

## 银杉的锯齿烯族成分与系统位置的讨论\*

何关福 马忠武 印万芬 陈梦玲

(中国科学院植物研究所)

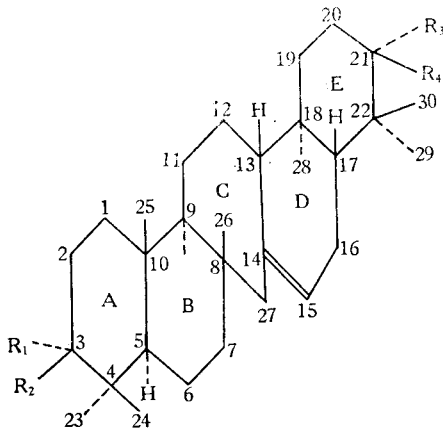
## 摘 要

本文根据我们从银杉树干中分得的一类特殊成分——锯齿烯族七个化合物及其在松科各属中的分布情况,讨论银杉属的系统位置。

银杉 (*Cathaya argyrophylla* Chun et Kuang) 是本世纪五十年代在我国发现的松科新属(单种属)新种<sup>[1]</sup>。银杉属自1958年被发表以来,分类学家和形态学家对该属在松科中的系统位置一直颇感兴趣。根据形态结构特征,有些学者认为本属与松属、云杉属和黄杉属接近,其系统位置可居于松属与云杉属或黄杉属之间<sup>[2]</sup>。本文根据我们从银杉树干中首次分离出来的已知锯齿烯族化合物<sup>[3]</sup>,同松科各有关属进行比较,其结果与上述学者意见基本相符合。

## 银杉属的化学特征

这里仅讨论我们从银杉树干中分离出来的一类锯齿烯族中性三萜的化学特征。我们共分得的银杉锯齿烯族成分有7个:(1)银杉 B (3 $\alpha$ -甲氧基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯), (2)



1. 银杉 B:  $R_1=OCH_3$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3R_4=O$ ;
2. 银杉 C:  $R_1=R_4=H$ ,  $R_2=ACO$ ,  $R_3=OH$ ;
3. 银杉 D:  $R_1=R_4=H$ ,  $R_2=R_3=OH$ ;
4. 银杉 E: 属于上述基本骨架,但具体结构尚未确定;
5. 银杉 F:  $R_1=H$ ,  $R_2=OH$ ,  $R_3R_4=O$ ;
6. 银杉 G:  $R_1R_2=O$ ,  $R_3R_4=O$ ;
7. 银杉 H: 属于上述基本骨架,具体结构还未确定。

图1 锯齿烯族化合物基本骨架

\* 本文承傅立国同志提出宝贵意见,特此感谢。

银杉 C(3 $\beta$ -乙酰氧基-21 $\alpha$ -羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯), (3) 银杉 D(3 $\beta$ , 21 $\alpha$ -二羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯), (4) 银杉 E(化合物 [D]<sup>[7]</sup>), (5) 银杉 F(3 $\beta$ -羟基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯)、(6) 银杉 G(锯齿烯二酮) 和 (7) 银杉 H。其结构式如图 1。

从图 1 结构式可看出, 这些化合物的基本骨架是含有 30 个碳原子的五环三萜类, 是属于一类锯齿烯族化合物。本族化合物的一个重要特点是其 C 环由 7 个碳原子组成。

## 银杉属与松属、云杉属的比较

J. W. Rowe 等人<sup>[4, 5]</sup>于 1964 和 1965 年分别从北美短叶松 (*Pinus banksiana* Lamb.)、糖松 (*P. lambertiana* Dougl.)、火炬松 (*P. taeda* L.) 和长叶松 (*P. palustris* Mill) 等松树中分离到七个锯齿烯族的化合物(见表 1)。J. P. Kutney 等人<sup>[6, 7]</sup>和 I. H. Rogers 等人<sup>[8]</sup>分别于 1967、1968、1969 年从云杉属的西脱卡云杉 (*Picea sitchensis* (Bong) Garr) 中分离到十个锯齿烯族化合物(详见表 1)。

表 1 锯齿烯族化合物在银杉属、松属和云杉属中的分布

锯齿烯族化合物	银杉属	松属	云杉属
3 $\alpha$ -甲氧基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	+	-	+
3 $\beta$ -乙酰氧基-21 $\alpha$ -羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	+	-	-
3 $\beta$ , 21 $\alpha$ -二羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	+	+	+
3 $\beta$ -羟基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	+	+	+
锯齿烯二酮	+	-	-
化合物 [D] <sup>[7]</sup>	+	-	+
银杉 H	+	-	-
3 $\beta$ -甲氧基-21 $\alpha$ -羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	+	-
3 $\beta$ , 21 $\alpha$ -二甲氧基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	+	-
3 $\beta$ -甲氧基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	+	+
3 $\alpha$ , 21 $\beta$ -二羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	+	-
3 $\beta$ , 21 $\beta$ -二羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	+	+
3 $\beta$ -甲氧基-21 $\beta$ -羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	-	+
3 $\alpha$ -甲氧基-21 $\beta$ -羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	-	+
3 $\alpha$ -甲氧基-21 $\beta$ -羟基- $\Delta^{13}$ -锯齿烯	-	-	+
3 $\alpha$ , 21 $\beta$ -二甲氧基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯	-	-	+

注: “+”表示有, “-”表示没有。

从表 1 可看出, 银杉属与松属相比, 它们既各含有不同的锯齿烯族成分, 又含有两个相同的成分, 即: (1) 3 $\beta$ , 21 $\alpha$ -二羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯, (2) 3 $\beta$ -羟基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯。银杉属与云杉属相比, 除含不同锯齿烯族成分外, 有四个成分是两属共有的, 即: (1) 3 $\alpha$ -甲氧基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯, (2) 3 $\beta$ , 21 $\alpha$ -二羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯, (3) 3 $\beta$ -羟基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯, (4) 化合物 [D]。我们还可从表 1 中看出, 有两个化合物是银杉属、松属和云杉属共有的, 即: (1) 3 $\beta$ , 21 $\alpha$ -二羟基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯, (2) 3 $\beta$ -羟基-21-酮基- $\Delta^{14}$ -锯齿烯。从表 1 中, 我们还可看到这样一个事实, 银杉属和松属所含有的锯齿烯族化合物, 其

基本骨架上的双键在 14 位上,但在云杉属所含的化合物中,其中有一个锯齿烯族化合物,其基本骨架上的双键是在 13 位上(见图 2)。

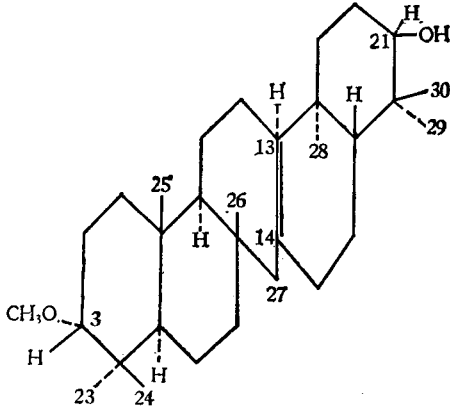


图 2 3 $\alpha$ -甲氧基-21 $\beta$ -羟基- $\Delta^{13}$ -锯齿烯

## 银杉属在松科中的系统位置

我们目前查阅到的资料表明,在松科中,除银杉属以外,仅松属和云杉属含有锯齿烯族这一类化合物。我们用薄层层析法对松属、云杉属、落叶松属、雪松属和冷杉属做了关于锯齿烯族化合物的初步检测,所得结果与此一致。通过银杉属、松属和云杉属化学成分的具体比较,发现这三个属不仅都含有锯齿烯族这一类化合物,并且还含有相同的锯齿烯族成分。因此,很明显,这一共同性可能

支持了分类学家和形态学家意见,即在松科各属中,银杉属是近缘于松属和云杉属。并且,通过对银杉属、松属和云杉属比较,又可看出,银杉属所含的锯齿烯族化合物中,既与后两属有相同的成分,又有不同的成分,这一差异性,也许正说明了这个属的独立性。某些分类学家和形态学家还认为,银杉属与黄杉属在亲缘上也有一定关系。但就我们查阅到的黄杉属化学资料,不仅没有见到关于黄杉属锯齿烯族成分的报道,甚至连普通三萜成分也未见报道。因此,在化学上是否能找到两属间亲缘的证据,有待进一步对两属化合物作深入的比较研究。

## 参 考 文 献

- [1] 陈焕镛、匡可任, 1962: 银杉——我国特产的松柏类植物, *植物学报*, **10** (3): 245—246.
- [2] 胡玉喜、王伏雄、常永祯, 1976: 银杉的比较形态及系统位置的讨论, *植物学报*, **14** (11): 73—77.
- [3] 马忠武、何关福、印万芬、陈梦玲, 1981: 中国特有种子植物银杉树干的中性三萜成分, *植物学报*, **23** (4): 316—322.
- [4] Rowe, J. W., 1964: Triterpenes of pine barks. Identity of pinusenediol and serratenediol. *Tetrahedron Letter*, **34**: 2347.
- [5] Rowe, J. W. and Carol L. Bower, 1965: Triterpenes of pine barks: Naturally occurring derivatives of serratenediol. *Tetrahedron Letters*, **32**: 2745—2750.
- [6] Kutney, J. P. and Ian, H. Rogers, 1968: Novel triterpenes from Sitka spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Garr). *Tetrahedron Letters*, **6**: 761—766.
- [7] Kutney, J. P., I. H. Rogers and J. W. Rowe, 1969: The neutral triterpenes of the bark of *Picea sitchensis* (Sitka spruce). *Tetrahedron* **25**: 3731—3751.
- [8] Rogers, I. H. and L. R. Rozon, 1970: Neutral terpene from the bark of Sitka spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Garr.). *Canadian Journal of Chemistry*, **48** (6): 1021.

## ON SERRATENE COMPONENTS IN RELATION TO THE SYSTEMATIC POSITION OF CATHAYA (PINACEAE)

HE GUAN-FU MA ZHANG-WU YIN WAN-FEN CHENG MON-LING

(*Institute of Botany, Academia Sinica*)

### Abstract

The genus *Cathaya* discovered in Kwangsi, Sichuan, Hunan and Guizhou is endemic in China. Only one species (*C. argyrophylla* Chun et Kuang) has so far been known in the genus. The question on its systematic position in the family *Pinaceae* has been much debated. However, according to some taxonomists and morphologists, this genus is related to genera *Pinus*, *Picea* and *Pseudotsuga* of the *Pinaceae*.

No phytochemical data, especially of serratene components on *Cathaya* have been recorded. This paper deals with the systematic position of *Cathaya* in *Pinaceae* based on seven known components of serratene family which are isolated from the trunk of *Cathaya argyrophylla* growing in Sichuan.

A comparative study on serratene components of *Cathaya* with other genera of *Pinaceae* showed that *Cathaya* is related to genera *Pinus* and *Picea*.