

doi: 10. 16112/j. cnki. 53 - 1223 /n. 2017. 05. 013

马槟榔种仁的化学成分研究

孙国太^{1,2} 胡旭佳¹

(1. 昆明理工大学 生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500;

2. 中国科学院 昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201)

摘要: 为进一步研究马槟榔(*Capparis masaiikai* Lévl.) 种仁的化学成分及其活性, 从其 75% 甲醇水提取物中分离鉴定了 12 个化合物, 经理化性质和波谱数据分析, 分别鉴定为: Oxazolidine - 2 - thione (1)、Indazole (2)、1H - indole - 3 - carboxaldehyde (3)、Vanillic acid (4)、 β - Hydroxypropiovanillone (5)、Tyrosol (6)、Uracil (7)、Ethyl - β - D - fructofuranoside (8)、Adenine nucleoside (9)、Uridine (10)、 β - D - psicofuranosyluracil (11)、 3β - Hydroxystigmast - 5 - en - 7 - one (12)。其中, 化合物 2 - 3, 6, 8, 9 - 12 为首次从马槟榔种仁中分离得到。

关键词: 马槟榔; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: Q501 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2017) 05 - 0085 - 05

Chemical Constituents in *Capparis masaiikai* Lévl Kernels

SUN Guotai^{1,2}, HU Xujia¹

(1. Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,

Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China)

Abstract: In order to further study the chemical constituents of *Capparis masaiikai* Lévl. kernels, twelve compounds were isolated from 75% methanol extract of the kernels. By physicochemical and spectral data analysis, they were identified as: Oxazolidine - 2 - thione (1), Indazole (2), 1H - indole - 3 - carboxaldehyde (3), Adenine nucleoside (4), Vanillic acid (5), β - Hydroxypropiovanillone (6), Tyrosol (7), Ethyl - β - D - fructofuranoside (8), β - D - psicofuranosyluracil (9), Uracil (10), Uridine (11), 3β - Hydroxystigmast - 5 - en - 7 - one (12). Compounds 2 - 3, 6, 8, 9 - 12 are isolated from the kernel of *Capparis masaiikai* Lévl. for the first time.

Key words: *Capparis masaiikai* Lévl.; chemical constituents; structural identification

0 引言

马槟榔(*Capparis masaiikai* Lévl.) ,又名水槟榔、紫槟榔(广西百色)、山槟榔(云南西畴)、马金囊、马金南、太极子(云南中药别名), 是山柑科(Capparaceae) 山柑属(*Capparis*) 植物^[1]。目前, 山柑属植物仅分布于热带、亚热带等部分地区, 全世界有 400 多个种, 中国约占其中的 30 多个种, 主要分布在中国贵州南部、广西西部、云南东南部等地区^[2]。马槟榔果实性寒, 味苦甘, 以种仁入药, 具有清热解毒、祛痰止咳、生津止渴等功效。此外, 对缓解咽喉炎、消除食滞胀痛、减弱恶疮肿毒、除斑痧和醒酒等亦有一定的作用^[3,4]。

马槟榔还是一种濒危的甜味剂植物, 是全球仅有的, 含甜味蛋白的 7 种甜味植物之一, 目前仅存在于中国热带、亚热带等部分地区^[5]。早在 1983 年, 中国科学院昆明植物研究所胡忠教授就从马槟榔种仁中分离得到马槟榔甜蛋白(Mabinlin II)^[6]。马槟榔甜蛋白是一种有甜味的碱性清蛋白, 具有组织表达特异性,

收稿日期: 2016 - 12 - 20. 基金项目: 国家自然科学基金项目(31260399, 31460430, 31660437)。

作者简介: 孙国太(1989 -) 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 天然药物化学. E - mail: yxsunguotai@163.com

通信作者: 胡旭佳(1968 -) 女, 博士, 教授, 主要研究方向: 天然药物化学 E - mail: huxujia@gmail.com

是马槟榔种仁的主要储存蛋白. 随后, 胡忠等人又陆续从马槟榔种仁中分离得到了 4 种同系甜味蛋白, 分别是 Mabinlin I, Mabinlin III - IV^[7-9].

迄今为止, 国内外学者对山柑属植物中的近 30 个种进行了化学成分和生物活性研究, 共分离得到 200 多个化合物, 类型涉及含硫化合物、生物碱、苷类、挥发油、黄酮类、甾体类及有机酸等^[10]. 但对于马槟榔而言, 其后续研究多集中在马槟榔甜蛋白上, 对马槟榔种仁化学成分的研究较少. 为了进一步认识马槟榔种仁的化学成分特征, 作者对马槟榔种仁 75% 甲醇水溶液提取物进行了化学成分研究, 通过理化性质和波谱数据分析, 共分离鉴定得到 12 个化合物.

1 实验仪器、材料、提取和分离

1.1 实验仪器与材料

Bruker AM 400 MHz, AV III 500 MHz 及 Ascend TM 600 MHz 超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); Agilent 1100、1200 标准系列高效液相色谱仪(美国 Agilent); Waters X select CSH C18 色谱柱(19 × 150mm, 5 μm)(美国 Waters); Waters X select HSS T3 色谱柱(10 × 150mm, 5 μm)(美国 Waters); R-210 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司); API-QSTAR-TOF 超高压液相色谱三重四级杆串联质谱仪; C18 反相硅胶(日本 YMC 公司); D101 大孔吸附树脂(中国天津兴南允能公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(GE Healthcare 公司); 色谱纯乙腈、甲醇(中国 CINC 公司); 柱色谱和薄层色谱用硅胶(中国青岛海洋化工); 显色剂: 5% 硫酸-乙醇溶液, 喷洒后给予适当加热; 碘化铋钾生物碱显色剂.

1.2 样品来源

马槟榔新鲜果实于 2013 年 10 月采自云南文山, 由中国科学院昆明植物研究所彭华教授鉴定为马槟榔(*Capparis masakai* Lévl.) 果实. 样品标本(编号: KM 20131020)保存于昆明理工大学生命科学与技术学院药物分析课题组.

1.3 提取与分离

马槟榔种仁 5.0 kg, 干燥、粉碎, 用 75% 甲醇水溶液回流提取(3 × 4 h), 减压回收溶剂, 得总浸膏 200 g. 将总浸膏溶于蒸馏水后, 用石油醚、乙酸乙酯及正丁醇各萃取 3 次, 减压回收有机溶剂得石油醚部分(20.0 g), 乙酸乙酯部分(41.7 g), 正丁醇部分(50.0 g).

乙酸乙酯部分(41.7 g)用硅胶(100~200 目)色谱柱分离, 以石油醚/丙酮(100:0→0:100, V/V)梯度洗脱, 通过 TLC 展板显色对比合并为 Fr. A - Fr. E 5 个部分. Fr. A 部分为黄色油状物, 根据前人经验并结合化合物理化特征, 推测其为挥发性油或直链烷烃成分, 因此未对其进行下一步分离纯化. Fr. B 部分先用凝胶柱(氯仿/甲醇 1:1)细化除杂, 再经硅胶柱分离纯化, 以石油醚/丙酮(20:1)等度洗脱, 主点部分再用半制备高效液相色谱纯化, 得到化合物 2(1.2 mg, 41% 乙腈水, $t_R = 19$ min)和化合物 3(3.0 mg, 37% 乙腈水, $t_R = 20$ min). Fr. C 部分量较大, 先用中压 MCI(甲醇/水 1:5→10:1, V/V)对其进行再细分划段, 通过 TLC 展板显色对比合并为 Fr. C₁ - Fr. C₆ 6 个部分. 用凝胶(氯仿/甲醇 1:1)对 Fr. C₂、Fr. C₃及 Fr. C₄ 部分再细化, 经制备及半制备高效液相色谱分离纯化, 得到化合物 1(6.0 mg, 20% 甲醇水, $t_R = 12$ min)、化合物 9(0.8 mg, 40% 甲醇水, $t_R = 18$ min)和化合物 10(1.0 mg, 37% 甲醇水, $t_R = 22$ min). Fr. D 和 Fr. E 部分经凝胶(氯仿/甲醇 1:1)细化除杂, 再经半制备高效液相色谱分离纯化, 得化合物 11(0.8 mg, 42% 甲醇水, $t_R = 16$ min)和化合物 12(5.0 mg, 92% 甲醇水, $t_R = 22$ min).

正丁醇部分(50.0 g)用蒸馏水溶解, 先用 D101 大孔吸附树脂柱对其进行粗分划段, 以甲醇/水(10%、30%、60%、90%)洗脱, 取 60% 和 90% 洗脱部分再经 ODS-C18 反相柱细化, 通过 TLC 特征对比合并, 后经硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱(纯甲醇、氯仿/甲醇 1:1)细化除杂, 最后用半制备高效液相色谱纯化, 得到化合物 4(5.0 mg, 45% 甲醇水, $t_R = 15$ min)、化合物 5(1.0 mg, 10% 甲醇水, $t_R = 26$ min)、化合物 6(1.0 mg, 15% 甲醇水, $t_R = 20$ min)、化合物 7(1.2 mg, 35% 甲醇水, $t_R = 18$ min)和化合物 8(1.0 mg, 30% 甲醇水, $t_R = 23$ min).

从马槟榔种仁中分离得到的化合物见图 1.

2 结构鉴定

化合物1: 无色针状结晶 ESI-MS m/z : 102 $[M-H]^-$; 分子式 C_3H_5NOS ; ^1H-NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ_H : 9.94 (1H, s, NH), 4.55 (2H, t, H-5), 3.64 (2H, t, H-4). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz) δ_C : 188.8 (C=S), 70.0 (C-5), 44.2 (C-4). 以上波谱数据与文献[11]对照, 基本一致, 确定化合物结构为 Oxazolidine-2-thione.

化合物2: 白色无定形粉末 ESI-MS m/z : 117 $[M-H]^-$; 分子式 $C_7H_6N_2$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ_H : 11.7 (1H, s, NH), 8.07 (1H, dd, $J=1.8, 6.8$ Hz, H-4), 7.91 (1H, s, H-3), 7.41 (1H, dd, $J=1.8, 6.8$ Hz, H-7), 7.17 (1H, m, H-6), 7.14 (1H, m, H-5). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz) δ_C : 138.0 (C-8), 133.2 (C-3), 127.6 (C-6), 123.5 (C-9), 122.5 (C-7), 122.2 (C-4), 122.0 (C-5). 以上波谱数据与文献[12]对照, 基本一致, 确定化合物结构为 Indazole.

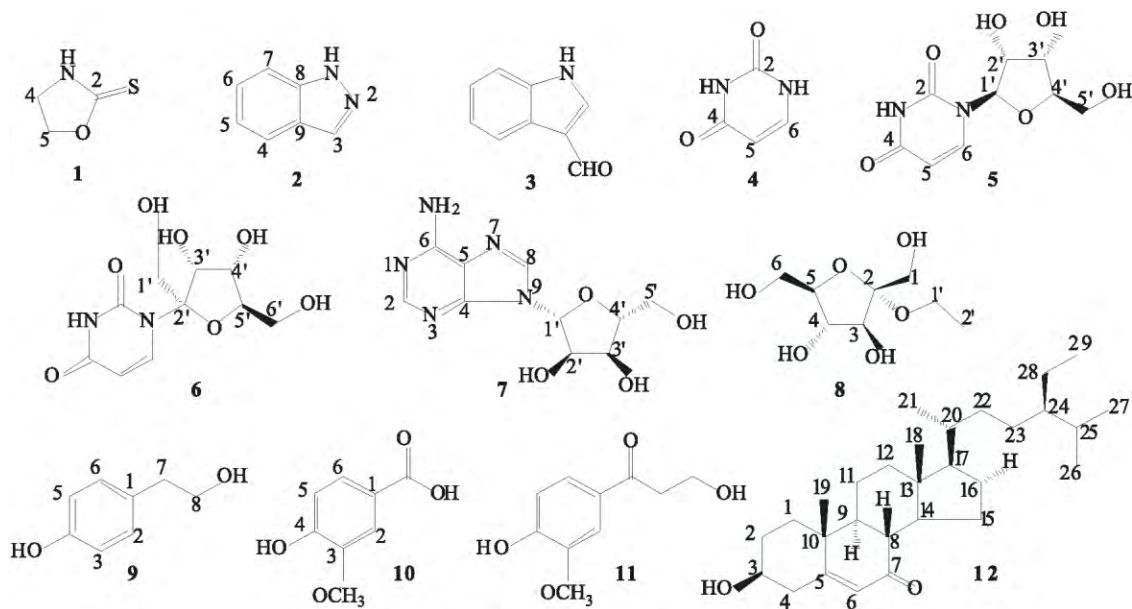


图1 从马槟榔种仁中分离得到的化合物
Fig.1 Compounds isolated from the kernel of *Capparis masaiikai* Levl.

化合物3: 淡黄色粉末 ESI-MS m/z : 168 $[M+Na]^+$; 分子式 C_9H_7NO ; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ_H : 9.87 (1H, s, CHO), 8.14 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-4), 8.09 (1H, s, H-2), 7.47 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-7), 7.27-7.25 (1H, m, H-6), 7.24-7.22 (1H, m, H-5); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz) δ_C : 187.5 (CHO), 139.7 (C-2), 138.9 (C-8), 125.7 (C-9), 125.0 (C-4), 123.6 (C-6), 122.4 (C-5), 120.1 (C-3), 113.1 (C-7). 以上波谱数据与文献[13]对照, 基本一致, 确定化合物结构为 1H-indole-3-carboxaldehyde.

化合物4: 白色无定形粉末 ESI-MS m/z : 113 $[M+H]^+$; 分子式 $C_4H_4N_2O_2$; ^1H-NMR ($DMSO-d_6$, 600 MHz) δ_H : 11.02 (1H, s, NH-2), 10.84 (1H, s, NH-4), 7.38 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 5.41 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6). $^{13}C-NMR$ ($DMSO-d_6$, 150 MHz) δ_C : 164.6 (C-1), 151.5 (C-4), 142.2 (C-5), 100.4 (C-6). 以上波谱数据与文献[14]对照, 基本一致, 确定化合物结构为 Uracil.

化合物5: 白色粉末 ESI-MS m/z : 267 $[M+Na]^+$; 分子式 $C_9H_{12}N_2O_6$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ_H : 8.00 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6), 5.92 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-1'), 5.69 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 4.17 (1H, m, H-2'), 4.13 (1H, m, H-3'), 3.98 (1H, m, H-4'), 3.80 (1H, m, H-5'a), 3.72 (1H, m, H-5'b). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz) δ_C : 166.6 (C-4), 152.7 (C-2), 142.8 (C-6), 102.9 (C-5), 90.8 (C-1'), 86.6 (C-3'), 76.0 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.6 (C-

5). 以上波谱数据与文献[15]对照 基本一致 确定化合物结构为 Uridine.

化合物 6: 白色粉末 ESI-MS m/z : 275 $[M+H]^+$; 分子式 $C_{10}H_{14}N_2O_7$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz), δ_H : 7.90 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6), 5.56 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 4.06 (1H, m, H-4'), 4.05 (1H, m, H-3'), 3.87 (1H, $J=5.0$ Hz, H-5'), 3.74 (1H, m, H-1'b), 3.59 (1H, dd, $J=3.0$, 12.2 Hz, H-1'a), 3.54 (1H, m, H-6'b), 3.44 (1H, dd, $J=5.0$, 11.2 Hz, H-6'a). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz), δ_C : 166.5 (C-4), 152.6 (C-2), 143.0 (C-6), 103.0 (C-5), 90.9 (C-2'), 86.5 (C-5'), 76.2 (C-3'), 71.5 (C-4'), 64.6 (C-1'), 62.4 (C-6'). 以上波谱数据与文献[16]对照 基本一致 确定化合物结构为 β -D-psicofuranosyluracil.

化合物 7: 白色粉末 ESI-MS m/z : 268 $[M+H]^+$; 分子式 $C_{10}H_{13}N_5O_4$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz), δ_H : 8.78 (1H, s, H-2), 8.63 (1H, s, H-8), 8.53 (2H, brs, NH_2), 6.74 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-1'), 5.53 (1H, t, $J=4.8$ Hz, H-2'), 5.10 (1H, t, H-3'), 4.80 (1H, brs, H-4'), 4.34 (1H, dd, $J=4.8$, 12.4 Hz, H-5'a), 4.14 (1H, dd, $J=4.8$, 12.4 Hz, H-5'b). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz), δ_C : 158.1 (C-6), 153.6 (C-2), 150.6 (C-4), 140.0 (C-8), 121.8 (C-5), 91.0 (C-1'), 88.0 (C-4'), 75.8 (C-2'), 72.8 (C-3'), 63.2 (C-5'). 以上波谱数据与文献[17]对照 基本一致 确定化合物结构为 Adenine nucleoside.

化合物 8: 白色粉末 ESI-MS m/z : 231 $[M+Na]^+$; 分子式 $C_8H_{16}O_6$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz), δ_H : 4.43 (1H, d, $J=5.4$ Hz, H-3), 4.00 (2H, m, H-4, 5), 3.75-3.62 (2H, overlapped, H-1'), 3.72 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-6a), 3.65 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-1a), 3.56 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-6b), 3.55 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-1b), 1.10 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-2'). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz), δ_C : 104.9 (C-2), 83.8 (C-5), 79.0 (C-3), 77.6 (C-1), 64.6 (C-4), 62.0 (C-6), 57.0 (C-1'), 16.2 (C-2'). 以上波谱数据与文献[18]对照 基本一致 确定化合物结构为 Ethyl- β -D-fructofuranoside.

化合物 9: 无色油状 ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$; 分子式 $C_8H_{10}O_2$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz), δ_H : 7.24 (1H, OH-1), 7.00 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2, 6), 6.66 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3, 5), 3.68 (2H, t, $J=6.8$ Hz, H-1'), 2.67 (2H, t, $J=6.8$ Hz, H-2'). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz), δ_C : 155.2 (C-1), 129.8 (C-4), 129.7 (C-2, 6), 115.0 (C-3, 5), 63.5 (C-1'), 38.0 (C-2'). 以上波谱数据与文献[19]对照 基本一致 确定化合物结构为 酪醇 Tyrosol.

化合物 10: 无色结晶 ESI-MS m/z : 167 $[M-H]^-$; 分子式 $C_8H_8O_4$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz), δ_H : 7.57 (1H, dd, $J=2.0$, 8.6 Hz, H-6), 7.52 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.80 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 5.01 (1H, brs, OH), 3.32 (3H, s, OCH_3). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz), δ_C : 170.4 (COOH), 152.3 (C-4), 148.5 (C-3), 125.2 (C-1), 123.0 (C-6), 115.7 (C-5), 113.6 (C-2), 56.5 (OCH_3). 以上波谱数据与文献[20]对照 基本一致 确定化合物结构为 Vanillic acid.

化合物 11: 无色油状 ESI-MS m/z : 195 $[M-H]^-$; 分子式 $C_{10}H_{12}O_4$; ^1H-NMR (CD_3OD , 600 MHz), δ_H : 7.58 (1H, dd, $J=2.0$, 8.4 Hz, H-6), 7.55 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 4.90 (1H, brs, OH-4), 3.92 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-9), 3.91 (3H, s, OCH_3), 3.14 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-8). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz), δ_C : 199.5 (C-7), 153.2 (C-4), 149.3 (C-3), 130.5 (C-1), 124.5 (C-6), 115.8 (C-2), 111.7 (C-5), 58.7 (C-9), 56.4 (OCH_3), 41.5 (C-8). 以上波谱数据与文献[21]对照 基本一致 确定化合物结构为 β -Hydroxypropiovanillone.

化合物 12: 无色针状结晶 ESI-MS m/z : 451 $[M+Na]^+$; 分子式 $C_{29}H_{48}O_2$; ^1H-NMR (CD_3OD , 500 MHz), δ_H : 5.72 (1H, s, H-6), 3.54 (1H, m, H-3), 1.13 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, d, $J=6.3$ Hz, H-21), 0.80 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-29), 0.72 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-27), 0.70 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-26), 0.61 (3H, s, H-18). $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 150 MHz), δ_C : 204.5 (C-7), 168.6 (C-5), 126.0 (C-6), 73.2 (C-3), 54.6 (C-17), 50.0 (C-14), 49.9 (C-9), 45.1 (C-8), 43.0 (C-13), 42.5 (C-4), 38.8 (C-24), 38.5 (C-10), 38.0 (C-12), 36.2 (C-1), 36.1 (C-20), 35.9 (C-22), 31.2 (C-2), 29.2 (C-25), 28.3 (C-16), 26.3 (C-15), 25.1 (C-28), 24.1 (C-23),

21.2 (C-11), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 18.7 (C-21), 17.3 (C-19), 12.6 (C-29), 12.2 (C-18). 以上波谱数据与文献[22]对照, 基本一致, 确定化合物结构为 3β -Hydroxystigmast-5-en-7-one.

3 结论

本课题组对马槟榔种仁 75% 甲醇水提取液进行了化学成分研究, 通过理化性质和波谱数据分析, 从中分离鉴定了 12 个已知化合物, 分别为: Oxazolidine-2-thione (1)、Indazole (2)、1H-indole-3-carboxaldehyde (3)、Uracil (4)、Uridine (5)、 β -D-psicofuranosyluracil (6)、Adenine nucleoside (7)、Ethyl- β -D-fructofuranoside (8)、Tyrosol (9)、Vanillic acid (10)、 β -Hydroxypropiovanillone (11)、 3β -Hydroxystigmast-5-en-7-one (12). 其中, 化合物 2-3, 6, 8, 9-12 为首次从马槟榔种仁中分离得到. 本课题研究丰富了山柑属植物的化合物数据库, 为进一步探讨马槟榔的化学分类学提供了一定的理论依据, 也为该植物的进一步活性研究提供了物质基础, 同时也为其科学开发利用提供了前期研究基础.

参考文献:

- [1] 吴征镒, 庄璇, 苏志云, 等. 中国植物志: 32 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 484-527.
- [2] 中科院植物研究所. 中国高等植物科属检索表[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [3] 于旭东, 吴繁花, 张超, 等. 中国特有产甜蛋白植物-马槟榔花果及种子形态学[J]. 热带作物学报, 2009, 30(4): 463-466.
- [4] 李时珍. 本草纲目: 31 卷[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1979.
- [5] 中科院昆明植物研究所. 云南植物志: 2 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 63-64.
- [6] 胡忠, 何敏. 马槟榔甜味蛋白的研究——I. 提取、纯化和某些特性[J]. 云南植物研究, 1983(2): 207-212.
- [7] 胡忠, 彭丽萍, 何敏. 马槟榔甜味蛋白的研究 II. 甜蛋白 II 和甜蛋白 I 的比较[J]. 云南植物研究, 1985, 7(1): 1-10.
- [8] Liu X Z, Maeda S J, Hu Z, et al. Purification, complete amino acid sequence and structural characterization of the heat-stable sweet protine, mabinlin II [J]. European Journal of Biochemistry, 1993, 211(1-2): 281-287.
- [9] 丁鸣, 胡忠. 马槟榔甜味蛋白的研究 IV. 稳定性和变性[J]. 云南植物研究, 1986(2): 181-192.
- [10] 廖金华. 马槟榔“甜水效应”的物质基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [11] 胡忠, 何敏, 梁丽. 马槟榔种子中恶唑烷-2-硫酮的分离和鉴定[J]. 云南植物研究, 1987(1): 113-115.
- [12] 黄婷, 吴霞, 王英, 等. 地胆草化学成分的研究[J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版), 2009, 30(5): 553-555.
- [13] Gutierrez-Lugo M T, Woldemichael G M, Singh M P, et al. Isolation of three new naturally occurring compounds from the culture of *Micromonospora* sp. P1068 [J]. Natural Product Research, 2005, 19(7): 645-652.
- [14] Staubmann R, Schubert-Zsilavec M, Hiermann A, et al. A complex of 5-hydroxypyrrolidin-2-one and pyrimidine-2,4-dione isolated from *Jatropha curcas* [J]. Phytochemistry, 1999, 50(2): 337-338.
- [15] Sang S, Kikuzaki H, Lapsley K, et al. Sphingolipid and other constituents from almond nuts (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(16): 4709-4712.
- [16] Capasso R, Cristinzio G, Evidente A, et al. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters [J]. Phytochemistry, 1992, 31(12): 4125-4128.
- [17] Yang S, Liu X. Nucleosides from *Smilacina atropurpurea* [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2003, 1(4): 196-198.
- [18] Zhang Z, Wang D, Zhao Y, et al. Fructose-derived carbohydrates from *Alisma orientalis* [J]. Natural Product Research, 2009, 23(11): 1013-1020.
- [19] Mahmood K, Vasella A, Bernet B. Deoxy-nitrosugars. 17th communication. Synthesis of ketose-derived nucleosides from 1-deoxy-1-nitroribose [J]. Helvetica chimica acta, 1991, 74(7): 1555-1584.
- [20] Sansei N, Hiroki T, Sueo H. Effect of O-methylation and O-glucosylation on carbon-13 nuclear magnetic resonance chemical shifts of matairesinol, (+)-pinoresinol and (+)-epipinoresinol [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1984, 32(11): 4653-4657.
- [21] Achenbach H, Stoecker M, Constenla M A, et al. Constituents of tropical medicinal plants. Part 31. Flavonoid and other constituents of *Bauhinia manca* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(6): 1835-1841.
- [22] Lim J C, Park J H, Budesinsky M, et al. Antimutagenic constituents from the thorns of *Gleditsia sinensis* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2005, 53(5): 561-564.