

## 滇产植物的皂素成分研究

## I. 滇吉祥草的甾体成分(1)

周 俊

(中国科学院植物研究所昆明分所)

**提要** 从滇吉祥草 (*Reineckea yunnanensis* W. W. Smith) 中分得两个甾体皂甙元, 其一为薯蓣皂甙元 (diosgenin), 另一皂甙元暂名为滇吉祥草皂甙元 (yunnanogenin), 熔点 275—277°C,  $[\alpha]_D^{20} - 64.1$  (CHCl<sub>3</sub>,  $c = 0.156$ ), 制成双乙酰化物, 熔点 181—182°C, 双苯甲酰化物, 熔点 236—239°C, 23-溴代双乙酰化物, 熔点 196—199°C。由上述数据及红外吸收光谱数据, 推测为一正系饱和的双羟基皂甙元。

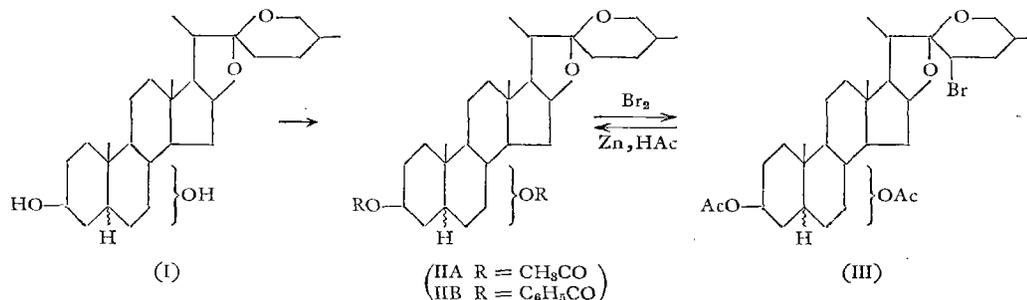
滇吉祥草 (*Reineckea yunnanensis* W. W. Smith) 又名铜锤玉带草、铜锤换玉带 (昆明土名), 系百合科吉祥草属植物, 在云南中部和西北部都有分布, 其化学成分尚未见研究。近年武田健一等<sup>[1-3]</sup>曾从同属植物吉祥草 (*Reineckea carnea* Kunth) 中分得五个新皂甙元和三个已知皂甙元, 除新皂甙元 kitigenin 的结构为 Kanzo Sasaki<sup>[4]</sup> 所确定外, 其余四个新皂甙元, 即 pentologenin, isoreineckiagenin, reineckiagenin 和 isocarneagenin 的结构, 则全为武田健一及其同工作者所阐明<sup>[2,3]</sup>。在我们对云南植物含甾体成分筛选的过程中, 发现滇吉祥草同样存在甾体成分, 因此进行了初步研究。

我们将滇吉祥草根粉按 J. W. Rothrock<sup>[5]</sup> 方法直接水解, 水解产物依次以石油醚和氯仿提取, 从石油醚提取部分得到约 0.5% 皂甙元。此皂甙元再分成氯仿易溶和难溶两部分, 氯仿易溶部分进行柱层析, 以薄层层析指导洗脱部分收集。从苯-氯仿冲洗部分获得薯蓣皂甙元 (diosgenin), 继而从氯仿冲洗部分获得一皂甙元, 以氯仿重结晶为一细长棒状结晶。熔点 275—277°C,  $[\alpha]_D^{20} - 64.1$  (CHCl<sub>3</sub>,  $c = 0.156$ ), 经分析推定其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> (I), 该化合物对大多数有机溶剂的溶解度均小, 对 Liebermann-Burchard 反应呈阳性反应, 与 Digitonin 产生沉淀, 测定其红外吸收光谱 (见图 1, 图 2), 表明该皂甙元侧链的指纹区特征吸收峰为 852, 899, 922 和 991 厘米<sup>-1</sup>, 吸收强度是 922 > 899 厘米<sup>-1</sup>, 根据通用的 E. S. Rothman<sup>[8]</sup> 方法, 由上述光谱数据证明皂甙元为正系甾体皂甙元 (Normal Sapogenin 或 25L-Sapogenin), 光谱数据还表明无羰基吸收峰, 但在 3280 和 3360 厘米<sup>-1</sup> 处有羟基吸收峰。

将上述皂甙元进行乙酰化和苯甲酰化, 结果得到双乙酰化物 (IIA), 熔点 181—182°C, 双苯甲酰化物 (IIB), 熔点 236—239°C, 由此证明有双羟基存在, 其中一个羟基

本文于1963年7月11日收到。

因能与 Digitonin 产生沉淀, 可能在  $3\beta$  位置。双乙酰化物能制成 23-溴代双乙酰化物 (III), 熔点  $196-199^{\circ}\text{C}$ , 由此推测无双键存在。此溴化物用锌粉脱溴后仍为双乙酰化物 (IIA), 作者推测以上反应可能如下式所示:



依据上述情况, 推测该化合物为正系饱和的双羟基甾体皂甙元。与我们所能见到的一些已知皂甙元数据相比较, 都不完全一致, 虽然该皂甙元本身的熔点和分子式相同的绿莲皂甙元 (chlorogenin) 的熔点颇为一致 [后者熔点  $273-276^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} - 45 (\text{CHCl}_3)$ ], 但后者的双乙酰化物和双苯甲酰化物的熔点分别为  $154-155^{\circ}\text{C}$  和  $200-205^{\circ}\text{C}$ , 比我们的低达  $20^{\circ}\text{C}$  以上, 且侧链为异系。最近武田健一<sup>[3]</sup>从吉祥草中分得的 reineckiagenin, 熔点也和我們十分接近, 但为一侧链带羟基的三羟基皂甙元, 无论从侧链特征吸收峰的改变情况、元素分析数据及衍生物熔点看来都相差甚远。因此我们暂名该皂甙元为滇吉祥草皂甙元 (yunnanogenin)。

从氯仿难溶部分, 不经柱层析直接以氯仿重结晶, 也主要得到滇吉祥草皂甙元, 总计两部分所得滇吉祥草皂甙元约重 2 克 (0.4%), 故此皂甙元为该植物的主要成分。此外在柱层析的最后冲洗部分和水解产物的氯仿提取部分, 经薄层层析还显示有少量其他皂甙元, 尚待进一步工作。

除用上述提取方法外, 我们还重复了武田健一的方法<sup>[2]</sup>, 结果仍然获得滇吉祥草皂甙元。

吉祥草属植物仅有两种, 我们研究的滇吉祥草, 学名系 Smith 在 1920 年确立, 其后 Handel-Mazzetti<sup>[7]</sup> 认为滇吉祥草与吉祥草二者之间差异不大, 我国植物学家对此尚无肯定意见<sup>[6]</sup>, 然而就所含化学成分而言, 二者在皂甙元成分方面的差异是颇大的。

## 实 验 部 分\*

### (一) 皂甙元的分离

取根粉 500 克, 用 2N 盐酸直接水解 4 小时, 滤出, 洗至中性, 烘干得水解物 155 克, 置 Soxhlet 提取器中以石油醚抽提二日, 提取液浓缩后析出白色粉末 2.55 克 (得量为 0.5%), 水解物继以氯仿抽提, 仅得到棕色胶状物, 薄层层析显示此部分有少量皂甙元, 但尚未分得。

上述石油醚中析出粉末用氯仿分成易溶部分 (A) 和难溶部分 (B)。易溶部分回收氯

\* 熔点均未校正, 系用 Kofler 仪测定, 红外吸收光谱系用 Zeiss UR 10 型分光光度计测定, 以石蜡油作介质。

仿后,溶于苯中通过氧化铝层析柱,以薄层层析指导洗脱部分收集,由薄层层析显示的同成分合并后,得下列各部分:

- (1) 氯仿:苯(2:98),少量蜡质.
- (2) 氯仿:苯(2:98),薯蓣皂甙元.
- (3) 氯仿:苯(10:90),——.
- (4) 氯仿,化合物(I).
- (5) 氯仿,少量其他皂甙元.

## (二) 滇吉祥草皂甙元 (I)

由洗脱部分(4)所得化合物(I)用氯仿反复重结晶,得细长棒状结晶,熔点 275—277°C,  $[\alpha]_D^{25} - 64.1$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 0.156$ ). 又氯仿难溶部分(B)用氯仿反复结晶,亦得到熔点为 275—277°C 化合物,二者混合熔点不下降,薄层层析均为一点. 由氯仿两部分(A及B)共得此物约 2 克(0.4%). 此化合物对 Liebermann-Burchard 反应呈阳性反应,与 digitonin 产生沉淀.

分析  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$

计算值, % C 74.95; H 10.25

实验值, % C 74.85; H 10.40

红外吸收光谱见图 1 及图 2.

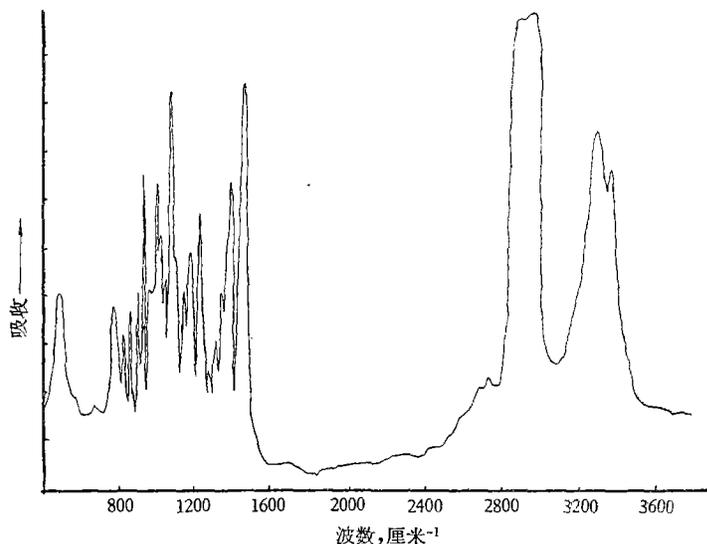


图 1 滇吉祥草皂甙元的红外光谱

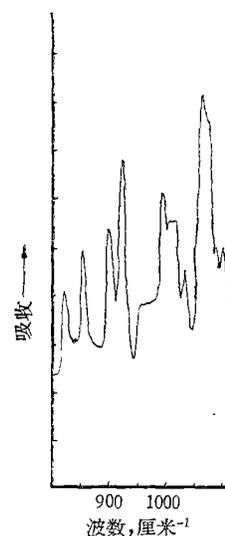


图 2 滇吉祥草皂甙元红外光谱的指纹区部分

又按武田健一方法,以甲醇提取根粉,提取物以盐酸甲醇水解,加水回收部分甲醇后,以苯、乙醚和正丁醇依次抽提,从二部分抽提物中,进行柱层析仍然得滇吉祥草皂甙元.

**双乙酰化物 (IIA)** 取 (I) 加醋酐和吡啶按常法制备,以氯仿甲醇重结晶,熔点 181—182°C.

分析  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_6$

计算值, % C 72.05; H 9.36

实验值, % C 71.92; H 9.32

**双苯甲酰化物 (IIB)** 取 (I) 加苯甲酰氯和吡啶按常法制备, 以氯仿甲醇重结晶, 熔点 236—239°C.

分析  $C_{41}H_{52}O_6$

计算值, % C 76.84; H 8.08

实验值, % C 76.62; H 8.04

**23-溴代双乙酰化物 (III)** 取 (IIA) 200 毫克, 溶于 4 毫升氯仿中, 逐滴加入溴 0.4 克在 4 毫升氯仿中的溶液, 放置 20 分钟, 减压抽干, 用甲醇重结晶, 熔点 196—199°C.

分析  $C_{31}H_{47}O_6Br$

计算值, % Br 13.41

实验值, % Br 13.61, 13.51

**23-溴代双乙酰化物的脱溴 (IIA)** 取 (III) 50 毫克溶于 15 毫升冰醋酸中, 加入锌粉 0.5 克, 回流 1 小时, 倾入水中, 以氯仿提取, 提取液干燥后, 回收氯仿, 取残渣与已知双乙酰化物进行薄层层析, 二者显示一致.

### (三) 薯蓣皂甙元

取第 (2) 洗脱部分, 用氯仿溶解后, 再加入甲醇, 有少量蜡质析出, 滤去. 然后反复以氯仿甲醇重结晶, 得细长针状结晶, 熔点 201—206°C,  $[\alpha]_D^{25} - 130$  ( $CHCl_3$ ,  $c = 0.537$ ) 与已知薯蓣皂甙元混合熔点不下降, 进行薄层层析亦显示一致.

分析  $C_{27}H_{42}O_3$

计算值, % C 78.21; H 10.21

实验值, % C 77.76; H 10.31

**乙酰化物** 常法制备, 熔点 195—197°C.

分析  $C_{29}H_{44}O_4$

计算值, % C 76.27; H 9.71

实验值, % C 76.09; H 9.68

**致谢** 承中国科学院有机化学研究所作红外吸收光谱, 本所吴征镒教授审阅全文, 俞筱峯同志协助技术工作, 丁靖愷、秦润保同志作元素分析, 一并致谢.

### 参 考 文 献

- [1] 武田健一、岡西为入、島岡有昌: 邦产植物留体成分的研究(第8报) 吉祥草的成分(1), 药学杂志(日), 1955, 75, 560.
- [2] 武田健一等: Constituents of *Reineckea carnea* Kunth, Pentologenin and Kitigenin, *Chem. Pharm. Bull.*, 1961, 9, 631.
- [3] 武田健一等: Studies on the Steroidal Components of Domestic Plants XLI. Structure of Reineckia-genin, Isoreineckia-genin and Isocarneagenin. *Tetrahedron*, 1963, 19, 5, 759.
- [4] Kanzo Sasaki: Steroidal Components of Domestic Plants XXXII. Constituents of *Reineckea carnea*, Structure of Kitigenin, *Chem. Pharm. Bull.*, 1961, 9, 684; 693.
- [5] Rothrock, J. W.: Isolation of Diosgenin by Acid Hydrolysis of Saponin, *Ind. & End. Chem.*, 1957, 49, 186.
- [6] 侯宽昭: 中国种子植物科属辞典, 科学出版社, 1958, 367 页.
- [7] Handel-Mazzetti, H.: *Symbolae Sinican* (Vienna, 1936), P. 1211.
- [8] Rothman, E. S., et al.: Steroidal Sapogenin III. Structure of Steroidal Saponin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 4013.

## STUDIES ON THE SAPONIN COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN

### I. STEROID SAPOGENINS OF *REINECKEA YUNNANENSIS*

W. W. SMITH (1)

CHOW JUN

(*Kunming Branch of Institute of Botany, Academia Sinica*)

#### ABSTRACT

Two steroid saponin components were isolated from the rhizome of *Reineckea yunnanensis* W. W. Smith, a liliaceous plant collected in central and west Yunnan, China. One of which was identified as diosgenin and the other, which melted at 275—277°C, was found to have the formula  $C_{27}H_{44}O_4$ . The following derivatives of the latter compound have been prepared: (1) diacetate,  $C_{31}H_{48}O_6$ , m.p. 181—182°C; (2) dibenzoate,  $C_{41}H_{52}O_6$ , m.p. 236—239°C; (3) 23-bromo-sapogenin diacetate  $C_{31}H_{47}O_6Br$ , m.p. 196—199°C. The infrared absorption spectrum of this sapogenin exhibited the characteristic absorption band of normal spiroketal side chain, it was assumed to be a new saturated dihydroxysteroid sapogenin and was provisionally named Yunnanogenin.