

- [3] 中国科学院上海药物研究所. 中草药有效成分提取与分离 [M]. 第二版. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.
- [4] 张惟杰. 复合多糖生化研究技术 [M]. 第二版. 杭州: 浙江大学出版社, 1994.
- [5] 周慧萍, 朱海燕, 陈琼华. 浒苔多糖的分离、纯化和分析 [J]. 生物化学杂志, 1995, 11(1): 91-94.
- [6] 张冀伸. 有关糖复合物的分级纯化、结构确定、生物活性的几个问题 [J]. 生命的化学, 1994, 14(6): 42-44.

大蒜有机硫化物的研究 (II)

陆茂松¹, 闵吉梅^{2*}, 王 夔^{2*}

(1. 启东市药品检验所, 江苏 启东 226200 2. 北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 目的 对大蒜的有机硫化物进行了研究. 方法 利用硅胶柱层析, 硅胶薄层层析, 高效液相进行分离, 根据化合物的光谱数据鉴定其结构. 结果 从大蒜乙醚和环己烷提取物中分得 2 个化合物和 1 组混合物, 分别鉴定为: *E*-丙烯醛基烯丙基二硫化物 (I), 3-乙烯基-4H-1, 2-二硫杂苯-1-氧化物 (II), (*E/Z*)-1-丙烯基烯丙基硫代亚磺酸酯 (III). 结论 化合物 I 和 II 为新化合物.

关键词: 大蒜; 有机硫化物; *E*-丙烯醛基烯丙基二硫化物; 3-乙烯基-4H-1, 2-二硫杂苯-1-氧化物
中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)12-1059-03

Studies on organosulfur compounds of *Allium sativum* II

LU Mao-song¹, MIN Ji-mei², WANG Kui²

(1. Qidong Institute for Drug Control, Qidong 226200, China; 2. National Research Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Peking University, Beijing 100083, China)

Abstract **Object** To study the organosulfur compounds of *Allium sativum* L. **Methods** Compounds were separated by silica gel column and TLC, HPLC. Their structures were elucidated by spectroscopic analysis. **Results** One disulfided, 3-allyldisulfanyl-propenal (I) and one dithiin, 3-vinyl-3, 4-dihydro-[1, 2] dithiin-1-oxide (II) and one thiosulfinate, (*E/Z*) 1-propenyl allyl thiosulfinate (III) were identified. **Conclusion** Compounds I and II are new.

Key words *Allium sativum* L.; organosulfur compounds; 3-allyldisulfanyl-propenal; 3-vinyl-3, 4-dihydro-[1, 2] dithiin-1-oxide

大蒜为百合科植物大蒜 *Allium sativum* L. 的鳞茎, 是一种常用民间草药, 现代研究表明大蒜具有杀菌、抗病毒、抗肿瘤、调血脂等多种药理活性^[1-4]。大蒜破碎后所生成的大蒜素 (allicin) 是大蒜药理活性的化学基础, 但大蒜素在室温下不稳定, 易转化为阿霍烯类 (ajoenes), 乙烯基二硫杂苯类 (vinyl dithiins) 和硫醚类 (sulfides) 等有机硫化物^[3-5]。前文我们曾报道从大蒜环己烷提取物中得到了阿霍烯类及乙烯基二硫杂苯类等 9 个有机硫化物^[6], 现又从大蒜乙醚和环己烷提取物中分得了 2 个新的有机硫化物和 1 组混合物, 根据波谱数据分析确定了它们的结构。

化合物 I: 无色油状液体 EI-MS 给出分子离

子峰为 160 [M]⁺, 结合¹H NMR 和¹³C NMR 推出分子式为 C₆H₈S₂O。IR 光谱中 1 667 cm⁻¹ 吸收峰表明分子中存在羰基, 1 118 cm⁻¹ 吸收峰表明分子中存在二硫键, 2 918, 1 558, 943 cm⁻¹ 吸收峰表明分子中存在端乙烯基。¹H NMR 显示 1 个醛质子信号, δ 9.54 (1H, d, J = 7.5 Hz), 结合¹³C NMR 中羰基碳信号 δ 189.33, 推断该化合物存在醛基。¹H NMR 谱表明化合物 I 中有 1 个烯丙基 [δ 3.40 (2H, d, J = 7.2 Hz); 5.82 (1H, d, d, t, J = 14.7, 10.8, 7.2 Hz); 5.19 (1H, d, J = 10.8 Hz); 5.20 (1H, d, J = 14.7 Hz)], 1 个双键 [δ 6.59 (1H, d, d, J = 15.6, 7.5 Hz); 7.52 (1H, d, J = 15.6 Hz, E-SC(H)=CH)]。从其偶合情况及偶合常数看, δ 6.59 应为 2 位质子信号, 其发

* 收稿日期: 2002-04-29

基金项目: 北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室客座研究资助项目

* 通讯作者

生了双重偶合,偶合常数为 15.6 Hz(与 3 位质子偶合)及 7.5 Hz(与 1 位质子偶合),故此双键与羰基直接相连,受此 π π 共轭效应影响,3 位 H 及 3 位 C 向低场位移,2 位 H 及 2 位 C 向高场位移。综上所述推断此化合物的结构为 *E*-丙烯醛基烯丙基二硫化物,其 ^{13}C NMR, ^1H - ^1H COSY 和 ^1H - ^{13}C COSY 也确证了它的结构及 C, H 归属,该化合物未见报道,为一新化合物。

化合物 II: 浅黄色油状液体 EI-MS 给出分子离子峰为 160 [M]⁺, 结合 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 推出分子式为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2\text{O}$ IR 光谱中 1 080 cm^{-1} 吸收峰表明分子中存在亚砷, 2 923, 1 410, 937 cm^{-1} 吸收峰表明分子中存在端乙烯基。 ^1H NMR 谱表明化合物 II 中有 1 个分子端乙烯基 [δ 5.73(1H, d, d, d, J = 17.1, 10.2, 7.2 Hz); 5.54(1H, d, J = 17.1 Hz); 5.37(1H, d, J = 10.2 Hz)], 1 个环内双键 [δ 6.16(1H, m); 6.20(1H, d, J = 10.0 Hz)], 1 个次甲基 δ 3.38(1H, m), 1 个亚甲基 δ 2.70(2H, m)。 ^1H - ^1H COSY 中显示 H-3 与 H-4, H-3 与 H-7 H-4 与 H-5, H-5 与 H-6 相关。因环内双键与亚砷相连,受此 π π 共轭效应影响, ^{13}C NMR 谱中 δ C-5(122.19) 向低场位移。 C-6(113.45) 向高场位移。综上所述推断此化合物的结构为 3-乙烯基-4H-1, 2-二硫杂苯-1-氧化物, 该化合物未见报道,为一新化合物。化合物 I 和 II 的化学结构式见图 1

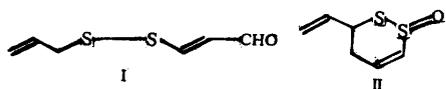


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

1 仪器与材料

红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定,直接涂片;核磁共振用 Varian-V xr300 核磁共振仪测定, TMS 为内标;质谱用 MS 20-250 质谱仪测定;高效液相色谱柱 KYGW C_{18} , 10 μm , 15 mm \times 150 mm;层析用硅胶由青岛海洋化工厂生产。

2 提取与分离

取大蒜 3.0 kg, 粉碎,加 2 倍量水浸渍并用稀酸调节 pH 至 4, 过滤,水提取液用乙醚萃取(3 \times 600 mL),无水硫酸钠干燥后减压浓缩,残留物配成 10% 甲醇溶液室温放 4 d, 过滤,减压浓缩得 6 g 油状物,将其经硅胶柱层析,以环己烷-乙酸乙酯系统进行梯度洗脱,所得组份经薄层板制备,经高效液相制备分离,分别得到化合物: I (5 mg), III (50 mg) 另取大蒜 5.0 kg, 粉碎,按文献方法^[6]提取分离得到

化合物 II (5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色油状液体 EI-MS m/z (%): 160 [M]⁺ (30), 87(100), 73(15), 58(18), 41(30), IR $_{\text{max}}$ cm^{-1} : 2 918, 1 667 (C=O), 1 558, 1 118, 943 ^1H NMR (CDCl₃) δ 9.54(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1), 6.59(1H, dd, J = 15.6, 7.5 Hz, H-2), 7.52(1H, d, J = 15.6 Hz, H-3), 3.40(2H, d, J = 7.2 Hz, H-6), 5.82(1H, dd, t, J = 14.7, 10.8, 7.2 Hz, H-7), 5.19(1H, d, J = 10.8 Hz, H-8), 5.20(1H, d, J = 14.7 Hz, H-8) ^{13}C NMR (CDCl₃) δ 189.33 (C-1), 128.27 (C-2), 156.81 (C-3), 41.03 (C-6), 131.66 (C-7), 120.13 (C-8) 根据以上数据推断化合物 I 的结构为 *E*-丙烯醛基烯丙基二硫化物。

化合物 II: 浅黄色油状液体 EI-MS m/z (%): 160 [M]⁺ (4), 112(90), 97(37), 85(20), 79(100), 71(23), IR $_{\text{max}}$ cm^{-1} : 2 923, 1 410, 1 080 (S=O), 937 ^1H NMR (CDCl₃) δ 2.70(2H, m, H-4), 3.38(1H, m, H-3), 6.16(1H, m, H-5), 6.20(1H, d, J = 10.0 Hz, H-6), 5.73(1H, ddd, J = 17.1, 10.2, 7.2 Hz, H-7), 5.44(1H, d, J = 17.1 Hz, H-8), 5.37(1H, d, J = 10.2 Hz, H-8) ^{13}C NMR (CDCl₃) δ 57.52 (C-3), 29.76 (C-4), 122.19 (C-5), 113.45 (C-6), 129.71 (C-7), 121.56 (C-8) 根据以上数据推断化合物 II 的结构为 3-乙烯基-4H-1, 2-二硫杂苯-1-氧化物。

化合物 III: 浅黄色油状液体 EI-MS m/z (%): 162 [M]⁺ (45), 145(62), 114(82), 100(75), 85(65), 72(88), 71(100), 58(35), 43(55), 41(60), IR $_{\text{max}}$ cm^{-1} : 2 910, 1 091 (S=O), 1 628, 937 ^1H NMR (CDCl₃) δ 1.85(3H, m, H-1), 3.80(2H, m, H-6), 5.36(2H, m, H-8), 5.88(2H, m, H-2, H-7), 6.31(1H, m, H-3) ^{13}C NMR (CDCl₃) δ 19.05 (C-1), 115.56 (C-2), 144.09 (C-3), 59.63 (C-6), 125.82 (C-7), 123.99 (C-8), 15.22 (C-1'), 116.76 (C-2'), 137.30 (C-3'), 60.09 (C-6'), 125.76 (C-7'), 124.13 (C-8') 经与文献对照^[5], 鉴定化合物 III 为 (*E/Z*) 1-丙烯基烯丙硫代亚磺酸酯。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] Padama P, Tadi W. Organosulfur compounds of garlic modulate mutagenesis, metabolism, and DNA binding of aflatoxin B₁ [J]. Nutr Cancer. 1991, 15(2): 87-95.
- [3] Eric B, Saleem A, James L C, et al. Antithrombotic organo-

- sulfur compounds from garlic: Structure, mechanistic, and synthetic studies [J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(22): 7045-7055.
- [4] Heinrich P K, Larry D L. The Science and therapeutic Application of *Allium sativum* L. and Related Species: second edition [M]. Maryland USA: Williams & Wilkins, 1996.
- [5] Larry D L, Wang Z Y, Bronwyn G H. Identification and HPLC quantitation of the sulfides and dialk(en)yl thiosulfonates in commercial garlic products [J]. *Planta Med*, 1991, 57: 363-371.
- [6] 陆茂松, 闵吉梅, 王 夔. 大蒜有机硫化物的研究 [J]. *中草药*, 2001, 32(10): 867-870.

祖师麻中的双黄酮类成分研究

周光雄, 杨永春, 石建功*, 胡文言*
(中国医学科学院药物研究所, 北京 100050)

摘要: 目的 分离并鉴定祖师麻 *Daphne giraldii* 中的黄酮类化合物。方法 利用硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶色谱分离双黄酮类成分, 用核磁和质谱等谱学方法确定化合物的结构。结果 分离并鉴定了 4 个双黄酮类化合物 daphnodorins A-D₁ (I ~ IV)。结论 首次从祖师麻中得到化合物 daphnodorins A-D₁, 这类结构的双黄酮化合物目前仅发现于该属植物。

关键词: 祖师麻; 双黄酮; daphnodorins A-D₁

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)12-1061-03

Study on biflavonoids from stem bark of *Daphne giraldii*

ZHOU Guang-xiong, YANG Yong-chun, SHI Jian-gong, HU Wen-yan

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

Abstract Object To isolate and identify the biflavonoids from the stem bark of *Daphne giraldii* Nitsche. **Methods** The flavonoids were isolated and purified by column chromatography on silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were determined by spectroscopic methods, including IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, HMBC and FAB-MS. **Results** Four biflavonoids daphnodorins A-D₁ (I ~ IV) were isolated from the stem bark of *D. giraldii*. **Conclusion** The above four biflavonoids were isolated from the title plant only.

Key words the stem bark of *Daphne giraldii* Nitsche; biflavonoids; daphnodorins A-D₁

祖师麻为瑞香料瑞香属植物黄瑞香 *Daphne giraldii* Nitsche 的茎皮, 具有祛风通络, 祛瘀止痛之功效, 常用于关节风湿痛等症^[1]。以前报道其中含有香豆素类、二萜原酸酯类、酚苷类和常见的黄酮类成分^[2-4]。日本学者从同属植物瑞香 *D. odora* 和芫花 *D. genkwa* 中, 除分离得到与祖师麻相似的以上各类成分外, 连续报道了一系列具有特殊结构的双黄酮类化合物^[5-10], 而祖师麻中尚无双黄酮类成分的报道。因此, 我们进一步对民间常用草药祖师麻中的双黄酮类成分进行了研究。结果表明, 其中主要含有 daphnodorins A-D₁ (I ~ IV)。因此, 除香豆素类和二萜原酸酯类成分外, 双黄酮类成分是瑞香属植物

中共有的另外一类特有成分, 对该属植物的化学分类和活性成分研究具有重要意义。本文报道祖师麻中 daphnodorins A-D₁ (I ~ IV) 的分离和结构鉴定。

1 仪器和材料

熔点用 XT4 型显微熔点测定仪测定, 温度计未校正; 红外光谱用 Inlet FT 红外仪; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Varian-300 型核磁共振仪; FAB-MS 用 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪; 旋光用 Perkin-Elmer 旋光仪。柱色谱用硅胶 (160-200 目) 及薄层用硅胶 GF₂₅ 均为青岛海洋化工厂产品, 所用溶剂均为分析纯, 由北京化学试剂厂和天津化学试剂厂生产。

祖师麻 (黄瑞香茎皮) 采自甘肃省武威地区, 植物

* 收稿日期: 2002-05-14

作者简介: 周光雄 (1963-), 男, 中国医学科学院药物研究所副研究员, 博士, 美国亚利桑那大学博士后, 主要从事中草药和微生物中活性物质研究。Tel (010) 83154789

* 通讯作者