

含美登素类的植物资源及其化学分析

李朝明 李炳钧 裴盛基

(中国科学院云南热带植物研究所)

周韵丽 黄丽英 杨一鸣

(中国科学院上海药物研究所)

摘 要

本文应用高效液相层析(HPLC)和质谱(MS)方法,对10种我国西南地区采集到的植物:细梗、滇南、厚叶、长梗、胀果、贵州、刺茶、槩状、禄劝和塞内加尔等美登木,均分离检查到了美登素类抗癌成分。这个结果表明这类活性成分在我国的植物资源比较丰富。

从云南美登木(*Maytenus hookeri* Loes)中首次分离到了美登新(maytansine)、美登普林(maytanprine)^[1]和美登布丁(maytanbutine)^[2]等三个高效的抗癌活性化合物以后,为了搞清我国美登木属(*Maytenus*)植物资源情况,以及为在分类学中主张把卫矛科(Celastraceae)的裸实属(*Gymnosporia*)^[3]合并到美登木属^[4]提供化学依据,我们对西南地区采集到的10种卫矛科植物,进行了美登素类(maytansinoids)抗癌成分的分析。由于这类成分在植物体内一般均以痕迹量(ppm计)存在,按常规方法很难分离检出,我们采用

表1 十种卫矛科植物中三个抗癌化合物的分离检定

Table 1 Isolation and detection of three anticancer compounds from 10 plants belonging to Celastraceae

植 物 Plants	种 名 Name of species	美登新 maytansine	美登普林 maytanprine	美登布丁 maytanbutine
细梗美登木	<i>Maytenus graciliramula</i> S. J. Pei & Y. H. Li	+	+	+
滇南美登木	<i>M. austroyunnanensis</i> S. J. Pei & Y. H. Li	+	+	+
厚叶美登木	<i>M. orbiculata</i> C. Y. Wu	+	+	+
长梗美登木	<i>M. hookeri</i> Loes var. <i>longiradiata</i> S. J. Pei & Y. H. Li	+	+	+
胀果美登木	<i>M. inflata</i> (inflatus) S. J. Pei & Y. H. Li	+	+	-
槩状美登木	<i>M. berberoides</i> (W. W. Sm) S. J. Pei & Y. H. Li	+	+	+
贵州美登木	<i>M. esquirolii</i> (Levl) S. J. Pei & Y. H. Li	+	+	+
刺茶美登木	<i>M. variabilis</i> C. Y. Cheng	+	+	+
禄劝美登木	<i>M. royleana</i> (Wall. ex Laws) Cufod	+	-	+
塞内加尔美登木	<i>M. senegalensis</i> (Lam) Loes	+	+	+

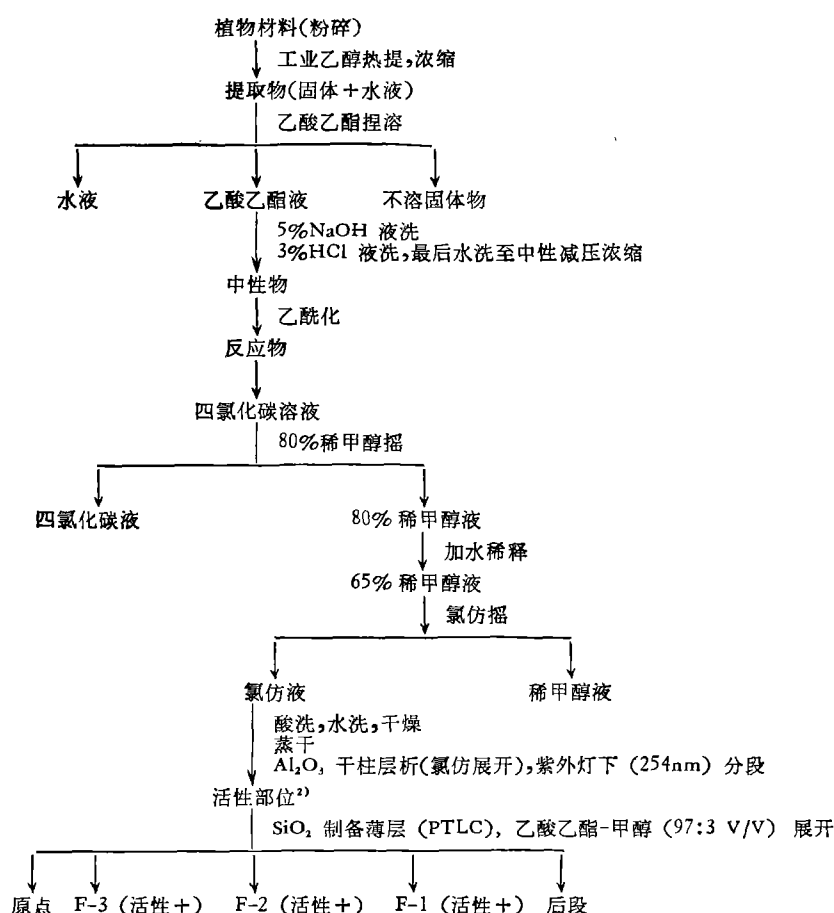
本文于1982年8月收到。

了高效液相层析 (HPLC) 分离和质谱 (MS) 检定的方法,对国产的细梗、滇南、厚叶、长梗、胀果、贵州、刺茶、槩状、禄劝等 9 种美登木和一种塞内加尔美登木¹⁾, 分别进行了分离检定,结果除胀果美登木中未检出美登布丁和禄劝美登木中未检出美登普林外,其余 8 种均检查到了美登新,美登普林和美登布丁等三个抗癌成分(表 1)。这个结果不仅说明这类活性成分在我国的植物资源比较丰富,而且也表明裸实属与美登木属之间,在化学成分方面确存在很大的相似性。

实 验 部 分

(一) 样品准备

每种干植物粉碎,按下述提取分离流程图进行化学处理,分别得到活性部位²⁾ F-1、F-2 和 F-3,再进行 HPLC 分离。



(二) HPLC 分离

上海药物研究所自制的 Gys-3 型 HPLC 仪, 配备 254nm 紫外检测器; 日立 635-A

1) 后面五种植物原属裸实属。

2) 系用体外培养的植物病原真菌试验测得。

表 2 HPLC 分离出的美登素类化合物的 MS 鉴定

Table 2 MS identification of maytansinoids isolated by HPLC

植 物 Plants	HPLC 峰的 m/z m/z of the HPLC peak		
	F-3a	F-2a	F-1a
滇南美登木 <i>Maytenus austroyunnanensis</i>	691(M ⁺), 630, 485, 470, 450, 128, 100.	705(M ⁺), 644, 485, 470, 450, 142, 114.	719(M ⁺), 658, 485, 470, 450, 156, 128.
槲状美登木 <i>M. berberoides</i>	691(M ⁺), 630, 485, 470, 450, 128, 100.	705(M ⁺), 644, 485, 470, 450, 142, 114.	719(M ⁺), 658, 485, 470, 450, 156, 128.
细梗美登木 <i>M. graciliramula</i>	691(M ⁺), 630, 485, 470, 450, 128, 100.	705(M ⁺), 644, 485, 470, 450, 142, 114.	719(M ⁺), 658, 485, 470, 450, 156, 128.
贵州美登木 <i>M. esquirolii</i>	691(M ⁺), 630, 485, 470, 450, 128, 100.	705(M ⁺), 644, 485, 470, 450, 142, 114.	719(M ⁺), 658, 485, 470, 450, 156, 128.
刺茶美登木 <i>M. variabilis</i>	691(M ⁺), 630, 485, 470, 450, 128, 100.	705(M ⁺), 644, 485, 470, 450, 142, 114.	719(M ⁺), 658, 485, 470, 450, 156, 128.
化 合 物 Compound	美 登 新 maytansine	美登普林 maytanprine	美登布丁 maytanbutine

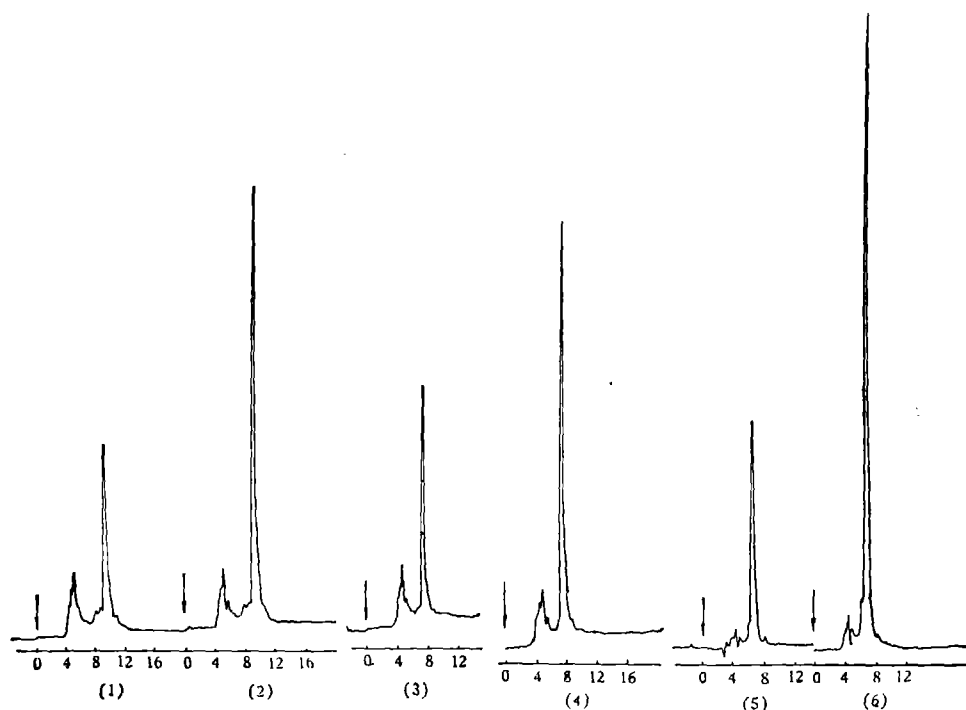


图 1 厚叶美登木中活性部位的 HPLC 谱

Fig. 1. HPLC of active portion from *Maytenus orbiculata* C. Y. Wu

(1) F-3a; (2) F-3a + maytansine; (3) F-2a; (4) F-2a + maytanprine; (5) F-1a; (6) F-1a + maytanbutine

型 HPLC 仪, 配备 200—360nm 紫外检测器; 色谱柱: 不锈钢管 $\phi 5\text{mm}$, 长 150mm; 填充料: 青岛硅胶 (YWG, 5μ); 装柱: $400\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下以匀浆法装入; 冲洗溶剂: 分析纯的二氯甲烷 (重蒸) 和光谱纯的甲醇的混合溶剂 (95.5:4.5V/V; 92:8V/V), 流速 $0.8\text{ml}/\text{min}$ (或 $1\text{ml}/\text{min}$); 紫外检测波长 254nm。

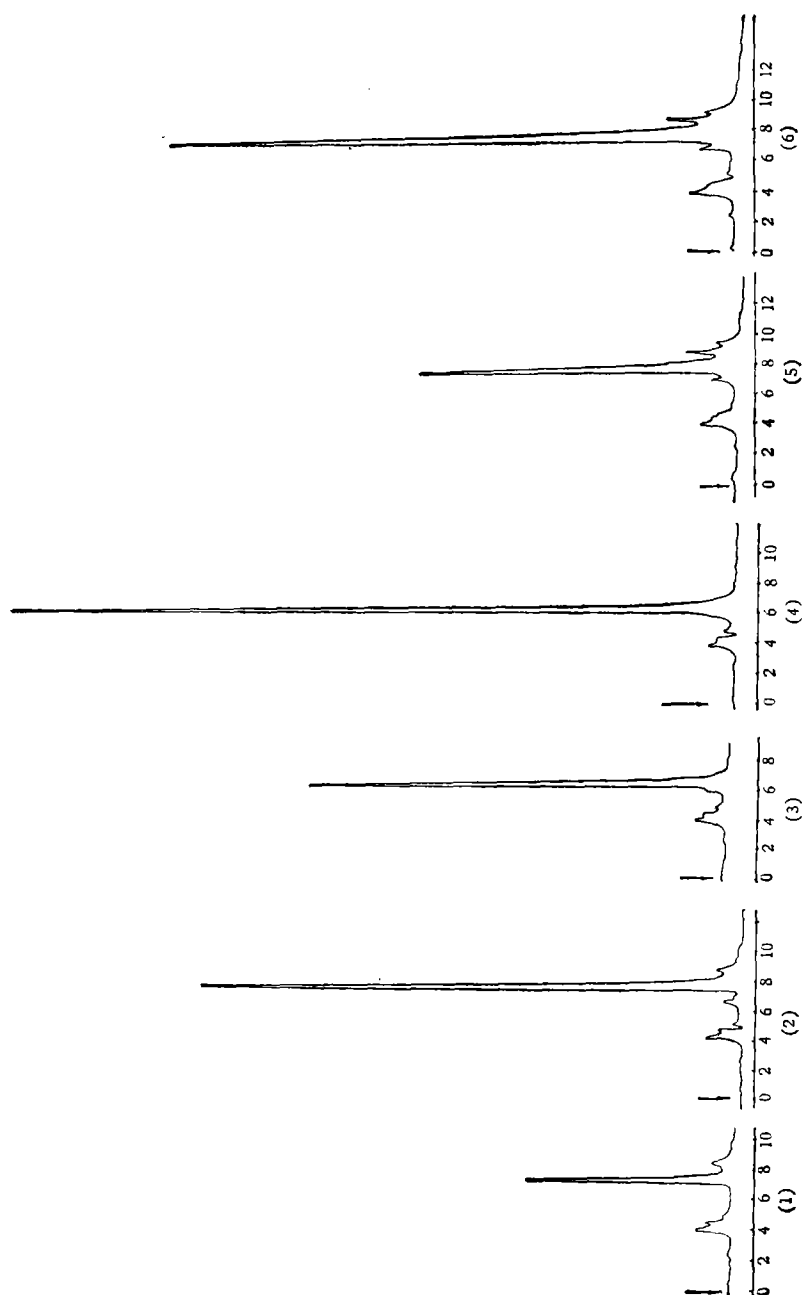


图 2 长梗美登木中活性部位的 HPLC 谱

Fig. 2. HPLC of active portion from *Maytenus hookeri* Loes var. *longiradiata* S. J. Pei & Y. H. Li

(1) F-3a; (2) F-3a + maytansine; (3) F-2a; (4) F-2a + maytanprine; (5) F-1a;

(6) F-1a + maytanbutine

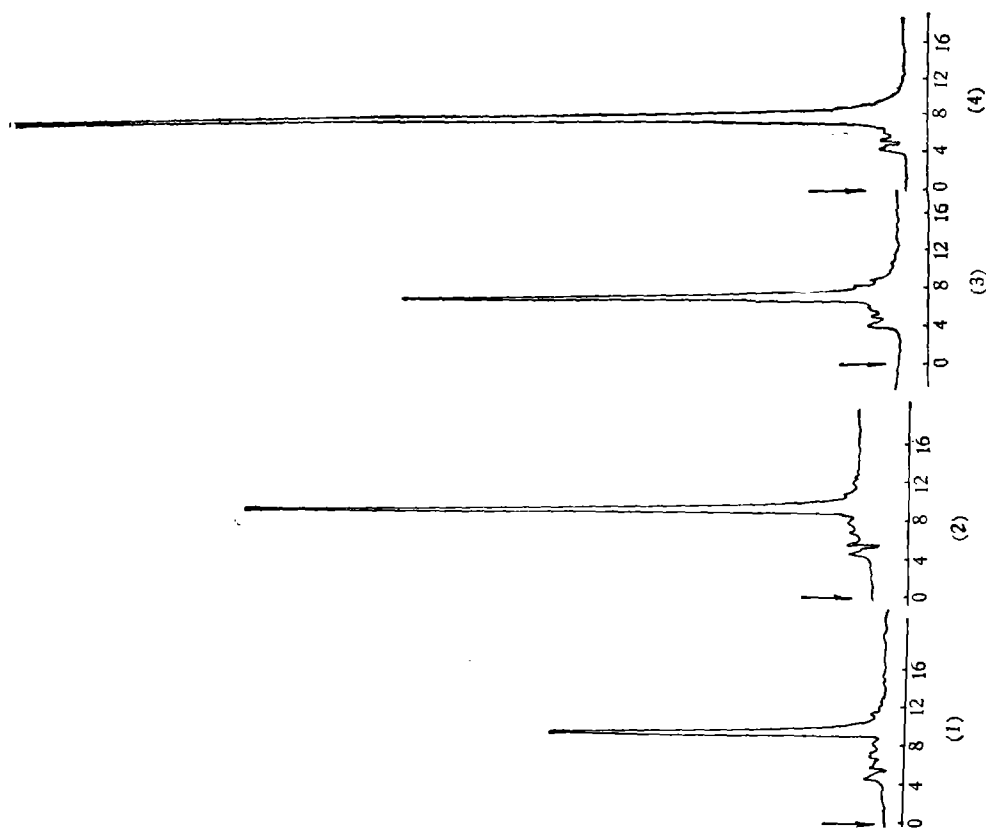


图3 胀果美登木中活性部位的 HPLC 谱

Fig. 3. HPLC of active portion from *Maytenus inflata* (inflatus)

S. J. Pei & Y. H. Li

(1) F-3a; (2) F-3a + maytansine; (3) F-2a; (4) F-2a + maytanprine

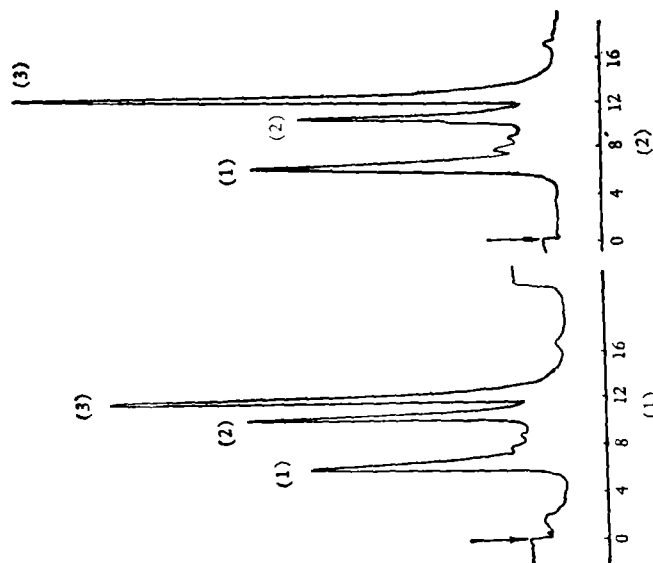


图4 塞内加尔美登木中活性部位的 HPLC 谱

Fig. 4. HPLC of active portion from *M. senegalensis* (Lam) Loes

(1) F-3a; (2) F-3a + maytansine; (3) maytanbutane

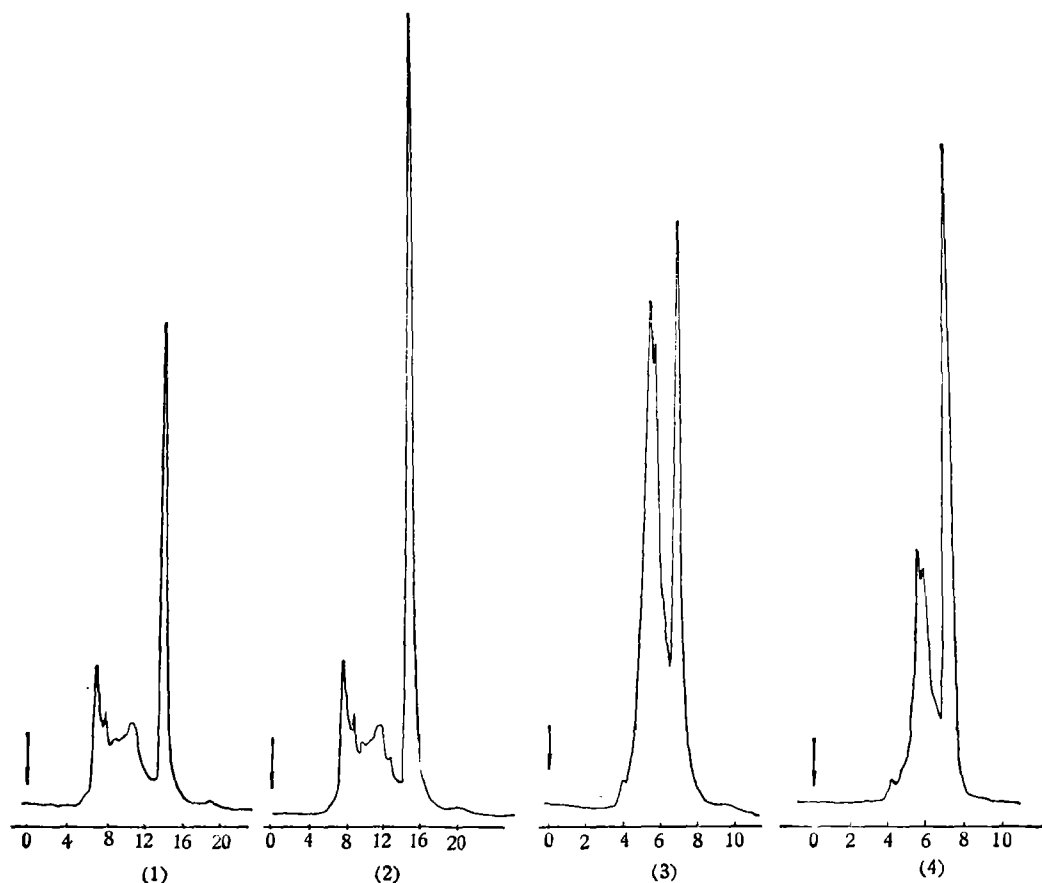


图5 禄劝美登木中活性部位的 HPLC 谱

Fig. 5. HPLC of active portion from *Maytenus royleana* (wall. ex Laws) Cufod
(1) F-3a; (2) F-3a + maytansine; (3) F-1a; (4) F-1a + maytanbutine

对滇南、槲状、细梗、贵州和刺茶五种美登木,将每个活性部位经 HPLC 分出的主峰收集起来后,蒸干,纯化,作 MS 分析。

(三) MS 鉴定

质谱仪: MAT-711, 分辨率 1000, 电子能量 70eV, 发射电流 0.8mA, 直接蒸发温度 195—200℃。

根据质谱上的分子离子峰和特征裂解碎片峰^[5] 检出美登新、美登普林和美登布丁(表 2)。

(四) 追加标准品定位法检定:

对厚叶、长梗、胀果、禄劝和塞内加尔等五种美登木,分别将薄层层析(TLC)分离出的活性部位进行 HPLC 分析时,用直接追加标准品定位的方法,从每个样品的色谱图中,检定了美登新,美登普林和美登布丁(见图 1—5)。

参 考 文 献

[1] 周韵丽、黄丽瑛、周倩如、蒋福祥、贺贤国、李朝明、王春、李炳钧,1980: 云南美登木中美登素和美登普林的分离

和鉴定。科学通报, 25: 427—429。

- [2] 周韵丽、杨一鸣、黄丽瑛、刘柏年, 1981: 云南美登木活性成分的研究 II. 抗癌成分美登布丁的分离和质谱鉴定。化学学报, 39: 933—936。
- [3] 裴盛基、李延辉, 1981: 国产美登木属和裸实属植物的分类问题。云南植物研究, 3: 25—31。
- [4] 裴盛基、李延辉, 1981: 云南美登木属植物新资料。云南植物研究, 3: 239—248。
- [5] Kupehan, S. M., et al., 1977: The Maytansinoids, isolation, Structural elucidation, and chemical interrelation of novel macrolides. J. Org. Chem., 42: 2349—2357.

CHEMICAL ANALYSIS AND PLANT SOURCES OF MAYTANSINOIDS

Li Chao-ming, Li Bing-jun and Pei Sheng-ji
(Yunnan Institute of Tropical Botany, Academia Sinica)

Zhou Yun-li, Huang Li-yun and Yang Yi-ming
(Shanghai Institute of Materia Medica, Academia Sinica)

Abstract

By high performance liquid chromatography (HPLC) and mass spectrometry (MS), maytansine, maytanprine and maytanbutine, three anticancer maytansinoids were successfully isolated and identified from ten species of plants belonging to Celastraceae. These plants are: *Maytenus graciliramula*, *M. austroyunnanensis*, *M. orbiculata*, *M. hookeri* Loes var. *longiradiata*, *M. inflata*, *M. berberoides*, *M. esquirolii*, *M. variabilis*, *M. royleana* and *M. senegalensis*. This result shows that the plant resources containing maytansinoids in China are rather abundant.