

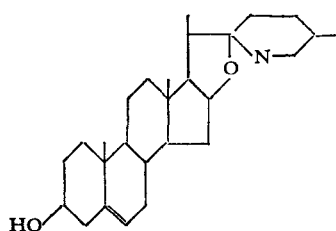
## 国产几种茄属植物中水解羟基茄碱 solasodine 的分离

陳耀煥 黃偉光 周俊

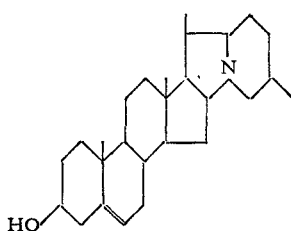
(中国科学院有机化学研究所, 上海) (中国科学院植物研究所昆明分所)

**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。

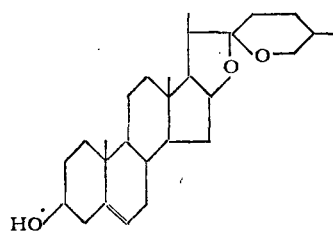
在很多茄属 (*Solanum* L.) 植物内均含有甾体配糖生物碱, 其配基系水解羟基茄碱 (solasodine I) 或茄啉 (solanidine II) 等<sup>[1]</sup>。前者结构与薯蓣配基 (diosgenin III) 类似, 现已被用作合成甾体激素的原料<sup>[2]</sup>。



solasodine I



solanidine II



diosgenin III

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<sup>[3]</sup>, 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 | 结 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 试剂; II——四苯硼钠溶液。

上列四种植物参照 Scott 报导的方法<sup>[4]</sup>, 用 Meyer 试剂及四苯硼钠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(以卅表示), 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<sup>[3,5]</sup>, 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

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(°C)    |
|-----|------|-------|-----------|
| 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°C。

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°C。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°C。与 solasodine 混合熔点不降低。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -98.6° (c = 0.304, 甲醇)。

分析 C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N

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°C; 苦味酸盐熔点 142—143.5°C; 酒石酸盐熔点 219—221°C; 亚硝酸盐熔点 259—261°C。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荧光, 与 solasodine 结果相同。

### (二) 稀酸浸提法(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 Saiyed 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 承吳征鑑教授鉴定植物学名，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; 参看 C. A., 1957, **51**, 5367;  
Suvorov, N. N., Yaroslavtva, Z. A., Sokulova, L. M., Morozovskaya, L. M., Ovchinnikova, Zh. D., Murasheva, V. S., Leibel'man, F. Ya. and Vorob'ev, M. A.: *Cortisone synthesis from solasodine*, *Med. Prom.*, 1958, **12**(2), 7—11; 参看 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; 参看 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., Schafter, 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] Taylor, 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.