

· 资源及质量评价 ·

## 大蒜地上部分中 1 个新的酚苷类化合物

胡斌<sup>1</sup>, 匡海学<sup>1</sup>, 幸运杰<sup>1</sup>, 王秋红<sup>1,2\*</sup>

(1. 黑龙江中医药大学 黑龙江省中药及天然药物药效物质基础研究重点实验室 教育部北药基础与应用研究重点实验室, 哈尔滨 150040; 2. 广东药科大学 中药学院, 广州 510006)

**[摘要]** 目的: 研究大蒜 *Allium sativum* 地上部分正丁醇萃取部位的化学成分。方法: 大蒜地上部分用 70% 乙醇加热回流提取, 合并提取液减压回收溶剂得总提取物, 总提取物稠膏以适量蒸馏水混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯及水饱和正丁醇萃取, 得石油醚萃取部位、乙酸乙酯萃取部位和正丁醇萃取部位, 对正丁醇萃取部位采用正相硅胶柱色谱, ODS 柱色谱及制备 HPLC 等手段进行分离纯化, 并根据所得化合物的理化性质和 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT, HMBC 及 HR-ESI-MS 等波谱数据鉴定其结构。结果: 从大蒜地上部分正丁醇萃取部位分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 2-甲氧基-苯酚-1-*O*- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(1), 苯乙醇-4-*O*- $\beta$ -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-葡萄糖苷(2), 反式白藜芦醇 3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(3), 豆甾醇(4),  $\beta$ -谷甾醇(5), 豆甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(6), 胡萝卜苷(7)。结论: 化合物 1 属于酚苷类的新化合物, 并将其命名为大蒜新苷 J; 化合物 2~7 属于首次从该植物中发现。

**[关键词]** 大蒜; 地上部分; 酚苷类; 大蒜新苷 J; 植物甾醇类

**[中图分类号]** R284.2; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)22-0121-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfx.20192215

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190808.0940.002.html>

**[网络出版时间]** 2019-08-08 11:12

## New Phenolic Glycoside from Aerial Part of *Allium sativum*

HU Bin<sup>1</sup>, KUANG Hai-xue<sup>1</sup>, XIN Yun-jie<sup>1</sup>, WANG Qiu-hong<sup>1,2\*</sup>

(1. Heilongjiang Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine (TCM) and Natural Medicine Pharmacodynamic Material Basis, Key Laboratory of Basis and Application Research of Northern Medicine under Ministry of Education, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China; 2. School of TCM, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents from the aerial part of *Allium sativum*. **Method:** The aerial part of *A. sativum* was treated by heating reflux extraction with 70% ethanol. The combined extracting solution was treated with decompressed recovery solvent to obtain the total extract. The total extract's thick paste was suspended with an appropriate amount of distilled water, and then extracted with petroleum ether, ethyl acetate and water-saturated *n*-butyl alcohol to obtain petroleum ether extraction fraction, ethyl acetate extraction fraction and *n*-butyl alcohol extraction fraction. The *n*-butyl alcohol extraction fraction was isolated and purified by positive phase silica gel column chromatography, ODS column chromatography and preparative HPLC, etc. The structures of the chemical constituents were elucidated by means of physicochemical properties and spectroscopic analysis, and spectral data, like <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT, HMBC and HR-ESI-MS. **Result:** Seven compounds were isolated and identified as 2-methoxy-phenol-1-*O*- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-

**[收稿日期]** 20190705(004)

**[基金项目]** 国家重点研发计划“中医药现代化研究”重点专项(2018YFC1707100)

**[第一作者]** 胡斌, 博士, 从事中药及复方药效物质基础研究, E-mail: hubin12332117@sina.com

**[通信作者]** \*王秋红, 博士, 教授, 从事中药炮制研究及中药药效物质基础和作用机制研究, Tel: 020-39353241, E-mail: qhwang668@sina.com

glucopyranoside (1), phenyl-ethanol-4-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl- (1  $\rightarrow$  6) - $\beta$ -*D*-glucopyranoside (2), *trans*-resveratrol 3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (3), stigmaterol (4),  $\beta$ -sitosterol (5), stigmaterol-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (6) and daucosterol (7). **Conclusion:** Compound 1 is a new phenolic glycoside named dasuanxinoside J, and compounds 2-7 are isolated from *A. sativum* for the first time.

[Key words] *Allium sativum*; aerial part; phenolic glycosides; dasuanxinoside J; phytosterols

大蒜为百合科葱属半年生草本植物,以地下鳞茎入药,原产于亚洲西部或欧洲,已有悠久的栽培和应用历史<sup>[1]</sup>。其味辛,性温,归脾、胃、肺经;具有解毒消肿,杀虫,止痢之功效;常用于痈肿疮疡,疥癣,肺癆,顿咳,泄泻,痢疾等<sup>[2]</sup>。现代研究表明,大蒜鳞茎中主要包含有机硫化合物、甾体皂苷类、黄酮类、脑苷类、酚类、氨基酸、多糖、蛋白质及挥发油等类型的化学成分;具有抗心血管疾病、抗病原微生物、抗肿瘤及免疫调节等广泛的药理活性<sup>[3-6]</sup>。大蒜作为不可缺少的药食两用植物,市场需求量巨大,世界各国都有栽培,其中我国是世界上最大的大蒜种植和出口国,种植遍布全国各地,又以山东、河南、江苏等省为主产区,全国种植面积约 1 000 多万亩,占世界大蒜栽培面积的三分之二<sup>[7]</sup>。因大蒜传统的药用部位仅限于地下鳞茎,每逢大蒜采收季节,切取蒜头后,地上部分直接扔弃,造成地上部分资源严重浪费。为充分利用大蒜地上部分,本文对大蒜地上部分进行了系统的化学成分研究,从其正丁醇部位中分离得到 7 个化合物,分别鉴定为 2-甲氧基-苯酚-1-*O*- $\alpha$ -*L*-吡喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(1),苯乙醇-4-*O*- $\beta$ -*D*-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(2),反式白藜芦醇 3-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(3),豆甾醇(4), $\beta$ -谷甾醇(5),豆甾醇-3-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(6),胡萝卜苷(7)。其中化合物 1 为酚苷类新化合物,并将其命名为大蒜新苷 J;化合物 2~7 属于首次从大蒜植物中发现。结构见图 1。

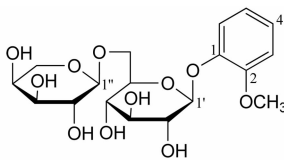


图 1 化合物 1 的结构式

Fig.1 Structure of compound 1

### 1 材料

UltiMate 3000 型 UPLC, ORBITRAP FUSION 型 HR-ESI-MS, TRACE1300-ISQ 型 GC-MS (Thermo 公司); e2695-2998-2424 型分析 HPLC, 2535-2489-2414 型制备 HPLC (Waters 公司); Bruker-400 型超

导核磁共振光谱仪 (Bruker 公司)。柱色谱硅胶 (80~100, 200~300 目) 及薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品;柱色谱反相 ODS (ODS-A-HG, 日本 YMC 公司); COSMOSIL 5C<sub>18</sub>-MS-II 分析型色谱柱 (4.6 mm  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m); Thermo Hypersil GOLD 制备型色谱柱 (21.2 mm  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m)。甲醇 (色谱纯, Fisher); 其他试剂分析纯均由天津市大茂化学试剂厂提供。

大蒜地上部分于 2017 年 7 月采自哈尔滨地区,由黑龙江中医药大学药学院王振月教授鉴定为百合科葱属植物蒜 *Allium sativum* 的地上部分。样品标本保存于黑龙江中医药大学药学院。

### 2 提取与分离

大蒜地上部分 30 kg 用 70% 乙醇加热回流提取 2 次,每次 2 h,滤过,合并滤液,回收溶剂得总提取物稠膏 2 723 g。将稠膏用适量蒸馏水混悬,依次用适量的石油醚、乙酸乙酯及水饱和正丁醇萃取,得正丁醇萃取组分 396 g。

取正丁醇组分 194 g,将其进行硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇 (20:1~1:1) 梯度洗脱,经 TLC 检识合并相似成分,得到 10 个流分 (Fr. 1~Fr. 10)。Fr. 1 流分经反复正相硅胶柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯 60:1~8:1) 分离纯化得化合物 4 (8.0 mg) 和 5 (32.9 mg)。Fr. 3 流分通过硅胶柱色谱,用二氯甲烷-甲醇 (40:1~1:1) 为洗脱剂进行梯度洗脱,分成 6 个子流分 (Fr. 3-1~Fr. 3-6); Fr. 3-4 经反复 ODS 柱色谱 (甲醇-水 40:60~100:0) 分离纯化得化合物 6 (42.9 mg) 和 7 (77.1 mg)。Fr. 6 流分通过 ODS 柱色谱,用甲醇-水 (10:90~100:0) 为洗脱剂进行梯度洗脱,分成 10 个子流分 (Fr. 6-1~Fr. 6-10); Fr. 6-2 经制备 HPLC 分离纯化 (甲醇-水 30:70) 得化合物 1 (61.4 mg); Fr. 6-5 经制备 HPLC 分离纯化 (甲醇-水 40:60) 得化合物 2 (6.2 mg) 和 3 (6.7 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末 (甲醇)。Molish 反应呈阳性;酸水解 GC-MS 检出 *D*-葡萄糖和 *L*-阿拉伯糖。HR-ESI-MS 在  $m/z$  441.136 7 (计算值 441.136 7) 处给出 [M + Na]<sup>+</sup> 离子峰,因此确定其

相对分子质量为 418, 结合  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR 及 DEPT 数据推测其分子式为  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ , 计算不饱和度为 6。

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 谱中, 在芳香区  $\delta_{\text{H}}$  7.16 (1H, dd,  $J = 7.6, 1.8$  Hz), 6.97 (1H, dd,  $J = 7.6, 2.1$  Hz), 6.93 (1H, dd,  $J = 7.4, 2.1$  Hz) 和 6.89 (1H, dd,  $J = 7.4, 2.0$  Hz) 处呈现一组 ABCD 偶合系统的质子信号, 提示该化合物中存在 1,2-二取代苯环结构; 在  $\delta_{\text{H}}$  4.88 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz) 和 4.17 (1H, d,  $J = 6.2$  Hz) 处分别出现 1 个葡萄糖基和 1 个阿拉伯糖基上的端基质子信号, 根据偶合常数可知葡萄糖苷键为  $\beta$  构型; 另外  $\delta$  3.76 (3H, s) 处为甲氧基的质子信号。

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 谱中, 总共呈现 18 个碳信号, 其中  $\delta_{\text{C}}$  146.5, 148.9, 112.6, 122.0, 121.0 和 115.8 处为 1,2-二取代苯环的碳信号;  $\delta_{\text{C}}$  100.1, 73.2, 76.7, 69.8, 75.8 和 67.8 处为一组  $\beta$ -D-葡萄糖基上的碳信号;  $\delta_{\text{C}}$  103.2, 70.6, 72.4, 67.3 和 64.8 处为一组阿拉伯糖基上的碳信号, 端基碳原子化学位移值表明该苷键为  $\alpha$ -构型; 另外,  $\delta_{\text{C}}$  55.6 处为甲氧基的碳信号。以上信息表明, 该化合物为酚苷类成分。

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱中, 可见  $\delta_{\text{H}}$  7.16 (1H, dd,  $J = 7.6, 1.8$  Hz) 和 6.89 (1H, dd,  $J = 7.4, 2.0$  Hz) 处的 2 个芳香质子信号互为相关,  $\delta_{\text{H}}$  6.89 (1H, dd,  $J = 7.4, 2.0$  Hz) 和 6.93 (1H, dd,  $J = 7.4, 2.1$  Hz) 处的 2 个芳香质子信号互为相关,  $\delta_{\text{H}}$  6.93 (1H, dd,  $J = 7.4, 2.1$  Hz) 和 6.97 (1H, dd,  $J = 7.6, 2.1$  Hz) 处的 2 个芳香质子信号互为相关。见图 2。

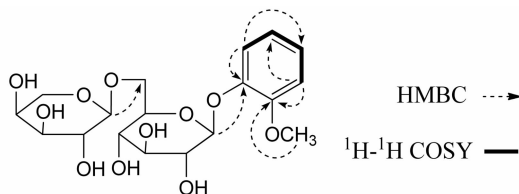


图 2 化合物 1 关键的 HMBC 和  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 相关  
Fig. 2 Key HMBC and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY correlation of compound 1

HMBC 谱中,  $\delta_{\text{H}}$  4.88 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz) 处的葡萄糖端基质子信号与  $\delta_{\text{C}}$  146.5 处的 1,2-二取代苯环上 1 位碳信号相关,  $\delta_{\text{H}}$  4.17 (1H, d,  $J = 6.2$  Hz) 处的阿拉伯糖端基质子信号与  $\delta_{\text{C}}$  67.8 处的葡萄糖 6 位碳信号相关, 从而确定了糖取代基与苷元的连接位置及阿拉伯糖与葡萄糖的连接顺序;  $\delta_{\text{H}}$  3.76 (3H, s) 处的甲氧基质子信号与  $\delta_{\text{C}}$  148.9 处的 1,2-二取代苯环上 2 位碳信号相关;  $\delta_{\text{H}}$  7.16 (1H, dd,  $J = 7.6, 1.8$  Hz) 处的质子信号分别与  $\delta_{\text{C}}$  146.5, 148.9 和 122.0 处的碳信号相关,  $\delta_{\text{H}}$  6.97 (1H, dd,  $J = 7.6, 2.1$  Hz) 处的质子信号分别与  $\delta_{\text{C}}$  148.9 和 121.0 处的碳信号相关。

综上, 对化合物 1 的 1D, 2D-NMR 及 HR-ESI-MS 等波谱进行综合解析, 并将该化合物  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中的全部信号进行了归属, 见表 1。据此将该化合物的化学结构确定为 2-甲氧基-苯酚-1-O- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [2-methoxy-phenol-1-O- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside], 经检索化合物 1 为新化合物, 并将其命名为大蒜新苷 J (dasuanxinoside J)。

表 1 化合物 1 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 和  $^1\text{H}$ -NMR 数据

Table 1  $^{13}\text{C}$ -NMR and  $^1\text{H}$ -NMR data of compound 1

碳位	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	碳位	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1	146.5		5'	75.8	3.50 (1H, m)
2	148.9		6'	67.8	3.93 (1H, br d, $J = 9.7$ Hz), 3.54 (1H, m)
3	112.6	6.97 (1H, dd, $J = 7.6, 2.1$ Hz)	Ara-1''	103.2	4.17 (1H, d, $J = 6.2$ Hz)
4	122.0	6.93 (1H, dd, $J = 7.4, 2.1$ Hz)	2''	70.6	3.36 (1H, m)
5	121.0	6.89 (1H, dd, $J = 7.4, 2.0$ Hz)	3''	72.4	3.33 (1H, m)
6	115.8	7.16 (1H, dd, $J = 7.6, 1.8$ Hz)	4''	67.3	3.61 (1H, m)
Glc-1'	100.1	4.88 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	5''	64.8	3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 3.4$ Hz), 3.25 (1H, br d, $J = 10.8$ Hz)
2'	73.2	3.28 (1H, m)	2-OCH <sub>3</sub>	55.6	3.76 (3H, s)
3'	76.7	3.30 (1H, m)			
4'	69.8	3.18 (1H, m)			

化合物 2 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$  455

$[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 及  $^1\text{H}$ -

NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) 数据见表 2。以上数据与文献[8]报道的苯乙醇-4- $O$ - $\beta$ - $D$ -木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ - $D$ -葡萄糖苷一致,故鉴定化合物 **2** 为苯乙醇-4- $O$ - $\beta$ - $D$ -木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ - $D$ -葡萄糖苷 [phenylethanol-4- $O$ - $\beta$ - $D$ -xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ - $D$ -glucopyranoside]。

化合物 **3** 白色粉末(甲醇)。ESI-MS  $m/z$  413

[ $M + Na$ ] $^+$ 。 $^{13}C$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ) 及  $^1H$ -NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) 数据见表 3。以上数据与文献[9]报道的反式白藜芦醇 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷一致,故鉴定化合物 **3** 为反式白藜芦醇 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 (*trans*-resveratrol 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside)。

表 2 化合物 2 的  $^{13}C$ -NMR 和  $^1H$ -NMR 数据

Table 2  $^{13}C$ -NMR and  $^1H$ -NMR data of compound 2

碳位	$\delta_c$	$\delta_H$	碳位	$\delta_c$	$\delta_H$
1	130.8		4'	69.9	2.90 ~ 3.93(6H, m)
2,6	128.6	7.12(2H, d, $J = 8.5$ Hz)	5'	73.2	
3,5	116.3	6.97(2H, d, $J = 8.5$ Hz)	6'	67.3	
4	155.5		1''	103.2	4.19(1H, d, $J = 7.6$ Hz)
7	38.3	2.65(2H, m)	2''	70.6	
8	61.2	3.54(2H, m)	3''	75.8	2.90 ~ 3.93(5H, m)
1'	100.7	4.75(1H, d, $J = 7.2$ Hz)	4''	67.9	
2'	72.5		5''	64.8	
3'	76.7				

表 3 化合物 3 的  $^{13}C$ -NMR 和  $^1H$ -NMR 数据

Table 3  $^{13}C$ -NMR and  $^1H$ -NMR data of compound 3

碳位	$\delta_c$	$\delta_H$	碳位	$\delta_c$	$\delta_H$
1	138.9		2',6'	127.9	7.39(2H, d, $J = 8.4$ Hz)
2	102.7	6.68(1H, d, $J = 1.7$ Hz)	3',5'	115.7	6.70(2H, d, $J = 8.4$ Hz)
3	158.2		4'	156.6	
4	104.1	6.30(1H, m)	1''	100.3	4.82(1H, d, $J = 7.4$ Hz)
5	158.8		2''	73.5	
6	106.2	6.50(1H, d, $J = 1.7$ Hz)	3''	76.5	
7	125.8	6.79(1H, d, $J = 16.0$ Hz)	4''	69.9	3.10 ~ 3.80(6H, m)
8	129.2	7.01(1H, d, $J = 16.0$ Hz)	5''	76.8	
1'	130.6		6''	61.0	

化合物 **4** 白色粉末(三氯甲烷)。Liebermann-Burchard 反应呈阳性,薄层色谱喷 10% 硫酸乙醇加热显紫红色单一斑点。 $^1H$ -NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.35(1H, d,  $J = 5.2$  Hz, H-6), 5.15(1H, dd,  $J = 15.2, 8.6$  Hz, H-22), 5.02(1H, dd,  $J = 15.2, 8.6$  Hz, H-23), 3.52(1H, m, H-3), 0.69 ~ 1.03 有 6 个甲基上的质子信号; $^{13}C$ -NMR(100 MHz,  $CDCl_3$ ) 数据见表 4。以上数据与文献[10]报道的豆甾醇一致,故鉴定化合物 **4** 为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 **5** 白色粉末(三氯甲烷)。Liebermann-Burchard 反应呈阳性,薄层色谱喷 10% 硫酸乙醇加

热显紫红色单一斑点。 $^1H$ -NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.35(1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-6), 3.52(1H, m, H-3), 0.68 ~ 1.01 有 6 个甲基上的质子信号; $^{13}C$ -NMR(100 MHz,  $CDCl_3$ ) 数据见表 4。以上数据与文献[11]报道的 $\beta$ -谷甾醇一致,故鉴定化合物 **5** 为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 **6** 白色粉末(吡啶)。Molish 反应和 Liebermann-Burchard 反应呈阳性,薄层色谱喷 10% 硫酸乙醇加热显紫红色单一斑点。 $^1H$ -NMR(400 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 5.05(1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 5.34(1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-6), 5.20(1H, m, H-

表 4 化合物 4~7 的 <sup>13</sup>C-NMR 数据

Table 4 <sup>13</sup>C-NMR data of compound 4-7

碳位	4	5	6	7	碳位	4	5	6	7
1	37.3	37.3	37.5	37.5	19	19.4	19.0	19.5	19.3
2	31.7	31.9	30.3	30.3	20	40.5	36.2	40.8	37.0
3	71.8	71.8	78.6	78.6	21	21.2	18.8	21.5	19.1
4	42.3	42.3	40.0	40.0	22	138.3	34.0	138.9	34.3
5	140.8	140.8	141.0	141.0	23	129.3	26.1	122.0	26.5
6	121.7	121.7	122.0	122.0	24	51.2	45.9	51.5	46.1
7	28.9	31.9	32.2	32.2	25	31.9	29.2	32.1	29.5
8	31.9	31.7	32.1	32.1	26	21.1	19.8	19.3	19.5
9	50.2	50.1	50.4	50.4	27	19.0	19.4	21.3	20.0
10	36.5	36.5	37.0	36.4	28	25.4	23.1	25.7	23.4
11	21.1	21.1	21.3	21.3	29	12.2	12.0	12.2	12.0
12	39.7	39.8	39.4	39.4	1'			102.7	102.7
13	42.2	42.3	42.4	42.5	2'			75.4	75.4
14	56.9	56.8	57.0	56.9	3'			78.5	78.5
15	24.4	24.3	24.6	24.6	4'			71.7	71.7
16	29.7	28.2	29.4	28.6	5'			78.2	78.2
17	56.0	56.1	56.3	56.3	6'			62.9	62.9
18	12.1	11.9	12.6	12.2					

22), 5.06 (1H, m, H-23), 3.96 (1H, m, H-3), 0.65 ~ 0.99 有 6 个甲基上的质子信号; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 数据见表 4。以上数据与文献 [12] 报道的豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷一致, 故鉴定化合物 6 为豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (stigmasterol-3-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 7 白色无定形粉末 (吡啶)。Molish 反应和 Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 薄层色谱喷 10% 硫酸乙醇加热显紫红色单一斑点。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 5.05 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 5.34 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-6), 3.96 (1H, m, H-3), 0.65 ~ 0.99 有 6 个甲基上的质子信号; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 数据见表 4。以上数据与文献 [13] 报道的胡萝卜苷一致, 故鉴定化合物 7 为胡萝卜苷 (daucosterol)。

【参考文献】

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.  
[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.  
[3] 贾江滨, 刘静, 谭亚非. 大蒜化学成分研究进展 [J]. 广东药学, 1999(1): 1-5.

[4] 马丽娜, 李峰杰, 陈坚, 等. 大蒜主要活性成分及药理作用研究进展 [J]. 中国药理学通报, 2014, 30(6): 760-763.  
[5] 宋兴良, 滕万清. 大蒜皂苷研究进展 [J]. 临沂大学学报, 2011, 33(6): 74-77.  
[6] 闫淼淼, 许真, 徐蝉, 等. 大蒜功能成分研究进展 [J]. 食品科学, 2010, 31(5): 312-318.  
[7] 马龙传, 宁宁, 于许敬. 金乡县大蒜加工产业存在问题及发展建议 [J]. 农业科技通讯, 2018(8): 36-38.  
[8] 孙彦君, 周巍, 陈虹, 等. 桃儿七中酚类成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 226-229.  
[9] Shimoda K, Hamada M, Hamada H, et al. Synthesis of resveratrol glycosides by cultured plant cells [J]. Nat Prod Commun, 2013, 8(7): 907-909.  
[10] 刘辉鑫, 廖海兵, 袁珂. 红花芒毛苣苔化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(13): 1963-1967.  
[11] 沈岚, 蒋思萍, 朱华结. 藏波罗花化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(9): 1210-1213.  
[12] 赵越平, 汤海峰, 蒋永培, 等. 墨旱莲化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2002, 37(1): 19-21.  
[13] 任冰如, 夏冰, 李维林, 等. 乌韭的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2009, 40(S1): 104-106.

【责任编辑 顾雪竹】