

밀나물 지하부의 Steroid saponin 성분

조경열* · 우미희 · 정순옥
효성여자대학교 약학대학 약학과

(Received January 24, 1995)

Steroidal Saponin Constituents from the Subterranean Parts of *Smilax nipponica*

Kyung Yol Cho*, Mi Hee Woo and Soon Ok Chung
College of Pharmacy, Hyosung Women's University, Hayang, 713-702, Korea

Abstract—Four steroids have been isolated from the subterranean parts of *Smilax nipponica* Miquel (Liliaceae). The structures of these compounds were characterized on the basis of chemical and spectral data. They were β -sitosterol, β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside, neotigogenin-3-O- β -D-glucopyranoside and a new steroidal saponin designated as smilanippin A which was elucidated as neotigogenin-3-O- β -D-fucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside.

Keywords □ *Smilax nipponica*, Liliaceae, β -sitosterol, β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside, neotigogenin, neotigogenin-3-O- β -D-glucopyranoside, neotigogenin-3-O- β -D-fucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside, smilanippin A.

밀나물(*Smilax nipponica* Miquel)은 백합과에 속하는 덩굴성 다년초로서 한국, 일본, 중국 등 동아시아에서 자생하고 있다.¹⁾ 줄기는 부드럽고 가시가 없으며 길이 2~3 m이고, 물체에 기대거나 턱잎이 변한 덩굴손으로 감기도 한다. 잎은 어긋나고 난상타원형으로 길이 5~15 cm 폭 3~7 cm이며 끝이 예리하게 뾰족하고 기부는 원형이며 5~7맥이 뚜렷하고 윗면은 녹색이나 뒷면은 담녹색이며 자라는 길이 5~25 mm이다. 암수 그루가 다르고 6~7월에 긴자루가 있는 꽃이 잎겨드랑이에 산형화서를 이룬다. 수꽃 화피조각은 피침형이며 뒤로 젖히고, 암꽃 화피조각은 타원형이다. 열매는 구형의 장과로서 지름 약 10 mm이며 검게 익는다.²⁾

밀나물의 어린순은 식용으로 하고¹⁾, 근경은 소엽진통제로 부종, 근골동통 등에 사용되고 있다.³⁾ 이 식물의 화학성분 연구는 지금까지 이루어지지 않았으며, 동속식물들의 Saponin 성분 연구로는 1966년 Kawasaki 등이 *Smilax china*의 근경으로부터 3종의

diosgenin 배당체를 확인하였으며,^{4,5)} 1989년 김 등은 3종의 spirostanol saponin과 2종의 furostanol saponin을 분리하였다.⁶⁾ 1992년 우 등은 *Smilax sieboldii*의 지하부로부터 laxogenin 배당체, tigogenin 배당체 및 sieboldogenin 배당체인 5종의 saponin을 분리하는 등 다수의 *Smilax* 속 식물에 대한 연구가 있다.⁷⁾

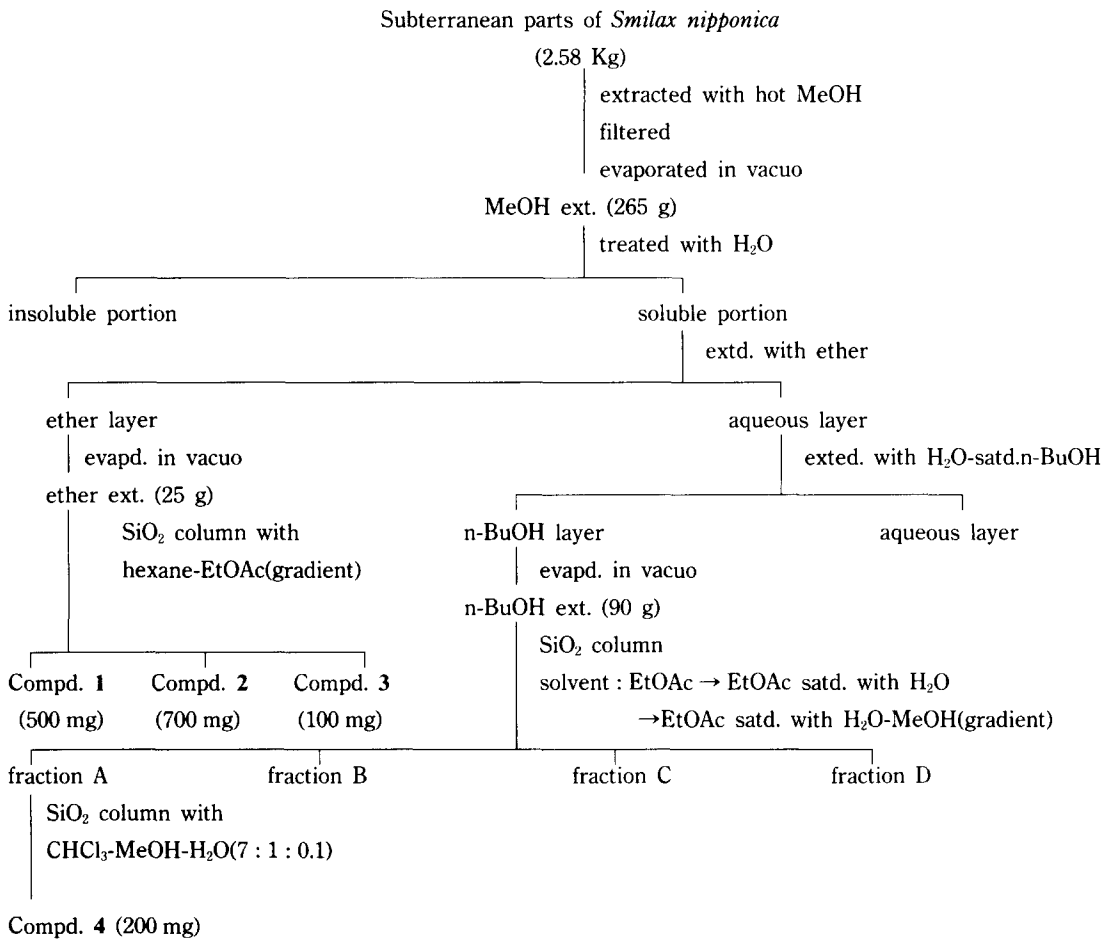
저자 등은 천연물의 의약 자원으로서 연구를 위한 기초로서 화학성분 연구를 시도하여, 밀나물 지하부에서 4종의 steroid 화합물을 분리하여 그 화학구조를 동정한 결과 신물질로서 2종의 Steroid Saponin과 β -sitosterol, β -sitosterol-3-D- β -D-glucopyranoside임을 확인하였기에 보고하고자 한다.

실험방법

실험재료—본 실험에 사용한 밀나물은 1993년 10월 경북 성주군의 산야에서 채집하였으며, 효성여자대학교 사범대학 생물교육학과 박홍덕 교수에 의해 감정한 후 음건 세절하여 사용하였다.

시약 및 기기—실험에 사용한 column chromato-

*본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로



Scheme 1—Extraction and isolation of the compounds from the subterranean parts of *Smilax nipponica*.

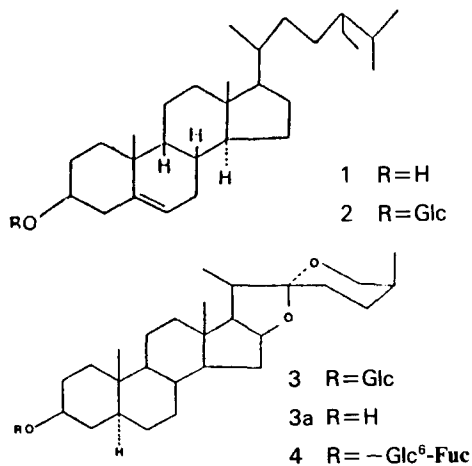


Fig. 1—Structure of compounds.

graphy용 silica gel은 kiesel gel 60(Merck Art. 77 34,9385,7729)이었다. TLC plate는 Merck의 precoated kiesel gel 60 F₂₅₄(Art. 5715), HPTLC plate는 Merck의 kiesel gel 60 F₂₅₄(Art. 5628)를 사용하였다. 당 분석용 cellulose plate는 Merck의 precoated cellulose plate(Art. 15035)를 사용하였다. 용매는 특급 및 1급 시약을 사용하였다.

사용한 기기로서 용점은 Yanaco 미량 용점 측정장치를 사용하였으며 온도보정하지 않았다. IR은 Mattson polaris FT-IR spectrophotometer를 사용하였으며 KBr disk법으로 측정하였다. NMR은 Bruker AM-300, 500 spectrometer로 측정하였으며 내부표준물질로서 TMS를 사용하였다. Mass는 Kratos MS 25 RFA spectrometer로 측정하였다.

추출 및 분리—밀나물 지하부 2.58 kg에 methanol을 가하여 3회 추출한 후 감압 농축하여 MeOH ext. (265 g)를 얻었다. 물을 가하여 현탁시킨 후 감압 여과하여 수용성 분획에 ether를 가하여 ether층과 수층으로 분획한 후 ether층을 감압 농축하여 ether ext.(25 g)를 얻어 hexane-EtOAc(gradient)로 SiO₂ column chromatography를 거듭 실시하여 화합물 1(500 mg), 2(700 mg) 및 3(100 mg)를 분리하였다. 또한 수층에 수포화 n-butanol을 가하여 n-BuOH층을 얻고 감압농축하여 n-BuOH ext.(90 g)를 얻어 EtOAc → 수포화 EtOAc → 수포화 EtOAc-methanol(gradient)로 SiO₂ column chromatography를 거듭 실시하여 A, B, C, D 분획으로 나눈 후 A 분획을 CHCl₃-MeOH-H₂O(7 : 1 : 0.1)로 SiO₂ column chromatography를 거듭 실시하여 화합물 4(200 mg)를 분리하였다(scheme 1).

화합물 1

mp: 134~135°C
Liebermann Burchard 반응 양성⁸⁾
IR (KBr) cm⁻¹: 3420(OH), 1649(C=C), 838, 800 (>=')
Mass(m/z, rel. int.): 414(M⁺, 100.0), 399(414-CH₃, 26.3), 396(414-H₂O, 32.0), 381(414-H₂O-CH₃, 20.1), 329(414-C₆H₁₃, 27.0), 303(414-C₇H₁₁, 34.6)

¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ: Table I

¹³C NMR(CDCl₃, 75.5 MHz) δ: Table II

화합물 2

mp: 287~289°C
Liebermann Burchard 반응 및 Molisch 반응 양성⁹⁾
IR (KBr) cm⁻¹: 3426(OH), 1073, 1023(glycosidic C-O)

¹H NMR: (Pyridine-d₅, 300 MHz) δ: Table I

¹³C-NMR: (Pyridine-d₅, 75.5 MHz) δ: Table II

화합물 3

mp: 265~267°C
Liebermann Burchard 반응 및 Molisch 반응 양성, Ehrlich 반응 음성⁸⁾

IR (KBr) cm⁻¹: 3409(OH), 1057, 1035(glycosidic C-O), 958, 920, 905, 850(920>905)

Mass(m/z, rel int.): 599(M⁺+Na, 18.7), 577(MH⁺, 36.2), 417(neotigogenin+H⁺, 39.5), 399(neotigogenin+H⁺-H₂O, 60.3)

¹H NMR(Pyridine-d₅, 300 MHz) δ: Table I

¹³C NMR(Pyridine-d₅, 75.5 MHz) δ: Table II

화합물 4

mp: 281~284°C
Liebermann Burchard 반응 및 Molisch 반응 양성, Ehrlich 반응 음성

IR (KBr) cm⁻¹: 3435(OH), 1062, 1043(glycosidic C-O), 956, 920, 905, 848(920>905)

Mass(m/z, rel int.): 747(M⁺+Na, 20.5), 725(MH⁺, 39.1), 579(MH⁺-hexose, 6.5), 417(neotigogenin+H⁺, 32.5), 399(neotigogenin+H⁺-H₂O, 57.1)

¹H NMR(Pyridine-d₅, 500 MHz) δ: Table I

¹³C NMR(Pyridine-d₅, 125 MHz) δ: Table II

화합물 2, 3, 4의 산기수분해 및 당의 TLC

화합물 2(30 mg), 3(30 mg), 4(30 mg)를 각각 4N HCl-dioxane(1 : 1)에 녹인 다음 수욕상에서 환류 냉각하여 3시간 가열하여 반응시킨 후 반응 혼합물을 물로 희석하고 CHCl₃로 추출한 CHCl₃층을 감압 농축하여 잔사를 hexane-EtOAc(7 : 3) 용매로 SiO₂ column chromatography를 실시하여 화합물의 비당부 2a(20 mg), 3a(19 mg), 4a(15 mg)를 얻었다. 또한 수층을 Ag₂CO₃로 중화한 후 여과하여 n-BuOH-toluene-pyridine-H₂O(5 : 1 : 3 : 3) 용매로 TLC를 행하고 aniline hydrogen phthalate로 발색시켜 당표 품과 비교하여 화합물 2와 3에서 D-glucose, 화합물 4에서 D-glucose와 D-fructose를 확인하였다.¹⁰⁾

화합물 2a

이화학적 및 분광학적 data가 화합물 1과 동일

화합물 3a, 4a

mp: 202~204°C
Liebermann Burchard반응 양성, Ehrlich 반응 음성
IR(KBr) cm⁻¹: 3402(OH), 960, 921, 905, 851(921>905)

Mass(m/z, rel int.) δ: 416(M⁺, 9.7), 399(MH⁺-H₂O, 3.9), 139(C₉H₁₅O⁺, 100.0)

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: Table I

¹³C NMR(CDCl₃, 125 MHz) δ: Table II

화합물 4의 부분 산기수분해 및 당의 TLC

화합물 4(35 mg)를 0.4N HCl-dioxane(1 : 1)에 녹여 수욕상에서 환류 냉각하여 2시간 가열하여 반응시킨 후 반응 혼합물을 물로 희석하고 CHCl₃ 10 ml로 3회 추출하고 CHCl₃층을 감압 농축하여 잔사를

Table 1—Partial ¹H-NMR spectral data of compound 1, 2, 3, 4 and related compound*

Proton No.	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 3a	Comp. 4
3	3.52,m			3.59,m	
6	5.35, d(6.69)	5.37, brd(4.7)			
16				4.40, q(7.4)	
18	0.68, s	0.68, s	0.64, s	0.76, s	0.73, s
19	1.01, s	0.95, s	0.78, s	0.82, s	0.88, s
21		1.00, d(6.3)	1.04, d(7.0)	0.99, d(6.9)	1.15, d(7.1)
26 α		0.68		3.95, dd(10.0, 2.6)	
26 β				3.30, d(10.9)	
27			1.11, d(6.8)	1.08, d(7.1)	1.22(6.9)
29		0.93			
Anomeric protons		5.05, d(7.8)	4.99, d(7.7)		5.63, d(8.6) 5.08, d(7.8)

* Data are δ (ppm), multiplicity and J (in parenthesis) in Hz from internal TMS in pyridine-*d*₅, except for comp. 1 and comp.3a in CDCl₃.

CHCl₃-MeOH-H₂O(7 : 0.5 : 0.04) 용매로 SiO₂ column chromatography를 행하여 화합물 4b(20 mg)를 얻어 실험한 이화학적 및 분광학적 data가 화합물 3과 동일함을 확인하였다. 또한 수층을 앞과 동일한 방법으로 TLC하여 D-fucose를 확인하였다.

실험결과 및 고찰

화합물 1은 Liebermann-Burchard 반응에 양성을 나타내었으며, IR 측정에서 OH, 이중결합, trisubstituted double bond에 기인하는 흡수를 나타내어 전형적인 sterol의 spectrum을 보였으며, Mass에서 m/z 414에서 molecular ion peak가 나타났고, ¹H와 ¹³C NMR data를 문헌치와 비교하여 β -sitosterol임을 동정하였다.¹¹⁾

화합물 2는 Liebermann-Burchard 반응과 Molisch 반응양성을 나타냈으며, IR에서 OH, 이중결합, glycosidic C-O bond에 기인하는 흡수를 나타내었다. ¹H NMR spectrum에서 화합물 1과 비슷하게 peak가 나타났으며, 5.05 ppm에서 anomeric proton에 의한 peak가 J 값 7.8 Hz인 doublet로 나타나고 3.8~4.6 ppm 사이에 당에 기인한 peak들이 나타나 β -sitosterol의 배당체임을 추정할 수 있다. ¹³C NMR spectrum에서 화합물 2의 genin 부분의 chemical shift치는 β -sitosterol과 다른 부분은 잘 일치하나 C-3의 chemical shift치가 6.33 ppm downfield shift하고 있으며 2번과 4번의 탄소가 각각 1.64, 2.56 ppm upfield

shift하고 있는 것으로 보아 당은 β -sitosterol의 3번 OH에 결합되어 있음을 알 수 있으며, anomeric proton이 doublet으로 나타나고 있으므로 당은 β 로 결합되어 있음을 알 수 있다.¹²⁾ 화합물 2를 산 가수분해하여 당이 D-glucose임을 그 표준품과 함께 TLC로 동정하였으며, genin 부분의 이화학적 및 분광학적 성질은 화합물 1과 잘 일치하였다. 또한 ¹³C NMR data가 β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside의 문헌치와 잘 일치하였으므로 화합물 2를 β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside로 동정하였다.¹³⁾

화합물 3은 Liebermann Burchard 반응과 Molisch 반응에 양성이며 Ehrlich 반응에 음성을 나타냈다. IR spectrum에서 3409 cm⁻¹에서 OH 흡수 band, 1057, 1035 cm⁻¹에서 glycosidic C-O 흡수 band 외에 920, 905, 850 cm⁻¹(920>905)에서 spiroketal side chain에 기인하는 흡수 pattern을 나타내고 이중 920 cm⁻¹의 흡수 강도가 905 cm⁻¹보다 큰 점으로 보아 25(S)-spirostanol 배당체로 추정된다.^{14,15)} 화합물 3의 FAB-Mass spectrum을 보면 m/z 599에서 (M+Na)⁺의 pseudomolecular ion peak가 나타났으므로 이물질의 분자량은 576이며 m/z 417에서 (genin+H)⁺ ion peak가 나타나고 여기에서 한분자의 물이 떨어져 m/z 399에서 peak가 나타났다.¹⁶⁾ ¹H NMR spectrum에서 0.64와 0.78 ppm에서 18-, 19-CH₃의 tertiary methyl singlet signal이 나타났으며, 1.04(3H, d, $J=7.0$ Hz)와 1.11(3H, d, $J=6.8$ Hz) ppm에서 각각 21-, 27-CH₃의 secondary methyl doublet이 나타났다. 4.99(1H, d,

Table II—¹³C-NMR chemical shifts of compound **1**, **2**, **3**, **4** and related compound*

Carbon No.	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 3a	Comp. 4
1	37.3	37.49	37.11	37.00	37.31
2	31.9	30.26	30.17	31.54	30.23
3	71.8	78.13 ^a	78.57	71.33	78.80
4	42.3	39.96	35.75	38.24	35.96
5	140.8	140.92	44.52	44.88	44.69
6	121.7	121.92	28.86	28.64	29.11
7	31.9	32.18	32.32	32.28	32.50
8	31.7	32.07	34.78	35.15	35.09
9	50.2	50.36	54.24	54.41	54.45
10	36.5	36.93	35.18	35.61	35.40
11	21.1	21.29	21.29	21.10	21.39
12	39.8	39.35	40.09	40.11	40.27
13	42.3	42.49	40.69	40.58	40.88
14	56.8	56.84	56.38	56.34	56.54
15	24.3	24.52	32.02	31.75	32.23
16	28.3	28.55	81.15	80.96	81.34
17	56.1	56.26	62.87	62.07	63.03
18	19.4 ^a	11.98 ^b	19.06	16.52	18.80
19	11.9	19.43	12.25	12.38	12.44
20	36.2	36.39	42.40	42.16	42.60
21	18.8 ^a	19.02 ^c	14.79	14.33	15.00
22	34.0	34.22	109.66	109.74	109.83
23	26.1	26.40	27.46	27.11	27.67
24	45.9	46.05	26.11	25.81	26.33
25	29.2	29.48	26.30	25.98	26.52
26	19.8 ^a	19.22 ^c	65.03	65.15	65.22
27	19.2 ^a	19.98	16.22	16.07	16.43
28	23.1	23.40			
29	12.0	12.17 ^b			
3-O-sugar moiety					
Glc-1		102.58	102.07		102.46
2		75.33	75.29		74.20
3		78.47 ^a	78.43		77.18
4		71.10	71.76		72.16
5		78.60 ^a	77.17		77.76
6		62.84	62.77		69.89
Fuc-1					102.80
2					72.51
3					75.42
4					72.95
5					72.45
6					16.73

* δ (ppm) from TMS in pyridine-*d*₅ except for comp. **1** and comp. **3a** in CDCl₃.

^{a,b,c} Assignments may be reversed in each column.

J=7.7 Hz)에서 anomeric proton의 doublet이 나타났으므로 이 화합물은 1 mole의 당이 결합하고 있다.

한편 화합물 **3**을 산가수분해하여 얻은 **3a**의 F ring의 ¹³C-NMR chemical shift는 25(S), 5 α -spirostane에

해당하고,¹⁷⁾ 산가수분해하여 화합물 3의 sapogenin 으로서 3a를 얻고, 당부에 대한 TLC에서 D-glucose를 확인하였으며 3a의 IR spectrum에서 25(S)-spirostanol의 흡수 pattern을 나타내고 Mass spectrum에서 m/z 416에서 molecular ion peak가 나타나고 m/z 139에서 spiroketal의 F환에 기인한 특징적인 peak를 나타내었다.¹⁸⁾ ¹H NMR spectrum에서는 0.76과 0.82 ppm에서 C-18, C-19-CH₃의 tertiary methyl singlet, 0.99(3H, d, $J=6.9$ Hz)와 1.08(3H, d, $J=7.1$ Hz) ppm에서 21-, 27-CH₃의 secondary methyl doublet이 나타났으며, 3.59 ppm에서 H-3의 proton이 multiplet로 나타나고, 4.40 ppm에서 H-16의 proton이 β로 결합한 21-CH₃의 영향을 받아 quartet로 나타나고, α, β의 H-26이 3.95(1H, d, $J=10.0, 2.6$ Hz)와 3.30(1H, d, $J=10.9$ Hz) ppm에서 나타났다. ¹³C NMR spectrum의 assignment를 Table II에 나타내었다. 이상의 sapogenin에 대한 이화학적 및 분광학적 성질이 neotigogenin과 완전히 일치하였으므로 neotigogenin으로 동정하였다.¹⁷⁾

화합물 3의 ¹³C NMR spectrum에서 C-3의 chemical shift치가 7.23 ppm downfield shift하고 있으며 2번과 4번의 탄소가 각각 1.37, 2.49 ppm upfield shift하고 있는 것으로 보아 당은 neotigogenin의 3번 OH에 결합되었음을 알 수 있으므로 화합물 3을 neotigogenin-3-O-β-D-glucopyranoside로 동정하였다.

이 화합물은 Saponin의 가수분해로 인한 prosapogenin으로서 얻어진 바는 있으나,¹⁹⁾ 천연에서는 처음 분리된 Saponin이다.

화합물 4는 Liebermann Burchard 반응과 Molisch 반응 양성, Ehrlich 반응에 음성반응을 나타내었으며, IR, FAB Mass, ¹H NMR, ¹³C NMR data가 화합물 3과 유사하고, 단지 ¹H NMR spectrum에서 5.08(1H, d, $J=7.8$ Hz)와 5.63(1H, d, $J=8.6$ Hz) ppm에서 anomeric proton의 doublet이 나타났으므로 이 화합물은 2 mole의 당이 결합하고 있으며, FAB Mass spectrum에서 m/z 747에서(M+Na⁺)의 pseudomolecular ion peak가 나타났으므로 이 물질의 분자량은 724이며, m/z 579에서 MH⁺-hexose ion peak가 나타나고, m/z 417에서(genin+H)⁺ ion peak가 나타나 이 화합물이 neotigogenin에 당이 2 mole 결합하고 있음을 나타내고, 이 화합물의 산가수분해와 부분가수분해에서 sapogenin이 화합물 3과 동일한 neoti-

gogenin이며 당이 D-glucose와 D-fucose임을 확인하였고, 부분가수분해에서 생성된 prosapogenin(4b)이 화합물 3과 동일한 이화학적 및 분광학적 성질을 나타내 neotigogenin과 결합된 당이 D-glucose이고 D-glucose에 D-fucose가 결합된 것을 확인하였다. 이 화합물의 당결합 형태는 이 화합물과 화합물 3의 ¹³C NMR chemical shift를 비교하면 이 화합물의 D-glucose 6번 탄소는 7.12 ppm deshield, 5번 탄소는 0.59 ppm shield되었으므로 화합물 3의 D-glucose 6번 탄소에 D-fucose 1번이 결합한 것임을 알 수 있다.¹⁷⁾ 이상의 결과로 화합물 4는 neotigogenin-3-O-β-D-fucopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside로 동정하고 smilanippin A라 명명하였다.

결 론

밀나물 지하부를 추출분획하여 얻은 ether층과 n-BuOH층으로부터 4종의 steroid 화합물을 분리하였다. 이들 화합물의 구조는 이화학적 성질 및 분광학적 data분석에 의해 β-sitosterol, β-sitosterol-3-O-β-D-glucopyranoside, [neotigogenin-3-O-β-D-glucopyranoside] 및 neotigogenin-3-O-β-D-fucopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside로 동정하였다. 이 화합물들은 이 식물에서 처음 분리되었으며, neotigogenin-3-O-β-D-fucopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside는 천연에서 분리된 새로운 saponin으로 smilanippin A로 명명하였다.

감사의 말씀

본 연구는 1993년도 효성여자대학교 특별연구비 지원에 의하여 이루어졌음을 감사드립니다.

문 헌

- 1) 정태현, 한국동식물도감, 문교부, 5, p. 1476 (1965).
- 2) 고경식, 김윤식, 흰색한국식물도감, 아카데미서적, p. 452 (1988).
- 3) 堀田 満 외 6인 세계유용식물사전, 平凡社, p. 989 (1989).
- 4) Kawasaki, T., Nishioka, I., Tsukamoto, T., and Mihashi, K.: Saponins of *Smilax china* rhizome. *Yaku-*

- gaku Zasshi* **86**, 673 (1966).
- 5) Kawasaki, T., Komori, T., Miyahara, T., Nohara, T., Hosokawa, I., and Mihashi, K.: Furostanol bisglycosides corresponding to dioscin and gracillin. *Chem. Pharm. Bull.* **22**, 2164 (1974).
 - 6) Kim, S. W., Chung, K. C., Son, K. H. and Kang, S. S.: Steroidal saponins from the rhizomes of *Smilax china*. *Kor. J. Pharmacogn.* **20**, 76 (1989).
 - 7) Woo, M. H., Do, J. C. and Son, K. H.: Five new spirostanol glycosides from the subterranean parts of *Smilax sieboldii*. *J. Nat. Prod.* **55**, 1129 (1992).
 - 8) Stahl, E.: Thin Layer Chromatography, Gorge Allen and Unwin London, p. 855 (1973).
 - 9) 禹鱗根, 植物成分學, 東明社, 서울, p. 11 (1959).
 - 10) Harborne, J. B.: *Phytochemical Methods*, 2nd. Ed. Chapman and Hall, London, p. 225 (1983).
 - 11) Do, J. C., Son, K. H. and Kang, S. S.: Studies on the constituents of the roots of *Rubus parvifolius*. *Kor. J. Pharmacogn.* **19** 170 (1988).
 - 12) Kazuo T., Shujiro S. and Yohko Y.: Glycosidation shifts in carbon-13 NMR spectroscopy; carbon-13 signal shifts from aglycone and glucose to glucoside, *Tetrahedron Letters*, **2**, 179 (1977).
 - 13) Iribarren, A. M. and Pomilo, A. B., *J. Nat. Prod.* **46**, 752 (1988).
 - 14) Eddy, C. R., Wall, M. E. and Scott, M. K.: Catalog of infrared absorption spectra of steroidal sapogenin acetates. *Anal. Chem.* **25**, 266 (1953).
 - 15) Jones, R. N., Katzenellenbogen, E. and Dobriner, K.: The infrared absorption spectra of the steroid sapogenins. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 158 (1953).
 - 16) Williams, D., Bradley, C., Bojesen, G., Santikarn S. and Raylor, L.C.E.: Fast atom bombardment mass spectrometry: A powerful technique for the study of polar molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5700 (1981).
 - 17) Agrawal, P. K., Jain, D. C., Gupta, O. K. and Thakur, R. S.: Carbone-13 NMR spectroscopy of steroidal sapogenins and steroidal saponins. *Phytochem.* **24**, 2479-2496 (1985).
 - 18) Faul, W. H. and Dierassi, C.: Mass spectrometry in structural and stereochemical problems CXC IV: The mass spectrometric fragmentations of steroidal sapogenins. *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1187 (1970).
 - 19) Mahato, S. B., Sahu, N. P., Ganguly, A. N., Miyahara, K. and Kawasaki, T.: Steroidal glycosides of *Tribulus terrestris*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, 2405 (1981).