

原 著

クルミ属植物の成分研究 (第2報¹⁾) オニグルミ樹皮の
新規ジアリールヘプタノイドについて

町田 浩一, 鈴木 藍子, 過足由希子, 菊地 正雄

Studies on the Constituents of *Juglans* Species. II New Diarylheptanoids from the Bark of
Juglans mandshurica MAXIM. var. *sieboldiana* MAKINO

Koichi MACHIDA, Aiko SUZUKI, Yukiko YOGIASHI, and Masao KIKUCHI

(Received November 20, 2008)

Three new diarylheptanoids, named juglaside A (**1**), juglanol A 5-*O*- β -D-xylopyranoside (**2**) and juglanol B (**3**) were isolated from the bark of *Juglans mandshurica* MAXIM. var. *sieboldiana* MAKINO. Their structures were established on the basis of chemical and spectral data.

Key words — *Juglans mandshurica*; Juglandaceae; diarylheptanoid

オニグルミ *Juglans mandshurica* MAXIM. var. *sieboldiana* MAKINO はクルミ科 (Juglandaceae) の植物で、北海道から九州の山野の川岸に自生する落葉高木であり、核果を容易に拾い集めることができることから、古くからその内側の仁は山村の栄養源として重用されてきた。先に著者らは下痢止め、水虫の外用薬やしもやけに使用されるオニグルミ核果の果肉の成分分析を行い、鏡像異性体の関係にある4種の新規 α -テトラロン誘導体を含む9種の化合物を単離、それらの絶対構造について報告した。¹⁾今回、凍傷や湿疹、水虫に使用されるオニグルミの樹皮の化学成分について検討したところ、3種の新規ジアリールヘプタノイドを単離することができたので、これらの化学構造について報告する。

化合物 **1** は、比旋光度 +4.1° (MeOH) の無晶形

粉末として得られた。分子式は高分解能 (HR)-FAB-MS により C₂₆H₃₂O₁₀ と決定された。¹H-NMR スペクトルでは、2組の3置換ベンゼンプロトン [δ_{H} 5.56 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, J = 8.1, 2.2 Hz, H-6'), 6.72 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5')], δ_{H} 6.87 (1H, dd, J = 8.1, 1.7 Hz, H-6''), 6.94 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5''), 7.04 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'')], 糖のアノメリックプロトン [δ_{H} 4.24 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'')], 1個のオキシメチンプロトン [δ_{H} 4.11 (1H, dd, J = 8.3, 2.4 Hz, H-2)], 1個のメトシキ基 [δ_{H} 3.76 (3H, s, 3''-OCH₃)] および5個のメチレンプロトンシグナル [δ_{H} 1.53 (2H, m, H₂-5), 1.73 (2H, m, H₂-6), 1.99 (2H, m, H₂-4), 2.70 (1H, dt, J = 13.0, 6.6 Hz, H-7_A), 2.79 (1H, dt, J = 13.0, 6.6 Hz, H-7_B), 2.98 (1H, dd, J = 15.2, 2.4 Hz, H-1_A), 3.05 (1H, dd, J = 15.2, 8.3 Hz, H-1_B)] が観測された。¹³C-

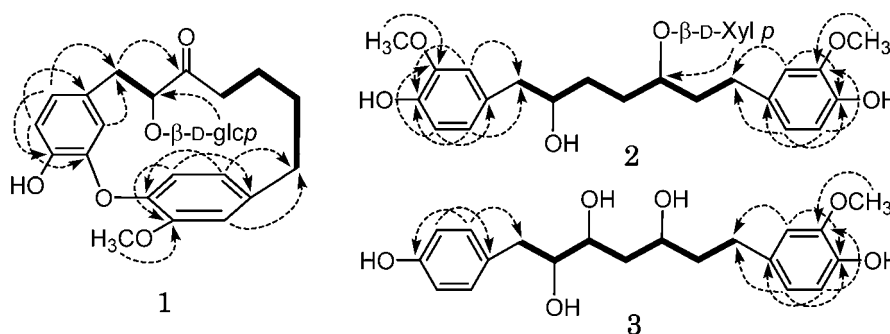


Fig. 1. The Main HMBC Correlations of **1**, **2** and **3**

Heavy lines indicate partial structures inferred from ¹H-¹H COSY.

NMR スペクトルでは, δ_c 212.4 にケトンカルボニルカーボンを含む 26 本のカーボンスIGNALが観測され, 化学シフト値から, グルコピラノース [δ_c 103.1 (C-1'''), 75.0 (C-2'''), 77.8 (C-3'''), 71.5 (C-4'''), 78.1 (C-5'''), 62.7 (C-6''')] の存在が確認された. ^1H - ^1H shift correlation spectroscopy (^1H - ^1H COSY) および ^1H -detected heteronuclear multiple bond correlation (HMBC) スペクトルにより本化合物の平面構造を検討したところ, Fig. 1 に示す相関が認められたことから, 本化合物は環状ジフェ

ニルエーテル型のジアリールヘプタノイド配糖体であることが確認された. 本化合物には, 2 位の中心性キラリティーの他に, 2'位プロトン照射により, 3'位メトキシおよび 5'位プロトンに NOE が観察され, 更にベンゼン環の 2'位プロトンの化学シフト値が 5.56 ppm と高磁場に認められることから面性キラリティーも存在している. そこで, まず面性キラリティーを決定する目的で, **1** の酵素加水分解で得られたアグリコン (**1a**) の circular dichroism (CD) スペクトルを測定したところ, Fig. 2 に示すような

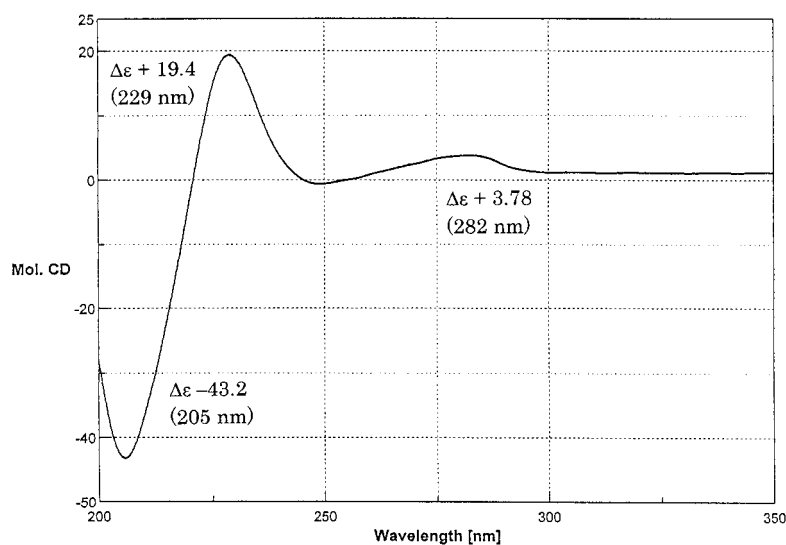


Fig. 2. CD Spectrum of **1a** (MeOH)

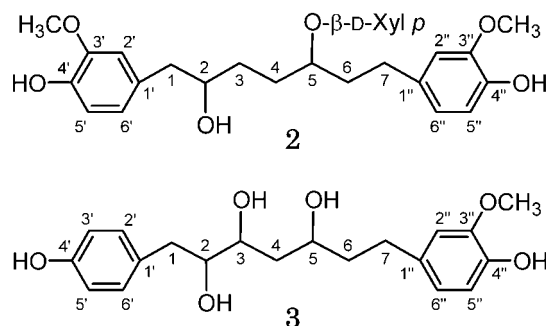
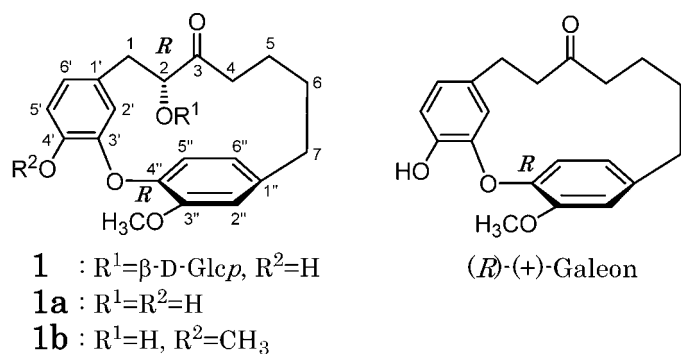


Chart 1

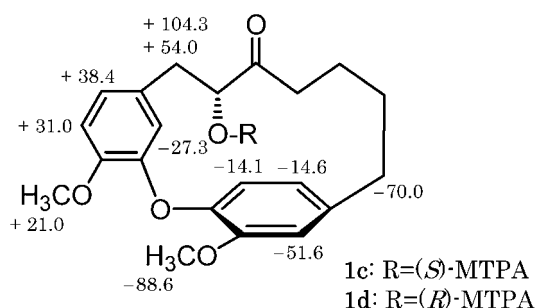


Fig. 3. Result with the Modified Mosher's Method for **1c** and **1d**

The δ values are in Hz ($\delta_S - \delta_R$ at 400 MHz)

コットン効果 [$\Delta\epsilon +3.78(282 \text{ nm}), +19.4(229 \text{ nm}), -43.2(205 \text{ nm})$] が観察された。これを Chart 1 に示した絶対構造既知の類似環状ジフェニルエーテル型のジアリールヘプタノイドである *R*-(+)-galeon [$\Delta\epsilon +6.6 (280 \text{ nm}), +38.5 (228 \text{ nm}), -67.4 (203 \text{ nm})$]²⁾ と比較したところよく一致していることから、面性キラリティーは *R* 配置と決定された [*S* 配置: $\Delta\epsilon -3.5 (283 \text{ nm}), -9.8 (241 \text{ nm}), +13.4 (218 \text{ nm})$]³⁾ 2位の絶対配置については、**1a** を (trimethylsilyl)diazomethane でメチル化を行い **1b** に誘導後、改良 Mosher 法⁴⁾ により検討した。その結果、Fig. 3 に示す結果が得られたことから、2位は *R* 配置であることが確認された。以上のデータから、本化合物は 1 式と決定した。なお、Sonらは、マンシュウグルミの根から **1** と同一の平面構造を有する化合物を報告 (立体構造は未決定)⁵⁾ しているが、NMR スペクトル、特に ¹H-NMR スペクトルの化学シフト値が異なることから、化合物 **1** を新たに juglaside A と命名した。

化合物 **2** は、比旋光度 -25.0° (MeOH) の無晶形粉末として得られた。分子式は HR-FAB-MS により $C_{26}H_{36}O_{10}$ と決定された。¹H-NMR スペクトルでは、2組の3置換ベンゼンプロトン [$\delta_H 6.63 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 \text{ Hz}, H-6'), 6.70 (1H, d, J = 8.1 \text{ Hz}, H-5'), 6.78 (1H, d, J = 1.8 \text{ Hz}, H-2')$], $\delta_H 6.57 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 \text{ Hz}, H-6''), 6.67 (1H, d, J = 8.1 \text{ Hz}, H-5''), 6.74 (1H, d, J = 1.8 \text{ Hz}, H-2'')$], 糖のアノメリックプロトン [$\delta_H 4.20 (1H, d, J = 7.3 \text{ Hz}, H-1''')$], 2個のメトシキ基 [$\delta_H 3.81 (3H, s, 3''-OCH_3), 3.82 (3H, s, 3'-OCH_3)$] および2個のオキシメチンプロトン [$\delta_H 3.63 (1H, m, H-5), 3.74 (1H, m, H-2)$] が

観測された。¹³C-NMR スペクトルでは、その化学シフト値から、キシロピラノース [$\delta_C 104.3 (C-1'''), 75.3 (C-2'''), 78.1 (C-3'''), 71.4 (C-4'''), 67.0 (C-5''')$] の存在が確認された。また、2組の3置換ベンゼンおよびメトキシカーボンの他に、2個のオキシメチン [$\delta_C 78.3 (C-2), 79.9 (C-5)$], 5個のメチレン [$\delta_C 30.8 (C-4), 32.2 (C-7), 32.7 (C-3), 38.1 (C-6), 44.7 (C-1)$] カーボンシグナルが観測された。¹H-¹H COSY によりプロトンの連結性を検討したところ、2個のオキシメチン部と5個のメチレン部からなる *n*-ヘプタン鎖の部分構造が確認された。以上のことから本化合物は鎖状型のジアリールヘプタノイド配糖体であることが推定された。¹H-detected heteronuclear multiple quantum coherence (HMQC) によりプロトンとカーボンの帰属を行い、HMBC によりそれらの連結性を検討したところ、Fig. 1 に示す相関が確認された。以上のスペクトルデータから、本化合物の平面構造は 2 式と決定し、juglanol A 5-*O*- β -D-xylopyranoside と命名した。なお、2位および5位の絶対配置については試料が微量のため決定することはできなかった。

化合物 **3** は、比旋光度 -12.1° (MeOH) の無晶形粉末として得られた。分子式は HR-EI-MS により $C_{20}H_{26}O_6$ と決定された。¹H-NMR スペクトルでは、3置換ベンゼンプロトン [$\delta_H 6.60 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 \text{ Hz}, H-6''), 6.68 (1H, d, J = 8.1 \text{ Hz}, H-5''), 6.75 (1H, d, J = 1.8 \text{ Hz}, H-2'')$], パラ2置換ベンゼンプロトン [$\delta_H 6.69 (2H, d, J = 8.8 \text{ Hz}, H-3', 5'), 7.06 (1H, d, J = 8.8 \text{ Hz}, H-2', 6')$], 1個のメトシキ基 [$\delta_H 3.81 (3H, s, 3''-OCH_3)$] および3個のオキシメチンプロトン [$\delta_H 3.59 (1H, ddd, J = 8.4, 5.1, 2.9 \text{ Hz}, H-2), 3.66 (1H, ddd, J = 8.4, 4.8, 2.9 \text{ Hz}, H-3), 3.77 (1H, m, H-5)$] が観測された。¹³C-NMR スペクトルでは、3個のオキシメチン [$\delta_C 70.7 (C-5), 73.0 (C-3), 76.5 (C-2)$] および4個のメチレン [$\delta_C 32.4 (C-7), 39.7 (C-1), 40.8 (C-6), 41.0 (C-4)$] を含む17本のカーボンシグナルが観測された。¹H-¹H COSY, HMQC および HMBC により **3** の平面構造を検討したところ、Fig. 1 に示す相関が確認されたことから、本化合物は鎖状型のジアリールヘプタノイドである 3 式と決定した。化合物 **3** は微量なため、2位、3位および5位の絶対配置について決定することはできなかった。化合物 **3** と同一の平面構造を有する化合物は既に馬尾樹 (*Rhoiptelea chiliantha*) の葉から報告 [rhoiptelol C (2*S*, 3*S*

Table 1. ^{13}C -NMR Chemical Shifts of **1**, **1a**, **2** and **3** (CD_3OD)

	1	1a	2	3
1	35.0	37.8	44.7	39.7
2	82.7	77.2	73.8	76.5
3	212.4	211.4	32.7	73.0
4	44.1	39.9	30.8	41.0
5	20.5	20.7	79.9	70.7
6	28.4	28.4	38.1	40.8
7	36.9	36.5	32.2	32.4
1'	129.0	126.4	132.0	131.4
2'	115.7	117.5	114.2	131.4
3'	149.5	147.7	148.8	116.08
4'	145.2	145.8	145.9	156.7
5'	117.2	115.24	116.09	116.08
6'	124.3	124.7	123.0	131.4
1''	141.4	140.3	135.5	135.3
2''	116.4	115.15	113.3	113.2
3''	154.0	151.6	148.8	148.9
4''	145.7	145.9	145.4	145.5
5''	125.3	125.1	116.07	116.13
6''	124.0	120.5	121.9	121.8
OCH_3	56.9	55.7	56.4	56.4
1'''	103.1	—	104.3	—
2'''	75.0	—	75.3	—
3'''	77.8	—	78.1	—
4'''	71.4	—	71.4	—
5'''	78.1	—	67.0	—
6'''	62.7	—	—	—

および 5S 配置)]⁶⁾ されているが, 比旋光度の値 (-24.0° , MeOH) や NMR スペクトル, 特に ^1H -NMR スペクトルの化学シフト値が **3** と異なる. したがって本化合物は rhoiptelol C の 2, 3, 5 位に関する立体異性体と推定されることから, 化合物 **3** を新たに juglanol B と命名した.

実験の部

旋光度は日本分光 DIP-360 型, UV スペクトルは Beckman DU-64 型を使用し測定した. FAB-MS は日本電子 JMS-DX 303 型を使用し, FAB-MS のマトリックスにはグリセリンを用い測定した. ^1H -および ^{13}C -NMR スペクトルは, 日本電子 JMN-LA 400 型 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz) を使用し, 内部標準物質に tetramethylsilane を用いて測定した. 化学シフトは δ 値 (ppm) で示し, 結合定数 (J) は

Hz で表した (略語: s = singlet, d = doublet, t = triplet, dd = double doublet, ddd = double double doublet, m = multiplet, br = broad). CD スペクトルは日本分光 J-720 型を用いて測定した. カラムクロマトグラフィーには, Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh), Sephadex LH-20 (Pharmacia) を使用した. 分取高速液体クロマトグラフィー (prep. HPLC) には Tosoh HPLC System を使用した.

分離 長野県中野市内で採集したオニグルミの樹皮 5.0 kg を MeOH で室温で抽出し, 得られた MeOH エキスを CHCl_3 , Et_2O , AcOEt, *n*-BuOH, H_2O 各可溶部に分画した. 得られた AcOEt 可溶部 (38.5 g) の一部 (8.0 g) をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl_3 -MeOH- H_2O 混液) に付し 7 分画した (frs. 1–7). Fr. 4 を prep. HPLC [column, TSKgel ODS-120T (7.8 mm i.d. \times 30 cm); mobile phase, MeOH– H_2O (1 : 2); flow rate, 1.5 mL/min; column temperature, 40°C ; detector, UV (at 205 nm)] で精製し, 化合物 **1** (15.0 mg), **2** (2.4 mg) および **3** (1.5 mg) を得た.

Juglaside A (1): 無晶形粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +4.1^\circ$ ($c = 0.49$, MeOH). UV λ_{max} (MeOH) nm ($\log \epsilon$): 279 (3.71), 205 (4.54). FAB-MS m/z : 527 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. HR-FAB-MS m/z : 527.1923 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{Na}$; 527.1893). CD ($c = 7.13 \times 10^{-5}$ M, MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): $+7.12$ (281), $+32.7$ (228), -58.1 (205). ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.53 (2H, m, H_2 -5), 1.73 (2H, m, H_2 -6), 1.99 (2H, m, H_2 -4), 2.70 (1H, dt, $J = 13.0, 6.6$ Hz, H -7_A), 2.79 (1H, dt, $J = 13.0, 6.6$ Hz, H -7_B), 2.98 (1H, dd, $J = 15.2, 2.4$ Hz, H -1_A), 3.05 (1H, dd, $J = 15.2, 8.3$ Hz, H -1_B), 3.61 (1H, dd, $J = 11.7, 5.4$ Hz, H -6''_A), 3.76 (3H, s, 3''- OCH_3), 3.81 (1H, dd, $J = 11.7, 2.0$ Hz, H -6''_B), 4.11 (1H, dd, $J = 8.3, 2.4$ Hz, H -2), 4.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H -1'''), 5.56 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H -2'), 6.60 (1H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H -6'), 6.72 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H -5'), 6.87 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H -6''), 6.94 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H -5''), 7.04 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H -2''). ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD): Table 1.

化合物 **1** の酵素加水分解 **1** (8.0 mg) を 0.2 mol/L 酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 4.4) 15 mL に溶かし, cellulase (10 mg, Sigma) を加え 37°C で 5 日間攪拌. 反応液を Et_2O で抽出し濃縮後, prep. HPLC [column, TSKgel ODS-80Tm (6.0 mm i.d. \times 15 cm); mobile phase, MeOH– H_2O (1 : 1);

flow rate, 0.8 mL/min; column temperature, 室温; detector, UV (at 205 nm)] により精製を行い, アグリコン **1a** (4.0 mg) を得た. 無晶形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 50.0^\circ$ ($c = 0.16$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm ($\log \epsilon$): 278 (3.50), 220sh (4.00), 205 (4.30). CD ($c = 7.13 \times 10^{-5}$ M, MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): +3.78 (282), +19.4 (229), -43.2 (205). FAB-MS m/z : 343 $[M+H]^+$. HR-FAB-MS m/z : 343.1520 ($[M+H]^+$, Calcd for $C_{20}H_{23}O_5$; 343.1545). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.16 (1H, m, H-4_A), 1.45 (2H, m, H-5_A, H-6_A), 1.69 (1H, m, H-5_B), 1.86 (1H, m, H-6_B), 1.93 (1H, ddd, $J = 17.3, 11.7, 5.6$ Hz, H-4_B), 2.58 (1H, ddd, $J = 12.9, 10.1, 4.7$ Hz, H-7_A), 2.83 (3H, m, H₂-1, 2-OH, H-7_B), 3.62 (3H, s, 3''-OCH₃), 4.08 (1H, br s, H-2), 5.75 (1H, br s, 4'-OH), 5.83 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.72 (1H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6''), 6.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 7.20 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5''). ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD): Table 1.

化合物 **1a** のメチル化 **1a** (4.0 mg) の MeOH 溶液 (2 mL) に, (trimethylsilyl)diazomethane の hexane 溶液 (2.0 M 溶液, 1.0 mL) を加え, 2 日間攪拌. 反応液を減圧下濃縮後, 残査を prep. HPLC [column, TSKgel ODS-80T_M (6.0 mm i.d. \times 15 cm); mobile phase, MeOH - H₂O (3 : 2); flow rate, 0.8 mL/min; column temperature, 室温; detector, UV (at 205 nm)] で精製し **1b** (3.5 mg) を得た. 無晶形粉末, FAB-MS m/z : 357 $[M+H]^+$. HR-FAB-MS m/z : 357.1700 ($[M+H]^+$, Calcd for $C_{21}H_{25}O_5$; 357.1702). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.27 (1H, ddd, $J = 17.6, 10.7, 2.2$ Hz, H-4_A), 1.43 (1H, m, H-6_A), 1.57 (1H, m, H-5_A), 1.84 (1H, m, H-5_B), 1.92 (1H, m, H-6_B), 2.20 (1H, ddd, $J = 17.6, 11.5, 6.1$ Hz, H-4_B), 2.60 (1H, ddd, $J = 12.9, 10.7, 4.9$ Hz, H-7_A), 2.88 (1H, m, H-7_B), 2.93 (2H, m, H₂-1), 3.70 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.95 (3H, s, 4'-OCH₃), 4.08 (1H, br s, H-2), 5.68 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-6''), 6.91 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2''), 7.14 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'').

化合物 **1b** の (*R*) および (*S*)-MTPA エステル化 **1b** (1.2 mg) をピリジン (50 μ L) に溶かし, (*R*)-(−)-MTPA chloride (20 μ L) を加えて室温で 1 日放置. その後, 3-[(dimethylamino)propyl]amine (1.0 μ L) を加え, 10 分間放置後, 反応液を減圧濃

縮し $CHCl_3$ 抽出. $CHCl_3$ 可溶部について prep. HPLC [column, TSKgel ODS-80T_M (6.0 mm i.d. \times 15 cm); mobile phase, MeOH - H₂O (3 : 1); flow rate, 0.8 mL/min; column temperature, 35 $^\circ$ C; detector, UV (at 205 nm)] により精製を行い, (*S*)-MTPA エステル **1c** (1.0 mg) を得た. (*S*)-(+) -MTPA chloride を用い同様の操作により, **1b** (1.2 mg) から (*R*)-MTPA エステル **1d** (1.0 mg) を得た.

1c: 無晶形粉末, FAB-MS m/z : 595 $[M+Na]^+$. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.10 - 1.92 (6H, m, H₂-4, 5, 6), 2.46 (1H, ddd, $J = 13.2, 12.7, 5.9$ Hz, H-7_A), 2.82 (1H, m, H-7_B), 3.16 (1H, dd, $J = 16.1, 7.8$ Hz, H-1_A), 3.20 (3H), 3.50 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.59 (1H, br d, $J = 16.1$ Hz, H-1_B), 3.96 (3H, s, 4'-OCH₃), 5.16 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, H-2), 5.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.76 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6''), 7.00 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 7.17 - 7.38 (5H).

1d: 無晶形粉末, FAB-MS m/z : 595 $[M+Na]^+$. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.50 - 1.92 (6H, m, H₂-4, 5, 6), 2.63 (1H, ddd, $J = 13.2, 9.0, 4.1$ Hz, H-7_A), 2.83 (1H, ddd, $J = 13.2, 5.3, 5.1$ Hz, H-7_B), 3.03 (1H, dd, $J = 15.6, 7.8$ Hz, H-1_A), 3.13 (3H), 3.32 (1H, br d, $J = 15.6$ Hz, H-1_B), 3.72 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.91 (3H, s, 4'-OCH₃), 5.21 (1H, dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, H-2), 5.70 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.48 (1H, dd, $J = 8.3, 2.2$ Hz, H-6'), 6.68 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.84 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-6''), 6.88 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2''), 7.14 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 7.36 - 7.47 (5H).

Juglanol A 5-*O*- β -D-xylopyranoside (**2**): 無晶形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 25.0^\circ$ ($c = 0.10$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm ($\log \epsilon$): 280 (3.88), 221 (4.23), 203 (4.74). FAB-MS m/z : 509 $[M+H]^+$. HR-FAB-MS m/z : 509.2452 ($[M+H]^+$, Calcd for $C_{26}H_{37}O_{10}$; 509.2387). 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.42 (1H, m, H-3_A), 1.60 (2H, m, H-3_B, H-4_A), 1.72 (3H, m, H-4_B, H₂-6), 2.58 (2H, m, H₂-7), 2.64 (2H, m, H₂-1), 3.63 (2H, m, H-2''', H-5''_A), 3.49 (1H, ddd, $J = 9.2, 8.8, 5.2$ Hz, H-4'''), 3.63 (1H, m, H-5), 3.74 (1H, m, H-2), 3.81 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (1H, m, H-5''_B), 4.20 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'''), 6.57 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6''), 6.63 (1H, dd, $J = 8.1,$

1.8 Hz, H-6'), 6.67 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.70 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2''), 6.78 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): Table 1.

Juglanol B (3): 無晶形粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 12.1^\circ$ ($c = 0.17$, MeOH). UV λ_{max} (MeOH) nm ($\log \epsilon$): 278 (3.60), 223 (4.08), 203 (4.35). EI-MS m/z : 363 $[\text{M}]^+$. HR-EI-MS m/z : 362.1738 ($[\text{M}]^+$, Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$; 362.1729). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.71 (4H, m, H₂-4, H₂-6), 2.55 (1H, ddd, $J = 13.9, 10.0, 6.4$ Hz, H-7_A), 2.62 (1H, dd, $J = 14.0, 8.4$ Hz, H-1_A), 2.65 (1H, m, H-7_B), 2.78 (1H, dd, $J = 14.0, 5.1$ Hz, H-1_B), 3.59 (1H, ddd, $J = 8.4, 5.1, 2.9$ Hz, H-2), 3.66 (1H, ddd, $J = 8.4, 4.8, 2.9$ Hz, H-3), 3.77 (1H, m, H-5), 3.81 (3H, s, 3''-OCH₃), 6.60 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6''), 6.68 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.69 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.75 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2''), 7.06 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): Table 1.

謝辞 本研究にあたり, NMR および Mass スペクトルを測定していただいた本学中央機器センターの佐藤真一, 松木智之 両氏に深謝いたします.

REFERENCES

- 1) Machida K., Matsuoka E., Kasahara T., Kikuchi M., *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 934 – 937 (2005).
- 2) Morihara M., Sakurai N., Inoue T., Kawai K., Nagai M., *Chem. Pharm. Bull.*, **45**, 820 – 823 (1997).
- 3) Jiang Z-H., Tanaka T., Inutsuka C., Kouno I., *Chem. Pharm. Bull.*, **49**, 737 – 740 (2001).
- 4) Ohtani I., Kusumi T., Kashman Y., Kakisawa H., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4092 – 4096 (1991).
- 5) Kim S-H., Lee K-S., Son J-K., Je G-H., Lee J-S., Lee C-H., Cheong C-J., *J. Nat. Prod.*, **61**, 643 – 645 (1998).
- 6) Jiang Z-H., Tanaka T., Hirata H., Fukuoka R., Kouno I., *Phytochemistry*, **43**, 1049 – 1054 (1996).