

滇藏杜英化学成分研究

刘京宏,肖鑫丽,彭雅婷,殷德松,宋静武,彭磊*

云南农业大学园林园艺学院,昆明 650201

摘要:通过有机溶剂提取、色谱等手段从滇藏杜英(*Elaeocarpus braceanus*)分离到17个化合物,根据氢谱(^1H NMR)、碳谱(^{13}C NMR)、质谱(MS)等波谱解鉴定分别为3-氨基-4-羟基-苯甲酸-1- O - β -D-吡喃木糖甙(1)、3,5,7-三羟基-4'-甲氧基黄酮(2)、杨梅素(3)、5- O -甲基-杨梅素(4)、4'- O -甲基-杨梅素(5)、二氢山奈酚(6)、二氢杨梅素(7)、杨梅素 3- O - α -L-鼠李糖甙(8)、山奈酚-3- O - α -L-鼠李糖甙(9)、4'- O -甲基-杨梅素 3- O - α -L-鼠李糖甙(10)、7,4'- O -二甲基杨梅素 3- O - α -L-鼠李糖甙(11)、4'- O -甲基杨梅素 3- O - β -D-葡萄糖甙(12)、山奈酚-3- O - β -D-葡萄糖甙(13)、(3 β ,9 β ,10 α ,16 α ,23 R)-16,23-epoxy-3-(β -D-glucopyranosyloxy)-20-hydroxy-9-methyl-19-norlanosta-5,24-dien-11-one(14)、 β -谷甾醇(15)、 β -胡萝卜甙(16)和3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸(17),其中1为新化合物,其它16个化合物是首次从滇藏杜英中发现。

关键词:滇藏杜英;化学成分;分离;结构鉴定

中图分类号:R284

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2016.8.002

Chemical Constituents from *Elaeocarpus braceanus*

LIU Jing-hong, XIAO Xin-li, PENG Ya-ting, YIN De-song, SONG Jing-wu, PENG Lei*

Institute of landscape gardening of Yunnan Agriculture University, Kunming 650201, China

Abstract: The chemical components of *Elaeocarpus braceanus* were extracted using organic solvent extraction. Column chromatography led to the isolation of 17 compounds. Combination of the 1D-, 2D-NMR and mass spectrometry, all compounds were identified as 3-amino-4-hydroxybenzoate-1- O - β -D-xylopyranoside (1), 3,5,7-trihydroxy-4'-methoxyflavone (2), myricetin (3), 5- O -methyl-myricetin (4), 4'- O -methyl-myricetin (5), 3,5,7,4'-tetrahydroxy-2,3-dihydroflavone (6), dihydromyricetin (7), myricetin 3- O - α -L-rhamnopyranoside (8), Kaempferol-3- O - α -L-rhamnoside (9), 4'- O -methyl-myricetin 3- O - α -L-rhamnoside (10), 7,4'- O -dimethyl-myricetin 3- O - α -L-rhamnoside (11), 4'- O -methyl-myricetin 3- O - β -D-glucoside (12), Kaempferol 3- O - β -D-glucoside (13), (3 β ,9 β ,10 α ,16 α ,23 R)-16,23-epoxy-3-(β -D-glucopyranosyloxy)-20-hydroxy-9-methyl-19-norlanosta-5,24-dien-11-one (14), β -sitosterol (15), daucosterol (16), 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoic acid (17). Additionally, 1 was a new compound, and other 16 compounds were firstly isolated from the titled plant.

Key words: *Elaeocarpus braceanus*; chemical constituents; separation and isolation; structural elucidation

滇藏杜英(*Elaeocarpus braceanus* Watt ex)是多年生常绿乔木野生果树。我国主要产于云南和西藏,果实又名克地老、野桃子,果肉风味独特,苦涩酸甜、生津止渴,是一种具有云南地方民族特色风味的野生果品树种资源^[1]。该植物资源丰富,其化学成分尚未有研究的报道,为了较全面的认识该植物化学成分,我们对其进行系统地化学成分。本文就其醇提物的乙酸乙酯部分进行研究,通过正反相硅胶柱、凝胶柱层析等色谱方法分离鉴定了17个化合物,其中1为新化合物,其它16个化合物都是首次

从滇藏杜英中发现。

1 仪器与材料

氢谱、碳谱核磁共振谱由 Bruker Avance II-600 超导核磁共振仪测定;ESI 质谱由 Bruker HTC/Esquire 质谱仪测定,高分辨质谱由 Waters Autospec Premier 测定;实验中使用 Buchi C-605 中压泵系统;高效液相为 Waters 1525 EF,检测器 Waters 2998 检测器,色谱柱为 Waters sunfire C₁₈(4.6 × 150 mm, 19 × 250 mm);柱层析硅胶及薄层层析硅胶板为青岛海洋化工有限公司生产;所用溶剂为工业重蒸溶剂(甲醇、丙酮、氯仿、石油醚);反相硅胶 C₁₈ 由日本

YMC 公司生产;凝胶为三菱公司生产的 Sephadex LH-20,显色剂为 10% 的硫酸乙醇溶液。

样品采自云南省元江县哀牢山,经中国科学院昆明植物研究所蔡杰博士鉴定为滇藏杜英 *Elaeocarpus braceanu* Watt ex,标本(NO. 1)存于云南农业大学园林园艺学院果树实验室。

2 提取与分离

滇藏杜英样品风干磨碎后约 9.5 kg,倒入 40 L 的容量桶中,用 90% 的甲醇浸泡 3 次,第一次浸泡 72 h,提取液减压蒸干后再倒入桶中循环利用,第二次浸泡 24 h,提取液减压蒸干,第三次浸泡 24 h,浸泡液颜色较浅,减压蒸干后,将三次的提取溶剂合并干燥后得粗提物 551 g。将样品用水溶解,倒入 5000 mL 的分液漏斗中,加入等体积乙酸乙酯,充分摇匀后静置分层后,待分出上层乙酸乙酯,减压蒸干,重复 3 次,得到乙酸乙酯层 510 g 的样品。

化合物 **1**,选择(26 × 460 mm)反相柱,20% 甲醇水洗脱,在 20% 甲醇水洗脱后得化合物 **1**(14 mg),254 和 365 nm 荧光下均显蓝色,经硫酸显色为浅蓝色。化合物 **2**,0.5 g 反相硅胶拌样,选择(15 × 230 mm)反相柱,在 45% 浓度洗脱后得化合物 **2**(6 mg),254 和 365 nm 荧光下均为黄色,经硫酸显色后为黄色。化合物 **3**,用 4 g 反相硅胶拌样,选择(15 × 230 mm)反相柱,25% 甲醇水平衡,在 45% 甲醇水洗脱后得化合物 **3**(700 mg),254 nm 荧光下显黄色,经硫酸显色为黄色,溶液挥发干后为黄色固体。化合物 **4**,用 5 g 反相硅胶拌样,20% 甲醇水平衡,一直用 20% 甲醇水洗脱,得化合物 **4**(60 mg),254 nm 荧光下均显黄色,经硫酸显色为浅黄色。化合物 **5**,黄色晶体析出,用 10% 甲醇水洗脱后,得化合物 **5**(130 mg),254 和 365 nm 荧光下显黄色,经硫酸点板显色为黄色。化合物 **6**,1.5 g 反相硅胶拌样,在 35% 甲醇水洗脱后得化合物 **6**(480 mg),254 和 365 nm 荧光下为黄色,经硫酸显色为浅黄色,溶液挥发干后为白色晶体。化合物 **7**,3 g 反相硅胶拌样,选择(15 × 230 mm)反相柱,在 30% 甲醇水洗脱后得化合物 **7**(840 mg),254 nm 荧光下黄色,经硫酸显色为黄色,但溶液挥发干后为白色固体。化合物 **8**,1.4 g 反相硅胶拌样,在 18% 甲醇水洗脱后得化合物 **8**(400 mg),254 和 365 nm 荧光下均显黄色,经硫酸显色为深黄色。化合物 **9**,在 50% 甲醇水洗脱后得化合物 **9**(10 mg),254 和 365 nm 荧光下均显黄色,经硫酸

显色为浅黄色。化合物 **10**,2 g 反相硅胶拌样,35% 甲醇水洗脱后得化合物(210 mg)。高效液相色谱仪制备,40% ~ 55% 浓度甲醇水洗脱后得化合物 **10**(147 mg)。化合物 **11**,高效液相分析,在 50% ~ 65% CH₃OH(万分之一的酸水)浓度,设定时间在 20 min 后冲洗柱子,在液相分析 10 min 时,样品的主峰呈现了出来,主峰峰形饱满,不连续、不包含其他峰形,表明是一个单独的化合物。化合物 **12**,高效液相分析,在 40% ~ 55% 浓度甲醇水洗脱后得化合物 **12**(3 mg)。化合物 **13**,高效液相分析,在 40% ~ 55% 浓度甲醇水洗脱后得化合物 **13**(2 mg)。化合物 **14**,通过正相硅胶柱,洗脱剂比例为(氯仿:丙酮 = 2.5:1),得化合物 **14**(120 mg),254 和 365 nm 荧光下都不显色,经硫酸显色为深紫色。化合物 **15**,通过正相硅胶柱洗脱,挥发干后得白色粉末状。化合物 **16**,通过正相硅胶柱洗脱,挥发干后得白色晶体。化合物 **17**,白色晶体析出,5% 甲醇水洗脱后,得化合物 **17**(42 mg),254 和 365 nm 荧光下显浅红色,经硫酸显色为淡红色。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末,高分辨质谱(HR-EI-MS)显示分子离子峰 $m/z = 285.0846 [M]^+$ (calcd for. C₁₂H₁₅NO₇,285.0849),表明含氧氮原子。紫外吸收(UV) λ_{\max} (log ϵ) 230 (4.10),258 (3.20),280 (3.10) nm,显示有共轭基团;红外(IR) (KBr) ν_{\max} 3397,2927,1721,1621,1463,1384 cm⁻¹,显示该分子含氧羟基、羰基、芳环等;氢谱[δ_{H} 7.39 (1H,d, $J = 1.8$ Hz,H-2),7.21 (1H,dd, $J = 7.2,1.8$ Hz,H-6),6.90 (1H,d, $J = 7.2$ Hz,H-5)]显示 1,3,4-三取代芳环,其碳谱[δ_{C} 102.6 (d,C-1'),76.3 (d),73.1(d),69.4 (d),65.7 (t,C-5')]显示含有吡喃木糖单元。化合物的 HMBC 谱显示 δ_{H} 4.69(H-1')和 δ_{C} 171.5(C-7)相关,表明糖的连接方式,结合氢谱、碳谱、HMBC 谱推测芳环的氨基和羟基位置分别为 C-3 和 4。确定化合物 **1** 为 3-氨基 4-羟基-苯甲酸-1- O - β -D-木糖甙(3-amino-4-hydroxybenzoate-1- O - β -D-xylopyranoside),此化合物的归属为:¹H NMR (600 MHz,DMSO) δ_{H} 7.39 (1H,d, $J = 1.8$ Hz,H-2),7.21 (1H,dd, $J = 7.2,1.8$ Hz,H-6),6.90 (1H,d, $J = 7.2$ Hz,H-5),4.69 (1H,d, $J = 7.2$ Hz,H-1'),3.74 (1H,H-5'),3.40 (1H,H-4'),3.20 (3H,m,H-2',3',5'),10.9 (1H,brs,4-OH);¹³C

NMR (150 MHz, DMSO) δ_c 171.5 (s, C-7), 156.4 (s, C-4), 149.4 (s, C-3), 125.7 (d, C-6), 117.9 (d, C-2), 117.4 (d, C-5), 112.8 (s, C-1), 102.6 (d, C-1'), 76.3 (d, C-3'), 73.1 (d, C-2'), 69.4 (d, C-4'), 65.7 (t, C-5') (图1)。

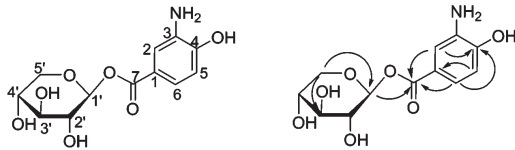


图1 化合物1的结构式和HMBC氢-碳相关

Fig.1 Chemical structure and key HMBC correlation of compound 1

化合物2 黄色粉末, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 12.14 (1H, s, H-5), 10.1 (1H, s, 7-OH), 8.52 (2H, brs, H-2', 6'), 7.40 (1H, brs, H-3', 5'), 6.56 和 6.27 (各1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6, 8), 3.89 (3H, s, OCH₃)。其 ^1H NMR 数据与文献基本一致^[2], 确定化合物为3,5,7-三羟基-4'-甲氧基黄酮(3,5,7-trihydroxy-4'-methoxyflavone)。

化合物3 黄色晶体, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 12.19 (1H, s, 5-OH), 7.43 (2H, s, H-2', 6'), 6.53 和 6.27 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6, 8)。其 ^1H NMR 与文献报道数据一致^[3], 确定化合物为杨梅素(Myricetin)。

化合物4 黄色油状物, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 7.39 (2H, s, H-2', 6'), 6.55 和 6.28 (各1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6, 8), 3.89 (3H, s, OCH₃)。其 ^1H NMR 与文献报道一致^[4], 确定化合物为5-O-甲基-杨梅素(5-O-methyl-myricetin)。

化合物5 黄色油状物, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 12.13 (1H, s, 5-OH), 7.40 (2H, s, H-3', 5'), 6.56 和 6.28 (各1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6, 8), 3.89 (3H, s, OCH₃)。 ^{13}C NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ_c 146.2 (C-1), 137.6 (C-2), 176.8 (C-3), 162.4 (C-5), 99.2 (C-6), 165.2 (C-7), 94.5 (C-8), 157.8 (C-9), 104.2 (C-10), 127.4 (C-1'), 108.3 (C-2', 6'), 151.4 (C-3', 5'), 138.0 (C-4'), 60.8 (4'-OCH₃)。其 ^1H NMR 与 ^{13}C NMR 数据与文献报道一致^[5], 确定化合物为4'-O-甲基-杨梅素(4'-O-methyl-myricetin)。

化合物6 C₁₅H₁₂O₆, 浅黄色油状物, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 11.8 (1H, s, 5-OH), 7.14

(2H, brs, H-2', 6'), 6.62 (2H, brs, H-3', 5'), 4.93 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.57 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3), 5.98 和 5.94 (各1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6, 8), 6.62 (2H, s, H-2', 6')。其 ^1H NMR 数据与所查文献一致^[6], 确定化合物为二氢山奈酚(dihydrokaempferol)。

化合物7 浅黄色固体, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 6.62 (2H, s, H-2', 6'), 5.99 和 5.94 (2H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6, 8), 4.93 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-2), 4.58 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-3); ^{13}C NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ_c 198.1 (C-4), 168.2 (C-7), 164.8 和 164.0 (C-5, 9), 46.3 (C-3', 5'), 134.1 (C-4'), 128.9 (C-1'), 107.9 (C-2', 6'), 101.4 (C-10), 96.9 和 96.0 (C-6, 8), 84.7 (C-2), 73.1 (C-3); ESI-MS $m/z = 320$ 。其 ^1H NMR 与 ^{13}C NMR 数据与文献报道一致^[7], 确定化合物5为二氢杨梅素(dihydromyricetin)。

化合物8 黄色晶体, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 12.76 (1H, brs, 5-OH), 6.27 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.47 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.11 (2H, s, H-2', H-6'), 5.49 (1H, s, H-1''), 0.92 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-6'')。其 ^1H NMR 数据与文献一致^[8], 确定化合物为杨梅素3-O- α -L-鼠李糖甙(myricetin 3-O- α -L-rhamnopyranoside)。

化合物9 黄色粉末, ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ_H 12.54 (1H, brs, 5-OH), 7.82 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-2', H-6'), 6.94 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-3', H-5'), 6.44 和 6.23 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6, 8), 5.66 (1H, s, H-1''), 0.85 (3H, d, H-6'')。其 ^1H NMR 与 ^{13}C NMR 数据与所查文献一致^[9], 所以确定化合物为山奈酚-3-O- α -L-鼠李糖甙(kaempferol-3-O- α -L-rhamnoside)。

化合物10 黄色粉末, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 12.76 (1H, brs, 5-OH'), 6.84 (2H, s, H-2', 6'), 6.37 和 6.20 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6, 8), 5.13 (1H, s, H-1''), 3.73 (3H, 4'-OCH₃), 0.92 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-6'')。其 ^1H NMR 数据与文献一致^[10], 确定化合物为4'-O-甲基-杨梅素3-O- α -L-鼠李糖甙(4'-O-methyl-myricetin 3-O- α -L-rhamnoside)。

化合物11 黄色粉末, ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ_H 12.68 (1H, s, 5-OH), 7.03 (2H, s, H-2', 6'), 6.50 和 6.29 (各1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6, 8), 5.46 (1H, s, H-1''), 3.75 (3H, s, 7-OCH₃), 3.35

(3H, s, 7-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, acetone-*d*₆) δ_c 158.2 (C-2), 136.3 (C-3), 179.3 (C-4), 162.2 (C-5), 99.5 (C-6), 165.0 (C-7), 94.7 (C-8), 158.0 (C-9), 105.8 (C-10), 126.6 (C-1'), 109.3 (C-2', 6'), 151.4 (C-3', 5'), 138.6 (C-4'), 102.9 (C-1''), 71.9 (C-2''), 71.4 (C-3''), 72.8 (C-4''), 71.3 (C-5''), 17.8 (C-6''), 60.8 (4'-OCH₃), 49.7 (7-OCH₃), 其¹H NMR 与¹³C NMR 数据与所查文献一致^[11], 确定化合物为 7,4'-*O*-二甲基-杨梅素 3-*O*- α -*L*-鼠李糖甙(7,4'-*O*-dimethyl-myricetin 3-*O*- α -*L*-rhamnoside)。

化合物 12 黄色粉末, ¹H NMR (600 MHz, acetone-*d*₆) δ_H 12.30 (1H, 5-OH), 7.40 (2H, s, H-2', 5'), 6.54 和 6.30 (各 1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6, 8), 5.30 (1H, s, H-1''), 3.84 (3H, 4'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, acetone-*d*₆) δ_c 158.6 (C-2), 136.1 (C-3), 179.3 (C-4), 105.4 (C-10), 165.7 (C-5), 99.8 (C-6), 165.7 (C-7), 94.7 (C-8), 158.1 (C-9), 126.3 (C-1'), 110.0 (C-2', 6'), 150.9 (C-3', 5'), 138.7 (C-4'), 102.9 (C-1''), 75.4 (C-2''), 77.8 (C-3''), 70.8 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.7 (C-6''), 60.6 (4'-OCH₃), 其¹H NMR 与¹³C NMR 数据与文献一致^[12], 确定化合物为 4'-*O*-甲基杨梅素 3-*O*- β -*D*-葡萄糖甙(4'-*O*-methyl-myricetin 3-*O*- β -*D*-glucoside)。

化合物 13 黄色粉末, ¹H NMR (600 MHz, acetone-*d*₆) δ_H 13.78 (1H, brs, 5-OH), 7.13 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-2', H-6'), 6.74 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-3', H-5'), 6.29 和 6.01 (各 1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6, 8), 5.10 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, H-1'')。其¹H NMR 数据与文献一致^[13], 确定化合物为山奈酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖甙(Kaempferol 3-*O*- β -*D*-glucoside)。

化合物 14 白色粉末, ¹H NMR (600 MHz, acetone-*d*₆) δ_H 5.56 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6), 5.12 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-24), 4.54 (1H, m, H-23), 4.34 (1H, brs, *J* = 7.8 Hz, Glu-1''), 1.67, 1.63, 1.28, 1.25, 1.23, 1.06, 1.05, 0.94 (各 3H); ¹³C NMR (150 MHz, acetone-*d*₆) δ_c 22.0 (t, C-1), 28.6 (t, C-2), 87.1 (d, C-3), 42.3 (s, C-4), 141.8 (s, C-5), 118.8 (d, C-6), 24.7 (t, C-7), 43.7 (d, C-8), 49.1 (s, C-9), 35.9 (d, C-10), 213.2 (s, C-11), 49.1 (t, C-12), 50.0 (s, C-13), 48.8 (s, C-14), 41.7 (t, C-15), 78.0 (d, C-16), 56.1 (d, C-17),

20.1 (q, C-18), 20.6 (q, C-19), 72.0 (s, C-20), 25.9 (q, C-21), 49.8 (t, C-22), 73.6 (d, C-23), 127.5 (d, C-24), 134.0 (s, C-25), 25.8 (q, C-26), 18.4 (q, C-27), 21.4 (q, C-28), 28.4 (q, C-29), 22.0 (q, C-30), 106.2 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.2 (C-5''), 62.9 (C-6'')。结合文献信息确定了化合物 13 的结构, 其¹H NMR 与¹³C NMR 数据与所查文献一致^[14], 确定化合物为(3 β , 9 β , 10 α , 16 α , 23*R*)-16, 23-epoxy-3(β -*D*-glucoyranosyloxy)-20-hydroxy-9-methyl-19-norlanosta-5, 23-dien-11-one。

化合物 15 白色粉末(MeOH), 难溶于一般有机溶剂, 与 daucosterol 标准品对照薄层层析, 显色后 R_f 值一致, 所以确定化合物为 β -胡萝卜素甙(β -daucosterol)。

化合物 16 白色针状结晶, 与 β -Sitosterol 标准品对照薄层层析, 显色后 R_f 值一致, 所以确定化合物为 β -谷甾醇(β -Sitosterol)。

化合物 17 白色针状结晶, ¹H NMR (600 MHz, acetone-*d*₆) δ_H 7.11 (2H, s, H-2, H-6), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃), 其¹H NMR 数据与文献报道数据一致^[15], 确定化合物为 3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸(3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoic acid)。

参考文献

- Huang ZQ (黄忠全). *Elaeocarpus braceanus* as resource development and utilization of wild fruit plants. *Wild Res China* (中国野生资源), 1994, 4: 15-17.
- Kardy. Kinetic-spectral study of photoprotolytic reactions of polyhydroxy flavones. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1991, 61: 2082-2089.
- Dadan R, Asep Gana S, Komar RW, et al. Isolation of xanthine oxidase inhibitor compounds of pekoe fanning black tea and their activity on interferon- γ production *in vivo*. *Int J Res Pharm Sci*, 2014; 239-242.
- De Loose R. The flower pigments of the Belgian hybrids of *Rhododendron simsii* and other species and varieties from *Rhododendron* subseries obtusum. *Phytochemistry*, 1969, 8: 253-259.
- Song ZJ, Chen WQ, Du XY. Chemical constituents of *Picea obovata*. *Phytochemistry*, 2011, 72: 490-494.
- Hufnagel JC, Hofmann T. Orosensory-directed identification of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 1376-1386.
- Roschek B Jr, Fink RC, McMichael MD, et al. Elderberry fla-

- vonoids bind to and prevent H1N1 infection *in vitro*. *Phytochemistry*,2009,70:1255-1261.
- 8 Chen M(陈敏), Tu Y(涂媛), Gui C(桂春), *et al.* Different regions and medicinal parts of big grape leaves snake is determined and the content of glycosides. *Mod Tradit Chin Med* (中国现代中药),2014,4:177-178.
 - 9 Shen J(沈进), Liang J(梁健), Peng SL(彭树林), *et al.* The chemical composition of star phoenixnamely research. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发),2004,16:391-394.
 - 10 Singab A, Rola M, Sally S, *et al.* Phenolics from *Kalanchoe marmorata* Baker Family Crassulaceae. *Bull Faculty Pharm*, 2011,49(1):1-5.
 - 11 Chung SK, Kim YC, Tayaka YT, *et al.* Novel flavonol, 7-O-methylmearnsitrin from *Sageretia theezans* and its antioxidant effect. *J Agric Food Chem*,2004,42:4664-4668.
 - 12 Braca A, De Tommasi, Menez J. Three flavonoids from *Licania heteromorphia*. *Phytochemistry*,1999,51:1121-1124.
 - 13 Al-Musayeb N, Perveen S, Fatima I, *et al.* Antioxidant, anti-glycation and anti-inflammatory activities of phenolic constituents from *Cordia sinensis*. *Molecules*,2011,16:10214-10226.
 - 14 Lopez-Perez JL, Erazo S, Delporte C, *et al.* Two new dammarane triterpenoids from *Kageneckia angustifolia* D. Don. *Magn Reson Chem*,2005,43:943-947.
 - 15 Zhu CL(朱春玲). Study on the chemical ingredients in mandarin grass n-butanol part. *J Chin Med Mater* (中药材),2014,37:608-610.
-
- (上接第 1191 页)
- 18 Huang H, Morgan CM, Asolkar RN, *et al.* Phytotoxicity of sarmentine isolated from long pepper (*Piper longum*) fruit. *J Agric Food Chem*,2010,58:9994-10000.
 - 19 Li Y, Zhang Y, Huang Z, *et al.* Stereoselective synthesis of naturally occurring unsaturated amide alkaloids by a modified ramberg-baecklund reaction. *Can J Chem*,2004,82:622-630.
 - 20 Tabuneng W, Bando H, Amiya T. Studies on the constituents of the crude drug "piperis longi fructus." on the alkaloids of fruits of *piper longum* L. *Chem Pharm Bull*,1983,31:3562-3565.
 - 21 Sun C, Pei S, Pan Y, *et al.* Rapid structural determination of amides in *piper longum* by high-performance liquid chromatography combined with ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectro*,2007,21:1497-1503.
 - 22 De Araujo-Junior JX, Da-Cunha EVL, Chaves MCDO, *et al.* Piperdardine, a piperidine alkaloid from *Piper tuberculatum*. *Phytochemistry*,1997,44:559-561.
 - 23 Achenbach H, Karl W. Isolation of two new pyrrolidides from *Piper methysticum*. *Chemische Berichte*,1970,103:2535-2540.
 - 24 Ishihara H, Hori K, Sugihara H, *et al.* Highly diastereo- and enantioselective aziridination of α,β -unsaturated amides with diaziridine and mechanistic consideration on its stereochemistry. *Helv Chim Acta*,2002,85:4272-4286.
 - 25 Niu XM, Li SH, Peng LY, *et al.* Constituents from *Limonia crenulata*. *J Asian Nat Prod Res*,2001,3:299-311.
 - 26 Nayyatip S, Thaichana P, Buayairaksa M, *et al.* Aristolactam-type alkaloids from *orophea enterocarpa* and their cytotoxicities. *Int J Mol Sci*,2012,13:5010-5018.
 - 27 Desai SJ, Chaturvedi R, Mulchandani NB. Piperolactam D, a new aristolactam from indian piper species. *J Nat Prod*,1990,53:496-497.
 - 28 Matsuda H, Ninomiya K, Morikawa T, *et al.* Hepatoprotective amide constituents from the fruit of *piper chaba*: structural requirements, mode of action, and new amides. *Bioorgan Med Chem*,2009,17:7313-7323.
 - 29 Wei K, Li W, Koike K, *et al.* Nigramides A-S, dimeric amide alkaloids from the roots of *Piper nigrum*. *J Org Chem*,2005,70:1164-1176.
 - 30 Strunz GM, Finlay HJ. Expedient synthesis of unsaturated amide alkaloids from piper spp: exploring the scope of recent methodology. *Can J Chem*,1996,74:419-432.
 - 31 Ley JP, Bliga M, Paetz S, *et al.* New bitter-masking compounds: hydroxylated benzoic acid amides of aromatic amines as structural analogues of homoeriodictyol. *J Agric Food Chem*,2006,54:8574-8579.