

222/30

长梗美登木中美登素类化合物的分离和鉴定

李炳钧 许秀坤
中国科学院云南热带植物研究所

周韵丽 黄丽瑛
中国科学院上海药物研究所

在寻找美登素类化合物的植物资源中，我们对产于云南省沧源县的长梗美登木 *Maytenus longiradiata* S.J.Pei & Y.H.Li 进行了筛选。用制备性薄层层析、柱层析的方法分离并用高效液相色谱法鉴定了长梗美登木中的美登新 Maytansine、美登普林 Maytanprine 和美登布丁 Maytanbutine。

实验部分

一、提取分离

风干粉碎的长梗美登木茎1585克、叶407克分别按以前的方法^[1]提取分离。得茎中性物12.8克（得率0.82%），叶中性（？）物11.5克（得率2.83%，因叶的乙酸乙酯液用水洗仅能达PH 4，遂以1%NaHCO₃洗2次，然后以水洗2次后达PH 6，但随时间推移酸度又回升至PH 4，继以水洗竟达25次，PH值始终保持在4—5故停止水洗，蒸干。为便于比较，仍称为中性物。）得茎氯仿提取物0.31克（得率0.02%），叶氯仿提取物0.30克（得率0.07%）

行氧化铝PTLC，截取Rf值0.3以下的部分，得茎洗脱物146.3mg（得率0.009%），叶洗脱物89.4mg（得率0.02%）。

行硅胶柱层析，确定茎的1.5%甲醇/二氯甲烷洗脱液为含美登素类化合物的流分；叶的1.0%和1.5%甲醇/二氯甲烷洗脱液为可能含美登素类化合物的流分。

上述三个流分分别行硅胶GF₂₅₄制备性薄层层析（3%甲醇/乙酸乙酯展开），以美登新和美登普林为对照截取各色带（在茎和叶的流分中均得~Rf值低于美登新的色带，称为

长₁部分；在叶的两个流分中未见与对照品R_f值相同的色带）。然后再用硅胶 GF₂₅₄ 薄层，以 3% 甲醇/氯仿或 3% 甲醇/乙酸乙酯展开交替反复纯化，得以下各部位：长₁ 5.7mg (0.00029%)、(长_{M1} 1.2mg (0.00008%)、长_{M2} 1mg (0.00006%)、长_{M3} 2mg (0.00013%) 及长₅ 7.7mg (0.00049%)。

二、鉴定

以已知品美登新 (M₁ 晶)、美登普林 (M₂ 晶) 和美登布丁 (M₃ 晶) 作对照^{*}，用高效液相色谱进行鉴定。^[2, 3] 色谱仪为日立 635A，柱为 200 × 5 mm 不锈钢管，内填青岛硅胶 (5 μ) 柱压 90—100kg，流速 0.8ml/分，UV254 检测，移动相为 6% 甲醇/二氯甲烷。

在上述条件下，1. 分别注入 M₁ 晶、长 M₁ 及 M₁ 晶 + 长 M₁，得图谱 M_{1a}、M_{1b} 及 M_{1c}。2. 分别注入 M₂ 晶、长 M₂ 及 M₂ 晶 + 长 M₂，得图谱 M_{2a}、M_{2b} 及 M_{2c}。3. 分别注入 M₃ 晶、长 M₃ 及 M₃ 晶 + 长 M₃，得图谱 M_{3a}、M_{3b} 及 M_{3c}。(见图 1—3) 从各色谱

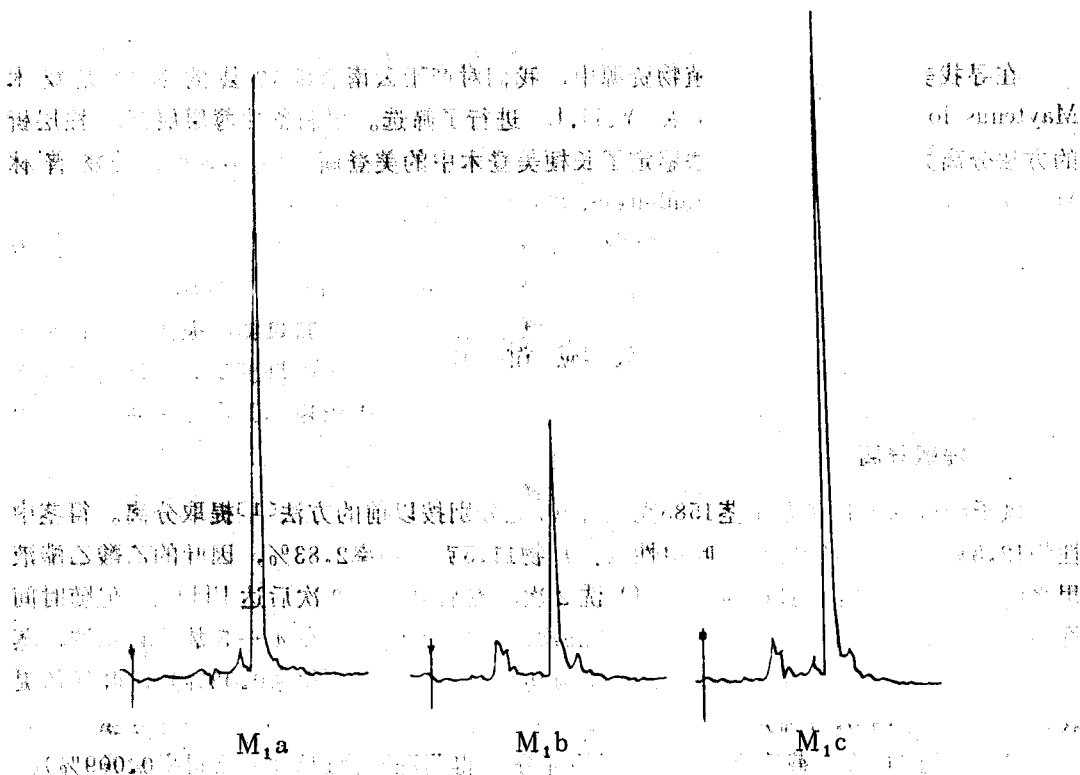


图 1 M₁ 的高效液相色谱

三个结晶为作者从 *M. variabilis* 中分得并经质谱、红外紫外和核磁鉴定之 Maytansine、Maytanprine 和 Maytanbutine。

图可见，长 M_1 与 M_1 晶保留时间一致，加合后两峰完全叠加；长 M_2 与 M_2 晶保留时间一致，加合后两峰完全叠加；长 M_3 与 M_3 晶保留时间一致，加合后两峰完全叠加。从上述高效液相色谱证明：长 M_1 、长 M_2 及长 M_3 分别为美登新Maytansine、美登普林 Maytanprine 和美登布丁Maytanbutine。

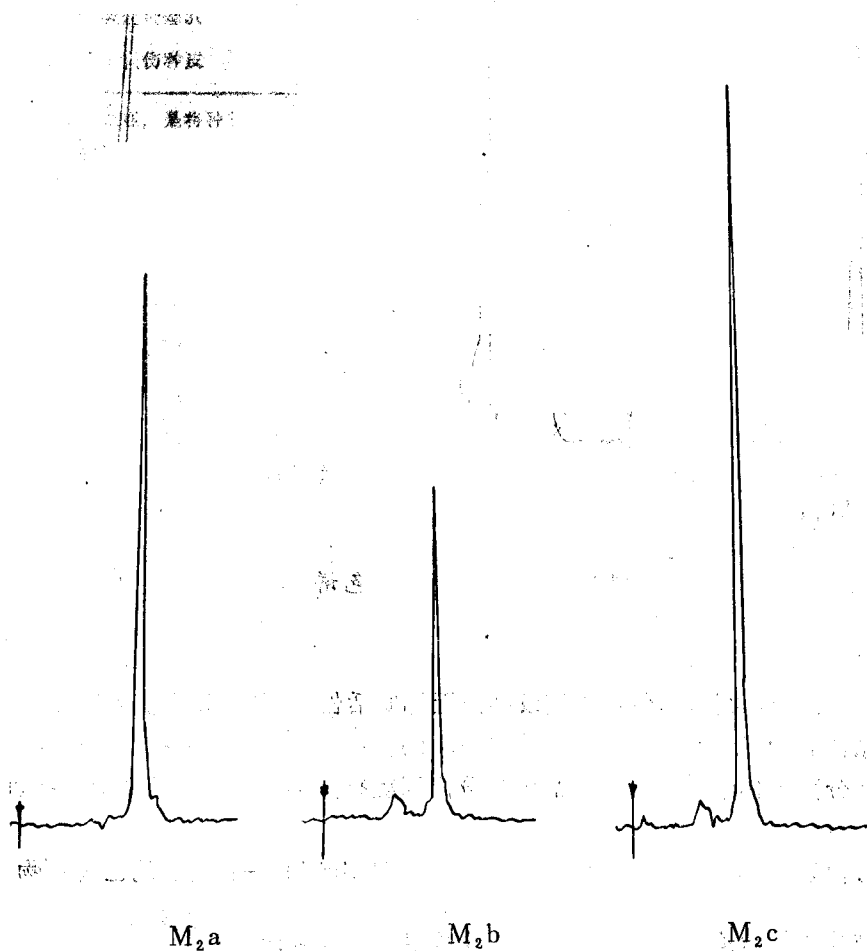


图2 M_2 的高效液相色谱

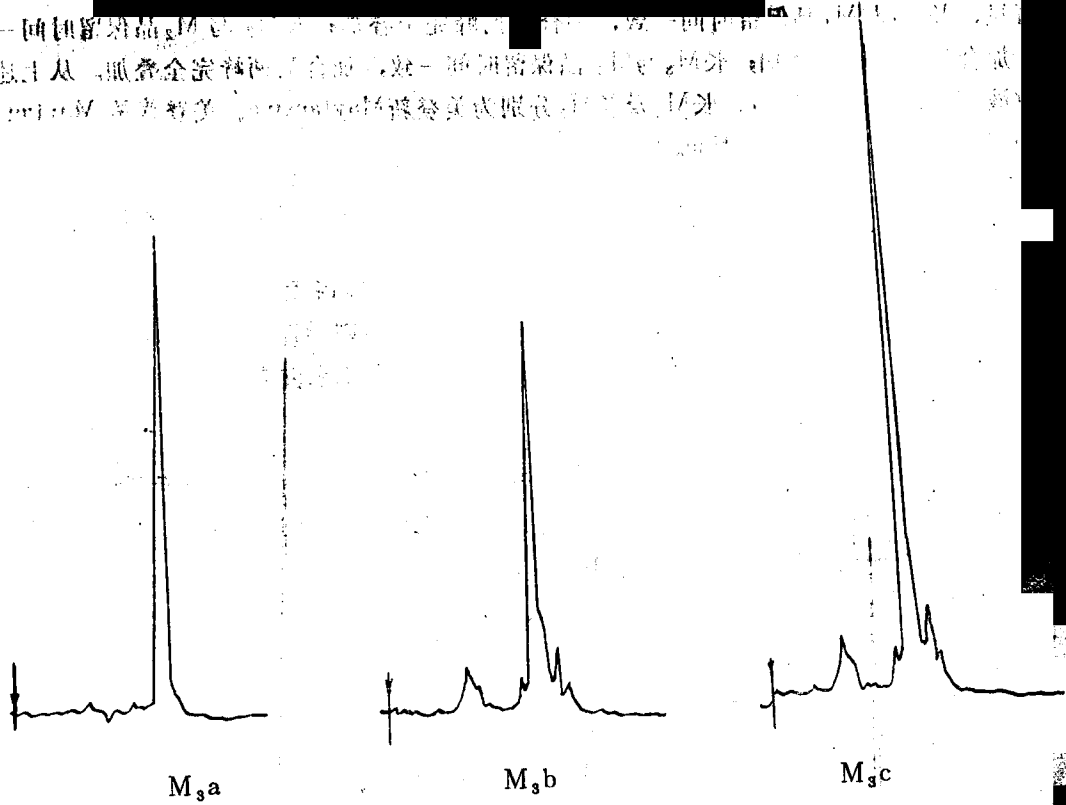


图3 M₃的高效液相色谱

Rf 值低于美登新的长₁部位对水稻纹枯菌无抑制活性。Rf 值高于美登布丁的长₂部位对水稻纹枯菌有相当于长M₁、长M₂和长M₃的抑制活性，因此有待积累样品加以分离鉴定。此次分离工作中，在叶片样品中未分离到美登素类化合物，此现象有待进一步确证。

在提取分离过程中还分到并经红外光谱鉴定了卫茅醇和β-香树脂的乙酰化物。

致谢：植物原料由沧源县芒卡坝农业中学提供，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 李朝明等, 1981, 热带植物研究, 第19辑。
- [2] Nettleton, D. E. et al, 1981, J. Nat. Prod. 44(3): 340.
- [3] Ahemd, M. S. et al, 1981, J. Chromatogr. 213(2): 340.