

297-303

-8335(18)

云南植物研究 1997, 19(3): 297~303
Acta Botanica Yunnanica

粉花绣线菊复合群的化学分类研究*

郝小江 聂晶磊 孙 航 顾志建

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

0949.751.8

A 摘要 以粉花绣线菊复合群中二萜及二萜生物碱的结构特征、仿生合成及化学的相关性为基础, 结合地理分布以及细胞学和形态学方面的研究资料, 讨论粉花绣线菊复合群的化学分类: (1) 具缩醛的二萜可能是绣线菊二萜生物碱的生源合成前体; (2) 粉花绣线菊复合群是绣线菊属中特殊的、相对独立的类群; (3) 我国西南尤其是横断山区是该复合群近代分化中心, 有可能是起源中心; (4) 对某些变种进行了归并。

关键词 粉花绣线菊, 化学分类, 二萜, 二萜生物碱

蔷薇科

THE CHEMOTAXONOMY OF SPIRAEA JAPONICA COMPLEX

Hao Xiaojiang, Nie Jinglei, Sun Hang, Gu Zhijian

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Based on the research results of structures, this paper discusses the biomimetic synthesis and chemical relationship of diterpenoids and diterpene alkaloids, as well as comprehensive information including geographic distribution, cytology and morphology of *Spiraea japonica* complex, chemotaxonomy of this complex. (1) Diterpenoid bearing aldehyde group is a possible biosynthetic predecessor of spiramine alkaloids. (2) *Spiraea japonica* complex is a particular and relatively independent group in *Spiraea*. (3) South and West China especially Hengduan Mountain is the centre of modern differentiation, probably the original centre of this complex. (4) Some varieties have been combined.

Key words *Spiraea japonica*, Chemotaxonomy, Diterpenoids, Diterpene alkaloids

粉花绣线菊(*Spiraea japonica* L. f.)系蔷薇科(Rosaceae)绣线菊属植物, 本种变异性强, 在我国有 7 个变种, 即急尖变种(var. *acuta* Yu), 渐尖变种(var. *acuminata* Franch.), 光叶变种(var. *fortunei* Planchon) Rehd.), 无毛变种(var. *glabra* (Regel) Koidz.), 椭圆变种(var. *ovalifolia* Franch.), 星花变种(var. *stellaris* Rehd.)和裂叶变种(var. *incisa* Yu)。各变种在云南省均有分布, 其中渐尖变种和光叶变种在民间用于通经、通便、利尿、月经不调、消肿解毒、去腐生肌、止咳、明目、镇痛等疾病(吴征镒, 1984)。该类群植物一般为小灌木, 高 1.5~2 m, 小枝细长, 有短柔毛或脱落近无毛, 花为淡红色或粉红色, 排列成复伞房花序, 叶互生, 具叶柄。各变种的形态区别主要根据叶的形状大小, 一般有长卵形, 披针形, 椭圆形等, 边缘有缺刻状重锯齿, 下面苍白色或稍带灰白色, 脉上一般有短柔毛(中国植物志编委会, 1970)。

* 云南省应用基础基金资助(94C084), 国家杰出青年科学基金资助(39525025)。

粉花绣线菊的化学成分研究起于1964年,前苏联学者Frolova等人报道了该植物中的二萜生物碱成分(Frolova *et al.*, 1964),此后至1976年日本和前苏联学者相继发表了数篇该植物化学成分的研究论文(Toda *et al.*, 1968; Goto *et al.*, 1968; Gorbunov *et al.*, 1969; Sasaki *et al.*, 1971; Gorbunov *et al.*, 1976)。我国学者孙放等人自1985年起也相继发表了国产光叶变种化学成分的研究论文(Sun *et al.*, 1986, 1987, 1988; 孙放等, 1985)。从报道的研究结果来看,其化学成分皆为 atisine 和 hetisine 型二萜生物碱,粉花绣线菊中两类成分皆含有,而光叶变种中仅含有 hetisine 型成分。

自1987年起我们开始对国产该复合群植物的化学成分进行了系统的化学研究,分离鉴定了22个新的 atisine 型二萜生物碱和7个新的 atisane 型二萜(Hao *et al.*, 1987, 1992, 1993, 1995; Node *et al.*, 1990; Hong *et al.*, 1996; 郝小江等, 1991, 1992, 1994; 杨小生等, 1993; 郝小燕等, 1995; 聂晶磊等, 1996)。研究结果归纳起来有如下特点:(1)绝大多数生物碱具有 $C_{15}-\alpha$ 含氧取代,这在同类生物碱中是首次发现,有别于迄今为止发现的所有同类成分。(2)发现众多的二萜,其骨架和结构与共存的二萜生物碱相对应。

该复合群植物化学成分的研究结果见表1。研究结果可以归纳出如下规律:(1)云南以东采集的变种中仅发现 hetisine 型的生物碱成分;(2)云南东部采集的样品中发现含有 atisine 和 hetisine 两类生物碱成分;(3)云南中部和西部采集的变种中仅发现 atisine 型生物碱,同时还发现同骨架的 atisane 型二萜;(4)至今为止,调查绣线菊属植物的化学研究结果,仅粉花绣线菊复合群中发现二萜及二萜生物碱,尚未在同属其它植物中发现与此相关的化学成分。因此,研究该复合群植物的系统位置和演化趋势有重要的学术意义。

表1 粉花绣线菊复合群中分离的化学成分简表

植物名	Atisane 型	Atisine 型	Hetisine 型	采集地点
急尖变种(var. <i>acuta</i>)	4	8		滇西丽江
裂叶变种(var. <i>incisa</i>)	1	5		滇西大理
椭圆叶变种(var. <i>glabra</i>)		4		滇西大理
星花变种(var. <i>stellaris</i>)	2	8		滇中昆明
渐尖变种(var. <i>acuminata</i>)	1	17		滇中昆明
无毛变种(var. <i>glabra</i>)		3	3	滇东宣威
光叶变种(var. <i>fortunei</i>)			17	贵阳
粉花绣线菊(<i>S. japonica</i>)		3	5	日本, 前苏联

1 绣线菊生物碱及二萜的化学特征

已研究的绣线菊生物碱皆属 C_{20} 骨架的 Atisine 型和 Hetisine 型,二萜则属于与 Atisine 型生物碱相同骨架的 Atisane 型(图1)。

两类生物碱多含有恶唑环,其被认为是生源合成中最早形成的二萜生物碱。有趣的是,该类二萜生物碱曾作为乌头属化学分类的特征成分(郝小江等, 1985),其分布极其有限,但在粉花绣线菊复合群中却广为分布,这是一个生源合成中典型的“异途同归”的例子。与乌头属中的 C_{20} 生物碱不同,粉花绣线菊复合群中的 Atisine 型生物碱的 C-15 含氧取代皆为 α 构型,而乌头属中的 Atisine 型生物碱皆含有 $15-\beta$ 构型的含氧取代,被认为是其生源合成的特征之一,这也是二者的明显区别。

Atisine 型绣线菊碱其它成分的氮取代基模式为羟乙基(部分亚胺化合物可能为分离过程中的人工产物),为恶唑环的还原产物(如 spiramine F);个别酰胺化合物则是恶唑环的氧化产物,已由化学方法加以证明(如 spiramine R);与乌头属的生物碱不同,绣线菊碱中没有氮-烷基取代,即不存在进一步的代谢途径。部分不具恶唑环的 Hetisine 型绣线菊碱其氮与 C-6 相连,是氮的未共用电子对与 C-6 羰基发生加成所致,并非是氮-烷基取代(如 spiradine A)(图2)。

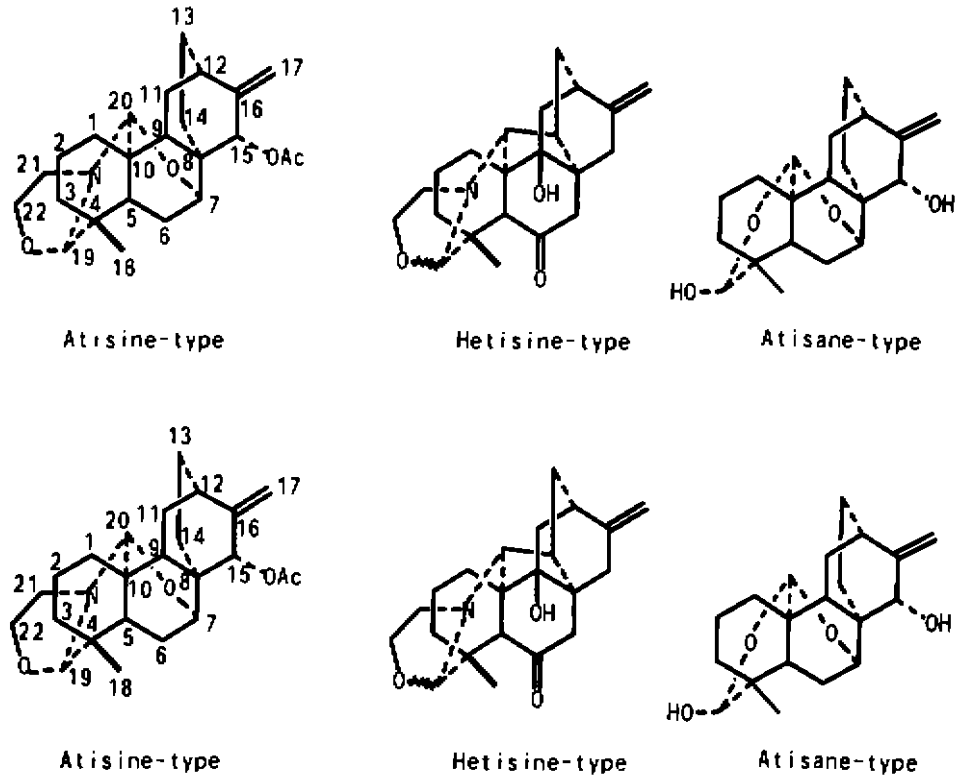


图 1 绣线菊生物碱的类型

Fig. 1 The types of alkaloids of *Spiraea japonica*

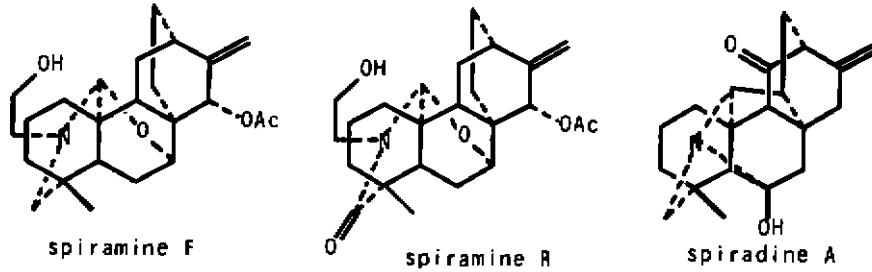


图 2 部分绣线菊生物碱的化学结构

Fig. 2 The chemical structures of some alkaloids of *Spiraea japonica*

根据前人提出的假说(Ichnohe, 1978), Atisine 型生物碱是 Hetisine 型生物碱的前体, 目前尚未有实验证明。两个类型结构上的关联在于 C-14 与 C-20 键的形成, 从化学反应的角度分析, 促使 C-14 与 C-20 成键应该使两个碳具有一定的反应活性。有趣的是, 绣线菊复合群中发现了具备这样条件的两个化合物, 使参与反应的两个碳皆具有反应活性(图 3)。

绣线菊复合群中的二萜与生物碱具有相同的分子骨架, 其核心化合物是半缩醛 Spiraminol, 表面看起来这些二萜结构各异, 但不外乎是半缩醛-缩醛的分子内歧化反应的结果, 并已有实验证明(Hong *et al*,

1995)

1996)(图 4)。

2 二萜生物碱的仿生合成

二萜生物碱被称为“伪生物碱”(pseuda alkaloid), 因为其生源合成途径不是经由氨基酸而来, 而是经由二萜的合成, 再经 Mannich 反应生成。C.Konno 等曾提出的生源假说中将具咪唑环的二萜生物碱视为最初形成的生物碱, 但该类生物碱由何而来则无交代(Konno *et al.*, 1982)。Pelletier 曾认为该类生物碱是由相应的四环或五环二萜演化而来, 但尚无生物合成的研究报道(Pelletier, 1981)。

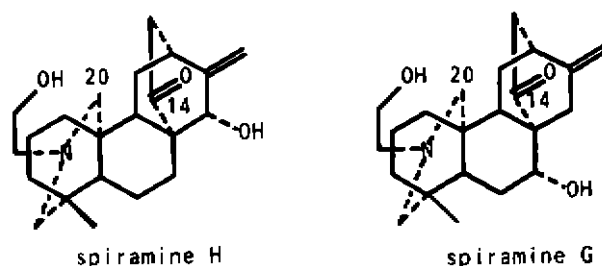


图 3 具有 C-14 羰基的绣线菊生物碱

Fig. 3 14-oxo-alkaloids of *Spiraea japonica*

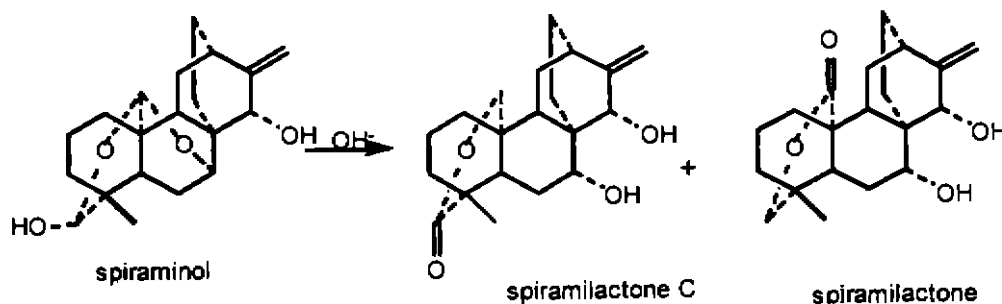


图 4 绣线菊二萜的分子内歧化反应

Fig. 4 Intramolecular Cannizzaro reaction of diterpene of *Spiraea japonica*

我们从滇西产的粉花绣线菊变种中分离到若干同骨架的二萜, 其中 spiraminol 具有一缩醛和一半缩醛, 将其结构与该类群植物中的主要生物碱 spiramine C 比较, 正好缺少乙醇胺单元, 而乙醇胺焦磷酸酯是动植物体内普遍存在的成分, 因此, 可以假设 spiraminol 是具咪唑环绣线菊碱的前体。如将乙醇胺视为被酶激活的反应单元, 与 spiraminol 与 double Mannich 反应能否生成 spiramine C? 实验证实了这一点(图 5)

3 粉花绣线菊复合群的系统位置

我们对分布于云南大理苍山同一产地的复合群变种急尖变种 (*var. acuta* Yu) 和川滇绣线菊 (*S. schneideriana* Rehd.) 进行了染色体的观察研究, 急尖变种的体细胞染色体 $2n = 22 + 2bs$, 除了 22 个常染色体外, 还具有 2 个 B 染色体(超数染色体)。川滇绣线菊的体细胞染色体为 $2n = 18$, 没有观察到 B 染色体。有关绣线菊属的细胞学研究从三十年代至今已有 20 多个种的染色体数目被报道(Sharma, 1970; Gill, 1988; Singhal, 1990), 绝大多数种的体细胞染色体都是 $2n = 18$, 少数种有 $2n = 36, 54$, 由此可见该属的染色体基数为 $x = 9$, 二倍体种为 $2n = 18$, 多倍体种都是 9 的倍数, 复合群的急尖变种的结果与同

一产地的川滇绣线菊的结果不同，也与该属大多数种的结果不同，体细胞染色体 $2n=22$ ，表明基数只能是 $x=11$ ，这一新基数为首次发现。同时也说明复合群急尖变种的染色体数目与其它种类有较大的变异，所具有的 2 个 B 染色体是该变种的另一特征。

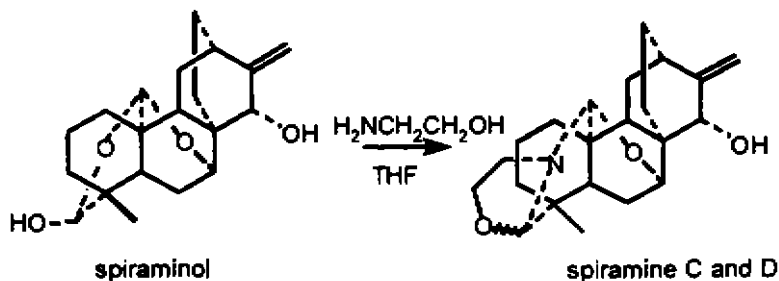


图 5 绣线菊二萜的 double Mannich 反应

Fig. 5 Double Mannich reaction of diterpene of *Spiraea japonica*

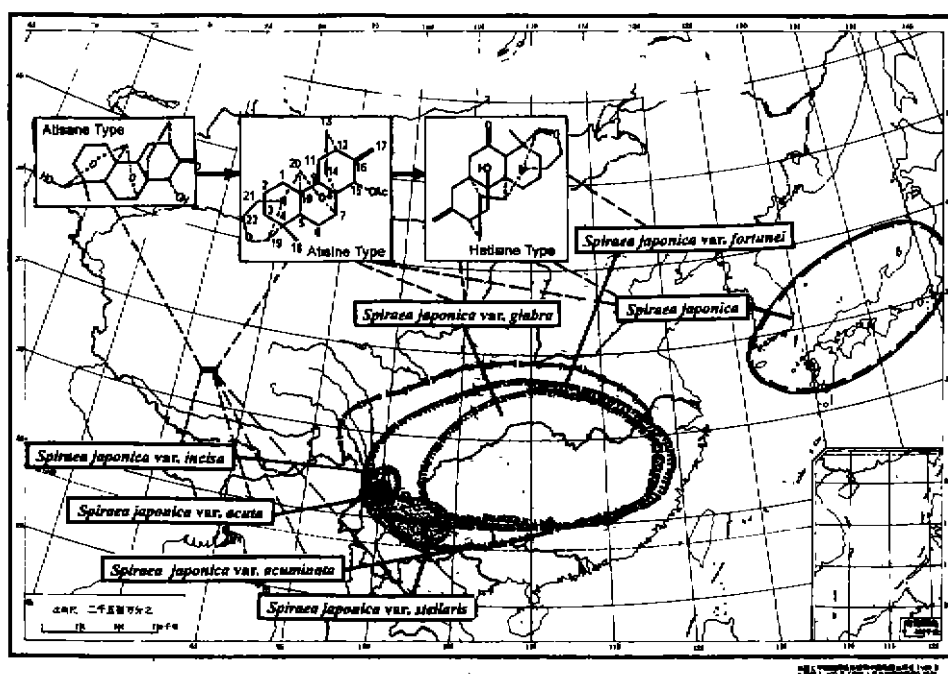


图 6 粉花绣线菊复合群生物碱及二萜的地理分布特征

Fig. 6 The phylogeographical characters of the diterpenes alkaloids and diterpenoids from the complex populations of *Spiraea japonica* L. f.

我们曾对川滇绣线菊(*Spiraea schneideriana* Rehd.)、绒毛绣线菊(*Spiraea velutina* franch)、南川绣线菊(*Spiraea rosthornii* Pritz)作了生物碱的预试，未发现生物碱的阳性反应；对川滇绣线菊进行了系统的化学成分分离，除发现一些甾醇和脂肪酸外，未发现二萜类或生物碱成分。即从染色体和化学成分的研究都表明了粉花绣线菊复合群不同于该属其它种类的特征性。因此，是否可以将该复合群独立出来列为一系？需要分类学家作进一步的研究。

4 粉花绣线菊复合群的系统演化趋势

由表 1 可以看出,该复合群分离鉴定的成分主要分为三个类型: Atisane 型二萜, Atisine 型生物碱及 Hetisine 型生物碱, 根据我们的化学研究, 并结合国内外对原变种的研究结果, 初步发现了如下现象: 贵阳产的光叶变种中得到的生物碱皆为 Hetisine 型; 滇东宣威产的无毛变种中的生物碱包括 Hetisine 和 Atisine 型, 介于贵阳产的光叶变种和滇中昆明产的渐尖变种之间; 裂叶变种、急尖变种、星花变种、渐尖变种均含有 Atisine 型生物碱以及 Atisane 型二萜; 滇产粉花绣线菊各变种中皆含有 spiramine A, B, C 和 D, 且多为主要成分, 可高达总碱的 90% 以上; 滇西丽江产的急尖变种和大理产的裂叶变种的主要成分为 spiramine A, B, C 和 D 的水合物, 同时发现种类较多的同骨架二萜。结合表 1 研究结果的分析, 可以得到如下结论: 除原变种外, 由西向东, Atisane 型二萜及 Atisine 型生物碱的种类逐渐减少, 而 Hetisine 型生物碱的种类逐渐增加, 上述我们已分析了三类成分的进化趋势是 Atisane 型→Atisine 型→Hetisine 型, 故从化学成分的角度来看, 该复合群有由西向东趋于进化的现象。

从地理分布上看, 该复合群除正种粉花绣线菊分布于日本和朝鲜外, 其余变种均产中国, 尤其是西南部(图 6)。其中 3 变种由西南可延伸至华东外, 另有 3 变种均为云南特有, 而且这些变种如裂叶变种、急尖变种等个体数量最多, 甚至成单优灌丛。从特征上看, 变异幅度大, 性状交叉明显, 分化剧烈, 可以看出, 我国西南尤其是横断山区是该复合群的多样化中心(王文采, 1988)。再联系到该复合群大部分相关的外类群也集中分布于这一地区或邻近地区, 因此有理由认为我国西南尤其是横断山区是该复合群的近代分化中心, 甚至可能是起源中心。化学成分的研究也为之提供了佐证。

5 关于变种的分类问题

本复合群不同的化学成分即生物碱和二萜在不同变种中有很大的趋异性, 因此生物碱和二萜是对变种进行分类的重要指示性状即特征成分。从化学成分上看, 急尖变种与裂叶变种间的化学成分基本一致。其植物的形态特征也不稳定, 野外实地考察时可发现在同株上具有不同变种的形态特征, 并且在毛被的有无(中国植物志认为的分变种的主要特征之一)的性状上过渡明显, 再考虑到其分布区相互重叠等因素(中国志编委会, 1974), 因此此 2 变种很难区分, 建议植物分类学者进行归并, 即将 *Spiraea japonica* var. *incisa* Yu 归入 *Spiraea japonica* var. *acuta* Yu 中。另无毛变种(*Spiraea japonica* var. *glabra* (Regel) Koidz.) 与原变种(*Spiraea japonica*) 化学特征上也难以区分, 且在外部形态上也与原变种不易区分, 因此也建议植物分类学者将无毛变种与原变种归并。

参 考 文 献

- 中国植物志编委会, 1970. 中国植物志, 36卷. 北京: 科学出版社, 12~18
- 王文采主编, 1988. 横断山区的维管植物 上册. 北京: 科学出版社
- 孙放, 俞德泉, 1985. 光叶粉花绣线菊中生物碱. 绣线菊碱IV、碱IX和碱XI的结构研究. 药学报, 20(12): 913~917
- 吴征镒主编, 1984. 云南种子植物名录 上册. 昆明: 云南人民出版社, 542~543
- 杨小生, 郝小江, 1993. 无毛绣线菊中的二萜生物碱. 云南植物研究, 15(4): 421~423
- 郝小江, 周俊, 陈泗英等, 1991. 狭叶绣线菊中的新二萜生物碱. 云南植物研究, 13(4): 452~454
- 郝小江, 周俊, 富士薰等, 1992. 毛萼绣线菊碱J, K, L及M的化学结构. 云南植物研究, 14(3): 314~318
- 郝小江, 野出学, 周俊等, 1994. 绣线菊碱H, I及O的化学结构. 云南植物研究, 16(3): 301~304
- 郝小燕, 郝小江, 1995. 毛萼绣线菊中的一个微量新生物碱—绣线菊碱S. 贵州科学, 13(2): 25~28
- 郝小江, 杨崇仁, 陈泗英等, 1985. 国产乌头属的化学分类. 植物分类学报, 23(5): 321~335
- 袁晶磊, 郝小江, 1996. 星花绣线菊中的一个新二萜—绣线菊内酯B. 云南植物研究, 18(2): 226~228
- Frolova V I, Bankovskij A I, Kuzovkov A D et al. 1964. Alkaloids of *Spiraea japonica*. Med Prom SSSR, 18:19~22

- Gill B S, Bir S S, Singhal C K, 1984. Cytological studies in some westean Himalayan wood spesies II Polypetalae. Pahlwol G.S. (editer), The vegetational wealth of the Himalayas, 497~515. Puji publishers, Delhi
- Gorbunov V D, Bankovskii A I, Perelson M E *et al.* 1969 Structure of spireine. *Khim Prir Soedin.* 5:454~457
- Gorbunov V D, Sheichenko I V, Bankovskii A I. 1976. New alkaloids from *Spiraea japonica*. *Khim Prir. Soedin.* 12:124~127
- Goto G, Hirata Y, 1968. The structure of spiradine D. *Tetrahedron Lett.* 1369
- Hao X J, Node M, Taga T *et al.* 1987. The structure of four new diterpene alkaloids, spiramine A, B, C and D. *Chem Pharm Bull.* 35(4): 1670~1672
- Hao X J, Zhou J, Fuji K *et al.* 1993. The chemical structures of spiraming N and spiraminol. *Chinese Chem Lett.* 3(6):427~430
- Hao X J, Node M, Zhou J *et al.* 1993. The structures of spiramine, E,F and G: the new diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles.* 36(4):825~831
- Hao X J, Hong X, Yang X S, *et al.* 1995. Diterpene alkaloids from roots of *Spiraea japonica*. *Phytochemistry.* 38(2):545~547
- Hong X, Nie J L, Hao X J, 1996. A new diterpene from *Spiraea japonica* *Chinese Chem Lett.* 7(2): 133~134
- Ichinohe Y, 1978. recent development of phytochemistry in *Aconitum* and *Delphinium* alkaloids. *Kagaku no Lyoiki.* 32(2): 27~42
- Node M, Hao X J Zhou J *et al.* 1990. Spiramine A,B,C and D, New diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles.* 30(1):635~643
- Pelletier S W, Mody N M, 1981 The chemistry of C20-diterpenoid alkaloids. Rodrigo R G A (editer), The alkaloids—chemistry and physiology. 100~216. New York Academic Press.
- Sun F, Liang X T, Yu D Q, 1986. Four new C20-diterpene alkaloids, spirasine I, spirasine II, spirasine VII and spirasine VIII from *Spiraea japonica*. *Heterocycles.* 24(8): 2105~2108
- Sharma A K, 1970. Annual report. 1967-1968. *Res Bull Univ Calcutta (cytogenetics lab.)* 155~164
- Singhal C K, Gill B S, Sidhu M S, 1990. Cytology of woody members of Rosaceae. *Proc Indian Acad Sci Pl Sci.* 100: 71~21
- Sun F, Liang X T, Yu D Q, 1986. The structures of spirasine V and spirasine VI. *Tetrahedron Lett.* 27(3): 275~278
- Sun F, Liang X-T, Yu D-Q, 1987. A 2D-NMR structure determination of spirasine X, a new diterpene alkaloid from *Spiraea japonica*. *J Nat Prod.* 50(5): 923~926
- Sun F, Liang X T, Yu D Q, 1988. The structures of four new diterpene alkaloids: spirasine XII-XV. *J Nat Prod.* 51(1): 50~52
- Toda M, Hirata Y, 1968. The structures of spiradine F and G from *Spiraea Japonica* L. *Tetrahedron Lett.* 5565~5568