

5791-4901

R284.1

①

云南红豆杉中紫杉醇和四种紫杉烷类化合物含量

项伟

(云南省林业科学院, 昆明 650204)

张宏杰 阮德春 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

Contents of taxol and other 4 taxane diterpenoids in *Taxus yunnanensis* Xiang Wei (Yunnan Forestry Science Academy, Kunming 650204), Zhang Hong-Jie, Ruan De-Chun and Sun Han-Dong (Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204), *J. Plant Resour. & Environ.* 1997, 6(1): 56~57

Green barks and young needles of *Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu from different localities of Yunnan Province were analysed for taxol and other 4 taxane diterpenoids by HPLC. The average content of taxol in *T. yunnanensis* is 0.0081% in the dry barks. No obviously different taxol content is present in male or female plants. The taxol content in bark of wide diameter trunk is higher. The content of other 4 taxane diterpenoids (baccatin-III, taxuyunnanine A, 10-deacetyltaxuyunnanine A, 10-deacetylcephalomannine) is low.

关键词 云南红豆杉; 高效液相; 紫杉醇; 紫杉烷类化合物

Key words *Taxus yunnanensis*; HPLC; taxol; taxane diterpenoid

紫杉醇(taxol)是70年代由Wani等人从短叶红豆杉(*Taxus brevifolia* Nutt.)中分离出来的具有良好抗癌活性的二萜化合物⁽¹⁾, 1992年美国FDA正式批准为治疗晚期卵巢癌药物, 各国学者已从红豆杉科(Taxaceae)不同植物中得到了紫杉醇⁽²⁾, 含量从0.006%~0.06%不等, 目前紫杉醇全合成已获成功, 但离实际应用尚有差距。半合成有望在不久的将来成为提供紫杉醇的重要途径。而目前比较切实的解决紫杉醇供应紧张的办法是选择紫杉醇高含量的优良植株和高含量地区, 就地进行人工栽培。本文分析了云南不同地区云南红豆杉的紫杉醇和另外4个紫杉烷类化合物的含量, 这4个紫杉烷类化合物与紫杉醇一样, 属于C₄, C₃和C₂₀位有环氧丙烷环的三环二萜类化合物。用它们作合成前体时可以借鉴10-deacetylbaccatin-III合成紫杉醇的方法⁽³⁾, 而且taxuyunnanine A和10-deacetyltaxuyunnanine A具有与紫杉醇相当的活性⁽⁴⁾。

1. 材料与方 法

1.1 材料 于1994年10~11月, 从云南省中甸、泸水、漾濞与云龙县采集云南红豆杉(*Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu)鲜叶和距地面约0.5 m处的树干新皮(指除去陈旧老皮部分), 风干、粉碎, 再风干至恒重后备用。

1.2 样品制备 样品(约100 g)用索氏提取器(1 000 ml)回流提取6 h(溶剂为乙醚), 残渣须用薄层层析点板证实已提取完全。提取液用SEP-PAK C₁₈柱处理后, 减压浓缩。甲醇定容至10 ml。

1.3 高效液相测定 (1) 仪器: 岛津LC-4A; SPD-2AS紫外检测器。(2) 试剂: 重蒸甲醇, 乙腈, 二次重蒸水。(3) 柱: 反相C₁₈柱(4.6×250 mm)。(4) 色谱条件: 检测波长为227 nm; 流动相: MeOH:H₂O:MeCN=20:41:39; 流速: 0.6 ml/min; 灵敏度: 0.08 AUF; 进样量: 5 μl。(5) 样品测定: 样品用甲醇定容, 按外标法计算含量。标准样品浓度分别为: Taxol: 0.31 mg/ml; taxuyunnanine A: 0.34 mg/ml; 10-deacetyltaxuyunnanine A: 0.33 mg/ml; baccatin-III: 0.53 mg/ml; 10-deacetylcephalomannine: 0.54 mg/ml。(6) 标准样品: 由中国科学院昆明植物研究所张宏杰博士提供。

2. 结果与讨论

结果见表 1, 表 2 和表 3, 从表中可以看出: (1) 4 个紫杉烷类化合物在云南红豆杉中的含量较低, 其应用前景将会受到一定限制。 (2) 云南红豆杉新皮中紫杉醇含量个体间差异为 9.4 倍, 新皮中平均含量为 0.0081%, 与短叶红豆杉含量相当^[5]。 (3) 漾濞金盏和中甸虎跳峡的云南红豆杉树皮中紫杉醇含量高于泸

表 1 云南红豆杉 4 种紫杉烷类化合物在皮和叶中的含量 (%)

Tab 1 The contents of 4 taxane diterpenoids in green barks and needles of *Taxus yunnanensis*

产地 Location	Taxuyunnanme A		10-Deacetyltaxu- yunnanine A		Baccatin-III		10-Deacetylcep- halomannine	
	皮 Bark	叶 Needle	皮 Bark	叶 Needle	皮 Bark	叶 Needle	皮 Bark	叶 Needle
中甸虎跳峡 Zhongdian County Hutiaoxia	0.00148	0.00145	0.00046	0.0014	0.0025	0.0093	0.00034	0.00011
泸水片马 Lushui County Pianma	0.00048	0.00029	0.00018	0.0014	0.00021	0.0012	0.00094	0.00070
漾濞金盏 Yanbi County Jinzhan	0.00083	0.00070	0.0010	0.0020	0.0014	0.0015	0.0015	0.0013

表 2 云南红豆杉树皮中紫杉醇含量

Tab 2 Contents of taxol in green bark of *T. yunnanensis*

样品号 No. of samples	性别 Sex	树干直径 Diameter of trunk	紫杉醇含量 Contr. of taxol (%)	偏差 S
1	m.	52.0	0.0117	6.10×10^{-7}
2	f.	23.0	0.0119	3.16×10^{-6}
3	m.	6.7	0.00184	2.73×10^{-6}
4	f.	20.0	0.00199	1.61×10^{-6}
5	m.	59.2	0.0175	6.16×10^{-6}
6	f.	97.4	0.0155	2.53×10^{-5}
7	m.	47.0	0.00891	8.22×10^{-7}
8	m.	50.0	0.00843	7.043×10^{-6}
9	f.	14.0	0.00215	1.50×10^{-5}
10	m.	40.0	0.00456	5.66×10^{-4}
11	f.	70.0	0.00472	1.20×10^{-6}

* m: 雄 male; f: 雌 female

表 3 云南红豆杉树皮与树叶中紫杉醇含量比较

Tab 3 Comparison of contents of taxol in green bark and needle of *Taxus yunnanensis*

产地 Locality	树皮 Bark		树叶 Needle	
	含量 Contr. (%)	偏差 S (b)	含量 Contr. (%)	偏差 S (n)
金盏	0.00284	1.524×10^{-6}	0.00301	3.323×10^{-7}
片马	0.00472	1.198×10^{-6}	0.00857	3.614×10^{-6}
虎跳峡	0.00184	2.734×10^{-6}	0.00128	8.770×10^{-7}

水片马附近地区的含量。 (4) 在云南红豆杉中紫杉醇含量与树木性别无明显关系^[6]。 (5) 同一产地中植株树干直径比较大者树皮中紫杉醇含量比较高 (非线性相关)。 (6) 同株树木中树皮与针叶的紫杉醇含量差异不明显。

参 考 文 献

- 1 Wani M C, Taylor H I, Wall M E et al. Plant antitumor agents VI The isolation and structure of taxol, a novel antileukemic and antitumor agent from *Taxus brevifolia*. J Am Chem Soc, 1971, 93(9): 2325.
- 2 陈末名, 张佩玲. 云南红豆杉抗肿瘤成分研究. 药学学报, 1991, 26(10): 747.
- 3 Palomo C, Arrieta A, Cassio F et al. Highly stereoselective synthesis of α -hydroxy β -amino acids through β -lactam: application to the synthesis of taxol and bestatin side chains and related systems. Tetrahedron Lett, 1990, 31(44): 6429.
- 4 Zang H, Takeda Y, Matsumoto T et al. Taxol related diterpenes from the roots of *Taxus yunnanensis*. Heterocycles, 1994, 38(5): 875.
- 5 Ketth M W, Sally A L, Michael W S et al. *Taxus* spp. Needles contain amounts of taxol comparable to the bark of *Taxus brevifolia*: analysis and isolation. Journal of Natural Products, 1990, 53(5): 1249.
- 6 Arthur G, Neto F, Dicosmo F. Distribution and amounts of taxol in different shoot parts of *Taxus cuspidata*. Planta Med, 1992, 58: 464.

(责任编辑: 盛国英)