>4</sup> Aib-NH,4
	4	23.3 <sup>e</sup> q	1.35 <sup>f</sup> s	<sup>4</sup> Aib-3
	NH		7.87 s	<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH,2, <sup>5</sup> Iva-NH
<sup>5</sup> Iva	1	176.2 s	<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Iva-NH	
	2	58.5 s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b,4,5	
	3a	25.9 t	2.21 m	<sup>5</sup> Iva-4
	3b		1.62 m	
	4	7.4 q	0.73 t (7.4)	
	5	22.6 q	1.35 s	<sup>5</sup> Iva-3a
	NH		7.47 s	<sup>5</sup> Iva-4,5,3a, <sup>6</sup> Gln-NH, <sup>4</sup> Aib-NH
<sup>6</sup> Gln	1	174.1 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2	
	2	56.0 <sup>h</sup> d	3.78 m	<sup>7</sup> Aib-NH,4, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.97 m	<sup>6</sup> Gln-2,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.7 t	2.14 m	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a, 2,4b,NH
	4b		2.23 m	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a 2,4a,NH
	5	173.6 <sup>e</sup> s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a
	NH <sub>2</sub> a		7.16 s	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b,4a,4b
	NH <sub>2</sub> b		6.76 s	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.73 m	<sup>6</sup> Gln-2,3,4a,4b, <sup>5</sup> Iva-NH	
<sup>7</sup> Aib	1	176.0 s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-3,4	
	2	56.2 <sup>h</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.2 <sup>g</sup> q	1.43 <sup>j</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,4
	4	22.9 <sup>e</sup> q	1.36 <sup>f</sup> s	<sup>7</sup> Aib-3
	NH		7.90 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2
<sup>8</sup> Aib	1	176.4 s	<sup>9</sup> Ala-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4,NH	
	2	56.1 <sup>h</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.4 <sup>g</sup> q	1.43 <sup>j</sup> s	<sup>8</sup> Aib-4
	4	23.2 <sup>e</sup> q	1.39 <sup>f</sup> s	<sup>8</sup> Aib-3
	NH		7.55 s	<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH, <sup>9</sup> Ala-NH



Table S8. Cont.

<sup>9</sup> Ala	1	174.6 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Ala-2,3	
	2	51.7 d	3.96 m	<sup>9</sup> Ala-3	<sup>9</sup> Ala-NH
	3	16.5 q	1.40 d	<sup>9</sup> Ala-NH,3	<sup>9</sup> Ala-NH
	NH		7.72 s		<sup>9</sup> Ala-2,3, Aib-NH
<sup>10</sup> Ser	1	170.6 s		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b, <sup>11</sup> Leu-NH	
	2	58.1 d	4.11 m		<sup>10</sup> Ser-NH,OH, <sup>11</sup> Leu-NH
	3a	61.0 <sup>i</sup> t	3.72 m	<sup>10</sup> Ser-2	<sup>10</sup> Ser-NH,OH
	3b		3.76		<sup>10</sup> Ser-NH,OH
	OH		4.87 t (6.2)		<sup>10</sup> Ser-NH,2,3a,3b
	NH		7.76 d		<sup>10</sup> Ser-2,3b,OH, <sup>11</sup> Leu-NH
<sup>11</sup> Leu	1	173.3 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.4 d	4.28 m		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b,4, <sup>13</sup> Pro-5a
	3a	39.8 t	1.55 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-2,6,4
	3b		1.67 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,6
	4	24.0 d	1.69 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,2,3a
	5	21.0 q	0.78 d (6.8)	<sup>11</sup> Leu-6	<sup>11</sup> Leu-2
	6	22.9 q	0.84 m	<sup>11</sup> Leu-5,3a	<sup>11</sup> Leu-3a,3b,2
	NH		7.44 m		<sup>10</sup> Ser-2,NH, <sup>11</sup> Leu-2,3b,4, <sup>12</sup> Aib-NH
<sup>12</sup> Aib	1	172.7 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.1 <sup>h</sup> s		<sup>12</sup> Aib-3,4	
	3	25.5 q	1.40 s		<sup>12</sup> Aib-NH
	4	22.9 q	1.49 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b,2
	NH		7.93 s		<sup>13</sup> Pro-5b, <sup>11</sup> Leu-2,NH, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.8 s		<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	
	2	63.0 d	4.24 t (7.6)	<sup>13</sup> Pro-4	<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-4, 3b
	3a	29.1 t	1.65 m	<sup>13</sup> Pro-2,4	<sup>13</sup> Pro-3b
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,5b
	4	26.0 t	1.86 m	<sup>13</sup> Pro-5b	<sup>13</sup> Pro-2,5a,5b
	5a	48.6 t	3.48 m		<sup>13</sup> Pro-4,5b, <sup>11</sup> Leu-2, <sup>14</sup> Val-NH
	5b		3.70 m		<sup>13</sup> Pro-3b,4,5a, <sup>12</sup> Aib-NH,3
<sup>14</sup> Val	1	172.7 s		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Val-2	
	2	61.1 <sup>i</sup> d	3.77 m	<sup>14</sup> Val-3,4,5	<sup>14</sup> Val-4,5,3,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3	28.8 d	2.21 m	<sup>14</sup> Val-2,4,5	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH
	4	19.2 q	0.94 d (6.4)	<sup>14</sup> Val-5,2,3	<sup>14</sup> Val-NH,2,3
	5	19.2 q	0.88 d	<sup>14</sup> Val-4,2,3	<sup>14</sup> Val-2,3
	NH		7.60 d (7.2)		<sup>14</sup> Val-2,3,4, <sup>13</sup> Pro-2,5a, <sup>15</sup> Aib-NH
<sup>15</sup> Aib	1	175.7 s		<sup>16</sup> Ile-NH,2, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.1 <sup>h</sup> s		<sup>15</sup> Aib-3,4	
	3	26.3 <sup>g</sup> q	1.45 <sup>j</sup> s	<sup>15</sup> Aib-4	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.2 <sup>e</sup> q	1.39 <sup>f</sup> s	<sup>15</sup> Aib-3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.43 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>14</sup> Val-NH,2

Table S8. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	172.4 s		<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2	
	2	59.6 d	3.87 m	<sup>16</sup> Ile-6	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4b,3, <sup>17</sup> Gln-NH
	3	35.5 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,5,6	<sup>16</sup> Ile-NH,2,6
	4a	25.4 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,5,6	<sup>16</sup> Ile-4b,NH
	4b		1.50 m		<sup>16</sup> Ile-NH,2,4a,5
	5	11.4 q	0.81 t	<sup>16</sup> Ile-4a	<sup>16</sup> Ile-4b
	6	15.7 q	0.86 d	<sup>16</sup> Ile-2	<sup>16</sup> Ile-NH,2,3
	NH		7.22 m		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b,6
<sup>17</sup> Gln	1	171.8 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-2	
	2	54.3 d	3.97 m	<sup>17</sup> Gln-4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.8 t	1.90 m	<sup>17</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,2
	4a	31.7 t	2.13 m	<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a	<sup>17</sup> Gln-NH,2,NH <sub>2</sub> b
	4b		2.23 m		<sup>17</sup> Gln-NH,2,NH <sub>2</sub> b
	5	173.7 e s		<sup>17</sup> Gln-4a,4b,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		6.72 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.13 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4a,4b
	NH		7.69 d (5.6)		<sup>17</sup> Gln-2,3,4a,4b, <sup>16</sup> Ile-2, <sup>18</sup> Gln-NH
<sup>18</sup> Gln	1	171.0 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2	
	2	53.4 d	4.03 m	<sup>18</sup> Gln-NH,4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4b
	3a	27.4 t	1.85 m	<sup>18</sup> Gln-4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH,2,3b,4a
	3b		1.72 m		<sup>18</sup> Gln-2,3a,4a
	4a	31.5 s	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a	<sup>18</sup> Gln-3a,3b,NH
	4b		1.98 m		<sup>18</sup> Gln-NH,NH <sub>2</sub> b,2
	5	173.8 e s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b,3b,4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a		6.63 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.07 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
NH		7.46 d		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a,4b, <sup>17</sup> Gln-NH	
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.9 t	3.30 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-OH
	1b		3.33 m		<sup>19</sup> Pheol-OH
	2	52.6 d	3.86 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,OH	<sup>19</sup> Pheol-NH,3a,3b,5,OH
	3a	36.7 t	2.63 dd (13.5, 8.2)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,2
	3b		2.84 dd (13.5, 5.2)		<sup>19</sup> Pheol-2,5
	4	139.3 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,6	
	5	129.4 d	7.22 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-2,3b
	6	128.1 d	7.20 m	<sup>19</sup> Pheol-6	
	7	126.0 d	7.12 m	<sup>19</sup> Pheol-5	
	OH		4.69 t (6.2)		<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,NH
	NH		7.18 m		<sup>18</sup> Gln-2, <sup>19</sup> Pheol-2,3a,OH

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub>=8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j These signals may interchange.

Table S9. NMR data for TA.VIb <sup>a</sup> (9) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.2 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.0 q	1.93 s	<sup>1</sup> Aib-NH	
<sup>1</sup> Aib	1	175.9 s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.1 q	1.36 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.2 q	1.33 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.55 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4
<sup>2</sup> Ala	1	174.6 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3		
	2	51.0 d	3.99 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.9 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.25 d (5.1)		<sup>2</sup> Ala-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH
<sup>3</sup> Ala	1	174.7 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3		
	2	51.2 d	4.01 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH, 3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.2 q	1.33 d (7.5)	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.70 d (6.0)		<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>4</sup> Aib	1	175.1 s	<sup>5</sup> Aib-NH, <sup>4</sup> Aib-3		
	2	56.0 j s		<sup>4</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.2 h q	1.43 f s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	23.4 i q	1.36 k s	<sup>4</sup> Aib-NH,3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.85 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH,2
<sup>5</sup> Aib	1	176.0 e s	<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Aib-3,4,NH		
	2	55.9 j s		<sup>5</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.6 h q	1.44 s	<sup>5</sup> Aib-NH,4	<sup>5</sup> Aib-NH
	4	22.7 q	1.39 s	<sup>5</sup> Aib-3	<sup>5</sup> Aib-NH
	NH		7.54 s		<sup>5</sup> Aib-3,4
<sup>6</sup> Gln	1	173.9 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2		
	2	56.0 d	3.78 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.98 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.6 g t	2.14 m	<sup>6</sup> Gln-2,3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3,4b,NH
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3,4a
	5	173.7 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.14 s		<sup>6</sup> Gln-4a,NH <sub>2</sub> b,4a,4b
	NH <sub>2</sub> b		6.74 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.75 m		<sup>6</sup> Gln-2,3,4a	
<sup>7</sup> Aib	1	176.1 e s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	2	56.1 j s		<sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.1 h q	1.42 f s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	23.0 i q	1.38 k s	<sup>7</sup> Aib-NH	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.85 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4

Table S9. Cont.

<sup>8</sup> Aib	1	175.7 s		<sup>9</sup> Aib-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4,NH	
	2	56.1 j s		<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.6 h q	1.43 f s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	23.2 i q	1.35 k s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.58 s		<sup>8</sup> Aib-3,4
<sup>9</sup> Aib	1	176.5 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Aib-3,4	
	2	56.2 j s		<sup>9</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.7 h q	1.47 s	<sup>9</sup> Aib-NH,4	<sup>9</sup> Aib-NH
	4	23.3 i q	1.44 s	<sup>9</sup> Aib-3	<sup>9</sup> Aib-NH
	NH		7.78 s		<sup>9</sup> Aib-3,4
<sup>10</sup> Ser	1	170.7 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a	
	2	59.0 d	4.03 m	<sup>10</sup> Ser-NH	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b
	3a	61.2 t	3.74 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2	<sup>10</sup> Ser-NH,2
	3b		3.75 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2
	NH		7.76 m		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b
<sup>11</sup> Leu	1	173.6 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.4 d	4.28 m	<sup>11</sup> Leu-3b	<sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b,4, <sup>14</sup> Val-4
	3a	39.8 t	1.54 m	<sup>11</sup> Leu-2,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,5
	3b		1.70 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,5,6
	4	24.2 d	1.70 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,2,5,6
	5	20.8 q	0.77 d	<sup>11</sup> Leu-6,4	<sup>11</sup> Leu-2,3a,3b
	6	22.9 q	0.83 d	<sup>11</sup> Leu-5,3a	<sup>11</sup> Leu-3b
	NH		7.62 m		<sup>11</sup> Leu-2,3b,4, <sup>12</sup> Aib-NH
<sup>12</sup> Aib	1	172.8 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.3 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	25.5 q	1.40 s	<sup>12</sup> Aib-NH,4	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b
	4	22.9 q	1.49 s	<sup>12</sup> Aib-3	<sup>12</sup> Aib-NH
	NH		7.95 s		<sup>12</sup> Aib-3,4, <sup>11</sup> Leu-NH
<sup>13</sup> Pro	1	173.8 s		<sup>13</sup> Pro-2,3a, <sup>14</sup> Val-NH	
	2	63.1 d	4.25 t (7.8)	<sup>13</sup> Pro-3a,4	<sup>13</sup> Pro-4,3a,3b, <sup>13</sup> Pro-2,3b,4
	3a	28.9 t	1.67 m	<sup>13</sup> Pro-2,4,5b	<sup>13</sup> Pro-3a,2,4,5b
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-2,3a,3b,5a,5b
	4	25.8 t	1.87 m	<sup>13</sup> Pro-2,3a,5a,5b	<sup>13</sup> Pro-4,5b
	5a	48.6 t	3.53 m	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,4	<sup>13</sup> Pro-3b,4,5a, <sup>12</sup> Aib-3
	5b		3.69 m		
<sup>14</sup> Val	1	172.7 s		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Val-2	
	2	61.0 d	3.80 m	<sup>14</sup> Val-3,4,5	<sup>14</sup> Val-4,5,3,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3	28.9 d	2.21 m	<sup>14</sup> Val-2,4,5	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH
	4	19.2 q	0.95 d (6.4)	<sup>14</sup> Val-5,2,3	<sup>14</sup> Val-NH,2,3, <sup>11</sup> Leu-2
	5	19.2 q	0.89 d (6.8)	<sup>14</sup> Val-4,2,3	<sup>14</sup> Val-2,3
	NH		7.60 d		<sup>14</sup> Val-2,3,4

Table S9. Cont.

<sup>15</sup> Aib	1	175.7 s		<sup>16</sup> Ile-NH,2, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	55.8 s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.3 <sup>h</sup> q	1.43 <sup>f</sup> s	<sup>15</sup> Aib-NH,4	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.0 <sup>i</sup> q	1.36 <sup>k</sup> s	<sup>15</sup> Aib-3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.47 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>14</sup> Val-2
<sup>16</sup> Ile	1	172.4 s		<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2	
	2	59.6 d	3.87 m	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4a,4b	<sup>16</sup> Ile-NH,5,6,4a,4b,3, <sup>17</sup> Gln-NH
	3	35.6 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,5,6
	4a	25.4 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,3,5,6	<sup>16</sup> Ile-2,4b,NH
	4b		1.50 m		<sup>16</sup> Ile-4a,5,2
	5	11.4 q	0.81 t (8.0)	<sup>16</sup> Ile-4a,4b	<sup>16</sup> Ile-4b,2,3
	6	15.8 q	0.85 d	<sup>16</sup> Ile-4a,4b, 2	<sup>16</sup> Ile-3,NH,2
NH		7.22 m		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a, 6	
<sup>17</sup> Gln	1	171.8 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-2	
	2	54.3 d	3.98 m	<sup>17</sup> Gln-NH,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,3,4a,4b,NH <sub>2</sub> b
	3	26.9 t	1.93 m	<sup>17</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>17</sup> Gln-NH,2
	4a	31.8 <sup>g</sup> t	2.13 m	<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3	<sup>17</sup> Gln-NH,2,NH <sub>2</sub> b
	4b		2.23 m		<sup>17</sup> Gln-2,NH <sub>2</sub> b
	5	173.7 s		<sup>17</sup> Gln-4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		6.71 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
NH <sub>2</sub> b		7.14 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4a,4b,2	
NH		7.70 d (6.0)		<sup>17</sup> Gln-2,3,4a, <sup>16</sup> Ile-2	
<sup>18</sup> Gln	1	171.0 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2	
	2	53.4 d	4.02 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-NH,3a, 3b,4b
	3a	27.5	1.83 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-2,3a,4a,NH
	4a	31.7 <sup>g</sup> t	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-3a,3b
	4b		1.98 m		<sup>18</sup> Gln-NH,NH <sub>2</sub> b,2
	5	173.7 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b,4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a		6.61 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
NH <sub>2</sub> b		7.06 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b	
NH		7.46 d		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4b	
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.9 t	3.31 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-NH
	1b		3.34 m		<sup>19</sup> Pheol-NH
	2	52.7 d	3.87 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,3a,3b,5
	3a	36.8 t	2.63 dd (13.4, 8.4)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,2
	3b		2.83 dd (13.5, 4.9)		<sup>19</sup> Pheol-2
	4	139.4 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,6	
	5	129.5 d	7.22 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-2,7
	6	128.2 d	7.20 m	<sup>19</sup> Pheol-6	
	7	126.0 d	7.13 m	<sup>19</sup> Pheol-5	<sup>19</sup> Pheol-5
	NH		7.18 m		<sup>18</sup> Gln-2, <sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,3a

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; <sup>e,f,g,h,i,j,k</sup> These signals may interchange.

Table S10. NMR data for TA.VIa<sup>a</sup> (10) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.1 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH,4		
	2	23.1 q	1.92 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4	
<sup>1</sup> Aib	1	175.7 <sup>e</sup> s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.2 <sup>h</sup> q	1.35 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.2 q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.55 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4
<sup>2</sup> Ala	1	174.5 s	-	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3	
	2	50.9 d	4.01 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.8 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.24 d (5.5)		<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3
<sup>3</sup> Ala	1	174.5 s	-	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3	
	2	51.0 d	4.01 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.2 q	1.33 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.68 d		<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s		<sup>5</sup> Iva-NH, <sup>4</sup> Aib-3	
	2	56.0 <sup>g</sup> s		<sup>4</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.2 <sup>h</sup> q	1.41 <sup>i</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	23.3 <sup>j</sup> q	1.35 <sup>k</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.86 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-2, <sup>5</sup> Iva-NH
<sup>5</sup> Iva	1	176.4 s		<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Iva-3,NH	
	2	58.6 s		<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b,4,5	
	3a	25.7 t	2.20 m	<sup>5</sup> Iva-4	<sup>5</sup> Iva-4,3b
	3b		1.62 m		<sup>5</sup> Iva-4,3a,5
	4	7.4 q	0.73 t	<sup>5</sup> Iva-3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b
	5	22.5 q	1.35 s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH,3b
	NH		7.48 s		<sup>5</sup> Iva-4,5, <sup>4</sup> Aib-NH
<sup>6</sup> Gln	1	173.8 s		<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2	
	2	56.0 d	3.78 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.3 t	1.97 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH
	4a	31.6 <sup>f</sup> t	2.15 m	<sup>6</sup> Gln-2, NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-2,3,4b,NH <sub>2</sub> a
	4b		2.25 m		<sup>6</sup> Gln-2,3,4a
	5	173.7 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.15 s		<sup>6</sup> Gln-4a,NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		6.75 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.73 m		<sup>6</sup> Gln-2,3	
<sup>7</sup> Aib	1	175.8 <sup>e</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.1 <sup>g</sup> s		<sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.41 <sup>i</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	23.3 <sup>j</sup> q	1.35 <sup>k</sup> s	<sup>7</sup> Aib-3	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.85 s		<sup>6</sup> Gln-2, <sup>7</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>8</sup> Aib	1	175.9 <sup>e</sup> s		<sup>9</sup> Aib-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4	
	2	56.1 <sup>g</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.42 <sup>i</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	22.7 <sup>j</sup> q	1.37 <sup>k</sup> s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.54 s		<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH, <sup>9</sup> Aib-NH

Table S10. Cont.

<sup>9</sup> Aib	1	176.4 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Aib-3,4	
	2	56.1 g s		<sup>9</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.4 h q	1.46 s	<sup>9</sup> Aib-NH,4	
	4	23.1 j q	1.42 s	<sup>9</sup> Aib-3	<sup>9</sup> Aib-NH
	NH		7.76 s		<sup>9</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>10</sup> Ser	1	170.6 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a,3b	-
	2	58.9 d	4.01 m	<sup>10</sup> Ser-NH	<sup>10</sup> Ser-NH
	3a	61.2 t	3.74 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2	
	3b		3.78 m		<sup>10</sup> Ser-NH
	OH		-	-	
	NH		7.73 m		<sup>10</sup> Ser-2,3b
<sup>11</sup> Leu	1	173.7 s	-	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.5 d	4.26 m	<sup>11</sup> Leu-NH,3b	<sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b, <sup>13</sup> Pro-5a
	3a	39.2 t	1.56 m	<sup>11</sup> Leu-2,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,3b,5
	3b		1.70 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,3a,5
	4	24.0 d	1.73 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,6
	5	20.5 q	0.75 d	<sup>11</sup> Leu-6,3b	<sup>11</sup> Leu-2,3b,3a
	6	22.9 q	0.81 d	<sup>11</sup> Leu-5,3b	<sup>11</sup> Leu-4
	NH		7.58 d (7.5)		<sup>11</sup> Leu-2,3b,4, <sup>12</sup> Aib-NH
<sup>12</sup> Aib	1	172.9 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.2 g s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	25.9 q	1.39 s	<sup>12</sup> Aib-4	<sup>12</sup> Aib-NH
	4	22.9 j q	1.48 s	<sup>12</sup> Aib-NH,3	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b
	NH		7.88 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.3 s	-	<sup>14</sup> Leu-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	-
	2	63.0 d	4.21 t (8.0)	<sup>13</sup> Pro-3a,4	<sup>13</sup> Pro-4,3b
	3a	28.7 t	1.59 m	<sup>13</sup> Pro-4,2,5b,5a	<sup>13</sup> Pro-3b
	3b		2.23 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,4
	4	25.9 t	1.86 m	<sup>13</sup> Pro-2,5a,5b	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a,5b
	5a	48.7 t	3.44 m	<sup>13</sup> Pro-3b,3a	<sup>13</sup> Pro-2,4,5b, <sup>11</sup> Leu-2
	5b		3.68 m		<sup>13</sup> Pro-4,5a, <sup>12</sup> Aib-3
<sup>14</sup> Leu	1	173.7 s	-	<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Leu-2	-
	2	53.5 d	3.93 m	<sup>14</sup> Leu-NH	<sup>14</sup> Leu-4,3a,6,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3a	38.8 t	1.51 m	<sup>14</sup> Leu-2,4,5,6	<sup>14</sup> Leu-2,3b,6
	3b		1.78 m		<sup>14</sup> Leu-3a,6,NH
	4	24.8 d	1.68 m	<sup>14</sup> Leu-5,6,2	<sup>14</sup> Leu-2,5,NH
	5	22.9 q	0.91 d (6.0)	<sup>14</sup> Leu-6,4	<sup>14</sup> Leu-4
	6	21.1 q	0.82 d	<sup>14</sup> Leu-5,3b,4	<sup>14</sup> Leu-2,3a,3b
	NH		7.71 m		<sup>14</sup> Leu-2,3b,4
<sup>15</sup> Aib	1	175.3 s		<sup>16</sup> Ile-2,NH, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.3 s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 h q	1.43 i s	<sup>15</sup> Aib-4	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.2 j q	1.33 k s	<sup>15</sup> Aib-NH,3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.62 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>16</sup> Ile-NH, <sup>14</sup> Leu-2

Table S10. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	172.0 s	-	<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2,3	-
	2	58.9 d	3.91 t (6.8)	<sup>16</sup> Ile-NH,6,3,4a,4b	<sup>16</sup> Ile-NH,5,6,4a,4b,3, <sup>17</sup> Gln-NH
	3	35.7 d	1.87 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,4b,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,6
	4a	25.1 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,5,6	<sup>16</sup> Ile-NH,4b,2
	4b		1.47 m		<sup>16</sup> Ile-NH,2,4a
	5	11.4 q	0.81 t	<sup>16</sup> Ile-4a,4b	<sup>16</sup> Ile-2
	6	15.7 q	0.84 d (6.5)	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,2	<sup>16</sup> Ile-2,3
	NH		6.95 d (6.5)		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,4b, <sup>15</sup> Aib-NH
<sup>17</sup> Gln	1	171.5 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-2	
	2	53.8 d	4.03 m	<sup>17</sup> Gln-NH,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	27.2 t	1.84 m	<sup>17</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>17</sup> Gln-NH,2
	4a	31.7 <sup>f</sup> t	2.08 m	<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3	<sup>17</sup> Gln-NH,2,NH <sub>2</sub> b
	4b		2.18 m		<sup>17</sup> Gln-2,NH <sub>2</sub> b
	5	173.6 s		<sup>17</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		6.71 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.15 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4a,4b
NH		7.70 m		<sup>17</sup> Gln-2,3,4a, <sup>16</sup> Ile-2	
<sup>18</sup> Gln	1	170.9 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3a,3b	
	2	53.1 d	4.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4b
	3a	27.7 t	1.81 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-NH,2,3a,4b
	4a	31.8 <sup>f</sup> t	2.04 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-3a
	4b		1.95 m		<sup>18</sup> Gln-NH, NH <sub>2</sub> b,2,3b
	5	173.6 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a, NH <sub>2</sub> b,3a,3b,4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a		6.64 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
NH <sub>2</sub> b		7.10 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b	
NH		7.47 d		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4b	
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.7 t	3.29 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-NH,2,5
	1b		3.32 m		<sup>19</sup> Pheol-NH,2
	2	52.6 d	3.86 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,3a,3b,5
	3a	36.7 t	2.61 dd (13.8, 8.3)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5	<sup>19</sup> Pheol-NH, 2
	3b		2.83 dd (13.5, 5.5)		<sup>19</sup> Pheol-2
	4	139.2 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,5,7	
	5	129.4 d	7.20 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,6,7	<sup>19</sup> Pheol-1a,2,7
	6	128.2 d	7.19 m	<sup>19</sup> Pheol-5,7	
	7	126.0 d	7.12 m	<sup>19</sup> Pheol-5	<sup>19</sup> Pheol-5
	NH		7.27 d (8.5)		<sup>18</sup> Gln-2, <sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,3a

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400, Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub>=8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; <sup>e,f,g,h,i,j,k</sup> These signals may interchange.



Table S11. NMR data for TA.VII<sup>a</sup> (11) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.0 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.0 q	1.92 s	<sup>1</sup> Aib-NH	
<sup>1</sup> Aib	1	175.9 <sup>e</sup> s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.34 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.2 q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.55 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4
<sup>2</sup> Ala	1	174.5 s	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3		
	2	50.9 d	3.99 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.8 q	1.30 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.24 d (5.6)		<sup>2</sup> Ala-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH
<sup>3</sup> Ala	1	174.5 s	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3		
	2	51.0 d	4.01 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH,3, <sup>4</sup> Aib-NH
	3	16.2 q	1.33 d (7.5)	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.68 d		<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3, <sup>2</sup> Ala-NH
<sup>4</sup> Aib	1	175.0 s	<sup>5</sup> Iva-NH, <sup>4</sup> Aib-3		
	2	56.0 <sup>i</sup> s		<sup>4</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.43 <sup>j</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	23.0 <sup>g</sup> q	1.34 <sup>k</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.86 s		<sup>4</sup> Aib-2,3, <sup>3</sup> Ala-NH,2
<sup>5</sup> Iva	1	176.4 s	<sup>6</sup> Gln-NH,2, <sup>5</sup> Iva-3a,NH		
	2	58.6 s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b,4,5		
	3a	25.6 t	2.20 m	<sup>5</sup> Iva-4	<sup>5</sup> Iva-NH,4,3b
	3b		1.62 m		<sup>5</sup> Iva-4,3a
	4	7.4 q	0.73 t (7.2)	<sup>5</sup> Iva-3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b
	5	22.7 q	1.35 s	<sup>5</sup> Iva-NH,3a,3b	<sup>5</sup> Iva-NH
	NH		7.46 s		<sup>5</sup> Iva-4,5,3a
<sup>6</sup> Gln	1	173.8 s	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2		
	2	56.0 d	3.77 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.97 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH, <sup>7</sup> Aib-NH
	4a	31.6 <sup>f</sup> t	2.14 m	<sup>6</sup> Gln-2,3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3,4b
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3,4a
	5	173.6 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.16 s		<sup>6</sup> Gln-4a,NH <sub>2</sub> b,4a,4b
	NH <sub>2</sub> b		6.75 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
	NH		7.72 m		<sup>6</sup> Gln-2,3
<sup>7</sup> Aib	1	175.8 <sup>e</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4		
	2	56.1 <sup>i</sup> s		<sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.42 <sup>j</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	23.3 <sup>g</sup> q	1.34 <sup>k</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,3	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.85 s		<sup>6</sup> Gln-2,3, <sup>7</sup> Aib-3,4
<sup>8</sup> Aib	1	175.7 <sup>e</sup> s	<sup>9</sup> Aib-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4		
	2	55.9 <sup>i</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.3 <sup>h</sup> q	1.41 <sup>j</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	22.9 <sup>g</sup> q	1.37 <sup>k</sup> s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.54 s		<sup>8</sup> Aib-3,4

Table S11. Cont.

<sup>9</sup> Aib	1	176.5 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Aib-3,4	
	2	56.1 <sup>i</sup> s		<sup>9</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.6 q	1.45 s	<sup>9</sup> Aib-NH,4	<sup>9</sup> Aib-NH
	4	22.9 <sup>g</sup> q	1.41 s	<sup>9</sup> Aib-3	<sup>9</sup> Aib-NH
	NH		7.76 s		<sup>9</sup> Aib-3,4
<sup>10</sup> Ser	1	170.6 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2,3a	
	2	58.9 d	4.02 m	<sup>10</sup> Ser-NH	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b
	3a	61.1 t	3.72 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2	<sup>10</sup> Ser-NH,2
	3b		3.78 m		<sup>10</sup> Ser-NH,2
	NH		7.72 m		<sup>10</sup> Ser-2,3a,3b
<sup>11</sup> Leu	1	173.5 s		<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-2	
	2	51.3 d	4.27 m	<sup>11</sup> Leu-NH,3b	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b,4, <sup>14</sup> Val-4
	3a	39.8 t	1.53 m	<sup>11</sup> Leu-2,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,5
	3b		1.68 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,5,6
	4	24.2 d	1.68 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-NH,2,5,6
	5	20.8 q	0.75 d	<sup>11</sup> Leu-6,4	<sup>11</sup> Leu-2,3a,3b
	6	23.2 q	0.82 d	<sup>11</sup> Leu-5,3a	<sup>11</sup> Leu-3b
	NH		7.60 m		<sup>11</sup> Leu-2,3b,4
<sup>12</sup> Aib	1	172.7 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.2 <sup>i</sup> s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.0 <sup>h</sup> q	1.38 s		<sup>12</sup> Aib-NH
	4	23.0 <sup>g</sup> q	1.48 s	<sup>12</sup> Aib-NH,3	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b,2
	NH		7.93 s		<sup>11</sup> Leu-2, <sup>12</sup> Aib-3,4
<sup>13</sup> Pro	1	173.7 s		<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-2,3a	
	2	63.0 d	4.24 t (7.6)	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,4,5b	<sup>14</sup> Val-NH, <sup>13</sup> Pro-4, 3a,3b, <sup>12</sup> Aib-3
	3a	28.8 t	1.65 m	<sup>13</sup> Pro-2,4	<sup>13</sup> Pro-2,3b, 5a,4
	3b		2.22 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2,4
	4	26.0 t	1.86 m	<sup>13</sup> Pro-2,3a,5a,5b	<sup>13</sup> Pro-2,3a,3b,5a,5b
	5a	48.4 t	3.52 m	<sup>13</sup> Pro-3a,3b,2,4	<sup>13</sup> Pro-3a,4,5b
	5b		3.67 m		<sup>13</sup> Pro-4,5a, <sup>12</sup> Aib-3
<sup>14</sup> Val	1	172.6 s		<sup>15</sup> Aib-NH, <sup>14</sup> Val-2	
	2	60.9 d	3.78 m	<sup>14</sup> Val-3,4,5,NH	<sup>14</sup> Val,5,3,NH, <sup>15</sup> Aib-NH
	3	28.8 d	2.21 m	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH	<sup>14</sup> Val-2,4,5,NH
	4	19.1 q	0.93 d (6.4)	<sup>14</sup> Val-5,2,3	<sup>14</sup> Val-NH,3, <sup>11</sup> Leu-2
	5	19.1 q	0.87 d (6.8)	<sup>14</sup> Val-4,2,3	<sup>14</sup> Val-2,3
	NH		7.59 d		<sup>14</sup> Val-2,3,4, <sup>13</sup> Pro-2
<sup>15</sup> Aib	1	175.6 s		<sup>16</sup> Ile-NH,2, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.2 s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.1 <sup>h</sup> q	1.41 <sup>j</sup> s		<sup>15</sup> Aib-NH
	4	23.2 <sup>g</sup> q	1.38 <sup>k</sup> s	<sup>15</sup> Aib-NH,3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.43 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>14</sup> Val-2

Table S11. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	172.3 s		<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2	
	2	59.5 d	3.85 m	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4a,4b,3	<sup>16</sup> Ile-NH,5,4a,3, <sup>17</sup> Gln-NH
	3	35.5 d	1.87 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,4b,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,6
	4a	25.4 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,3,5,6	<sup>16</sup> Ile-2,4b,NH
	4b		1.50 m		<sup>16</sup> Ile-4a,5
	5	11.4 q	0.80 t (7.2)	<sup>16</sup> Ile-4a,4b	<sup>16</sup> Ile-4b,2,NH
	6	15.7 q	0.84 d	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,2	<sup>16</sup> Ile-3
	NH		7.21 m		<sup>16</sup> Ile-2,3,4a,5
<sup>17</sup> Gln	1	171.8 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-2	
	2	54.3 d	3.97 m	<sup>17</sup> Gln-NH,4a,4b,3	<sup>17</sup> Gln-NH,3,4a,4b,NH <sub>2</sub> b
	3	26.8 t	1.93 m	<sup>17</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,2
	4a	31.7 <sup>f</sup> t	2.13 m	<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3	<sup>17</sup> Gln-NH,2,NH <sub>2</sub> b
	4b		2.23 m		<sup>17</sup> Gln-2,NH <sub>2</sub> b
	5	173.6 s		<sup>17</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		6.72 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.16 s		<sup>17</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4a,4b,2
	NH		7.70 m		<sup>17</sup> Gln-2,3,4a, <sup>16</sup> Ile-2
<sup>18</sup> Gln	1	171.0 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3a,3b	
	2	53.4 d	4.00 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH,
	3a	27.5	1.81 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4b
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a
	4a	31.8 <sup>f</sup> t	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-2,3a,4a,NH
	4b		1.97 m		<sup>18</sup> Gln-3a,3b
	5	173.6 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b,3a,3b,4a,4b	<sup>18</sup> Gln-NH,NH <sub>2</sub> b,2
	NH <sub>2</sub> a		6.61 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.06 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
	NH		7.44 d		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2,3b,4b
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.8 t	3.30 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-NH
	1b		3.33 m		<sup>19</sup> Pheol-NH
	2	52.6 d	3.85 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,3a,3b,5
	3a	36.7 t	2.62 dd	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b, 5	<sup>19</sup> Pheol-NH,2
	3b		(13.4, 12.0)		
			2.83 dd		<sup>19</sup> Pheol-2
			(13.4, 5.0)		
	4	139.3 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,6	
	5	129.4 d	7.22 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,5,7	<sup>19</sup> Pheol-2,3b,7
	6	128.1 d	7.18 m	<sup>19</sup> Pheol-6	
7	126.0 d	7.11 m	<sup>19</sup> Pheol-5	<sup>19</sup> Pheol-5	
NH		7.18 m		<sup>18</sup> Gln-NH,2,	
				<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,3a	

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400 Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j,k These signals may interchange.

Table S12. NMR data for TA.Vb <sup>a</sup> (12) in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Position	$\delta_C$ , mult. <sup>b</sup>	$\delta_H$ , mult., <i>J</i> (Hz)	LR C-H correlations <sup>c</sup>	NOE correlations <sup>d</sup>	
Ac	1	171.1 s	Ac-2, <sup>1</sup> Aib-NH		
	2	23.1 q	1.93 s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4	
<sup>1</sup> Aib	1	175.9 <sup>e</sup> s	<sup>2</sup> Ala-NH, <sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	2	55.8 <sup>g</sup> s	<sup>1</sup> Aib-NH,3,4		
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.35 s	<sup>1</sup> Aib-NH	<sup>1</sup> Aib-NH
	4	24.2 <sup>i</sup> q	1.32 s	<sup>1</sup> Aib-3	<sup>1</sup> Aib-NH
	NH		8.58 s		Ac-2, <sup>1</sup> Aib-3,4
<sup>2</sup> Ala	1	174.6 s	-	<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3	
	2	50.9 d	4.00 m	<sup>2</sup> Ala-NH,3	<sup>2</sup> Ala-NH,3
	3	16.8 q	1.31 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>2</sup> Ala-NH,2
	NH		8.28 d (5.2)		<sup>3</sup> Ala-NH, <sup>2</sup> Ala-2,3
<sup>3</sup> Ala	1	174.7 s	-	<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3	
	2	51.2 d	4.00 m	<sup>3</sup> Ala-NH,3	<sup>3</sup> Ala-NH
	3	16.1 q	1.33 d	<sup>2</sup> Ala-NH,2	<sup>3</sup> Ala-NH,2
	NH		7.71 m		<sup>4</sup> Aib-NH, <sup>2</sup> Ala-NH, <sup>3</sup> Ala-2,3
<sup>4</sup> Aib	1	175.1 s		<sup>5</sup> Aib-NH, <sup>4</sup> Aib-3,4	
	2	55.8 <sup>g</sup> s		<sup>4</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.42 <sup>j</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,4	<sup>4</sup> Aib-NH
	4	23.2 <sup>i</sup> q	1.39 <sup>k</sup> s	<sup>4</sup> Aib-NH,3	<sup>4</sup> Aib-NH
	NH		7.83 s		<sup>4</sup> Aib-4,3, <sup>3</sup> Ala-NH, <sup>5</sup> Aib-NH
<sup>5</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s		<sup>6</sup> Gln-NH, <sup>5</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.0 <sup>g</sup> s		<sup>5</sup> Aib-NH,3,4	
	3	23.0 <sup>h</sup> q	1.44 s	<sup>5</sup> Aib-4,NH	<sup>5</sup> Aib-NH
	4	26.5 <sup>i</sup> q	1.34 s	<sup>5</sup> Aib-3	<sup>5</sup> Aib-NH
	NH		7.55 s		<sup>5</sup> Aib-3,4, <sup>4</sup> Aib-NH
<sup>6</sup> Gln	1	173.8 s		<sup>7</sup> Aib-NH, <sup>6</sup> Gln-2,3	
	2	56.0 d	3.77 m	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b	<sup>6</sup> Gln-NH,3,4a,4b
	3	26.2 t	1.97 m	<sup>6</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>6</sup> Gln-2,NH
	4a	31.5 <sup>f</sup> t	2.15 m	<sup>6</sup> Gln-2,3,NH <sub>2</sub> b	<sup>6</sup> Gln-2, 4b,NH <sub>2</sub> a
	4b		2.23 m		<sup>6</sup> Gln-2,4a,NH <sub>2</sub> a
	5	173.7 s		<sup>6</sup> Gln-3,4a,4b,NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b	
	NH <sub>2</sub> a		7.16 s		<sup>6</sup> Gln-4a,4b,NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		6.76 s		<sup>6</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a
NH		7.77 m		<sup>6</sup> Gln-2,3	
<sup>7</sup> Aib	1	176.0 <sup>e</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH, <sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.0 <sup>g</sup> s		<sup>7</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.3 <sup>h</sup> q	1.41 <sup>j</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,4	<sup>7</sup> Aib-NH
	4	23.0 <sup>i</sup> q	1.35 <sup>k</sup> s	<sup>7</sup> Aib-NH,3	<sup>7</sup> Aib-NH
	NH		7.86 s		<sup>7</sup> Aib-3,4, <sup>8</sup> Aib-NH
<sup>8</sup> Aib	1	175.7 s		<sup>9</sup> Aib-NH, <sup>8</sup> Aib-3,4	
	2	56.1 <sup>g</sup> s		<sup>8</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 <sup>h</sup> q	1.40 <sup>j</sup> s	<sup>8</sup> Aib-NH,4	<sup>8</sup> Aib-NH
	4	23.2 <sup>i</sup> q	1.37 <sup>k</sup> s	<sup>8</sup> Aib-3	<sup>8</sup> Aib-NH
	NH		7.59 s		<sup>8</sup> Aib-3,4, <sup>7</sup> Aib-NH

Table S12. Cont.

<sup>9</sup> Aib	1	176.4 s		<sup>10</sup> Ser-NH, <sup>9</sup> Aib-3,4,NH	
	2	56.1 g s		<sup>9</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.6 q	1.48 s	<sup>9</sup> Aib-NH,4	<sup>9</sup> Aib-NH
	4	22.8 q	1.42 s	<sup>9</sup> Aib-3	<sup>9</sup> Aib-NH
	NH		7.79 s		<sup>9</sup> Aib-3,4
<sup>10</sup> Ser	1	170.6 s		<sup>11</sup> Leu-NH, <sup>10</sup> Ser-2	-
	2	58.9 d	4.02 m	<sup>10</sup> Ser-NH	<sup>10</sup> Ser-NH,3a,3b, <sup>11</sup> Leu-NH
	3a	61.2 t	3.74 m	<sup>10</sup> Ser-NH,2	<sup>10</sup> Ser-2
	3b		3.78 m		<sup>10</sup> Ser-2
	OH		4.80 t (6.2)	-	<sup>10</sup> Ser-NH
	NH		7.74 m		<sup>10</sup> Ser-2,OH
<sup>11</sup> Leu	1	173.6 s	-	<sup>12</sup> Aib-NH	
	2	51.6 d	4.28 t	<sup>11</sup> Leu-NH,4	<sup>11</sup> Leu-NH,5,3a,3b, <sup>13</sup> Pro-5a
	3a	39.2 t	1.56 m	<sup>11</sup> Leu-2,5,6	<sup>11</sup> Leu-2,5,6,3b
	3b		1.70 m		<sup>11</sup> Leu-NH,2,3a,6
	4	24.0 d	1.73 m	<sup>11</sup> Leu-5,6	<sup>11</sup> Leu-5
	5	20.5 q	0.76 d	<sup>11</sup> Leu-6,3b	<sup>11</sup> Leu-2,3a,4
	6	23.0 q	0.82 d	<sup>11</sup> Leu-5,3b	<sup>11</sup> Leu-3a,3b
NH		7.59 d		<sup>10</sup> Ser-2, <sup>11</sup> Leu-2,3	
<sup>12</sup> Aib	1	173.0 s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.3 g s		<sup>12</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.5 h q	1.40 s	<sup>12</sup> Aib-NH,4	<sup>12</sup> Aib-NH, <sup>13</sup> Pro-5b
	4	23.0 i q	1.46 s	<sup>12</sup> Aib-3	
	NH		7.92 s		<sup>12</sup> Aib-3
<sup>13</sup> Pro	1	173.3 s	-	<sup>14</sup> Leu-NH, <sup>13</sup> Pro-2	-
	2	63.0 d	4.22 t (8.2)	<sup>13</sup> Pro-3a,4,5b	<sup>14</sup> Leu-5, <sup>13</sup> Pro-4,3b
	3a	28.7 t	1.60 m	<sup>13</sup> Pro-2,5b,4	<sup>13</sup> Pro-3b,5a
	3b		2.24 m		<sup>13</sup> Pro-3a,2, 4
	4	26.1 t	1.86 m	<sup>13</sup> Pro-2,5b,5a,3a	<sup>13</sup> Pro-2,3b,5a,5b
	5a	48.7 t	3.44 m	<sup>13</sup> Pro-3b	<sup>13</sup> Pro-2,3a,4, <sup>11</sup> Leu-2
5b		3.70 m		<sup>13</sup> Pro-4, <sup>12</sup> Aib-3	
<sup>14</sup> Leu	1	173.7 s	-	<sup>15</sup> Aib-NH	-
	2	53.6 d	3.95 m	<sup>14</sup> Leu-NH	<sup>14</sup> Leu-4,3a,3b,5,6 ,NH
	3a	38.7 t	1.52 m	<sup>14</sup> Leu-4,5,6	<sup>14</sup> Leu-2,3b,5,6
	3b		1.78 m		<sup>14</sup> Leu-2,3a,5,6,NH,4
	4	24.9 d	1.68 m	<sup>14</sup> Leu-5,6	<sup>14</sup> Leu-2,5,6,NH,3b
	5	23.0 q	0.92 d (6.0)	<sup>14</sup> Leu-6,4,3a	<sup>14</sup> Leu-2,4,3a,3b, <sup>13</sup> Pro-2
	6	21.1 q	0.82 d	<sup>14</sup> Leu-5,4	<sup>14</sup> Leu-2,3a,3b,4
NH		7.72 m		<sup>14</sup> Leu-2, 3b,4	
<sup>15</sup> Aib	1	175.4 s		<sup>16</sup> Ile-NH, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	2	56.2 g s		<sup>15</sup> Aib-NH,3,4	
	3	26.6 h q	1.41 s	<sup>15</sup> Aib-4	<sup>15</sup> Aib-NH
	4	24.2 i q	1.38 s	<sup>15</sup> Aib-NH,3	<sup>15</sup> Aib-NH
	NH		7.63 s		<sup>15</sup> Aib-3,4, <sup>16</sup> Ile-NH

Table S12. Cont.

<sup>16</sup> Ile	1	172.0 s	-	<sup>17</sup> Gln-NH, <sup>16</sup> Ile-2	-
	2	59.0 d	3.91 m	<sup>16</sup> Ile-NH, <sup>16</sup> Ile-6,4b,3	<sup>16</sup> Ile-NH,6,4b,3, <sup>17</sup> Gln-NH
	3	35.6 d	1.88 m	<sup>16</sup> Ile-2,4a,4b,5,6,NH	<sup>16</sup> Ile-NH,2,5,6
	4a	25.0 t	1.20 m	<sup>16</sup> Ile-2,5,6	<sup>16</sup> Ile-4b
	4b		1.47 m		<sup>16</sup> Ile-2,4a,5
	5	11.5 q	0.82 t	<sup>16</sup> Ile-4a,4b	<sup>16</sup> Ile-4b,3
	6	15.7 q	0.86 d	<sup>16</sup> Ile-4a,4b,2	<sup>16</sup> Ile-2,3
	NH		6.97 d (6.4)		<sup>16</sup> Ile-2,3, <sup>15</sup> Aib-NH,3,4
<sup>17</sup> Gln	1	171.5 s		<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-2	
	2	53.8 d	4.02 m	<sup>17</sup> Gln-NH,4a,4b,3b	<sup>18</sup> Gln-NH, <sup>17</sup> Gln-NH,3a,3b,4a
	3a	27.2 t	1.85 m	<sup>17</sup> Gln-2,4a,4b	<sup>17</sup> Gln-NH,2,4b
	3b		1.94 m		<sup>17</sup> Gln-NH,2,4a
	4a	31.6 <sup>f</sup> t	2.08 m	<sup>17</sup> Gln-2	<sup>17</sup> Gln-2,3b
	4b		2.18 m		<sup>17</sup> Gln-NH,3a
	5	173.7 s		<sup>17</sup> Gln-4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a		6.72 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.15 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
	NH		7.71 m		<sup>17</sup> Gln-2,3a,3b,4b, <sup>16</sup> Ile-2
<sup>18</sup> Gln	1	170.9 s		<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-2	
	2	53.1 d	4.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4a,4b	<sup>19</sup> Pheol-NH, <sup>18</sup> Gln-NH,3a,3b,4b
	3a	27.7 t	1.83 m	<sup>18</sup> Gln-2,4a,4b,NH	<sup>18</sup> Gln-2,3b,4a
	3b		1.70 m		<sup>18</sup> Gln-NH,2,3a,4a
	4a	31.7 <sup>f</sup> t	2.05 m	<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,2,3a,3b	<sup>18</sup> Gln-3a,3b
	4b		1.97 m		<sup>18</sup> Gln-NH,NH <sub>2</sub> b,2
	5	173.7 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,NH <sub>2</sub> b,3a,3b,4a,4b	
	NH <sub>2</sub> a		6.65 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> b
	NH <sub>2</sub> b		7.11 s		<sup>18</sup> Gln-NH <sub>2</sub> a,4b
NH		7.48 d (7.6)		<sup>18</sup> Gln-2,3b,4b	
<sup>19</sup> Pheol	1a	62.7 t	3.30 m	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b	<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,5
	1b		3.32 m		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b
	2	52.6 d	3.86 m	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,3a,3b,NH	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,3a,3b,5
	3a	36.7 t	2.62 dd (13.4, 8.3)	<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5	<sup>19</sup> Pheol-NH,1a,1b,2,5
	3b		2.84 dd (13.6, 5.2)		<sup>19</sup> Pheol-1a,1b,2,5
	4	139.2 s		<sup>19</sup> Pheol-2,3a,3b,5,7	
	5	129.4 d	7.21 m	<sup>19</sup> Pheol-3a,3b,6,7	<sup>19</sup> Pheol-1a,2,3a,3b,7
	6	128.2 d	7.19 m	<sup>19</sup> Pheol-5,7	
	7	126.0 d	7.13 m	<sup>19</sup> Pheol-5,6	<sup>19</sup> Pheol-5
	OH		4.71 t (5.6)		<sup>19</sup> Pheol-NH
	NH		7.28 d (8.8)		<sup>18</sup> Gln-2, <sup>19</sup> Pheol-2,3a,OH

<sup>a</sup> Carried out on an AVANCE-400 Bruker instrument; <sup>b</sup> Multiplicity and assignment are from HSQC experiment; <sup>c</sup> Values determined from HMBC experiment; <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, recycle time 1 s; <sup>d</sup> Selected NOE's from a ROESY experiment; e,f,g,h,i,j,k These signals may interchange.

## Reference

1. Bodo, B.; Rebuffat, S.; El Hajji, M.; Davoust, D. Structure of Trichorzianine A IIIC, an antifungal peptide from *Trichoderma harzianum*. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6011–6017.
2. El Hajji, M.; Rebuffat, S.; Lecommandeur, D.; Bodo, B. Isolation and sequence determination of trichorzianines A antifungal peptides from *Trichoderma harzianum*. *Int. J. Peptide Prot. Res.* **1987**, *29*, 207–215.
3. Rebuffat, S.; El Hajji, M.; Hennig, P.; Davoust, D.; Bodo, B. Isolation, sequence and conformation of seven trichorzianines B from *Trichoderma harzianum*. *Int. J. Peptide. Prot. Res.* **1989**, *34*, 200–210.

© 2013 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).