

128.8 (C-2', 6'), 126.1 (C-3', 5'), 128.8 (C-4'), 21.1 (C-1''), 121.2 (C-2''), 139.7 (C-3''), 39.7 (C-4''), 26.3 (C-5''), 123.6 (C-6''), 132.2 (C-7''), 17.7 (C-8''), 25.7 (C-9''), 16.2 (C-10'')。再根据 HMQC 谱归属相关的 C-H 信号, $^1\text{H-NMR}$ 和 EI-MS 谱数据与 5,7-二羟基-8-牻牛儿基双氢黄酮基本一致^[5]。

化合物 III: 白色固体, mp 208 ~ 210 °C。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 HMBC 谱数据与文献报道基本一致^[5,6], 此化合物为灰叶素。

化合物 IV: 无色方晶, mp 154 ~ 156 °C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm(A): 213.4(0.176), 224.0(0.314), 238.8(0.177), 275.4(0.993)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ 谱 δ : 8.19(1H, dd, $J=8.7, 1.8$ Hz, H-5), 6.97(1H, dd, $J=8.7, 2.1$ Hz, H-6), 6.83(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8) 为 AMX 偶合系统, 推测结构中存在 1,3,4 取代苯环。由 7.48(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.95(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 推测结构中存在 1,4 二取代苯环。7.90(1H, s, H-2), 3.89, 3.82(3H, s, each, OCH_3 -7, 4'), 为 2 个甲氧基信号。 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ 谱 δ : 低场区给出 13 个碳信号, 130.1 和 113.9 是其他碳信号高度的 2 倍, 为 1,4 取代苯环上的 4 个对称信号。高场区有 55.8, 55.3 两个甲氧基碳信号, 152.2 (C-2), 124.8 (C-3), 175.9 (C-4), 127.7 (C-5), 114.5 (C-6), 163.9 (C-7), 100.1 (C-8), 157.9 (C-9), 118.3 (C-10), 124.1 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 113.9 (C-3', 5'), 159.5 (C-4'), 55.8(OCH_3 -7), 55.3(OCH_3 -4')。 $^1\text{H-}^1\text{HCOSEY}$ 谱 δ : 8.19 同 6.97 相关, 7.48 同 6.95 相关。HMQC 谱 δ : 8.19 同 127.7, 7.48 同 130.1, 6.97 同 114.5, 6.95 同 113.9, 6.83 同 100.06 相关, 3.90 同 55.8, 3.82 同 55.3 相关。HMBC 谱 δ : 8.19 同 175.9, 163.9, 157.9 相关, 7.90 同 175.9, 157.9, 122.3 相关, 1.48 同 159.5, 130.1, 124.1 相关, 6.97 同 118.3, 100.1

相关, 6.95 同 124.1, 113.9 相关, 6.83 同 163.9, 157.9, 118.3, 114.5 相关, 3.90 同 163.9 相关, 3.82 同 159.5 相关。EI-MS m/z (%): 282(M^+ , 100), 281(25), 150(15), 132(58), 122(10)。根据以上数据确定该化合物的结构为 7,4'-二甲氧基异黄酮, 与文献结构一致^[5]。

化合物 V: 白色针晶, mp 186 ~ 188 °C。结合文献 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS^[5~7] 确定化合物为 7,2',4',5'-四甲氧基异黄酮。

文献报道灰叶素和 7,2',4',5'-四甲氧基异黄酮对 6 种人癌细胞系 A-549, HCT-8, RPMI-7951, TE-671, KB 和 P388 有细胞毒作用 ($\text{ED}_{50} < 10 \mu\text{g}/\text{mg}$)^[8]。此外, 7,4'-二甲氧基异黄酮对 Raji 细胞有高的细胞毒作用。结合已有资料及初筛结果, 认为灰叶素和 7,2',4',5'-四甲氧基异黄酮可能为细胞毒活性主要成分, 紫穗槐体外细胞毒活性具体由何种成分引起, 还是各成分间的协同作用, 尚有待进一步证实。

References:

- [1] Hou K Z. *A Dictionary of the Families and Genera of Chinese Seed Plants* (中国种子植物科属词典) [M]. Beijing: Science Press, 1982.
- [2] China Pharmaceutical University. *Thesaurus of Chinese Materia Medica* (中药辞海) [M]. Beijing: China Medicopharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1996.
- [3] Chinese Medicinal Material Company. *Major Records of Chinese Materia Medica Resources in China* (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [4] Qu Q Y, Bai Z C, Shi D Y, et al. Study on the insecticidal constituents from the leaves of *Morpha fruticosa* L. [J]. *Acta Bot Boreal-occident Sin* (西北植物学报), 1998, 18(2): 311-313.
- [5] Somleva T, Ognyanov I. New rotenoids in *Amorpha fruticosa* fruits [J]. *Planta Med*, 1985, (3): 219-221.
- [6] Hiroki T, Midori K, Takao K, et al. Structural elucidation and chemical conversion of amorphispirone, a novel spironone from *Amorpha fruticosa*, to rotenoids [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(1): 187-190.
- [7] Ognyanov I, Somleva T. Rotenoids and 7,2',4',5'-tetramethoxyisoflavone in *Amorpha fruticosa* L. fruits [J]. *Planta Med*, 1980, 38: 279-280.
- [8] Li L P, Wang H K. Antitumor agents, 138. rotenoids and isoflavones as cytotoxic constituents from *Amorpha fruticosa* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(5): 690-698.

南五味子种子挥发油成分的 GC-MS 分析

唐志书, 崔九成

(陕西中医学院 药剂教研室, 陕西 咸阳 712083)

南五味子系木兰科植物华中五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wills. 的干燥成熟果实。主

收稿日期: 2005-02-25

基金项目: 陕西省中医管理局重点项目 (044)

作者简介: 唐志书 (1972—), 男, 陕西省镇巴县人, 毕业于陕西中医学院药学系中药专业, 陕西省中药制药重点学科带头人, 从事中药新药及新剂型的开发研究工作, 主持或参与了复方三七滴丸、秦七风湿滴丸等 10 余项新药开发研究工作, 获省级科技进步奖 3 项, 并荣获陕西省优秀青年科技人才、咸阳市优秀青年科技人才等荣誉。

产陕西、河南、安徽、湖北。早期仅作为正品五味子的一种被广泛收载于各种中药专著及各版药典,然而由于该品种在生境分布、化学成分、组成及药效等方面与五味子 *S. chinensis* (Turcz.) Baill. (称北五味子、辽五味子)存在一定差异,故《中国药典》2005年版将其作为南五味子的正品来源收载。南五味子种子含挥发油及木脂素类成分等,其中挥发油具有镇咳作用^[1,2]。关于五味子挥发油的研究以北五味子较多^[3,4],而对来源明确的华中五味子种子挥发油的研究尚未见报道。本实验采用 GC-MS 联用技术对陕西产南五味子种子挥发油进行了分析。

1 实验部分

1.1 样品及挥发油的提取:南五味子药材购自陕西省山阳县,经我院生药室鉴定为华中五味子 *S. sphenanthera* Rehd. et Wills.。称取南五味子药材 500 g,加水适量,浸泡 30 min 后煮沸,冷水冲洗、揉搓除去果肉,低温干燥,得种子 170 g (34%左右)。称取种子 50 g,捣碎,于挥发油提取器上提取 6 h,将所得挥发油用少量乙醚溶解,无水硫酸钠脱水,滤过,挥去乙醚,得到淡黄色南五味子种子挥发油 0.9 mL (1.8%)。

1.2 仪器及实验条件:日本岛津 GCMS-QP2010 型气质联用仪。气相色谱条件:DB-5 石英毛细管柱

(30 nm × 0.32 mm);载气为高纯氮气;进样口温度为 200 °C;程序升温 60 °C 保持 2 min 后,以 8 °C/min 上升至 220 °C,保持 10 min。质谱条件:电子轰击源 EI;电子能量 70 eV;扫描范围 40~500 amu;离子源 200 °C。

2 结果及讨论

2.1 将南五味子种子挥发油用 GCMS-QP2010 型气质联用仪进行分离、鉴定,气相色谱给出 30 个峰,经质谱分析,对每个色谱峰的化合物给出特定的 MS 峰,经计算机库贮存信息检索,初步鉴定出 22 种化合物,占挥发油总量的 68.05%。其中,质量分数较高的有 α -檀香烯 (10.65%)、 δ -榄香烯 (6.48%)、 β -雪松烯 (11.49%)、 γ -杜松萜烯 (10.87%)、2-(4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-2)-1-丙烯醇 (5.42%) 和 2 种未检出的化合物峰 22 (16.79%)、峰 27 (10.07%)。结果见表 1。

2.2 从检出的 22 种化合物来看,其中的 3 与 7 号峰及 8 与 13 号峰的质谱数据和计算机检索结果完全一致。分析认为,可能为同一化合物的不同立体异构所致。

2.3 从检出的化合物结构可以看出,南五味子种子挥发油成分主要为倍半萜类(包括萜烯及含氧衍生物-醇、醚、酮等)化合物。

表 1 南五味子种子挥发油成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 Analysis of volatile oil from seed of *S. sphenanthera* by GC-MS

序号	化 合 物	质量分数 /%	序号	化 合 物	质量分数 /%
1	α -檀香烯	10.65	17	β -檀香烯	1.04
2	1,10-土青木香烯	0.62	18	未检出	0.47
3	γ -蛇麻烯	2.18	19	α -红没药醇	0.76
4	异喇叭烯	0.49	20	α -檀香醇	3.73
5	δ -榄香烯	6.48	21	2-亚甲基-6,8,8-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一烷-3-醇	0.44
6	未检出	0.88	22	未检出	16.79
7	γ -蛇麻烯	1.12	23	未检出	1.48
8	β -雪松烯	11.49	24	6-(1,3-二甲基-丁基-1,3-二烯基)-1,5,5-三甲基-7-氧杂-二环[4.1.0]-2-庚烯	2.02
9	(R)-(+)-花侧柏烷	1.62	25	2-(4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-2)-1-丙烯醇	5.42
10	γ -杜松萜烯	10.87	26	未检出	0.64
11	未检出	1.12	27	未检出	10.07
12	2,4a,5,6,7,8,9,9a-八氢-3,5,5-三甲基-9-亚甲基-1H-苯并环庚烯	0.85	28	α -义茴香烯	1.33
13	β -雪松烯	2.46	29	4,6,6-三甲基-2-(3-甲基丁基-1,3-二烯基)-3-氧杂三环[5.1.0.0(2,4)]辛烷	1.12
14	9,10-环异长松叶烯	0.50	30	未检出	0.50
15	大根香叶烯 B	2.17			
16	半蒽蒎醇	1.03			

References:

- [1] Xiao P G. *Modern Chinese Materia Medica* (新编中药志) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] Zheng H Z. *Modern Study and Application of Chinese Materia Medica* (中药现代研究与应用) [M]. Beijing: Xueyuan Press, 1999.
- [3] Wang Y, Wang J F, Cui Y H, et al. Analysis of the essential oil from the seeds of *Schisandra chinensis* by GC-MS [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2001, 36(2): 91.
- [4] Li X N, Cui H, Song Y Q, et al. Analysis of the essential oil of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. with GC/MS [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(3): 215-219.