

丝兰属植物波萝花中甾族皂 甙元的分离和鉴定*

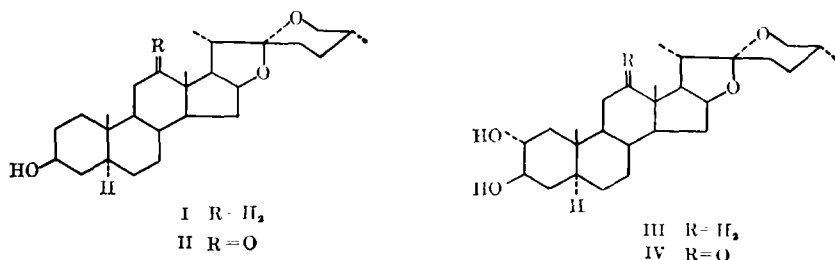
吴照华 王式齐

(中国科学院上海有机化学研究所)

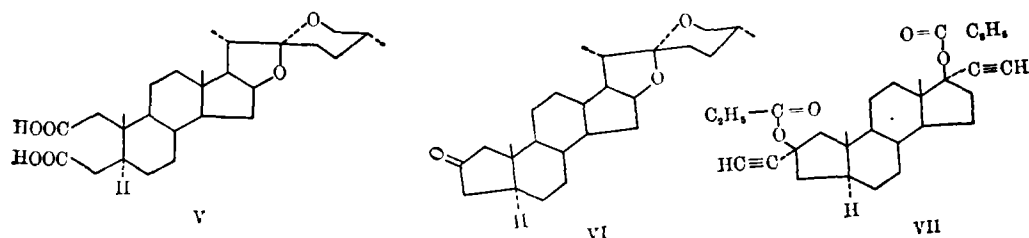
波萝花俗称剑麻, 是一种丝兰属植物(*Yucca gloriosa* L.), 该属植物的叶脉纤维能制成绳索, 是一种经济作物. 在其去纤维的废液中, 经酸水解, 可以提出甾族皂甙元, 为合成甾体激素类药物的重要天然原料之一.

在丝兰植物(*Yucca filamentosa* L.) 中已分离出替告皂甙元(tigogenin, I)、海柯皂甙元(hecogenin, II)和芫脱皂甙元(gitogenin, III)^[1]. 国外报导^[2~5] 从不同地区的丝兰属植物中曾分离到替告皂甙元、绿莲皂甙元(chlorogenin)、芫脱皂甙元或斯梅拉皂甙元(smilagenin)等. 对于麻类植物废渣的利用, 除丝兰属植物外, 我国南方沿海栽培的番麻(*Agave americana* L.) 中所含的甾族皂甙元也已分离鉴定^[6].

我们采用浙江省温州地区栽培的波萝花叶片沉淀物为研究材料, 经温州果酒化工厂酸水解、提取得到的混合结晶, 在薄板层析上出现七、八个斑点. 我们应用氧化铝柱层析及 Girard T 试剂分离精制后得到四种甾族皂甙元(I~IV), 根据皂甙元及其乙酸酯衍生物的物理常数, 并与已知皂甙元样品核对, 确定这四个甾族皂甙元为 I, II, III 和曼诺皂甙元 IV (即薄层层析上的第 1, 2, 4, 5 四个斑点), 其中 III 占总甙元含量之 64%, 其次是 IV, 约占 20%. 两者结构上不同之处仅在 C₁₂ 位上的一个羰基. IV 用黄鸣龙还原法还原, 即得 III, 得率 60%. 若用混合皂甙元还原, 得率 56.6%. III 用 Kiliani 试剂氧化成 C₂, C₃ 双羧酸(V)^[7], 得率 60%, 此化合物用醋酐-醋酸钠合环成 A 环失碳化合物(VI)^[8], 可用来改造合成甾体抗孕-53^[9] (VII). 薄层层析上的第 3, 6, 7 和 8 四个斑点则因含量较少, 尚未作进一步鉴定.



* 1977 年 10 月 7 日收到.



实 验

所有熔点均未校正。薄层层析用黄岩荧光化学厂 260 目以下的中性硅胶 G。柱层析用上海五四农场氧化铝, 经处理活化为 II 级, 100 目, 中性。红外光谱用 UR-10 型仪测定, 一般用石蜡油。质谱用 JMS-OIU 型仪测定。

波萝花甾族皂甙元的分离

取温州果酒化工厂波萝花叶沉淀物, 用盐酸水解, 水解物用乙醇提取。得到粗结晶 6 克, 用 400 克 II 级氧化铝装柱, 以正己烷为装柱溶剂(湿法装柱, 层析柱直径约 3.5 厘米), 装柱后用 800 毫升苯冲柱, 展层, 然后用不同比例的氯仿: 苯或甲醇: 苯洗脱, 每份洗脱液约为 30 毫升, 各份洗脱液分别用薄层层析检定(图 1), 以合并洗脱液及更换洗脱剂, 结果见表 1。

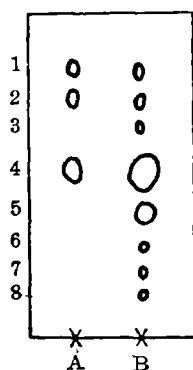


图 1 波萝花皂甙元薄层层析

A—对照样品;
B—分离样品。

1—I; 2—II; 3—III

展开剂: (1) 苯: 丙酮 4:1 (分离第 1, 2, 3 三个斑点); (2) 苯: 丙酮 2:1 (分离第 4, 5, 6, 7, 8 四个斑点)

显色剂: 10% 磷钼酸乙醇溶液

甾族皂甙元的鉴定

1. 替告皂甙元(I) 取 154~302 部分层析洗脱物, 用甲醇精制三次, 熔点 201~202°C, 与已知替告皂甙元熔点相符, 混熔不降。薄层层析与已知替告皂甙元的 R_f 值相同。

红外光谱: 3350, 860, 900>920, 980 厘米⁻¹。与文献报导一致^[10]。

质谱: m/e 416(M^+), 401, 386, 139。

I 的醋酸酯 取 0.05 克 I 溶于 2 毫升吡啶, 再加 1 毫升醋酐, 于室温放置过夜后倾入 5 倍量冰水中, 过滤析出物, 水洗干燥, 甲醇结晶, 熔点 202~203°C, 与已知替告皂甙元醋酸酯熔点相符, 混熔不降。

2. 海柯皂甙元(II) 取 323~390 部分层析洗脱物, 用少量活性炭脱色, 用甲醇再结晶三次, 熔点 260~262°C, 与已知海柯皂甙元熔点相符, 混熔不降。薄层层析与已知海柯皂甙元的 R_f 值相同。

红外光谱: 3400, 1702, 860, 900>920, 980 厘米⁻¹。与文献报导一致^[10]。

质谱: m/e 430(M^+), 415, 402, 139。

3. 芟脱皂甙元(III) 取前述 503~523 部分层析洗脱物, 用氯仿-甲醇再结晶三次,

表 1 菠萝花皂甙元柱层析结果

洗脱液编号	洗 脱 剂		甙元得量 (克)	薄层层析斑点序号
	溶 剂 比 例	体 积 (毫升)		
1~60	4:96 氯仿:苯	500		
61~153	7.5:92.5 氯仿:苯	2000		
154~195	10:90 氯仿:苯	1000	0.1	1(I)
196~302	15:85 氯仿:苯	2500	0.2	1
303~322	15:85 氯仿:苯	50	0.05	1, 2
323~390	20:80 氯仿:苯	2000	0.22	2(II)
391~491	25:75 氯仿:苯	2500	0.05	2, 3
492~502	3:97 甲醇:苯	300	0.10	2, 3, 4
503~523	3:97 甲醇:苯	600	1.12	4(III)
524~568	3:97 甲醇:苯	1300	2.35	4, 5(IV)
569~599	5:95 甲醇:苯	2000	1.05	4, 5
600~716	10:90 甲醇:苯	3500	0.18	5, 6
717~820	15:85 甲醇:苯	1000		
821~889	20:80 甲醇:苯	1000		
			0.12	6, 7, 8

熔点 259~262°C, $[\alpha]_D^{15} - 72.1$ (c, 1.15, 氯仿). 熔点及旋光度与已知芫脱皂甙元相符, 混熔不降. 薄层层析与已知芫脱皂甙元的 R_f 值一致.

红外光谱: 3380, 860, 900 > 920, 980 厘米⁻¹. 与文献报导相符^[10].

质谱: m/e 432 (M^+), 416, 401, 386, 139.

IV 的双醋酸酯 取 0.1 克 IV, 同前法乙酰化, 粗制品用甲醇结晶, 熔点 235~237°C, $[\alpha]_D^{15} - 94.9$ (c, 1.18, 氯仿), 熔点及旋光度与已知芫脱皂甙元二醋酸酯相符, 混熔不降.

红外光谱: 1740, 860, 900 > 920, 980 厘米⁻¹. 与文献报导相符^[10].

质谱: m/e 516 (M^+), 501, 486, 457, 139.

4. 曼诺皂甙元(IV) 取 569~599 部分层析洗脱物 0.5 克, 加 Girard T 试剂 0.5 克, 无水乙醇 10 毫升及冰醋酸 0.5 毫升, 回流 1 $\frac{1}{2}$ 小时. 冷却后加水, 乙醚提取三次, 乙醚提取液用水洗至中性, 干燥, 除去乙醚后得 0.35 克 IV.

分出的水层, 加 1 毫升浓盐酸至 pH 为 2 左右, 水浴加热 1 小时, 用氯仿提取三次. 氯仿提取液用水洗至中性, 干燥, 减压除去氯仿, 得 0.15 克 III. 用氯仿-甲醇结晶, 得柱状晶体, 熔点 240~243°C, $[\alpha]_D^{15} - 10.6$ (c, 3.95, 氯仿).

红外光谱: 3400, 1710, 860, 900 > 920, 980 厘米⁻¹.

质谱: m/e 446 (M^+) 418, 139.

III 的二醋酸酯 同前法制得, 粗制品用甲醇结晶, 熔点 243~245°C.

红外光谱: 1710, 1740, 860, 900 > 920, 980 厘米⁻¹

质谱: m/e 532 (M^+), 503, 472, 139.

曼诺皂甙元用黄鸣龙还原法还原成芫脱皂甙元: 称 0.1 克经 Girard T 试剂分离出的 IV, 加 10 毫升乙醇、0.4 克粒状氢氧化钠、2.5 毫升 85% 水合肼及 4.5 毫升双乙二醇, 回流 1/2 小时. 打开瓶口再加 4.5 毫升双乙二醇, 蒸去水份至反应瓶中温度为 190°C 时, 盖

紧瓶塞,继续回流 2 小时。反应完毕后加水 10 毫升,用氯仿提取二次,水洗至中性,干燥,除去溶剂。用氯仿-甲醇再结晶二次,重 60 毫克。熔点 $259\sim 262^{\circ}\text{C}$,与芫脱皂甙元混熔不降。薄层层析 R_f 值与芫脱皂甙元一致。

5. 混合皂甙元结晶用黄鸣龙还原法还原 称 5 克脱色过的精制混合皂甙元结晶,加 50 毫升乙醇、12 克粒状氢氧化钠、30 毫升 85% 水合肼及 150 毫升双乙二醇,回流 $1/2$ 小时。然后打开冷凝管,蒸去水份至瓶内温度升到 190°C 。再关上冷凝管继续回流 2 小时。冷却,加水 400 毫升,用氯仿提取三次。合并提取液,水洗至中性,干燥,减压除去溶剂。用氯仿-甲醇结晶,得 2.73 克(56.6%)结晶物,熔点 $260\sim 262^{\circ}\text{C}$,与已知芫脱皂甙元的混熔不降。

6. 双羧酸(V) 1.5 克 III(熔点 $259\sim 262^{\circ}\text{C}$),加 25 毫升冰醋酸,搅拌成悬浮液。用冰浴冷却,滴加 Kiliani 试剂 15 毫升(53 克铬酐加 80 克浓硫酸稀释成 400 毫升),加完后室温 12°C 搅拌 4 小时。然后将析出的固体过滤,水洗至中性,干燥,重 0.95 克,产率 60%。熔点 $234\sim 236^{\circ}\text{C}$ (文献 [11] 熔点 240°C),与已知芫脱皂甙元双羧酸的混熔不降。薄层层析的 R_f 值与已知样品一致。

7. A 失碳化合物(VI) 1 克 V 加 12 毫升醋酐、0.5 克无水醋酸钠,油浴回流 4 小时。减压蒸去醋酐,冷却,加少量乙醇溶解,用 10% 氢氧化钠溶液中和至 pH8。减压除去溶剂至适量体积,析出结晶,过滤,得 0.45 克,产率 30%。用丙酮-己烷结晶得 0.25 克,熔点 $186\sim 188^{\circ}\text{C}$ 。

红外光谱: 1750 (五元环酮), $860, 900 > 920, 980$ (螺甾内酯)厘米 $^{-1}$ 。

质谱: m/e 400(M^+),符合于分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_3$ 。

参 考 文 献

- [1] 吴照华, 药学报 **8**, 66(1960).
- [2] T. A. Pkheidze, O. S. Madaeva, C. A. **70**, 112374b(1969).
- [3] T. A. Pkheidze, C. A. **62**, 12156c(1965).
- [4] A. M. Dewidar, D. El-Munajjed, Planta Med. **19**, 87(1971).
- [5] T. A. Pkheidze, E. V. Kereselidze, T. N. Kachukhashvili, C. A. **75**, 115868e(1971).
- [6] 陈延镛, 丛浦珠, 黄量, 化学学报 **33**, 149(1975).
- [7] L. F. Fieser, M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Vol. 1, p. 144, New York, John Wiley, 1967.
- [8] A. Windaus, P. Weyland, Z. Physiol. Chem. **117**, 147(1921); H. Wieland, Ibid. **110**, 123(1920).
- [9] 上海医药工业研究院, 四川医学院, 上海第十九制药厂, 化学学报 **34**, 301(1976).
- [10] M. E. Wall, C. R. Eddy, M. C. McClennan, M. E. Klumpp, Anal. Chem. **24**, 1337(1952).
- [11] R. Tschesche, Ber. **68**, 1090(1935).

**ISOLATION AND IDENTIFICATION OF
STEROIDAL SAPOGENINS
FROM THE LEAVES OF *YUCCA GLORIOSA* L.**

WU CHAO-HUA WANG SHIH-CHI

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The steroidal constituents of the leaves of *Yucca gloriosa* L. from Chekiang Province were investigated. Four major sapogenins namely: gitogenin, manogenin (64 and 20% of the total sapogenins respectively) tigogenin and hecogenin were isolated and identified.