

· 资源与质量评价 ·

芸薹子中含氮类化学成分分离鉴定

荆文光^{1,2}, 孙晓波¹, 兰青山², 刘安^{3*}

(1. 中国医学科学院 & 北京协和医学院 药用植物研究所, 北京 100193;

2. 中国中药有限公司, 北京 102600; 3. 中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700)

[摘要] **目的:**芸薹子中含氮类化学成分的分离与鉴定。**方法:**干燥并经石油醚脱脂后的芸薹子采用 75% 的乙醇回流提取,减压浓缩后所得浸膏用水悬浮后分别用石油醚、乙酸乙酯萃取为不同极性部位,水部位利用 AB-8 大孔吸附树脂粗分为 30%、60%、95% 乙醇极性部位,最后采用硅胶柱色谱、LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20) 柱色谱以及半制备 HPLC 等方法进行分离纯化,根据理化常数和核磁共振谱、质谱等光谱数据对所分离的化学成分进行结构鉴定。**结果:**从芸薹子 75% 乙醇提取物中共分离鉴定了 13 个含氮类化合物,分别鉴定为 coixspirolactam C (1), 吡啶-3-乙腈 (2), 2-β-D-glucopyranosylsulfanyl-1H-indole-3-acetonitrile (3), 烟酸 (4), 腺苷 (5), 吡啶-3-甲醛 (6), 4-羟基-吡啶-3-甲醛 (7), 6-羟基-吡啶-3-甲酸 (8), ethyl 2-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-4-carboxylate (9), 5-羟基-4(1H)-喹唑酮 (10), 4-羟基-2(1H)-喹唑酮 (11), 2(1H),4(3H)-二巯基-5-羟基喹唑酮 (12), 5-烯丙基噻唑啉-2-酮 (13)。**结论:**以上所有化合物均为首次从芸薹子植物中分离得到,其中化合物 1,3 和 13 为首次从芸薹属植物中分离得到。

[关键词] 芸薹子; 含氮类化合物; 分离鉴定; coixspirolactam C; 2-β-D-glucopyranosylsulfanyl-1H-indole-3-acetonitrile; 5-烯丙基噻唑啉-2-酮

[中图分类号] R284.2;R289;R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)10-0147-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20190513

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.r.20181120.1602.007.html>

[网络出版时间] 2018-11-21 15:10

Nitrogenous Chemical Constituents from *Brassica campestris* Seeds

JING Wen-guang^{1,2}, SUN Xiao-bo¹, LAN Qing-shan², LIU An^{3*}

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100193, China;

2. China National Traditional Chinese Medicine Co. Ltd., Beijing 102600, China;

3. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To study nitrogenous chemical constituents from the seeds of *Brassica campestris*. **Method:** The aerial parts of nonfat seeds were extracted with 75% ethanol heat refluxing method, then suspended in H₂O and separated with ligarine and ethyl acetate to obtain respective fractions. Chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and identified by physicochemical characters and spectroscopic analysis or comparison with standard compounds. **Result:** Thirteen nitrogenous chemical compounds were isolated and identified as coixspirolactam C (1), indole-3-acetonitrile (2), 2-β-D-glucopyranosylsulfanyl-1H-indole-3-acetonitrile (3), nicotinic acid (4), adenosine (5), 1H-indole-3-carbaldehyde (6), 4-hydroxy-

[收稿日期] 20180717(003)

[基金项目] 国家中药标准化项目 (ZYBZH-Y-ZY45); 中国中医科学院“十三五”重点领域研究专项 (ZZ10-007)

[第一作者] 荆文光, 博士后, 从事中药药效物质基础研究, E-mail: jingwenguang163@163.com

[通信作者] * 刘安, 研究员, 从事中药化学和质量控制研究, E-mail: liuan_508@163.com

1H-indole-3-carbaldehyde (7), 6-hydroxy-1H-indole-3-carboxylic acid (8), ethyl 2-oxo-1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoline-4-carboxylate (9), 5-hydroxy-4 (1H) -quinazolinone (10), 4-hydroxy-2-quinazolinone (11), 5-hydroxy-quinazolinone-2 (1H), 4 (3H) -dione (12), 5-allyloxazolidin-2-one (13). **Conclusion:** All of the compounds were isolated from this plant for the first time, and compounds 1, 3 and 13 were isolated from *Brassica* for the first time.

[**Key words**] *Brassica campestris* seed; nitrogenous chemical constituents; isolation; coixspirolactam C; 2-β-D-glucopyranosylsulfanyl-1H-indole-3-acetonitrile; 5-allyloxazolidin-2-one

芸薹子, 为十字花科植物油菜 *Brassica campestris* 的种子, 4~6 月间, 种子成熟时, 将地上部分割下, 晒干, 打落种子, 除去杂质, 晒干。《本草纲目》云: 芸薹菜, 子、叶同功, 能温能散, 其用长于行血滞, 破结气, 古方消肿散结, 治产后一切心腹气血痛, 诸游风丹毒、热肿、疮痔、诸药咸用之。其辛、温, 无毒, 具有活血化痰、消肿散结、润肠通便等功效, 主治产后恶露不尽、瘀血腹痛、痈肿丹毒、风湿关节疼痛、便秘等, 如芸薹散^[1]。我国芸薹子的产量非常丰富, 但供药用的量相对较少, 绝大多数都为榨油所用, 其加工后的副产品菜籽粕, 除含有少量的油脂外, 还含有多酚、植酸、多糖、纤维素、甾醇等多种活性成分, 长期以来仅限于作为低价的动物饲料或者肥料使用, 不可避免的造成了资源的浪费。国内学者从芸薹子报道了一些小分子的酚类化合物^[2], 而芸薹子富含的硫代葡萄糖苷及其降解产物因具有抗菌^[3]、抗肿瘤^[4]、激发免疫力^[5]、调节内分泌^[6]等作用, 一直为国外学者深入研究的热点。对于芸薹子药材的质量控制, 孔燕等^[7-8]不仅建立芸薹子药材的薄层色谱鉴别方法, 还建立了 HPLC 法测定芸薹子中芥子碱硫氰酸盐含量, 为芸薹子药材的质量控制提供了参考。因此系统研究芸薹子的化学成分, 不仅能够阐明其潜在的药理活性提供详尽的物质基础, 为药材的质量控制寻找指标性化学成分, 而且能够为我国芸薹子的深加工以及其资源的充分利用提供更多指导, 为其在食物和药物领域的开发研究奠定基础。基于此, 本实验采用各种色谱分离方法从芸薹子 75% 乙醇提取物中分离鉴定了 13 个含氮化合物, 经波谱解析分别鉴定为 coixspirolactam C (1), 吡啶-3-乙腈 (2), 2-β-D-glucopyranosylsulfanyl-1H-indole-3-acetonitrile (3), 烟酸 (4), 腺苷 (5), 吡啶-3-甲醛 (6), 4-羟基-吡啶-3-甲醛 (7), 6-羟基-吡啶-3-甲酸 (8), ethyl 2-oxo-1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoline-4-carboxylate (9), 5-羟基-4 (1H)-喹唑酮 (10), 4-羟基-2-(1H)-喹唑酮 (11), 2 (1H), 4 (3H)-二羰基-5-羟基喹唑酮 (12), 5-烯丙基噁唑啉-

2-酮 (13)。以上化合物均为首次从该种植物分离得到, 化合物 1, 3 和 13 首次从芸薹属植物中分离得到。

1 材料

XT4A 型显微熔点测定仪 (温度未校正, 上海荆和分析仪器有限公司), AM-600 型核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司, TMS 内标), EYELA 1100 系列旋蒸仪 (上海爱朗仪器有限公司), AB-8 型大孔树脂 (天津南开大学化工厂)。薄层色谱及柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 美国 GE 公司), 反相硅胶 (德国 Merck 公司), 分析液相采用 LC-20A 型高效液相色谱仪 (日本岛津公司), 制备液相采用 LC 3000 pre-高效液相色谱仪 (北京创新通恒公司), YMC PREP Columns C₁₈ 色谱柱 (20 mm × 15 mm, 10 μm), 有机试剂 (分析纯, 北京化工厂), 核磁氘代试剂 (美国 CIL 公司)。芸薹子药材收集于贵阳市近郊农户由贵阳中医学院生药室魏升华教授鉴定为十字花科植物油菜 *Brassica campestris* 的种子。

2 提取与分离

干燥芸薹子经过石油醚 (60~90 °C) 脱脂后的药渣用 75% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 滤液浓缩成浸膏, 加水混悬, 分别用石油醚和乙酸乙酯萃取, 经浓缩至得乙酸乙酯浸膏 110 g。剩余水部分经离心处理除去不溶物后, 经 AB-8 大孔树脂 (75 cm × 10 cm) 吸附过夜, 次日分别用水, 30% 乙醇, 60% 乙醇, 95% 乙醇洗脱, 将洗脱液减压干燥后得 30% 乙醇部分 200 g, 60% 乙醇部分 204 g, 95% 乙醇部分 11 g。取乙酸乙酯部分, 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 15:1~3:1), 三氯甲烷-甲醇 (15:1~0:1) 梯度洗脱得 7 个流分 Fr1~Fr7, Fr2 部分经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 10:1~0:1) 梯度洗脱和硅胶柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 20:1~10:1) 梯度洗脱得化合物 2 (11.2 mg) 和 9 (13.7 mg)。Fr3 部分先经硅胶柱色谱三氯甲烷-甲醇 (20:1~10:1) 梯度洗脱后, 后通过 semi-pre HPLC (28% 乙腈) 纯化得化合物 6 (8.1 mg), 7 (11.5 mg) 和 8 (9.2 mg)。Fr4 部分经

硅胶柱色谱三氯甲烷-甲醇(20:1~5:1)梯度洗脱后得 3 个流分,流分 2 经过 Sephadex LH-20(甲醇)分离纯化后,在经过三氯甲烷-甲醇(8:1)等度洗脱,分离得化合物 **11**(15.3 mg)和 **12**(12.9 mg);Fr5 部分经硅胶柱色谱(200~300 目),三氯甲烷-甲醇(10:1~3:1)梯度洗脱,得 5 个流分,流分 3 经硅胶柱色谱(200~300 目),三氯甲烷-甲醇(8:1)洗脱纯化和 Sephadex LH-20(甲醇)柱色谱纯化,分离得化合物 **1**(7.5 mg);流分 5 经硅胶柱色谱(200~300 目),三氯甲烷-甲醇(6:1)洗脱纯化和 Sephadex LH-20(甲醇)柱色谱纯化得化合物 **10**(7.8 mg),再经硅

胶柱色谱(200~300 目),三氯甲烷-甲醇(6:1)纯化得化合物 **13**(5.4 mg)。将大孔树脂 60% 乙醇洗脱流分,采用梯度甲醇(10%~100%)梯度洗脱,共得 7 个流分,其中流分 7 采用三氯甲烷-甲醇系统(3:1)洗脱经 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇洗脱分离,再用甲醇重结晶得化合物 **4**(15.1 mg);流分 5 采用经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇洗脱,再用甲醇重结晶得化合物 **5**(5.9 mg)。流分 1 先采用经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇洗脱,再用 semi-pre HPLC(40% 甲醇)纯化得化合物 **3**(6.4 mg),化合物结构见图 1。

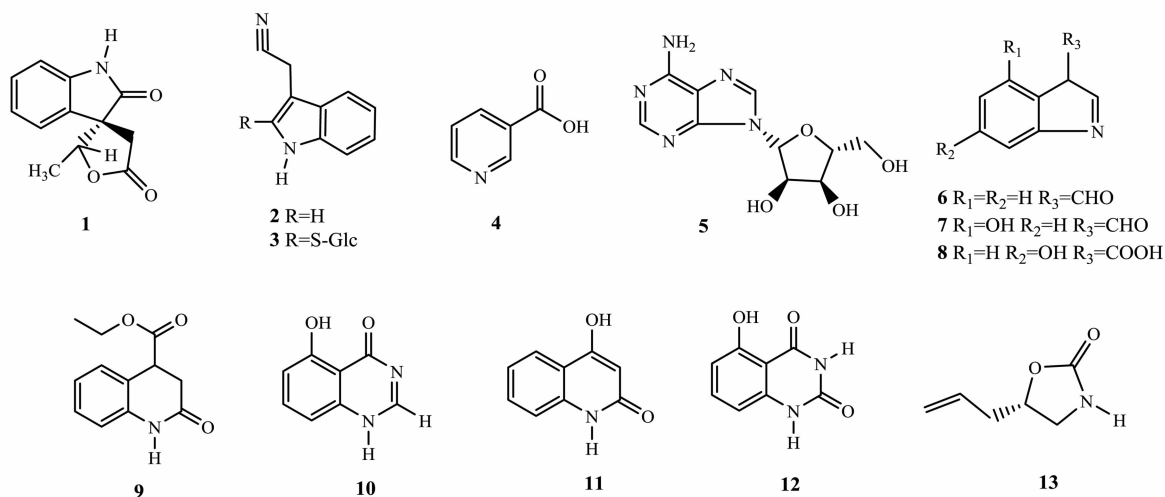


图 1 化合物 1~13 结构

Fig. 1 Structure of compounds 1-13

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色油状物, mp 221~224 °C, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 C₁₂H₁₁NO₃, ESI-MS *m/z* 216 [M-H]⁻, 218 [M+H]⁺, 240 [M+Na]⁺, 提示化合物的相对分子质量为 217, 结构中含有一个氮原子。其¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ: 3.68(1H, ddd, *J* = 2.6, 7.9, 17.7 Hz, H-3), 7.22(1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-4), 7.11(1H, td, *J* = 7.7, 1.0 Hz, H-5), 7.32(1H, td, *J* = 7.7, 1.0 Hz, H-6), 6.99(1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-7), 3.27(1H, d, *J* = 17.2 Hz, H-8), 2.73(1H, d, *J* = 17.2 Hz, H-8), 4.83(1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-10), 1.10(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-11); ¹³C-NMR(150 MHz, C₅D₅N) δ: 174.8(C-2), 55.7(C-3), 128.3(C-3a), 123.6(C-4), 122.4(C-5), 129.1(C-6), 110.3(C-7), 141.4(C-7a), 39.2(C-8), 177.1(C-9), 81.5(C-10), 14.4(C-11)。以上数据与文献[9-10]报道的

coixspirolactam C 波谱数据基本一致,故鉴定化合物 **1** 为 coixspirolactam C, 其曾在小麦麸中分离得到, 本实验首次从芸薹子中分离得到该化合物。

化合物 **2** 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 C₁₀H₈NO₂, ¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz)和¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz)见表 1, 以上数据与文献[11]报道的吲哚-3-乙腈波谱数据基本一致, 故鉴定化合物为吲哚-3-乙腈(indole-3-acetonitrile)。

化合物 **3** 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。HR-ESI-MS 正离子模式下, 准分子离子峰 *m/z* 373.082 8 [M+Na]⁺(calcd for C₁₆H₁₈O₅N₂SN_a, 373.083 6), 因此推断该化合物的分子式为 C₁₆H₁₈O₅N₂S。其¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz)在低场区显示了 4 个芳香氢信号, 7.38(1H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.21(1H, td, *J* = 8.4, 1.0 Hz), 7.11(1H, td, *J* = 8.4, 1.0 Hz), 7.65(1H, d, *J* = 8.0 Hz), 根据

表 1 化合物 2 和 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ Spectral Data for compounds 2 (in $\text{DMSO-}d_6$) and 3 (in CD_3OD).

位置	化合物 3		化合物 2	
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
1	11.30(1H, s)			
2		123.3	7.23(1H, s)	124.5
3		110.8		105.2
4		125.9		127.6
5	7.65(1H, d, $J=8.0$ Hz)	118.3	7.58(1H, d, $J=8.0$ Hz)	118.9
6	7.11(1H, td, $J=8.4, 1.0$ Hz)	119.5	7.10(1H, td, $J=8.0, 1.0$ Hz)	120.5
7	7.21(1H, td, $J=8.4, 1.0$ Hz)	122.8	7.18(1H, td, $J=8.0, 1.0$ Hz)	123.2
8	7.38(1H, d, $J=8.2$ Hz)	111.6	7.40(1H, d, $J=8.2$ Hz)	112.7
9		136.5		138.3
10	4.16(1H, d, $J=18.0$ Hz) 4.13(1H, d, $J=18.0$ Hz)	13.5	3.91(2H, s)	14.4
11		119.1		120.2
Glc				
1'	4.39(1H, d, $J=9.5$ Hz)	87.5		
2'	2.80(1H, dd, $J=8.6, 8.6$ Hz)	72.2		
3'	3.15(1H, o)	77.7		
4'	2.96(1H, dd, $J=9.5, 9.5$ Hz)	69.5		
5'	3.14(1H, o)	81.0		
6'	3.69(1H, dd, $J=11.5, 2.3$ Hz), 3.47(1H, m)	61.1		

耦合常数及碳谱数据确定为苯环的邻位取代。此外,氢谱的低场区显示了 1 个 NH 的氢信号 11.30 (1H, s),高场区 3.0~4.5 给出了 1 组葡萄糖信号,说明该化合物应为苷类化合物。其中 4.39(1H, d, $J=9.5$ Hz)表明苷键构型为 β 构型。将化合物与化合物 2 进行比较,其母核数据基本一致,因此推测化合物 3 进行了糖苷化。根据 HMBC 谱图验证了以上推断,糖的端基氢信号 4.39(1H, d, $J=9.5$ Hz)与季碳信号 123.3 相关,可知此糖连接在此季碳上。根据 HSQC 谱图确定了糖的端基碳信号为 87.5,位于较低场,推断不应该为氧苷,同时根据相对分子质量分别除去苷元(化合物 2)和糖的部分,剩下 32 Da,结合高分辨质谱最终验证了分子中含有硫原子,其 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz)和 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz)数据见表 1,以上波谱数据比与文献 [12] 报道的 2- β -D-glucopyranosylsulfanyl-1H-indole-3-acetonitrile 数据基本一致,故鉴定化合物 3 为 2- β -D-glucopyranosylsulfanyl-1H-indole-3-acetonitrile。

化合物 4 白色固体(甲醇),与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.54 (1H, t, 5-H), 8.26 (1H, d, $J=7.8$ Hz, 4-H), 8.78 (1H, d, $J=3.6$ Hz, 6-H), 9.07 (1H, s, 2-H), 13.41 (1H, COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 166.2 (C-1), 153.3 (C-2), 150.2 (C-6), 137.4 (C-4), 127.0 (C-3), 124.2 (C-5)。以上数据与文献 [13] 报道对照一致,确定化合物 4 为烟酸(nicotinic acid)。

化合物 5 白色粉末, mp 234~236 $^\circ\text{C}$, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性,分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz) δ : 8.34 (1H, s, H-2), 8.13 (1H, s, H-8), 7.33 (2H, d, NH_2), 5.87 (1H, d, $J=6.6$ Hz, H-1'), 5.42 (2H, d, $J=6.0$ Hz, OH-2', OH-5'), 5.17 (1H, d, $J=4.2$ Hz, OH-3'), 4.60 (1H, dd, $J=10.8, 6.6$ Hz, H-2'), 4.13 (1H, m, H-3'), 3.95 (1H, m, H-4'), 3.66 (1H, m, H_a -5'), 3.55 (1H, m, H_b -5')。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 150 MHz)

δ : 156.6 (C-6), 152.8 (C-2), 149.5 (C-4), 140.4 (C-8), 119.8 (C-5), 88.4 (C-1'), 86.4 (C-4'), 73.9 (C-2'), 71.1 (C-3'), 62.1 (C-5')。以上数据和文献 [14-15] 比对, 结果鉴定化合物为腺苷 (adenosine)。

化合物 6 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化

铋钾反应呈阳性。分子式为 C_9H_7NO , ESI-MS m/z 144 $[M - H]^-$, 146 $[M + H]^+$, 168 $[M + Na]^+$ 。其 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) 和 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献 [16] 报道的 1H-indole-3-carbaldehyde 的波谱数据基本一致, 故鉴定化合物为 1H-indole-3-carbaldehyde。

表 2 化合物 6~8 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 的数据

Table 2 1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compounds 6,7 (in CD_3OD) and 8 (in $DMSO-d_6$)

位置	1H -NMR			^{13}C -NMR		
	6	7	8	6	7	8
1			11.38 (1H, br s)			
2	8.10 (1H, s)	8.10 (1H, s)	7.76 (1H, s)	138.2	138.4	130.5
3				118.8	119.1	107.3
4	8.17 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)		7.74 (1H, d, $J = 8.5$ Hz)	121.0	151.3	121.0
5	7.25 (1H, td, $J = 7.7, 1.0$ Hz)	6.58 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	6.65 (1H, dd, $J = 8.5, 1.6$ Hz)	122.2	106.8	111.4
6	7.30 (1H, td, $J = 7.7, 1.0$ Hz)	7.16 (1H, t, $J = 7.9$ Hz)		123.6	125.8	153.6
7	7.49 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)	6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	6.79 (1H, dd, $J = 1.6$ Hz)	111.7	103.0	97.1
8				137.5	139.3	137.5
9				124.3	113.8	119.1
10	9.90 (1H, s)	9.59 (1H, s)		186.0	186.6	166.0

化合物 7 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 $C_9H_7NO_2$, ESI-MS m/z 160 $[M - H]^-$, 162 $[M + H]^+$, 184 $[M + Na]^+$ 。其 1H -NMR (CD_3OD 600 MHz) 和 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献 [11] 报道的 4-hydroxy-1H-indole-3-carbaldehyde 波谱数据基本一致, 故鉴定化合物为 4-hydroxy-1H-indole-3-carbaldehyde。

化合物 8 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 $C_9H_7NO_3$, ESI-MS m/z 176 $[M - H]^-$, 178 $[M + H]^+$, 200 $[M + Na]^+$ 。其 1H -NMR ($DMSO-d_6$, 600 MHz) 和 ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$, 150 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献 [17] 报道的 6-hydroxy-1H-indole-3-carboxylic acid 波谱数据基本一致, 故鉴定化合物为 6-hydroxy-1H-indole-3-carboxylic acid。

化合物 9 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 $C_{12}H_{13}NO_3$, ESI-MS m/z 218.1 $[M - H]^-$, 220.1 $[M + H]^+$, 242.0 $[M + Na]^+$, 提示化合物的相对分子质量为 219, 结构中含有 1 个氮原子。其 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) 和 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) 数据见表 3。根据以上

数据信息, 同时参考文献 [18], 确定化合物为 ethyl 2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-quinoline-4-carboxylate。

化合物 10 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 $C_8H_6N_2O_2$, ESI-MS m/z 161 $[M - H]^-$, 163 $[M + H]^+$, 提示化合物的相对分子质量为 162, 结构可能含有 2 个氮原子。其 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) 和 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) 数据见表 3, 同时参考文献 [19], 确定化合物为 5-hydroxy-4(1H)-quinazolinone。

化合物 11 淡黄色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 $C_9H_7NO_2$, ESI-MS m/z 160 $[M - H]^-$, 162 $[M + H]^+$, 提示化合物的相对分子质量为 161, 结构中含有 1 个氮原子。其 1H -NMR ($DMSO-d_6$, 600 MHz) 和 ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$, 150 MHz) 数据见表 3, 比较文献数据 [20], 鉴定化合物为 4-hydroxy-2(1H)-quinolinone。

化合物 12 白色油状物, 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 $C_8H_6N_2O_3$, ESI-MS m/z 201.1 $[M + Na]^+$, 177.2 $[M - H]^-$ 。其 1H -NMR ($DMSO-d_6$, 600 MHz) δ : 7.47 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-7), 6.59 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.54 (1H, d, $J =$

表 3 化合物 9~11 的 ¹H-NMR and ¹³C-NMR 数据

Table 3 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compounds 9, 10 (in CD₃OD) and 11 (in DMSO-*d*₆)

位置	¹ H-NMR			¹³ C-NMR		
	9	10	11	9	10	11
1			11.03 (1H, br s)			
2		8.03 (1H, s)	7.76 (1H, s)	172.1	138.4	163.7
3	3.05 (1H, dd, <i>J</i> = 16.8, 6.7 Hz) 2.89 (1H, dd, <i>J</i> = 16.8, 6.7 Hz)		5.67 (1H, s)	35.4		97.9
4	3.66 (1H, br t, <i>J</i> = 6.0 Hz)			43.9	167.4	163.4
5	7.25 (1H, d, <i>J</i> = 7.8 Hz)		7.79 (1H, dd, <i>J</i> = 7.9 Hz)	125.0	161.0	122.8
6	7.00 (1H, td, <i>J</i> = 7.6, 1.0 Hz)	7.11 (1H, dd, <i>J</i> = 8.2, 1 Hz)	7.10 (1H, t, <i>J</i> = 7.5 Hz)	123.4	116.7	120.7
7	7.22 (1H, td, <i>J</i> = 7.8, 1.0 Hz)	7.67 (1H, t, <i>J</i> = 8.2 Hz)	7.45 (1H, t, <i>J</i> = 7.5 Hz)	129.4	137.4	130.5
8	6.92 (1H, d, <i>J</i> = 7.7 Hz)	6.88 (1H, dd, <i>J</i> = 8.2 Hz)	7.23 (1H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	110.0	113.9	115.0
9				144.0	149.8	139.2
10				130.5	109.9	115.7
1'				181.5		
2'	4.09 (1H, q, <i>J</i> = 7.3 Hz)			62.0		
3'	1.17 (3H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz)			14.5		

8.1 Hz, H-6), 11.61 (1H, br s, 5-OH)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 136.7 (C-7), 105.1 (C-8), 108.6 (C-6), 160.5 (C-5), 168.1 (C-4), 150.0 (C-2), 141.5 (C-8a), 100.3 (C-4a)。以上数据文献 [21] 比对, 鉴定化合物为 5-hydroxy-quinazoline-2 (1H), 4(3H)-dione。

化合物 13 淡黄色油状液体, $[\alpha]_D^{20} = -19.98^\circ$ (*c* = 0.1, CH₃OH) 与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。分子式为 C₆H₉NO₂, ESI-MS *m/z* 128.1 [M + H]⁺, 150.0 [M + Na]⁺, 提示相对分子质量为 127.1。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 7.43 (1H, br s, NH), 3.51 (1H, dd, *J* = 8.6, 8.6 Hz, H-4a), 3.51 (1H, dd, *J* = 8.6, 8.6 Hz, H-4b), 4.60 (1H, m, H-5), 2.33 (1H, m, H-1'a), 2.04 (1H, m, H-1'b), 5.76 (1H, m, H-2'), 5.16 (1H, br d, *J* = 17.2 Hz, H-3'a), 5.11 (1H, br d, *J* = 10.3 Hz, H-3'b), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 158.7 (C-2), 44.2 (C-4), 74.5 (C-5), 38.4 (C-1'), 132.6 (C-2'), 118.5 (C-3')。以上数据参考文献 [22] 报道的数据, 确定化合物为 5-烯丙基噁唑啉-2-酮 (5-allyloxazolidin-2-one)。

[参考文献]

[1] 李时珍. 本草纲目(校点本)[M]. 北京: 人民卫生出

版社, 1975.

[2] 荆文光, 王智民, 赵叶, 等. 芸薹子化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(13): 2521-2525.
 [3] Špak J. The effect of the glucosinolate sinigrin and of allyl isothiocyanate on the infectivity of turnip mosaic virus[J]. *Biologia Plantarum*, 1988, 30(6): 465-470.
 [4] Kadir H A N, Rossiter J T, Gooderham N J. *In vitro* toxicity study of synthetic and natural alkenyl glucosinolate hydrolysis products on cHo1 and MCL5 cell lines[J]. *Toxicol Lett*, 2010, 196(Suppl): S150.
 [5] Bonnesen C, Eggleston I M, Hayes J D. Dietary indoles and isothiocyanates that are generated from cruciferous vegetables can both stimulate apoptosis and confer protection against DNA damage in human colon cell lines[J]. *Cancer Res*, 2001, 61(16): 6120-6130.
 [6] 季宇彬, 武晓丹, 邹翔. 硫代葡萄糖苷的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2005, 21(5): 550-554, 562.
 [7] 孔燕, 张璐, 房克慧. 芸薹子药材薄层色谱鉴别研究[J]. 海峡药学, 2015, 27(10): 19-21.
 [8] 孔燕, 张璐, 房克慧. HPLC 法测定芸薹子中芥子碱硫氰酸盐含量[J]. 天津药学, 2015, 27(5): 15-17.
 [9] Yahara S, Nishiyori T, Kohda A, et al. Isolation and characterization of phenolic compounds from Magnoliae Cortex produced in China[J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 39(8): 2024-2036.
 [10] Chung C P, Hsu C Y, LIN J H, et al. Antiproliferative

- lactams and spiroenone from adlay bran in human breast cancer cell lines[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(4): 1185-1194.
- [11] 李霞, 陈安家, 李春. 板蓝根水溶性化学成分的研究[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2010, 16(5): 64-67.
- [12] YANG L, WANG G, WANG M, et al. Indole alkaloids from the roots of *Isatis indigotica* and their inhibitory effects on nitric oxide production[J]. *Fitoterapia*, 2014, 95(2): 175-181.
- [13] 康飞, 吕华冲. 广西白背叶植物叶的化学成分[J]. *广东药学院学报*, 2007, 23(2): 121-123.
- [14] 韦玮, 王力, 梁丽, 等. 中药药对“都梁丸”化学成分的研究[J]. *中国现代中药*, 2017, 19(7): 944-955.
- [15] 王晓霞, 庄鹏宇, 陈金铭, 等. 党参化学成分的研究[J]. *中草药*, 2017, 48(9): 1719-1723.
- [16] 朱丹, 王帝, 王光辉, 等. 小槐花大极性部位的化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(16): 3112-3116.
- [17] Hagemeyer J, Schneider B, Oldham N J, et al. Accumulation of soluble and wall-bound indolic metabolites in *Arabidopsis thaliana* leaves infected with virulent or avirulent *Pseudomonas syringae* pathovar tomato strains [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2001, 98(2): 753-758.
- [18] Kocian O, Ferles M. Reductions of some acids of the quinoline series [J]. *Collect Czech Chem Commun*, 1978, 43: 1413-1430.
- [19] Dempey R O, Skibo E B. Rational design of quinazoline-based irreversible inhibitors of human erythrocyte purine nucleoside phosphorylase [J]. *Biochemistry*, 1991, 30(34): 8480-8487.
- [20] Kumar M, Sharma K, Rajawat A, et al. Synthesis and evaluation of antioxidant and radical scavenging activities of quinolinobenzothiazinones [J]. *Res Chem Intermed*, 2015, 41(4): 2265-2276.
- [21] Abdel-Razik H H. Synthesis of some quinazoline - 2(1H), 4(3H) - dione derivatives [J]. *J Chin Chem Soc*, 2013, 52(1): 141-148.
- [22] Bartoli G, Bosco M, Carlone A, et al. Direct catalytic synthesis of enantiopure 5-substituted oxazolidinones from racemic terminal epoxides [J]. *Org Lett*, 2005, 7(10): 1983-1985.

[责任编辑 顾雪竹]