

被子植物几个科的植物化学分类学*

(七) 败酱科的植物化学分类学

中国科学院昆明植物研究所 王宗玉综述 吴征镒教授审

败酱科(*Valerianaceae*)包含13属约400种^[1]。大多分布于北温带。我国约有3属42种。Candolle和Engler^[2]曾将囊苞花属(*Triplotegia*)归属败酱科,而现今多数学者将该属划归川续断科(*Dipsacaceae*)。败酱科各属之间一向具有明确的界限和位置。但在各个种间区分困难,尤以甘松属(*Nardostachys* DC.)为最^[3]。由于生境类型多样,引起植物体变化极大,而这种变化几乎是连续的,彼此之间找不出任何一对相关的恒定特征足以与另一种区别。从干旱的云南松疏林,直到高山杜鹃灌丛,草地,甚至冰川雪地,植物体都有连续分布,在这样多样化生境条件下,植物体高度从3mm开始延续至60mm以上;叶片形状可以由车前叶状的广披针型逐渐向线形型过渡;花冠长度由3.5mm延续至24mm,颜色有白色,淡红到紫色等多种。中间有许多过渡类型,单凭植物体外部特征难以区别属内种类。从该属花粉和染色体亦不易区别。因此一般总是借助于地理分布与生境差异进行划分。根据吴征镒教授“论中国植物区系的分区问题”^[4],甘松是典型的中国喜马拉雅区系成分之一,可以认为横断山脉地区的丽江、中甸、德钦一带是甘松属的发源地和现代分布中心。该中心区(2300~)2900~3500(~4300)米地段,广泛分布着植株较高大的大花甘松(*N. grandiflora* DC.);而甘松香(*N. jatamansi* DC.)则主要分布在西南面海拔3300~3600米较湿润的山区,特别是碧江、腾冲等地,并一直向西延伸至喜马拉雅山区南麓的印度和尼泊尔地区;甘松(*N. chinensis* Batalin)则分布于该区东北面海拔3500~4300米高寒地段,主产于四川甘孜·阿坝地区。

败酱科植物供药用的颇多,一般具有强壮、镇静、解痉、降压、健胃、消炎和解毒作用^[3,5]。甘松属和缬草属还可作为香料,常用的有缬草(*Valeriana officinalis* Linn.)和蜘蛛香[(*V. jatamansi* Jones (*V. wallichii* DC.))]. 败酱(*Patrinia scabiosaefolia* Fisch ex. Link)和白花败酱[*P. villosa*(Thunb.)Juss.],甘松(包括甘松属各种)和蜘蛛香(药名马蹄香)均为我国民间传统中药。甘松酯和甘松酮,特别适于调制檀香型、玫瑰檀香型和馥奇型等香精,并具有良好的定香作用^[6]。

属的化学分类依据

迄今为止,已从败酱科植物中发现多种化学成分,其中萜类、黄酮、 β -谷甾醇和异戊酸为各属所共有。萜类化合物的类型、黄酮及其甙类的类型和种类又有很大的差异而成为各个属的主要化学分类依据(表1,图一)。有8属植物中主要含黄酮及其甙类、环烯醚萜及其酯和甙(Valepotriates)、萜类、三萜皂甙、香豆素、酚羧酸及其衍生物^[7,8]和较简单的生物碱^[9,10]等。有7属47种植物发现黄酮,包含黄酮的1个基本骨架的25种化合物^[7,11~13]。环烯醚萜发现在4属19种植物中,包含环烯醚萜的一个基本骨架(6个类型)的29种化合物^[5,14,15]。萜类发现在3属20种植物中,包含单萜、倍半萜的31个基本骨架的66种化合物^[16~19]。三萜皂甙发现在1属5种植物中,包含 β -香树脂醇

* 编者按:本文(一)~(六)部份,分别刊载于本刊1978年第3~4期;1979年第4期;1980年第2期;1981年第2期和1983年第1期。

表 1 我国产败酱科各属的主要化学成分

化合物类型	植物属名	败酱属	甘松属	缬草属	化合物数量
					编号及名称
甙元	1a. 齐墩果甙元	+++++			
	1b. 常春藤甙元	++++			
	2. 环烯醚萜	++++		+++++	
香豆素	3. 香豆素	+			
	4. 异呋喃香豆素		++		
	5. 7,8-吡喃香豆素		+		
倍半萜	5. 马兜铃烷		+++++		
	7. Sechellane		+++		
	8. 广藿香烷		++		
二萜	9. 甘松酮		+		
	10. 甘松酸		+		
	11. 榄烷		+		
单萜	12. 麝香油烷		+		
	13. 甜没药烷			+++	
	14. 日缬草素			+++	
三萜	15. 丁香烷			+	
	16. 喇叭茶醇			+	
	17. 香木兰烷			+	
环萜	18. 橄榄烷		+		
	19. 缬草烷		+		
	20. 异缬草烷		+		
萜	21. 愈创烷		+		
	22. 佛木烷		+		
	23a. 槲皮素	+			
黄酮	23b. 山奈酚	+			
	23c. 异鼠李黄素	+			
	23d. 木犀草素		++	+	
	23e. 洋茺萸黄素		+	+++	
	23f. 刺槐素		++	++	
	23g. 芹菜素			++++	
	23h. 蒙花甙异戊酸酯			+	

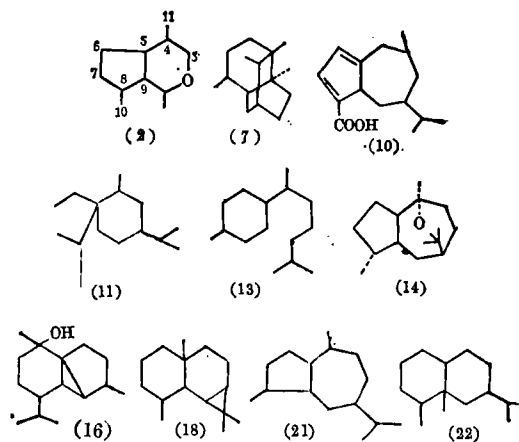


图 1 败酱科各属主要化学成分的部分结构式:

后期形成的 6-羟基木犀草素^[12], 同样出现在败酱科系统排列于最后的一个属 *Valerianella* 中, 提示某些黄酮化合物的生源显示出与植物系统演化的一致性。

败酱属 (*Patrinia*) 主要含齐墩果甙元和常春藤甙元组成的三萜皂甙, 其次是化学结构较简单的环烯醚萜甙和香豆素甙。败酱属含的黄酮类化合物主要为化学生源较原始的槲皮素 (Quercetin), 山奈酚 (Kaempferol) 和异鼠李黄素 (Isorhamnetin)。甘松属主要含倍半萜类的马兜铃烷 (Aristolane), 甘松酮 (Nardosinone), sechellane, 广藿香烷 (Patchoulane), 甘松酸 (Jatamasic acid) 和榄烷 (Elemene), 尤以化学生源后期出现的马兜铃烷最多。其次是香豆素类的异呋喃香豆素 (Isofurocoumarin) 和 7,8-吡喃香豆素 (7,8-pyrancoumanrin)。黄酮类中, 有较败酱属中更为进化的木犀草素 (Luteolin), 洋茺萸黄素 (Diosmetin) 和刺槐素 (Acacetin)。缬草属主要含环烯醚萜的酯和甙, 倍半萜类的缬草烷 (Valeriane), 异缬草烷, 愈创烷 (Quaiane), 日缬草素 (Kessane) 和甜没药烷 (Bisabolane) 及多种黄酮。

属内的化学分类

败酱科植物各属中的不同种, 又以它们所含萜类、黄酮和甙等化合物的基本骨架不同, 碳

型的一个基本骨架的 18 种化合物。其中黄酮类早已被用作讨论该科系统分类中亲缘关系的化学特征。Greger 等于 1971 年就报道败酱属, 甘松属, 缬草属, *Centrathus*, *Plectritis*, *Fedia* 和 *Valerianella* 7 属植物中的黄酮与分类的关系^[11], 有助于认识植物的种和系统发育。特别值得提出的是, 广泛被认为在化学生源

原子上各自带有的基团亦不同。甙元可根据连接的糖的种类 (主要是 β -D-葡萄糖、阿拉伯糖, 木质糖和鼠李糖), 数目(1~多个)以及糖联接于甙元上的位置和方式的不同, 而得以区别。

败酱属中的败酱、白花败酱和中败酱 [*P. intermedia* (Horn.) R et S] 和西北利亚败酱 [*P. sibirica* (Linn.) Juss.] 均含三萜皂甙(表 2)。败酱主要含 7 个齐墩果甙元和 2 个常春藤甙元组成的甙, 含一个较简单的糖连接在 11 位碳的环烯醚萜甙(图二 16)。异戊酸的存在构成该种的特殊酱臭味。白花败酱主要含三种环烯醚萜甙(图二 17, 19), 一种甙的糖接于 11 位碳, 另两种甙的糖接于 1 位碳上。中败酱含特有的香豆素甙元(3 或 4-甲基-7-羟基-3, 4-二氢香豆素) 和 5 种齐墩果甙元。西北利亚败酱

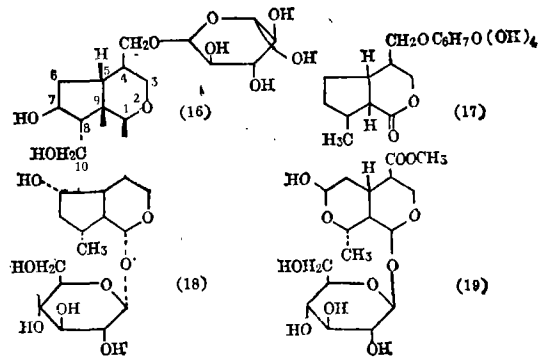


图 2 败酱属环烯醚萜甙的结构式

则主要含三种常春藤甙元组成的甙 (Sibirioside A, B 和 C), 是其显著特点。

甘松属有三种主要含倍半萜类(表 3), 以马兜铃烷型最发达(表 4, 图三)。甘松香含有特殊的 seychelane, seychelene, 白菖蒲烯醇 (Calarenol), $\Delta^{1,10}$ 马兜铃烯-2-酮, 异呋喃吡香豆素类的异补骨内酯 (Angelicin) 和甘松酸醇以及 7,8-吡喃香豆素类的甘松素 (Jatamansin)。甘松含有特殊的甘松酮, 甘松醇 A (Narchinol A)、去氧代甘松醇 A (Desoxonar-

表 2 败酱属种的化学成分

化合物名称	植物数量	植物种名	败酱属种			
			败酱	白花败酱	中败酱	西北利亚败酱
常春藤甙元	1 scabioside		+			
	2 scabioside		+			
	3 常春藤皂甙		+			+++
齐墩果	4 scabioside B		+			
	5 scabioside D ^[20]		+			
	6 scabioside E ^[20]		+			
	7 scabioside F ^[20]		+			
	8 scabioside G ^[20]		+			
果甙元	9 齐墩果酸		+		+	
	10 patrinose C ₁		+		+	
	11 patrinose D ₁		+		+	
	12 patrinose C				+	
	13 patrinose D				+	
	14 patrizide A ^[21]				+	
香豆素	15 interoside B				+	
环烯醚萜甙	16 patrinose(1) ^[22]		+			
	17 villoside(1) ^[23]			+		
	18 番木鳖甙 ^[23]			+		
	19 morroniside A ^[23]			+		
黄	20 槲皮素 ^[11]		+	+	+	+
	21 山奈酚 ^[11]		+	+	+	+
	22 异鼠李黄素 ^[11]		+			
酮	23 卢丁 ^[7]				+	+

表 3 甘松属种的化学成分

化合物名称	植物数量	植物种名	甘松属种		
			甘松香	甘松	大花甘松
单环	榄烷 ^[17]		+		
倍双	缬草烷 ^[16,24]		+	+	
	异缬草烷 ^[16]		+		
	按烷 ^[17]		+		
	佛木烷 ^[16]		+		
半环	甘松酸		+		
	愈创烷 ^[16]		+		
三萜	橄榄烷 ^[24]		+	++	+
	马兜铃烷 ^[16,24]		+++++	+++++	++++
	甘松酮 ^[24]			+	
	广藜香烷 ^[25]		++	++	
	seychellane ^[26]		+++		
香豆素	异呋喃并香豆素 ^[17]		++		
	7,8-吡喃并香豆素 ^[24]		+		
黄	木犀草素 ^[11]				+
	洋茺菘黄素 ^[11]				+
	刺楸素 ^[11]				+

表 4 甘松属的马兜铃烷型化合物

化合物名称	植物种名		甘松香	甘松	大花甘松
	数量	数量			
1 $\Delta^{9,10}$ 马兜铃烯 ^[6,24]			+	+	+
2 $\Delta^{1,10}$ 马兜铃烯 ^[6,16,24]			+	+	+
3 1,2,9,10-四去氢马兜铃烯 ^[6]				+	+
4 甘松香醇 ^[6,16,19]			+	+	+
5 白菖蒲烯醇 ^[16]			+	+	
6 马兜铃酮 ^[27]			+	+	
7 $\Delta^{1,10}$ 马兜铃烯-2-酮 ^[19]			+		
8 1,8,9,10-四去氢马兜铃烯-2-酮				+	
9 德比酮 (9-羟基- $\Delta^{1,10}$ -马兜铃烯-2-酮)				+	

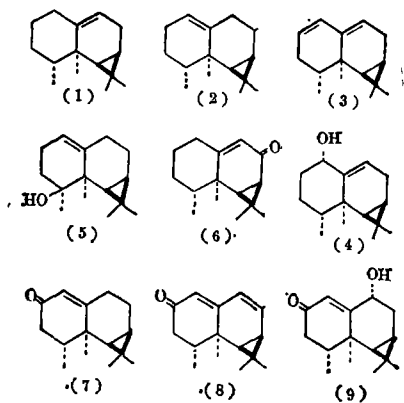


图 3 甘松属马兜铃烷型化合物的结构式

chinol A)、1,8,9,10-四去氢马兜铃烯-2-酮, 德比酮 (Debilon) 和 β -橄榄烯占含油量的 32.8%;大花甘松则含有大量的甘松香醇(Nardostachnol, 占含油量的 69.4%)。

缬草属(表 3)中的两种主要含萜类和化学结构较复杂的多种环烯醚萜甙。缬草主要含双环倍半萜, 多种黄酮和环萜烯甙, 特含 β -D-葡萄糖联接于 4 位碳的环烯醚萜甙。蜘蛛香主要含倍半萜的缬草烷和麝子油烷(Farnesane), 含黄酮类的蒙花甙(Linarin) 异戊酸酯及多种环烯醚萜甙。

日本产的日缬草 (*V. fauriei* Briouet) 主要含双环倍半萜的缬草烷, 丁香烷(Caryophyllane), 愈创烷和三环倍半萜的日缬草素, 日缬草醇(Kessyl alcohol), 日缬草二醇(Kessyl

表 5 缬草属种的化学成分

化合物名称	植物种名		缬草	蜘蛛香	
	数量	数量			
单环萜	无环	月桂烯	+		
	单环	薄荷烷 ^[28]	+	++	
		对-聚伞花素 ^[28]		+	
	双环	樟烷 ^[18,28]	++	++	
		蒎烷 ^[18,28]	+++	+	
		小茴香烷	+		
	倍半环	无环	麝子油烷 ^[28]		+
		甜没药烷	++		
	半环萜	双环	缬草烷 ^[18]	+++	+++
			异缬草烷 ^[18]	+++++	
		佛木烷	+		
		丁香烷	+		
三萜	橄榄烷 ^[18,28]	+	+		
	喇叭茶醇	+			
	香木兰烷	+			
	日缬草素	+			
黄酮	槲皮素 ^[11]	+			
	木犀草素 ^[11]	+			
	洋茺萸黄素 ^[11]	+			
	刺槐素 ^[11]	+			
	芹菜素 ^[11]	+			
	蒙花甙异戊酸酯			+	
环烯醚萜及其酯和甙	valepotriate ^[5,14]	+++++++	+++++++		

glycol), 既表明该种清楚的化学标记, 又显示与中国种的极大亲缘关系。

还值得注意, 在该属发现较多的黄酮和 valepotriate。迄今为止, 在 15 种植物中, 已报道有 17 种黄酮化合物。Thies 已早于 1970 年将该属和 *Centrathus* 中的 valepotriate 归为 6 个类型和 13 种化合物^[5], 现已有 18 种化合物。如以上所列缬草和蜘蛛香就占 I~IV 和 VI 五个类型的 11 种化合物。其它 6 种植物(包括 *Centrathus* 4 种, *Fedia* 2 种)都普遍含有 valepotriate 及其衍生物, 而其它则出现在不同的种中。所以, 深入研究该属的黄酮和 valepotriate。无疑将有助于该属的化学分类工作。另外, 近年也有人将酚羧酸和黄酮^[8]作为该属重要的化

学分类成分。

讨 论

败酱科植物具有多种化学成分。其中倍半萜、黄酮和甙类可以作为该科区分属种的化学分类依据。根据这些化合物基本骨架形成的各种化学成分的异同,既能使各属种之间相互区别,又能把它们紧密相联。借助化学分类方法,不但有助于解决本科系统分类的疑难问题,还有助于阐明植物的演化关系。

败酱属在系统植物分类上都公认为原始属,所含的黄酮和环烯醚萜甙也是比较原始简单的类型,表现出系统分类与化学生源的一致性。败酱属和缬草属具有相同的黄酮、酚羧酸(咖啡酸和绿原酸)^[7,8]以及相似的环烯醚萜甙,亲缘关系较为密切,只是缬草属含有的类别更多和更复杂,具有较败酱属进化的特征。甘松属的黄酮与败酱属完全不同,其它化学成分也较少相似。而甘松属与缬草属却具有共同的缬草烷、异缬草烷、愈创烷和橄榄烷;具有共同的木犀草素、洋芫荽黄素和刺槐素以及共同的猕猴桃碱^[9,10],只是缬草属含单萜到倍半萜多种萜类、多种黄酮和多种生物碱。甘松则含较多的倍半萜,而且主要是马兜铃烷型及甘松酮,它们都是倍半萜生源的后期产物^[29];黄酮也不具原始的槲皮素和山奈酚。从而显示,甘松较缬草更进化。它可能是由缬草或败酱演化而来的一独立的进化支。为此,作者倾向于将败酱科植物的演化关系,由一般系统分类的败酱属→甘松属→缬草属改为败酱属→缬草属→甘松属或败酱属→缬草属→甘松属,似乎更为合理。甘松系一适应于喜马拉雅山系和横断山脉高海拔(2900~5200米)特殊地理因子的盲

支。而由缬草演化到其它败酱科植物。

致谢:本文得到苏中武教授的指导和周俊、陈维新和孙汉董同志的帮助,并此致谢。

主要参考文献

- [1] Willis J C: «A Dictionary of the Flowering Plant and Fern» Univ Press, Cambridge, 1973
- [2] Engler A: «Syllabus der Pflanzenfamilien» II, p 475, Gebruder Borntraeger, Berlin, 1864
- [3] Weberling F: Taxon 1975, 24(4): 443
- [4] 吴征镒: 云南植物研究 1(1): 1
- [5] Wagner H 等: «Pharmacognosy and Phytochemistry» p 41, Springer-Verlag, New York, 1971
- [6] 孙汉董等: 云南植物研究, 1980, 2(2): 213
- [7] Ларчѐнко В А 等: Хим Прир Соед 1979, (6): 852
- [8] Фурца Н С 等: Раст Ресур 1979, 15(4): 500
- [9] Yoshio H 等: 生药学杂志 1978, 32(2): 121
- [10] Jonot M M 等: Ann Pharm Fr 1977, 37(9~10): 413
- [11] Greger H 等: Naturwissenschaften 1971, 58(8): 416
- [12] Harborne J B 等: Phytochemistry 1971, 10(2): 367
- [13] Фурца М С 等: Фарм Ж 1981 (3): 74
- [14] Funke E D 等: Planta Med 1975, 23(3): 215
- [15] Kucaba W 等: Phytochemistry 1980, 19(4): 575
- [16] Sastry S D 等: Perfum Essent Oil Rec 1967, 58(3): 154
- [17] Shanbhave S N 等: Tetrahedron 1965, 21(12): 3591
- [18] Stolla S E 等: Helv Chim Acta 1967, 40: 1205
- [19] Maheshwari M L 等: Indian Perfum 1980, 24(4): 171
- [20] Бухаров В Г 等: Хим Прир Соед 1970, 6(2): 211
- [21] Матвеева А В: Узб Хим Ж, 1964, 8(5): 43
- [22] Heihachiro T 等: Chem Pharm Bull 1974, 22(2): 1935
- [23] 田口平八郎: 药学杂志 1973, 93(5): 607
- [24] Schulte E 等: Planta Med 1967, 15(3): 274
- [25] Ruecker G 等: Phytochemistry 1976, 15(1): 224
- [26] Maheshwari M L 等: Indian J Chem 1974, 12(11): 1221
- [27] 刘米達夫: «世界植物成分文献总览» p 189, 广川书店东京, 1967
- [28] 王宗玉等: 云南植物研究 1980, 2(1): 58
- [29] Gerhard R: Angew Chem 1973, 12(10): 802