

研 究 简 报

甾体化合物 XLVI. 甾体皂甙配基的研究^[1]

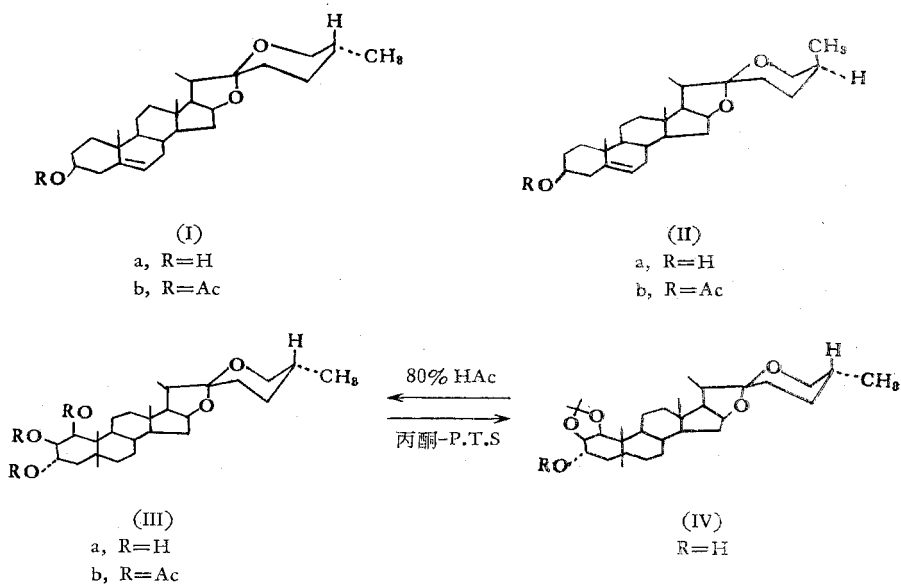
III. 山萆薢植物中甾体皂甙配基的分离

唐世蓉 吴照华

(中国科学院南京植物研究所) (中国科学院有机化学研究所, 上海)

提要 从浙江、江苏两地所产的山萆薢 (*Dioscorea tokoro* Makino) 根茎中, 分别提出薯蓣配基, yamogenin 以及 tokorogenin.

山萆薢 (*Dioscorea tokoro* Makino) 为薯蓣科植物, 主要产于我国东部^[2] 及日本^[3]. Nishikawa 等^[4] 曾从该植物的根茎部分分离得 diosgenin, yonogenin 和 tokorogenin. 作者从浙江和江苏两地所产山萆薢的根茎部分, 用石油醚提取, 获得结晶 I_a 和结晶 II_a 的混合物, 用分步结晶法分离后, 证明 I_a 为薯蓣配基 (diosgenin)^[5], II_a 为 yamogenin^[6], 在石油醚提出物的残渣中用乙醚提取又获得



结晶 III_a, 此物经乙酰化成三醋酸酯 III_b^[7], 与丙酮缩合成化合物 IV^[7], 后者用稀醋酸处理又复得化合物 III_a. 根据此种化学反应与配基本身及其衍生物的物理常数证明 III_a 是

tokorogenin^[7]. 江苏和浙江两地所产山萇藤的皂甙配基成分含量分别为:

江苏: diosgenin 1.2%, yamogenin 0.04%, tokorogenin 0.06%;

浙江: diosgenin 2.1%, yamogenin 0.16%, tokorogenin 0.09%.

实 验 部 分*

Diosgenin (I_a) 及 yamogenin (II_a)

260 克干燥的山萇藤根茎磨粉后, 按常法提取^[4]其石油醚抽出液浓缩后, 得 5.5 克粗结晶, 熔点 175—180°C, 用常法乙酰化后, 用甲醇重结晶一次, 再用碱水解, 然后反复用丙酮精制得白色结晶 I_a, 熔点 194—196°C, $[\alpha]_D^{20} - 133^\circ$ (C 1.01, CHCl₃), 与标准薯蓣配基混合熔点不降低, 红外吸收光谱与已知物完全一致 $\nu_{\text{高基}}^{\text{石萇藤}}$ 875, 900, 920, 984, 3340, 3450 (羟基) 厘米⁻¹. 纸层析^[8]用杭州新华厂层离纸, 推进剂: 甲苯-冰醋酸 (50:3); 显色剂: (1) 1% 肉桂醛乙醇溶液, (2) 醋酐-浓硫酸 (12:1); 其 R_f 值为 0.95 与已知品相符.

乙酰基衍生物 I_b: 熔点 192—194°C, $[\alpha]_D^{19.5} - 118^\circ$, (C 1.08, CHCl₃) 与已知薯蓣配基乙酸酯混合熔点不降低.

将上述 5.5 克粗品的乙酰化物, 用甲醇重结晶后的母液, 放置数日, 析出固体用丙酮重结晶, 得 420 毫克, 熔点 150—160°C. 将此物用 2% 氢氧化钾甲醇溶液水解得 320 毫克粗晶, 用丙酮多次重结晶, 得片状晶体 II_a, 熔点 189—191°C, $[\alpha]_D^{14} - 134^\circ$ (C 1.10, CHCl₃), 纸层析 R_f 0.95, $\nu_{\text{高基}}^{\text{石萇藤}}$ 856, 900, 924, 990, 3250, 3440 (羟基) 厘米⁻¹.

分析 C₂₇H₄₂O₃

计算值, % C 78.21; H 10.21

实验值, % C 78.40; H 10.03

乙酰基衍生物 II_b: 熔点 178°C, $[\alpha]_D^{14} - 127.4^\circ$ (C 0.94, CHCl₃) $\nu_{\text{高基}}^{\text{石萇藤}}$ 857, 902, 920, 990, 1250, 1740 (乙酰基) 厘米⁻¹.

分析 C₂₉H₄₄O₄

计算值, % C 76.27; H 9.71

实验值, % C 76.22; H 9.83

Tokorogenin (III_a)

经上述石油醚提取过的植物残渣再用乙醚提取, 约需 20 小时提取完毕. 蒸去抽提液乙醚后, 将残留物溶于甲醇, 加活性炭脱色, 蒸去甲醇, 得糖浆状物, 然后按常法乙酰化. 产物用乙醚提取分别用 10% 盐酸, 5% 碳酸钠和水洗至中性. 无水硫酸钠干燥, 除去乙醚, 加 20 毫升乙醇, 加热溶解, 冷后即有晶体析出, 重 240 毫克, 熔点 245—249°C. 用乙醇精制二次, 得片状晶体 130 毫克 III_b, 熔点 256—258°C, $[\alpha]_D^{14} - 9.8^\circ$ (C 1.12, CHCl₃) $\nu_{\text{高基}}^{\text{石萇藤}}$ 870, 900, 920, 984, 1240, 1740 (乙酰基) 厘米⁻¹.

分析 C₃₃H₅₀O₃

计算值, % C 68.98; H 8.76

实验值, % C 68.95; H 9.07

* 所有熔点均未校正. 红外吸收光谱用 Zeiss UR 10 型光谱仪测定. 元素分析及红外光谱分别由有机化学研究所元素分析及物理化学室所作.

將 0.3 克 III_b 用氫氧化鉀甲醇溶液水解，得針狀晶體重 0.14 克，用乙醇精制數次，得白色針晶 80 毫克 III_a，熔點 263—265°C， $[\alpha]_D^{25} - 49.2^\circ$ (C 0.956, CHCl₃)， R_f 0.51， $\nu_{\text{高波}}^{\text{石}} 870, 900, 926, 984, 3440$ (羥基) 厘米⁻¹。

分析 C₂₇H₄₄O₅

計算值，% C 72.28; H 9.89

實驗值，% C 72.21; H 9.89

Tokorogenin acetonide (IV)

將 120 毫克 tokorogenin III_a，加 120 毫升無水丙酮和 60 毫克對甲苯磺酸，水浴迴流 3 小時，得淡黃色溶液。在冰箱內放置過夜，有極細針晶析出，重 60 毫克，熔點 293—295°C，用甲醇精制得 20 毫克 IV，熔點 298—300°C， $\nu_{\text{高波}}^{\text{石}} 868, 900, 920, 988, 3450$ (羥基) 厘米⁻¹。

將此結晶 IV 加 6 毫升 80% 醋酸加熱迴流 10 分鐘，冷後加 10% 碳酸氫鈉中和，所析出固體用乙醚提取。醚層用水洗，無水硫酸鈉乾燥，濃縮後有固體析出，用乙醇精制得白色針晶 III_a，熔點 260—262°C，與 tokorogenin 混合熔點不降低。

參 考 文 獻

- [1] 吳照華：藥學學報，1960，8，66。
- [2] 斐 鑒、丁志遵：江蘇省植物學會 1963 年年會論文。
- [3] Morita, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 800 (1959).
- [4] Nishikawa, M., Morita, K. and Hagiwara, H.: 日本藥學雜誌，**74**, 1165 (1954).
- [5] Marker, R. E., Tsukamoto, T. and Turner, D. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2525 (1940).
- [6] Marker, R. E., Wagner, R. B. and Ulshafer, P. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1204 (1943).
- [7] Morita, K.: *Pharm. Bull.*, **5**, 494 (1957); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 791 (1959).
- [8] Takeda, K., Okanishi, T., Minato, H. and Shimaoka, A.: *Tetrahedron*, **19**, 759 (1963).

STERIODS XLVI. STUDIES ON STERIOD SAPOGENIN

III. ISOLATION OF STERIOD SAPOGENIN IN THE RHIZOMES OF *DIOSCOREA TOKORO MAKINO*

TANG SHIH-YUNG

(*Institute of Nanking Botany Academia Sinica*)

WU ZHAO-HWA

(*Institute of Organic Chemistry Academia Sinica, Shanghai*)

ABSTRACT

From the rhizomes of *Dioscorea tokoro* Makino, collected from Chekiang and Kiangsu, were isolated and identified diosgenin, yamogenin and tokorogenin.