

黄杨科植物化学分类学初探*

邱明华** 李德铤

(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

摘要 黄杨科 (Buxaceae) 是有 5 属 60 余种植物的小科, 系统位置较为复杂. 本文讨论了黄杨科植物甾体生物碱成分的结构特征; 以甾体生物碱作为化学分类学的特征物质, 初步探讨了黄杨科植物化学分类学的依据和系统位置; 同时讨论了黄杨属 (*Buxus*)、板凳果属 (*Pachysandra*, 又称富贵草属) 和野扇花属 (*Sarcococca*) 3 属间的相互关系. 这些结果基本上支持 Takhtajan 的黄杨科分类系统. 表 1 参 16

关键词 黄杨科; 化学分类学; 黄杨属; 板凳果属; 野扇花属; 甾体生物碱

CLC Q949.754.1

STUDY ON CHEMOTAXONOMY OF BUXACEAE

QIU Minghua & LI Dezhu

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

Abstract Buxaceae is a small family which is composed of more than 60 species of 5 genera, but its plant systematics is very complicated. In this paper, the structure characters of steroidal alkaloids from Buxaceae were discussed. Using the steroidal alkaloids for the chemotaxonomic characters, the evidences of chemotaxonomy and plant systematics of Buxaceae were studied. The interrelations among three genera, *Buxus*, *Pachysandra*, and *Sarcococca* were discussed. The results from this study support the Takhtajan classification system of Buxaceae. Tab 1, Ref 16

Keywords Buxaceae; chemotaxonomy; *Buxus*; *Pachysandra*; *Sarcococca*; steroidal alkaloids

CLC Q949.754.1

0 概述

黄杨科 (Buxaceae) 植物为常绿灌木, 稀为小乔木或草本, 无乳汁. 模式属: 黄杨属 *Buxus* L. 本科全球 5 属, 60 余种, 主要分布于旧世界北温带延至热带, 热带非洲及非洲南部, 马达加斯加和大小安的列斯群岛. 其中有 1 属为东亚、北美分布, 1 属分布于南美, 1 属分布于东南亚、非洲, 1 属分布于墨西哥至北美加利福尼亚, 1 属分布于中国、印度及马来半岛. 我国有 3 属约 35 种. 该科植物中有不少供药用, 黄杨 (*Buxus sinica*) 为《本草纲目》上记载的草药, 具祛风除湿、理气止痛、清热解毒之功, 全草含黄杨生物碱, 其中环常绿黄杨碱 D、C 和环原黄杨碱 C 的药理研究表明具有增加冠状动脉血流量的作用, 用于冠心病及冠心病引起的心绞痛, 已制成黄杨宁生产. 细叶黄杨 (*B. bodinieri*)、板凳果 (*Pachysandra axillaris*)、雪山林 (*P. ter-*

minalis)、野扇花 (*Sarcococca hookeriana*)、长柄野扇花 (*S. longipetiolata*)、东方野扇花 (*S. orientalis*)、大叶野扇花 (*S. vagans*) 和清香桂 (*S. Ruscifolia*) 均为较有名的药用植物; 这些植物常含生物碱供药用. 黄杨、细叶黄杨等是常见的园艺绿化树, 庭园中多有栽培; 黄杨生长缓慢, 材质坚实细腻, 可用于做雕刻、美工及各种工艺品. 清香桂属中也有供观赏的.

该科是 1841 年由 Endlicher 从大戟科分离出来, 但仍放在大戟目中. 《中国植物志》主要参照 Engler (1914) 的系统, 认为本科与卫矛科的亲缘关系较近, 近代分类学家把该科放在卫矛目^[1], 也有些学者将其列于无患子目、大戟目或金缕梅目. Takhtajan (1997)^[2] 系统放在金缕梅亚纲, 与 Didymelaceae 和西蒙得木科构成黄杨目. 本科位置, 各家意见很不一致, 至今仍是一个争论的问题^[1]. Bentham 及 Hooker (1862-1883) 系统中为大戟科的一部分, Wettstein 及 Rendle 分立为科, 但与大戟科属同一目. Hutchinson 置于金缕梅目, Hamamelideles 中而 Bessey 则置于卫矛科目 Celastrales 中. 但本科与相近科均可以无乳

收稿日期: 2001-09-10 接受日期: 2001-09-27

* 中国科学院重大项目和知识创新工程重要方向项目基金资助 Supported by the Key Project and Knowledge Innovation Project of the Chinese Academy of Sciences

** 通讯作者 Corresponding author

汁,无花瓣,典型的是 3 室子房,每室具 2 枚并生悬垂,种脊背生的胚珠,种子黑色光亮,具种阜等特征相区别.北美加利福尼亚的西蒙得木(*Simmondsia*)及南美的 *Styloceras*,有人主张分立,各成单种科,前者与 *Momimiaceae* 相近.1964 年,Engler 将该科分为 3 族,共 *Buxus*, *Sarcococca*, *Pachysandra*, *NotoBuxus*, *Styloceras*, *Simmondsia* 6 属. Hutchinson 将 *NotoBuxus* 并入 *Buxus*^[1]. Takhtajan(1997)^[2] 将该科划分为 5 属,保留了 *Buxus*, *Sarcococca*, *Pachysandra*, *NotoBuxus*, *Styloceras* 属.

1 黄杨科的特征

常绿灌木,稀为小乔木或草本,无乳汁.单叶、互生或对生,常革质,全缘或有锯齿,无托叶.花小,无花瓣,整齐,单性,稀为两性,雌雄同序或异序,同株或为异株,花序总状或密集穗状,具苞片;雄花萼片 4,雌花萼片 6(*NotoBuxus* 萼片 4),均为二轮,复瓦状排列.雄蕊 4,与萼片对生在 *NotoBuxus* 雄蕊 6,其中两对和内轮萼片相对或在 *Styloceras* 雌蕊 6~30 分离,花药 2 室,大,花丝多少扁阔,无柄或有相当长的花丝,纵裂或瓣裂,通常有不育雌蕊;雌蕊通常 3 心皮(稀有 2 心皮)组成,雌花通常比雄花大,较少或单生,常具柄,具小苞片,萼片与雄花同数,子房上位,2~3 室,极稀 6~4 室,花柱 2~3(4)枚,远离或接近,不分枝,具多少向下延伸的柱头,宿存,子房每室 2 枚并生、悬垂的倒生胚珠,种脊背生,脊向背缝线.果实为室背开裂的蒴果或 $X=10,12$.种子常黑而发亮,常具种阜,胚乳肉质,胚直立,有扁薄或肥厚的子叶.

本科植物主要含甾体生物碱、三萜生物碱,除此之外还有部分多酚类、脂肪油类成分.

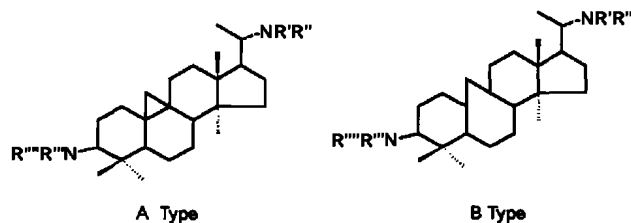
2 化学研究

本科植物的化学成分研究始见于 20 世纪 60 年代,以后研究报道越来越多.黄杨科植物主要含甾体生物碱、三萜生物碱,黄杨属(*Buxus*)中主要是三萜生物碱,而板凳果属(*Pachysandra*,又称富贵草属)和野扇花属(*Sarcococca*)中几乎全部为甾体生物碱.*NotoBuxus* 和 *Styloceras* 两属的化学成分未见报道.

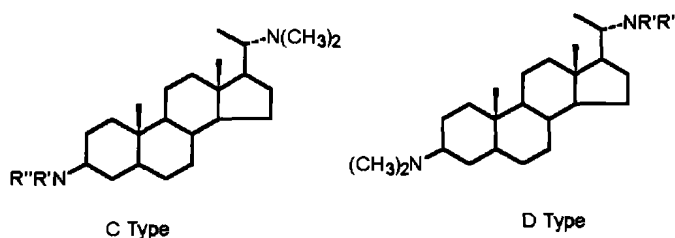
2.1 黄杨属(*Buxus*)中的黄杨生物碱^[3]

黄杨生物碱指的是在四环三萜上衍生出的,19-位碳与 9-位碳相连的一类特殊生物碱成分,我们赞同林启寿先生的分类,将其划入三萜生物碱类型;从黄杨属植物中已分离得到 120 个以上这类黄杨生物碱.从环骨架上看,黄杨生物碱可以分为两大类:

1) A 型:19-位与 9-位、10 位碳形成三元环的生物碱:

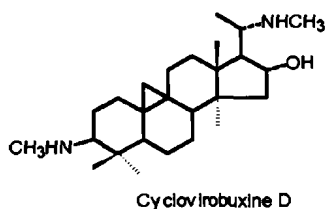


2) B 型:9-位与 10 位碳键断裂后, B 环变为七员环的生物碱:

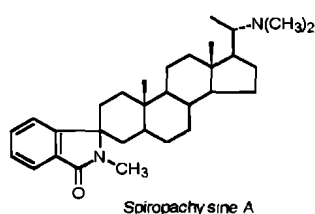


而根据各自结构的特点,可以分为 11 种类型:1) A 类型含 6 种小类型,2) B 类型含 5 种小类型.黄杨属全世界约有 30~70 种,我国产 17 种,11 变种.有众多报道的锦熟黄杨(*B. sempervirens*)产于欧洲,植物化学研究论文多达到 65 篇,从中分离得到的黄杨生物碱化合物已达 70 个,其中包括对心血管系统具有强烈活性的环维黄杨星 A-D(Cycloviobuxines A-D), Cyclobuxine D 等一些有重要生物活性的生物碱,该种 A、B 两种类型生物碱都较多;从 *B. balearica* 中得到了 Cycloprotobuxines A, D 和 Buxamine E, Buxaminol E 等 16 个生物碱成分,两种结构类型均有;从 *B. harlandii* 中得到了 Cycloprotobuxines C, D 和 Buxamines B, E 等 7 种生物碱成分,全部为 A 类型的化合物; *B. koreana* 中仅分离到 Cyclokoreanine 一个生物碱,属 A 类型的结构;从 *B. madagascariensis* 中得到 Buxamine A, Buxitrienine G, Cycloprotobuxine F 等 4 个生物碱,以 B 类型结构的化合物居多; *B. malayana* 中得到 Cycloviobuxine C, Cycloprotobuxines A, B 和 Cycloprotobuxine A 等 9 个生物碱,均属 A 类型的化合物,且全部都有相同的环骨架; *B. microphylla* 中得到 Cycloviobuxines C, D, Cycloprotobuxines A, C 和 Buxamine E,除 Buxamine E 属于 B 类型骨架之外,全部为 A 类型骨架的化合物; *B. papillosa* 中得到了 Buxamines B, C, Buxaminol G 和 Cyclobuxupaline C, Cyclopapilosine D 等 33 个生物碱成分, B 类型结构的化合

物明显多于 A 类型的; *B. rolfei* 中得到了 Cyclobuxoxazine A, Cyclomethoxazine 等 5 个生物碱, 以 B 类型结构的化合物占绝大多数; *B. ullichiana* 中得到了 Cyclovirobuxine D, Cyclobuxine D 等 4 个生物碱, 全部属于 A 类型结构的化合物。



我国学者对该属的化学成分研究不多, 20 世纪 70 年代对浙江产的黄杨木 (*B. sinica*) 进行过心血管系统具有强烈活性的环维黄杨星 D (Cyclovirobuxine D) 的开发研究, 并将该化合物作为有效成分生产了治疗冠心病的药物黄杨宁。作者的研究组曾对昆明产小叶黄杨 (*B. sinica* var. *sinica*) 进行过化学成分研究, 从中得到了 8 个黄杨生物碱成分, 有 6 个是属于首次发现的天然物, 称为小叶黄杨宁 A-E (Buxmicrophyllines A-E)、环黄杨酰胺 (Cycloprotobuxinamine); 该研究组还对云南地区普遍栽培的雀舌黄杨 (*B. bodinieri*) 的生物碱成分进行了分离, 得到雀舌黄杨碱 A-E (buxbodines A-E), 这两个种的化学结构类型全部为 A 类型骨架的生物碱^[4]。



2.2 板凳果属 (*Pachysandra*) 和野扇花属 (*Sarcococca*) 中的富贵草型生物碱

板凳果属 (*Pachysandra*) 和野扇花属 (*Sarcococca*) 中所含生物碱全部为孕甾烷类衍生物型的甾体生物碱, 这种类型的生物碱最早从野扇花属植物得到, 但大量的发现则是由日本学者菊池彻从日本产顶生富贵草 (*P. terminalis*) 中得到一系列孕甾生物碱, 在当时发现的这类化合物中占了绝大多数, 许多学者就称之为富贵草型生物碱 (pachysandra alkaloids)。菊池彻教授 (1977)^[5] 从顶生富贵草共得到了 27 个生物碱成分, 确定了 25 个化学结构, 全部为新天然产物, 还得到了 2 个新五环三萜醇; 其中含量最高的螺旋富贵草

碱 A (Spiropachysine A) 达 0.1% 以上, 是甾族化合物中首次发现的 A 环上具螺环的甾体化合物。该化合物在该属其它 2 个种金丝矮陀陀 (*P. axillaris*) 和美洲园艺植物 *P. procumbens* 中也有发现。有趣的是, 作者的研究组从云南产金丝矮陀陀 (*P. axillaris*)^[4] 中得到近 30 个生物碱成分, 大多数为新甾体生物碱成分, 而含量最高的正是螺旋富贵草碱 A (Spiropachysine A), 达 0.1%; *P. procumbens*^[6] 也含有螺旋富贵草碱 A (Spiropachysine A), 但含量较微, 可以肯定的是这一化合物是此属的一个特征成分, 在其它属甚至在其它科中也未发现过; 从该属金丝矮陀陀 (*P. axillaris*) 和美洲园艺植物 *P. procumbens* 植物中还发现了一些结构较为特殊的化合物, 如 axillridine A, 是一个 A 环 1(2) 上有一个双键, 与 3 位上的氮原子相连, 形成烯胺, 这是在化学上很不稳定的结构, 在这两个属植物中确常有发现。野扇花属 (*Sarcococca*) 中的甾体生物碱成分研究 20 世纪 60 年代初就已开始有报道, 但因该属植物中所含的甾体生物碱成分并不十分多, 总碱含量也不是特别高, 从中分离出来的化合物也就不太多。 *S. saligna* 是野扇花属最先进行化学成分研究的植物, 有较多的报道, 从中分离得到 salignenamides A、B, epi-pachysandrine A, sarconidine 等化合物达 10 余个之多; 大叶清香桂 (*S. vagans*) (1997)^[7] 的化学成分研究也是报道较多的, 从中发现新天然生物碱成分 10 个, 作者的研究组也从中分离到大叶清香桂碱 A-D (sarcovagines A, B, C, D) 4 个新化合物; 作者的研究组还从云南著名的民间治疗胃病草药清香桂 (*S. ruscifolia*) 分离到清香桂碱 A, A1, B, D (sarcocucinines A, A1, B, D) 4 个新化合物; *S. brevifolia*,^[8] *S. pruniformis*^[9] 也分别报道过 3 个和 2 个新生物碱的结构。该属中生物碱成分^[10] 的结构上与板凳果属中富贵草型生物碱类似, 属典型甾体生物碱, 所不同的是从取代基上看具有 3 α -二甲胺的结构块的生物碱化合物更多一些。

从这两个属得到的生物碱成分全部属于富贵草型生物碱, 而从这些生物碱的化学结构特性上看, 板凳果属中的化合物基本上具有 20 α -二甲胺的结构片段 (C 型), 而 *Sarcococca* 属中的化合物一般有些具有 3 α -二甲胺的结构片段 (D 型)。一些典型的代表种这一特点较为明显。

3 化学分类学研究

20 世纪 60 年代以来, 对黄杨科植物的化学成分

的研究有了较快的发展. 分析现有的研究资料, 不难看出, 黄杨科的化学成分以生物碱化合物为特征; 把该科的甾体或三萜生物碱作为化学分类的特征成分, 作为化学分类的主要依据, 是比较符合从各相关学科对该科系统位置研究结果. 笔者试图以该科的区系研究为基础, 从化学分类研究的角度, 辅助证明其系统位置和关系, 并探讨一些问题.

黄杨科的生物碱成分, 主要可分为两大类: 1) 黄杨生物碱; 2) 富贵草生物碱. 黄杨生物碱是四环三萜的侧链断裂, 形成与孕甾烷类相似的结构类型; 但由于还保留了 4-位, 14-位上的甲基, 按林启寿先生的观点, 仍应属于三萜生物碱. 虽然国际上由于甾族化合物的数量和作用, 有相当规范的命名方法, 黄杨生物碱也常用甾体的系统命名, 但笔者赞同林启寿先生的观点. 富贵草生物碱是典型的孕甾烷类衍生的生物碱.

根据上一节中黄杨科化学成分的结构特点分为 A, B, C, D 四个类型, 可以把已报导植物化学成分的种与所含的化学成分类型列成表 1:

表 1 黄杨科中主要生物碱成分结构类型分布
Tab 1 Distribution of steroidal alkaloids in Buxaceae

植物种 Species	黄杨生物碱型 Buxus alkaloids		富贵草生物碱型 Pachysandra alkaloids	
	Type A	Type B	Type C	Type D
<i>Buxus balearica</i>	+	+		
<i>B. bodinieri</i>	+			
<i>B. harlandii</i>	++	+		
<i>B. koreana</i>	+			
<i>B. madagascariensis</i>	+	++		
<i>B. malayana</i>	+			
<i>B. microphylla</i>	++	+		
<i>B. populosa</i>	+	++		
<i>B. rolfiei</i>	++	+		
<i>B. sempervirens</i>	+++	+++		
<i>B. sinica</i>	+			
<i>B. willichiana</i>	+			
<i>Pachysandra axillaris</i>			+++	+
<i>P. procumbens</i>			+	
<i>P. terminalis</i>			+++	+
<i>Sarcococca brevifolia</i>			+	+
<i>S. pruniformis</i>				+
<i>S. ruscifolia</i>				++
<i>S. saligna</i>			+	++
<i>S. vagans</i>			+	++

黄杨科的化学成分, 与大戟科的二萜成分、卫矛科的倍半萜成分有巨大的差异, 与金缕梅目金缕梅科、悬铃木科、甜叶树科、交让木科等科植物的化学成分也有很大的不同; 而从黄杨科内各属植物化学成分的结构特点看, 支持 Mathou (1940) 系统, 将黄杨科分成 3 个族, 其中一族 Simmondsieae 现已独立提升为一

科, 黄杨族有黄杨属, 板凳果族有板凳果属和野扇花属. 表 1 清楚显示出: 黄杨属以黄杨生物碱为次生代谢特征化学成分, 板凳果族中以富贵草生物碱类次生代谢化学成分为特征; 板凳果属和野扇花属中则分别以富贵草生物碱 C 型、D 型为特征化合物, 而板凳果属植物中都发现了具 3-位螺旋结构的螺旋富贵草碱 A (Spiropachysine A), 由于该物质在自然界十分稀少, 确定结构花了 12 年时间, 这一化合物的存在与否, 现在看来可以作为该属的特征化合物.

4 讨论

从黄杨科特征化学成分的结构可以看出, 该科化学成分与大戟科、卫矛科、金缕梅亚纲植物的化学成分有极大的差异, 说明黄杨科处在一个较为特殊的系统位置, 但 *Buxus*, *NotoBuxus*, *Pachysandra*, *Sarcococca* 几属置于同科, 并按此分属是较为清晰自然的. 化学分类学完全支持黄杨科内属的划分.

从近几年黄杨科的一些研究情况看:

根据 Mabberley (1987)^[11] 的 "The Plant Book" (取代 Willis 词典) 本科置于大戟科目, 5 属 60 种, 即 *Buxus*, *NotoBuxus*, *Pachysandra*, *Sarcococca* 和 *Styloceras*; 并指出 Cronquist (1981)^[12] 系统将之置于与大戟目相近的位置, 但种子解剖学则暗示与金缕梅亚纲有亲缘.

而分子系统学的一些最新研究动态表明:

(1) Chase 等 42 位作者 (1993)^[13] 通过对 499 种植物的 *rbcL* 核苷酸序列进行分析, 讨论了整个种子植物的系统发育. 其中, 金缕梅亚纲被分成了 8 大分支, 是一个多系类群, 黄杨科 (用的是板凳果属的代表) 与孤立的昆栏树目 (含昆栏树科和水青树科) 构成姐妹群. 虽然昆栏树目——黄杨科和悬铃木属集合群作为单系得不到支持, 但也明显地不是其它得到较好支持的类群的成员, 而是作为孤立的分支和它的金缕梅亚纲类群分开.

(2) Slotis 等 16 位作者 (1997)^[14] 通过 223 种被子植物的 18S 核糖体 DNA 序列的分析, 探讨了被子植物的系统发育, 其中黄杨科 (以黄杨属代表) 位于真双子叶基部相当孤立的位置. 在其中的一组以 223 种的数据中, 黄杨科是整个蔷薇亚纲的外类群. 在另一组以 194 种的数据中, 黄杨科则属于低等真双子叶植物, 与毛茛目、昆栏树目等关系均不密切, 构成由清风藤科、南八角科 (Winteraceae) 和雪香兰和真双子叶植物 (蔷薇亚纲和广义菊亚纲) 的姐妹群.

(3) 仇寅龙等(1999)^[15]根据线粒体、叶绿体和核基因组 5 个基因片段的资料,对被子植物基部的 63 科 103 属 105 种植物进行了分析,认为黄杨科(使用了 *Buxus*, *Pachysandra*, *Sarcococca*)为一单系类群,与产于马达加斯加的 *Didymeles*(系置于金缕梅亚纲)构成姐妹群,黄杨科与 *Didymeles* 共同构成昆栏树目的姐妹群。

(4) APG(被子植物系统发育小组)(1988)^[16]将被子植物划分成 40 个单系的目,而未使用亚纲这一等级。黄杨科被置于真双子叶植物(endicots)的第一个科,近缘的科有 *Didymelaceae*、清风藤科和昆栏树科。

以上种种研究表明,黄杨科的系统位置还是一个很有意义而复杂的问题。通过以上的讨论,我们还很难把黄杨科的系统位置确定,但可以初步推断黄杨科是整个蔷薇亚纲的外类群或属于低等真双子叶植物的一个类群。而这一点还有待于其它各个分枝学科的深入工作来加以证实。

谨以此文衷心庆祝邢其毅教授 90 华诞暨执教 60 年。

References

- 1 郑勉,闵天禄. 中国植物志. 黄杨科(第 45 卷第 1 分册). 北京:科学出版社,1980. 19~59
- 2 Takhtajan A, Diversity and classification of flowering plants. New York: Columbia Univ Press, 1997
- 3 邱明华,聂瑞麟. 黄杨生物碱及其植物资源. 天然产物研究与开发,1992,4(4):41~57
- 4 邱明华. 黄杨科生理活性生物碱成分的化学研究:[博士学位论文]. 北京:北京大学,1996
- 5 Kikuchi T, Nakanishi T, Inagaki M, Niwa M, Kuriyama K. *Pachysandra* alkaloids XIII. Structure and stereochemistry of spiropachysine, a novel spirolactam alkaloid. *Chem Pharm Bull*, 1975, 23: 416
- 6 Chang LC, Bhat KPL, Pisha E, Kennelly E, Fong Harry HS, John M, Kinghron AD. Activity-guided isolation of steroidal alkaloid antiestrogen-binding site inhibitors from *Pachysandra procumbens*. *J Nat Prod*, 1998, 61:1257~1262
- 7 Saxton JE, Battersby AR. Alkaloids of the *Buxaceae* in the Alkaloids (A Specialist Periodical Report). London: Burlington House, 1971, 1:407
- 8 Yu SS, Zou Z, Zhang J, Yu DQ, Cong PZ. Studies on the steroidal alkaloids from *Sarcococca vagans*. *Yaoxue Xuebao*, 1997, 32(11):852~856
- 9 Jayasinghe ULB, Nadeem M, Atta-Ur-Rahman, Choudhary MI, Ratnayake HD, Amtul Z. New antibacterial steroidal alkaloids from *Sarcococca brevifolia*. *Nat Prod Lett*, 1998, 12(2):103~109
- 10 Atta-Ur-Rahman, Anjum S, Farooq A, Khan MR, Choudhary MI. New triterpenoidal alkaloids from the leaves of *Buxus papillosa*. *Nat Prod Lett*, 1998, 11(4):297~304
- 11 Mabberley DJ. The Plant-Book: A Portable Dictionary of the High Plants. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1987
- 12 Cronquist A. An Intergrated System of Classification of Flowering Plants. New York: Columbia Univ Press, 1981
- 13 Chase MW, Douglas ES, Richard GD, David M, Donald HL, Brent DM, Melvin RD, Robert AD, Harold GH. Phylogenetics of seed plants: an analysis of nucleotide sequences from the plastid gene *rbcL*. *Ann Mo Bot Gard*, 1993, 80(3): 528~580
- 14 Solits DE, Pamela SS, Daniel LN, Leigh AJ, William JH, Sara BH, Jennifer AS, Robert KK, Kathleen AK, Mark WC, Susan MS, Elizabech AZ, Shu-Miaw C, Lynn JG. Angiosperm phylogeny inferred from 18S Ribosomal DNA sequences. *Ann Mo Bot Gard*, 1997, 84:1~49
- 15 Qiu YL, Lee L, Bernasconi-Quadroni F, Solits DE, Solits PS, Zanis M, Zaimmer EA, Chen Z, Savolainen V, Chase MW. The earliest angiosperms: evidece from mitochondrial, plastid and nuclear genomes. *Nature*, 1999, 402:404~407
- 16 Angiosperm Phylogeny Groups. An ordinal classification for the families of flowering plants. *Ann Mo Bot Gard*, 1998, 85:531~553