

国产几种茄属植物中水解羟基茄碱 solasodine 的分离

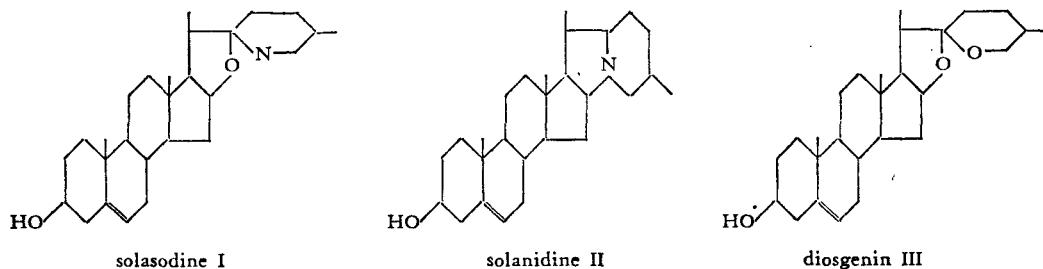
陳耀煥

黃偉光 周俊

(中国科学院有机化学研究所, 上海) (中国科学院植物研究所昆明分所)

提要 由喀西茄 (*Solanum khasianum* C. B. Clarke) 浆果中分离出的甾体生物碱, 证明为水解羟基茄碱。同时, 还报告了两种茄属植物浆果中水解羟基茄碱的含量。

在很多茄属 (*Solanum* L.) 植物内均含有甾体配糖生物碱, 其配基系水解羟基茄碱 (solasodine I) 或茄啶 (solanidine II) 等^[1]。前者结构与薯蓣配基 (diosgenin III) 类似, 现已被用作合成甾体激素的原料^[2]。



我国茄属植物资源甚为丰富, 仅云南省就有十八种左右。据文献记载, 黄果茄 (*S. xanthocarpum* Schrad & Wendl) 及澳洲茄 (*S. aviculare* Forst) 等植物中均含水解羟基茄碱^[3], 而这些植物在云南都生长。因此, 我们将该省所产数种采集到的茄属植物作了初步研究。

植物	学名	分析部位	結 果*	
			I	II
黄果茄	<i>S. xanthocarpum</i> Schrad & Wendl	浆果	+++	+++
喀西茄	<i>S. khasianum</i> C. B. Clarke	浆果	+++	+++
毛茄	<i>S. ferox</i> L.	浆果	-	++
茄木	<i>S. torvum</i> Swartz	浆果	-	+

* I——Meyer 試剂; II——四苯硼鈉溶液。

上列四种植物参照 Scott 报导的方法^[4], 用 Meyer 試剂及四苯硼鈉水溶液为沉淀剂作生物碱定性鉴定, 发现黄果茄和喀西茄植物中所含成分产生强的阳性反应(以++表示), 而后者尤其显著, 该植物内所含的成分, 国外似尚未有人研究过。

我们参照若干文献报导的分离方法^[3,5], 从喀西茄浆果中得到 2% 以上的甾体生物碱。此生物碱及其衍生物的物理化学常数、元素分析、颜色反应、纸上层离及红外线吸收光谱

本文 1962 年 12 月 24 日收到。

等均与已知的 solasodine I* 完全一致，从而证实该生物碱为水解羟基茄碱。根据文献记载，在茄属植物中此种成分含量一般在 1% 左右。

我们定量分离了三种茄属植物中所含水解羟基茄碱，结果如下：

植物	分析部位	含量(%)	熔点(℃)
喀西茄	浆果	2.06	196—198.5
黄果茄	浆果	1.01	197—198
澳洲茄	浆果	1.22	197—199
澳洲茄	叶	0.88	197—198.5

同时，为了使这个分离方法简化起见，试图为工业提取提供资料，我们以黄果茄作原料，不按一般溶剂提取法，而直接用稀硫酸浸提，所得结果与文献分离法一致，收率尚佳。

实验部分**

(一) 一般分离法(以喀西茄为例)

取喀西茄黄色浆果***干燥粉末 1 公斤，用石油醚脱脂后，乙醇提取。将提取液减压浓缩至干。残留物用 1% 乙酸溶解，过滤，重复一次，然后滤液用 5% 氨水碱化，即析出沉淀。此沉淀经酸化、碱化处理数次，得白色沉淀(重约 45 克)。将此沉淀溶于少量甲醇中，行硅胶柱上层析分离，甲醇-正丁醇(1:1 V/V) 作洗脱剂，得颗粒状沉淀，熔点 247—252℃。

取上述沉淀 1.37 克，加过量 3.5% 盐酸水溶液，回流煮沸 3 小时。滤出白色盐酸盐沉淀，并悬浮于氨水中，回流 1 小时，得白色沉淀(约 0.68 克)。用甲醇重结晶三次，熔点 188—193℃。将所得的结晶溶于含微量甲醇的苯中，行氧化铝柱上层析分离，用石油醚-苯(3:1 V/V) 洗脱。除前数部分洗脱液中为低熔点物外，其余部分除去溶剂后合并。用 95% 甲醇重结晶，得针状晶体，熔点 196—198.5℃。与 solasodine 混合熔点不降低。[α]_D²⁵ = -98.6° (c = 0.304，甲醇)。

分析 C₂₇H₄₃O₂N

实验值，% C 78.36；H 10.46

计算值，% C 78.40；H 10.48

乙酰基水解羟基茄碱熔点 192—194℃；苦味酸盐熔点 142—143.5℃；酒石酸盐熔点 21.9—22.1℃；亚硝酸盐熔点 259—261℃。上述衍生物经元素(碳和氢)分析，结果与计算值相符。

将上述分离的配基用正丁醇-乙酸(100:4 V/V 用水饱和)作下行纸层离(Whatman No. 1 滤纸)。用三氯化锑-氯仿溶液显色。比移值为 0.89(室温饱和 4 小时，显层液移动距离为 24 厘米左右)。此值与 solasodine 的比移值(0.89)相同。

将少许结晶溶于热乙醇中，加浓硫酸数滴，溶液即呈明显的黄绿色萤光，与 solasodine 结果相同。

(二) 硫酸浸提法(以黄果茄为例)

干燥浆果粉末 100 克，用 250 毫升 1% 硫酸水溶液温浸，过滤。残渣复用酸温浸，如

* 已知 solasodine 系按 Sayed 报导的方法，从黄果茄浆果中分离，并经分析，符合原文献记载。

** 所有熔点均未校正。

*** 中国科学院植物研究所昆明分所栽培，二月间采集。

此重复四次。合并所有滤液，加浓盐酸，使溶液浓度为 3.5%，加热回流 3 小时。析出的沉淀（约 1.56 克）用乙醇溶解，过滤。滤液用 5% 氨水碱化，即得白色沉淀（约 1.04 克）。用乙醇结晶，得鳞片状晶体（0.968 克），熔点 196—198℃。产量约为 0.97%。衍生物的物理化学常数与元素分析均与上法所得一致。

致謝 承吳征鎰教授鑑定植物学名，陈妙孔同志作元素分析，一并致謝。

参 考 文 献

- [1] Prelog, V. and Jeger, O.: *The Alkaloid* (R. H. F. Manske and H. L. Holmes 編) 1953, Vol. 3, p. 248, Academic Press Inc., New York.
- [2] Suvorov, N. N.: Industrial Production of Cortisone, *Med. Prom.*, 1956, **10**, 22—27; 參看 C. A., 1957, **51**, 5367;
Suvorov, N. N., Yaroslavtsva, Z. A., Sokulova, L. M., Morozovskaya, L. M., Ovchinnikova, Zh. D., Murashova, V. S., Leibel'man, F. Ya. and Vorob'ev, M. A.: Cortisone synthesis from solasodine, *Med. Prom.*, 1958, **12**(2), 7—11; 參看 C. A., 1959, **53**, 15125;
Suvorov, N. N., Sokolova, L. V., Morozovskaya, L. M. and Murashva, V. S.: Steroids II. Synthesis of Progesterone from Solanine-s, *Zhur. Obshchei Khim.*, 1959, **29**, 329—332; 參看 C. A., 1959, **53**, 22079.
- [3] Saiyed, I. Z. and Kanga, D. D.: Fruit of *Solanum Xanthocarpum*, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1936, **4A**, 255.
Briggs, L. H.: Solanine-s, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1404.
Bell, R. C. and Briggs, L. H.: Solanum Alkaloids I. The Alkaloid from the Fruit of *S. aviculare*, *J. Chem. Soc.*, 1942, 1—2.
Briggs, L. H., Newbold, R. P. and Stace, N. E.: Solanum Alkaloids II. Solasonine, *J. Chem. Soc.*, 1942, 3—12.
Kuhn, R. und Löw, I.: Die Alkaloidglykoside der Blätter von *Solanum aviculare*, *Ber.*, 1955, **88**(2), 289—294.
- [4] Scott, W. E., Roberta, M. M., Schafer, P. S. and Fontaine, T. D.: A Survey of Selected Solanaceae for Alkaloid, *J. Amer. Pharm. Asso.*, 1957, **46**, 302—304;
Sato, Y. and Latham, H. G. Jr.: The Isolation of Diosgenin from *Solanum Xanthocarpum*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6067.
- [5] Toylor, D. A. H.: The Isolation of Solasodine from the Berries of *Solanum Macranthum*, *J. Chem. Soc.*, 1958, 4216.

ISOLATION OF SOLASODINE FROM BERRIES OF SOLANUM

CHENG YAO-HUAN

(Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

HUANG WEI-GUANG AND CHOW JUN

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

The isolation and identification of solasodine from berries of *Solanum* are reported. The percentage content of solasodine present in three *Solanum* species are listed as follows:

Plant	Material analyzed	content (%)
<i>S. khasianum</i> C. B. Clarke	berries	2.06
<i>S. xanthocarpum</i> Schrad & Wendl	berries	1.01
<i>S. aviculare</i> Forst	berries	1.22
<i>S. aviculare</i> Forst	leaves	0.88

The extracting process with dilute aqueous acid was studied.