資源植物の成分研究 (第9報¹⁾) ナンキンマメ (*Arachis hypogaea* L.) の成分

松浦 信,* 田中次男, 飯沼宗和, 田中稔幸, 氷室信夫

岐阜薬科大学

Constituents of Useful Plants. IX.¹⁾ Constituents of *Arachis hypogaea* L.

SHIN MATSUURA,* TSUGIO TANAKA, MUNEKAZU IINUMA,
TOSHIYUKI TANAKA, and NOBUO HIMURO

Gifu College of Pharmacy, 6-1, Mitahora-higashi
5 chome, Gifu, 502, Japan

(Received April 27, 1983)

Twenty three compounds were isolated from pericarps of peanuts, *Arachis hypogaea* L., the structures of seventeen constituents among them were determined as follows; β -sitosterol (I), behenic acid (II), palmitic acid (III), stearic acid (IV), myristic acid (V), lignoceric acid (VI), dancosterin (VII), luteolin (VIII), vanillic acid (IX), 5,7-dihydroxychromone (X), praten-sein (XI), chrysoeriol (XII), eriodictyol (XIII), apigenin (XIV), D-glucose (XVIII), soya-saponin I (XIX), and potassium nitrate (XXIII). From leaves of this plant, ferulic acid (XXIV), *p*-coumaric acid (XXV), aesculetin (XXVI), caffeic acid (XXVII), pinitol (XXVIII), isoquercitrin (XXIX) were isolated in addition to XIX, XXI, XXIII, and their structures confirmed.

Keywords—*Arachis hypogaea*; fatty acid; flavonoid; phenylcarboxylic acid; soya-saponin I

ナンキンマメ (*Arachis hypogaea* L. Leguminosae) の果実 (peanuts) は中国では長生果といい, 「本草綱目拾遺」には「胃腸によく, 肺を潤し, 瘰癧をなくし, 滋養があつて氣を整え, 咽喉を清め, おこりを止める」とある。近年, 中国では果皮(殻)をコレステロール低下薬に用い, 葉をお茶がわりに服用して半身不随などによる頭痛を治すのに利用されている。²⁾ 従来, 果皮の成分としては eriodictyol, luteolin および 5,7-dihydroxychromone³⁾ と 2-furfural および cellulose⁴⁾ が, 葉には ferulic acid, *p*-coumaric acid および salicylic acid⁵⁾ と糖⁶⁾ が報告されている。著者らは果皮および葉の生理活性物質の探索を目的として成分の分離を試みた。

1978年6月千葉県酒々町より入手したナンキンマメ果皮 (peanuts shells) の乾燥粉末 13 kg を Chart 1 に示す方法で成分の分離を行い, 23 種の化合物を単離した。すなわち, I; mp 134—136°C (578 mg) は β -sitosterol, II; mp 73—74°C (410 mg) は behenic acid, III; mp 59—60°C (200 mg) は palmitic acid, IV; mp 63—64°C (50

Chart 1

mg) は stearic acid, V; mp 54—56°C (34 mg) は lignoceric acid と behenic acid を含む myristic acid, VI; mp 63—66°C (102 mg) は palmitic acid を含む lignoceric acid (以上高級脂肪酸についてはガスクロマトグラフィーにて同定), VII; mp 285—298°C (280 mg) は dancosterin, IX; mp 204—205°C (100 mg) は vanillic acid, XVIII; mp 170—172°C (2.81 g) は D-glucose, XXIII (620 mg) は KNO_3 とそれぞれ同定した. VIII; mp 330°C (2.35 g) および XIV; mp 350°C (52 mg) は共に Mg-HCl 反応陽性, アルコール性 FeCl_3 反応陽性のフラボン誘導体で, 共に紫外線吸収 (UV) スペクトルから VIII は luteolin (5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone),⁸⁾ XIV は apigenin (5,7,4'-trihydroxyflavone) が予想され, それぞれ完全メチル化体^{7,8)}として標品と同定した. X; mp 274—278°C (55 mg) は赤外線吸収 (IR) スペクトルおよび核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトルから 5,7-dihydroxychromone⁸⁾が予想され, 合成品⁹⁾との比較によって同定した. XI; mp 266—267°C は $^1\text{H-NMR}$ において 8.30 ppm に isoflavone の C_2 位に帰属されるプロトンと 3.80 ppm にメトキシル基 1 個が観察されることから, monomethoxyisoflavone が予想される. また UV は 5, 7, 3' 位に free OH の存在を示している. したがって, XI は pratensein (5,7,3'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone) と推定され, 標品¹⁰⁾との比較によって同定した. XII; mp 325°C は Mg-HCl 反応陽性でフラボン誘導体であり, UV から free OH 基は 5, 7, 4' 位と推定され, $^1\text{H-NMR}$ からは OCH_3 基 1 個の存在が判明した. 以上の事実から XII は 5,7,4'-trihydroxy-3'-methoxyflavone (chrysoeriol)¹¹⁾が推定され, 別途合成¹²⁾した標品と比較同定した. XIII; mp 269—272°C も Mg-HCl 反応陽性でフラボン誘導体が予想されるが, $^1\text{H-NMR}$ で 2.86 ppm に 2 個分のプロトン (C_3 位), 5.36 ppm に 1 個分のプロトン (C_2 位) がそれぞれ観察されることから, フラボノン誘導体が考えられる. 更に, XIII の UV を考え併せ, 5,7,3',4'-tetrahydroxyflavanone (eriodictyol)^{8,13)}を推定し, hesperetin の BBr_3 による脱メチル化¹⁴⁾によって得た eriodictyol と比較同定した. XIX; mp 251°C および XXI; mp 275°C は共に Lieberman-Burchard 反応陽性, Molish-Udransky 反応陽性で質量 (MS) スペクトルでは m/z 458 を示し, triterpenoidglycoside が予想される. 加水分解では XIX からは soyasapogenol B¹⁵⁾ と galactose, rhamnose および glucuronic acid が得られた. Soyasapogenol B については直接標品と比較し, 一致した. したがって, XIX は同科植物から既に単離されている soyasaponin I と考えられる. XV; mp 260°C, XVI; mp 234°C, XVII; mp 141—144°C, XX; mp 248°C および XXII; mp 194°C はいずれも Molish-Udransky 反応陽性の配糖体であるが, 少量のため精査しなかった.

岐阜薬科大学薬草園で栽培したナンキンマメ葉を 7 月末に採集し, 乾燥粉末 2.35 kg を Chart 2 に示す方法で分離し, 8 種の結晶を単離した. すなわち, 果皮から得た XIX, XXI, XXIII の他に, XXIV; mp 168—169°C (20 mg) ferulic acid,⁵⁾ XXV; mp 205—210°C (33 mg) *p*-coumaric acid,⁵⁾ XXVI; mp 270—271°C (23 mg) aesculetin, XXVII; mp 208—212°C (240 mg) caffeic acid, XXVIII; mp 185—186°C (7.66 g) pinitol,⁷⁾ XXIX; mp 239—241°C (20 mg) isoquercitrin¹⁶⁾を単離し, それぞれの標品と比較同定した.

Chart 2

以上、今回分離した化合物の中で、コレステロール低下作用をあらわす物質としては、 β -sitosterol が、また半身不随などによる頭痛を治す物質としては isoquercitrin が考えられる。なお、今回の実験において、果皮から 5, 7, 3', 4' 位が水酸化された flavanone, flavone および isoflavone が得られたことは生合成の見地から興味深い。また成分含量の比較においては、果皮からは luteolin が、葉からは pinitol が他の成分に比べて多量に含まれていることが判明した。

実験の部¹⁷⁾

4'-Methoxy-5,7,3'-trihydroxyisoflavone (Pratensein) (XI) mp 266—267°C (lit.¹⁰⁾ 272—274°C) (CHCl_3), 無色針状晶。収量 50 mg, Alc. FeCl_3 反応: 暗緑色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 264, 293 (sh), 336 (sh). $\lambda_{\text{max}}^{+\text{MeONa}}$: 272, 307 (sh), 330 (sh). $\lambda_{\text{max}}^{+\text{AlCl}_3}$: 273, 316 (sh), 380. $\lambda_{\text{max}}^{+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$: 275, 317 (sh), 379. $\lambda_{\text{max}}^{+\text{AcONa}}$: 273, 295 (sh), 330 (sh). $\lambda_{\text{max}}^{+\text{AcONa}+\text{H}_3\text{BO}_3}$: 263, 292 (sh), 311 (sh). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.80 (3H, s, OCH_3), 6.23 (1H, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 7.00 (3H, m, H-2', 5', 6'), 8.30 (1H, s, H-2). MS m/z : 300 (M^+). 薄層クロマトグラフィー (TLC): R_f 0.4 (CHCl_3). 標品¹⁰⁾との混融試験, TLC および IR の比較によって同定した。Triacetate; mp 170—172°C (lit.¹⁰⁾ mp 174—176°C).

3'-Methoxy-5,7,4'-trihydroxyflavone (Chrysoeriol) (XII) mp 325°C (lit.¹¹⁾ mp 326—328°C) (MeOH), 淡黄色プリズム晶。収量 200 mg. Mg-HCl 反応: 紅色。Alc. FeCl_3 反応: 暗緑色。PPC; R_f 0.3 (60% AcOH). 本品は dibenzylxyphloroacetophenone と benzylvanillin を原料に合成¹²⁾した標品との混融試験, PPC および $^1\text{H-NMR}$ の比較によって chrysoeriol と同定した。Acetate: mp 213°C.

5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavanone (Eriodictyol) (XIII) mp 269—272°C (AcOEt). 無色針状晶。収量 46 mg, Mg-HCl 反応: 淡紅色, Alc. FeCl_3 反応: 暗緑色。MS m/z : 288 (M^+). TLC; R_f 0.45 ($\text{AcOEt}-\text{C}_6\text{H}_{14}=3:1$). Hesperetin の脱メチル化によって得た eriodictyol との混融試験, IR および TLC の比較によって同定した。Hesperetin の脱メチル化による eriodictyol の生成: Hesperetin 100 mg の CH_2Cl_2 溶液 (20 ml) に -70°C で BBr_3 ¹³⁾ 1 ml を加え, 室温に 15 min 放置する。反応液は H_2O で分解し, AcOEt で抽出すると eriodictyol が得られる (収量 50 mg). mp 240°C.

Soyasaponin I (XIX) mp 251°C ($\text{MeOH}-\text{AcOEt}$) 無色無晶形。収量 200 mg. Lieberman-Burchard 反応陽性。Molish-Udransky 反応陽性。TLC; R_f 0.2 ($\text{CHCl}_3-\text{MeOH}=1:3$). MS m/z : 458, 234 (100%). XIX の加水分解: 試料 5 mg を 5% H_2SO_4 で加水分解する。Aglycone 部分: mp 252—254°C, 無色針状晶。Soyasapogenol B との混融試験, IR および TLC (R_f 0.69 (CHCl_3)) の比較によって一致した。糖部分: BaCO_3 で中和後 PPC (展開溶媒: 80% phenol) において, glucose, rhamnose および glucuronic acid を検出した。

謝辞 Soyasapogenol B の標品を恵与いただいた大阪大学 北川 勲教授, pratensein を恵与いただいた Scientific and Industrial Research の E. Wong 博士に深謝します。実験の一部を協力いただいた 堀川直美氏に感謝します。

引用文献および注

- 1) 第 8 報: 松浦 信, 飯沼宗和, 伊藤栄見子, 高見寛雅, 影井健吾, 薬誌, **98**, 1542 (1978).
- 2) 人民中国編集委員会, “人民中国,” 東方書店, 1977, p. 92.
- 3) R. Pendse, A. V. RamaRao, K. Venkataraman, *Phytochemistry*, **12**, 2033 (1973).
- 4) R. S. Govil, *Indian Textile J.*, **68**, 716 (1958).
- 5) Y. Kimura, *Agr. Bio. Chem.*, **40**, 1183 (1976).
- 6) A. Narain, S. K. Andy, *Plant Dis. Prohol, Proc. Ind. Symp.*, 1st, 733 (1970).
- 7) M. Iinuma, S. Matsuura, K. Kusuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 717 (1980).
- 8) 清水正夫, 太田元吉, 吉川 徹, 薬誌, **71**, 1488 (1951).
- 9) G. Romussi, G. Ciarollo, *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 211 (1976).
- 10) E. Wong, *J. Org. Chem.*, **28**, 2336 (1963).
- 11) W. Herz, H. Chikamatsu, N. Viswanathan, V. Sudarsanam, *J. Org. Chem.*, **32**, 682 (1976).
- 12) 松浦 信, 岩嶋 浄, 田中稔幸, 飯沼宗和, 日本薬学会第 103 年会, 東京, 1983 年 4 月, 要旨集, p. 222.
- 13) T. A. Geissman, R. Mukherjee, K. Y. Sim, *Phytochemistry*, **6**, 1575 (1967).
- 14) J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron*, **24**, 2289 (1968).

- 15) I. Kitagawa, M. Yoshikawa, I. Yoshioka, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 121 (1976).
- 16) 松浦 信, 飯沼宗和, 薬誌, **97**, 452 (1977).
- 17) 融点は Büchi 融点測定器で測定 (未補正). UV は日本分光光度計 323 型, IR は日本分光 IR-AI 型, MS は日本電子 JMS-D 300 型 (70 eV), ¹H-NMR は日立 R-20B 型 (60 MHz) (内部標準: TMS), カラムクロマトグラフィーは Wakogel C-200 (和光純薬), TLC は Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) を使用.