

竹叶椒中酰胺类化学成分研究

苏光耀, 王奎武*

浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江 杭州 310018

摘要: 目的 研究竹叶椒 *Zanthoxylum planispinum* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、制备高效液相色谱等技术进行分离纯化, 通过理化性质、核磁共振和质谱等光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从竹叶椒的甲醇提取物中分离得到 7 个酰胺类化合物, 分别鉴定为 (2*E*, 7*E*, 9*E*)-*N*-isobutyl-6, 11-dioxo-2, 7, 9-dodecatrienamide (1)、armatamide (2)、pellitorine (3)、lanyuamide I (4)、tetrahydro-bungeanool (5)、hydroxy- γ -isosanshool (6)、dihydrobungeanool (7)。结论 化合物 1 为新的链状不饱和脂肪酸酰胺, 命名为竹叶椒素, 化合物 2~7 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 竹叶椒; 酰胺; 竹叶椒素; armatamide; pellitorine; dihydrobungeanool

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)14-3213-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.14.003

Chemical constituents of amides from *Zanthoxylum planispinum*

SU Guang-yao, WANG Kui-wu

School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Zanthoxylum planispinum*. **Methods** The compounds were isolated and purified by repeated silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and preparative HPLC. Their chemical structures were identified on the basis of physico-chemical properties and spectral analysis. **Results** Seven amides were isolated and elucidated as (2*E*, 7*E*, 9*E*)-*N*-isobutyl-6, 11-dioxo-2, 7, 9-dodecatrienamide (1), armatamide (2), pellitorine (3), lanyuamide I (4), tetrahydro-bungeanool (5), hydroxy- γ -isosanshool (6), and dihydrobungeanool (7). **Conclusion** Compound 1 is a new unsaturated alkylamide named planispinamide, and compounds 2—7 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Zanthoxylum planispinum* Sieb. et Zucc.; amides; planispinamide; armatamide; pellitorine; dihydrobungeanool

竹叶椒 *Zanthoxylum planispinum* Sieb. et Zucc. 为芸香科 (Rutaceae) 花椒属 *Zanthoxylum* L. 落叶灌木或小乔木, 别名狗花椒、野花椒、山花椒、单面针等; 常生于海拔 2 300 m 以下的山坡、丘陵的丛林或荒草中, 在我国主要分布于华东、中南、西南及陕西、甘肃、台湾等地^[1]。竹叶椒作为传统药用花椒属植物中的 1 个品种, 其果皮和嫩叶可作为食品调味品, 根、果和叶可入药。其性辛, 味微苦、温, 有小毒, 主治胃脘冷痛、感冒头痛、风湿关节痛等, 能祛风除湿、活血止痛^[2-4]。此前国内学者对竹叶椒的研究表明, 该植物的化学成分主要有生物碱、木脂素和酰胺类化合物, 如茵芋碱、白鲜碱、花椒明碱、崖椒碱、竹叶椒碱、降白屈菜红碱、松脂

素、表芝麻素、辛夷脂素、丁香树脂酚、花椒酚、 β -[(3-甲氧基-1,3-二氧正丙基) 胺基] 苯丙酸甲酯^[5-8]。为了更加深入研究与开发竹叶椒, 明确其物质基础, 本实验对竹叶椒甲醇提取物的化学成分进行了初步研究, 采用现代色谱分离技术分离并鉴定了 7 个酰胺类化合物。(2*E*, 7*E*, 9*E*)-*N*-isobutyl-6, 11-dioxo-2, 7, 9-dodecatrienamide (1)、armatamide (2)、pellitorine (3)、lanyuamide I (4)、tetrahydro-bungeanool (5)、hydroxy- γ -isosanshool (6)、dihydrobungeanool (7)。其中, 化合物 1 为新的链状不饱和脂肪酸酰胺, 命名为竹叶椒素, 化合物 2~7 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X4 数字显示显微熔点测定仪 (北京第三光学仪

收稿日期: 2018-02-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31170701); 浙江省教育厅科研项目 (Y201534531)

作者简介: 苏光耀 (1981—), 男, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向为天然产物化学。Tel: 13666609486 E-mail: suguangyao@zjgsu.edu.cn

*通信作者 王奎武, 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为食品化学、天然产物化学。Tel: 13666618726 E-mail: wkw npc@zjgsu.edu.cn

器厂); Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Thermo LCQ FLEET 型电喷雾质谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); Waters Sparatons Module 2695 高效液相色谱仪 (美国沃特世公司); JAI LC-9103 制备型高效液相色谱 (日本分析工业株式会社); JAIGEL ODS-BP-30 制备色谱柱 (250 mm×30 mm, 10 μ m); Shimadzu UV-2550 型紫外光谱仪 (日本岛津公司); Nicolet 380 型红外光谱仪 (美国热电尼高力公司); GF₂₅₄ 高效薄层色谱硅胶板 (烟台汇友硅胶开发有限公司); 柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (美国法玛西亚公司); 液相所用试剂为色谱纯, 其他试剂为分析纯。

竹叶椒药材购自广西玉林中药材专业市场, 由浙江大学吴斌教授鉴定为竹叶椒 *Zanthoxylum planispinum* Sieb. et Zucc., 标本 (ZP20120901) 保存在浙江工商大学食品生物活性制品研究中心实验室。

2 提取与分离

竹叶椒 10 kg 干燥后粉碎, 用 95% 甲醇室温下浸泡提取 3 次, 每次 30 L, 提取液真空抽滤后, 经旋转蒸发仪减压浓缩, 回收溶剂, 得到浸膏约 360 g, 将浸膏分散于 2 L 水中, 使之成悬浮状, 依次用等体积的石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次。静置分层, 分离有机相, 在减压条件下旋转蒸发浓缩, 回收溶剂, 分别得到石油醚相萃取物 (58 g)、醋酸乙酯相萃取物 (140 g) 和正丁醇相萃取物 (67 g)。

醋酸乙酯相萃取物上硅胶柱色谱 (100~200 目) 分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (10:0、9:1、8:2、5:5、2:8、1:10、0:10) 梯度洗脱, TLC 检测合并后得到 10 个组分 Fr. 1~10。Fr. 6 进一步用硅胶柱色谱 (200~300 目) 分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (7:3、5:5、3:7) 梯度洗脱, TLC 检测合并后得到 3 个组分 Fr. 6-1~6-3, 分别利用 Sephadex LH-20 柱纯化 (甲醇-三氯甲烷 1:1), 制备液相分离 (甲醇-水 6:4), 得到化合物 **1** (9 mg)、**2** (15 mg)、**3** (5 mg)、**4** (7 mg)。Fr. 8 进一步用硅胶柱色谱 (200~300 目) 分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (3:7、2:8、1:9) 梯度洗脱, TLC 检测合并后得到 3 个组分 Fr. 8-1~8-3, 分别利用制备液相分离 (甲醇-水 4:6) 得到化合物 **5** (6 mg)、**6** (5 mg)、**7** (7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 219,

281; 分子中含有共轭的不饱和键 (219 nm) 与羰基 (281 nm)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 300, 2 961, 1 707, 1 670, 1 628, 1 551, 1 516, 1 465, 1 400, 1 270, 1 160, 1 126, 980; 显示分子中含有氨基 (3 300 cm^{-1})、羰基 (1 707, 1 670, 1 628 cm^{-1})。HR-ESI-MS m/z : 278.176 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 278.175 1, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NO}_3^+$), 确定分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 不饱和度为 6。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1。

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (表 1) 中显示分子中含有 3 个甲基单峰氢原子信号分别为 δ_{H} 2.33 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.89 (3H, s); 3 个亚甲基氢原子信号分别为 δ_{H} 2.50 (2H, m), 2.75 (2H, t, $J = 6.5$ Hz), 3.12 (2H, t, $J = 6.5$ Hz); δ_{H} 5.81 (1H, d, $J = 15.3$ Hz), 6.78 (1H, m), 6.47 (1H, d, $J = 6.5$ Hz), 7.18 (1H, m), 7.11 (1H, m), 6.44 (1H, d, $J = 8.3$ Hz) 为 3 对烯键上氢原子信号; 还有 1 个次甲基氢原子信号 δ_{H} 1.77 (1H, m) 和 1 个仲氨基氢原子信号 δ_{H} 5.63 (1H, brs)。

$^{13}\text{C-NMR}$ 谱 (表 1) 结合 DEPT 谱可知分子中含有 3 个 CH_3 、3 个饱和 CH_2 、7 个 CH (包括 3 对烯键次甲基)、3 个季碳原子, 由于分子中含有 23 个氢原子和 1 个氮原子, 因此推断分子中存在 1 个表 1 化合物 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 数据

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) and $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) of compound **1**

碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	165.7, s	
2	124.8, d	5.81 (1H, d, $J = 15.3$ Hz)
3	142.2, d	6.78 (1H, m)
4	25.9, t	2.50 (2H, m)
5	39.4, t	2.75 (2H, t, $J = 6.5$ Hz)
6	198.0, s	
7	135.6, d	6.47 (1H, d, $J = 6.5$ Hz)
8	139.5, d	7.18 (1H, m)
9	139.2, d	7.11 (1H, m)
10	137.0, d	6.44 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)
11	197.7, s	
12	27.9, q	2.33 (3H, s)
1'	46.9, t	3.12 (2H, t, $J = 6.5$ Hz)
2'	28.5, d	1.77 (1H, m)
3'	20.1, q	0.91 (3H, s)
4'	20.1, q	0.89 (3H, s)
-NH	—	5.63 (1H, brs)

仲氨基。碳谱中显示分子中存在3个羰基的信号在 δ_C 165.7 (C-1), 198.0 (C-6), 197.7 (C-11); δ_C 165.7 (C-1) 羰基的信号向高场位移, 应该是与仲氨基相连, 推测该化合物为不饱和脂肪族酰胺。将其NMR数据与文献报道^[9]对照, 发现化合物1与(2*E*,7*E*,9*E*)-*N*-(2-hydroxy-2-methylpropyl)-6,11-dioxo-2,7,9-dodecatrienamide的NMR数据相似, 提示两者有相同的骨架结构, 只是1个次甲基代替了1个季碳。进一步比较对照两者的分子式, 化合物1的分子式少了1个O原子, 由此可推断化合物1是氢原子取代了(2*E*,7*E*,9*E*)-*N*-(2-hydroxy-2-methylpropyl)-6,11-dioxo-2,7,9-dodecatrienamide在C-2'位上的羟基。

在HMBC图谱(图1)中, H-4 (δ_H 2.50), H-5 (δ_H 2.75), H-7 (δ_H 6.47), H-8 (δ_H 7.180) 与C-6 (δ_C 198.0) 相关; H-9 (δ_H 7.11), H-10 (δ_H 6.44), H-12 (δ_H 2.33) 与C-11 (δ_C 197.7) 相关; H-2 (δ_H 5.81), H-3 (δ_H 6.78), H-1' (δ_H 3.12) 与C-1 (δ_C 165.7) 相关; 表明C-6和C-11是酮羰基, C-1是与酰胺基相连的羰基。分析 1H - 1H COSY图谱, H-1' (δ_H 3.12) 与H-N (δ_H 5.63) 相关; 表明C-1'和酰胺基相连。H-1' (δ_H 3.12), H-3' (δ_H 0.91), H-4' (δ_H 0.89) 与H-2' (δ_H 1.77) 相关; 表明C-1', C-3', C-4'与C-2'相连。H-2 (δ_H 5.81), H-3 (δ_H 6.78), H-4 (δ_H 2.50), H-5 (δ_H 2.75) 这4个氢原子依次相关, 表明C-2, C-3, C-4, C-5相连成线。H-7 (δ_H 6.47), H-8 (δ_H 7.180), H-9 (δ_H 7.11), H-10 (δ_H 6.44) 这4个氢原子依次相关, 表明C-7, C-8, C-9, C-10相连成线。综上所述, 化合物1为不饱和脂肪族酰胺, 结构鉴定为(2*E*,7*E*,9*E*)-*N*-isobutyl-6,11-dioxo-2,7,9-dodecatrienamide, 经检索为1个新化合物, 命名为竹叶椒素, 结构见图1。

化合物2: 白色结晶(甲醇), mp 158~160 °C,

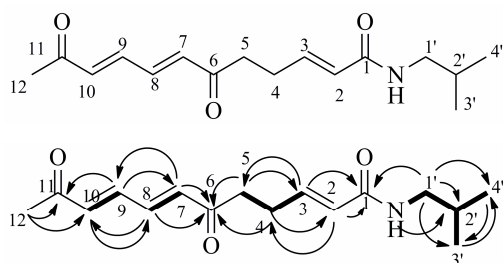


图1 化合物1的结构和主要 1H - 1H COSY (—) 及HMBC(↷) 相关

Fig. 1 Structure and key 1H - 1H COSY (—) and HMBC (↷) correlations of compound 1

ESI-MS m/z : 348 $[M+Na]^+$. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.81 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-7'), 3.59 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-8'), 3.81 (3H, s, OCH_3), 5.98 (2H, s, OCH_2O), 6.19 (1H, d, J = 15.1 Hz, H-8), 6.80~6.92 (4H, m, Ar-H), 6.98~7.16 (2H, m, Ar-H), 7.49 (1H, d, J = 15.1 Hz, H-7); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 130.9 (C-1), 108.9 (C-2), 148.9 (C-3), 147.8 (C-4), 110.7 (C-5), 124.2 (C-6), 141.4 (C-7), 129.1 (C-8), 165.6 (C-9), 128.3 (C-1'), 108.2 (C-2'), 107.0 (C-3'), 152.8 (C-4'), 111.6 (C-5'), 121.8 (C-6'), 35.1 (C-7'), 40.8 (C-8'), 55.4 (3- OCH_2O -4), 101.36 (4'- OCH_3). 以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物2为armatamide。

化合物3: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 223 $[M+Na]^+$. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.86 (3H, s, H-10), 0.88 (6H, s, H-3', 4'), 1.30 (6H, brs, H-7~9), 1.78 (1H, m, H-2'), 2.16 (2H, q, J = 14.4, 7.2 Hz, H-6), 3.08 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-1'), 5.97 (1H, d, J = 15.1 Hz, H-2), 6.08 (1H, dt, J = 15.0, 6.8 Hz, H-5), 6.18 (1H, dd, J = 15.2, 10.9 Hz, H-4), 7.12 (1H, dd, J = 15.1, 10.8 Hz, H-3), 7.31 (1H, brs, NH); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.6 (C-1), 124.1 (C-2), 142.4 (C-3), 129.7 (C-4), 140.6 (C-5), 33.5 (C-6), 30.3 (C-7), 32.5 (C-8), 23.3 (C-9), 14.3 (C-10), 47.3 (C-1'), 29.6 (C-2'), 20.5 (C-3'), 20.5 (C-4'). 以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物3为pellitorine。

化合物4: 无色油状物, ESI-MS m/z : 316 $[M+Na]^+$. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.87 (3H, s, H-14), 0.89 (6H, s, H-3', 4'), 1.29 (6H, brs, H-11, 12, 13), 1.57 (1H, m, H-10), 1.79 (1H, m, H-2'), 2.38 (1H, t, J = 6.7 Hz, H-9), 2.41 (2H, q, J = 14.9, 7.0 Hz, H-6), 2.52 (2H, t, J = 6.9 Hz, H-7), 3.15 (2H, t, J = 6.7 Hz, H-1'), 5.87 (1H, d, J = 14.8 Hz, H-2), 6.07 (1H, dt, J = 15.1, 6.9 Hz, H-5), 6.17 (1H, dd, J = 15.1, 10.8 Hz, H-4), 7.13 (1H, dd, J = 15.0, 10.8 Hz, H-3), 7.29 (1H, brs, NH); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.5 (C-1), 123.9 (C-2), 142.2 (C-3), 129.5 (C-4), 140.7 (C-5), 24.1 (C-6), 41.3 (C-7), 209.1 (C-8), 42.9 (C-9), 29.0 (C-10), 27.1 (C-11), 31.5 (C-12), 22.6 (C-13), 14.1 (C-14), 47.1 (C-1'), 29.2 (C-2'), 20.3 (C-3'), 20.3 (C-4'). 以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物4为lanyuamide I。

化合物5: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 318 $[M+$

$\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (3H, s, H-14), 1.21 (6H, s, H-3', 4'), 1.25 (12H, brs, H-8, 9, 10, 11, 12, 13), 1.39 (1H, m, H-7), 2.14 (2H, q, $J = 14.1, 7.2$ Hz, H-6), 3.35 (2H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1'), 5.87 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-2), 6.08 (1H, dt, $J = 15.0, 6.6$ Hz, H-5), 6.16 (1H, dd, $J = 15.2, 10.1$ Hz, H-4), 7.18 (1H, dd, $J = 15.1, 10.1$ Hz, H-3), 7.29 (1H, brs, NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (C-1), 121.6 (C-2), 142.3 (C-3), 128.5 (C-4), 143.9 (C-5), 33.1 (C-6), 29.0 (C-7), 29.3 (C-8), 29.4 (C-9), 29.5 (C-10), 29.6 (C-11), 32.1 (C-12), 22.8 (C-13), 14.1 (C-14), 50.9 (C-1'), 71.2 (C-2'), 27.5 (C-3'), 27.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为 tetrahydrobungeanol。

化合物 **6**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 312 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.22 (6H, s, H-3', 4'), 1.78 (3H, s, H-14), 2.25 (4H, m, H-6, 7), 3.36 (2H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1'), 5.49 (1H, dd, $J = 15.3, 6.8$ Hz, H-13), 5.80 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H-2), 6.04~6.12 (5H, m, H-5, 9, 10, 11, 12), 6.17 (1H, dd, $J = 15.2, 10.8$ Hz, H-4), 7.18 (1H, dd, $J = 15.2, 10.8$ Hz, H-3), 7.30 (1H, brs, NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 167.6 (C-1), 121.6 (C-2), 142.1 (C-3), 128.7 (C-4), 142.7 (C-5), 33.0 (C-6), 32.3 (C-7), 132.6 (C-8), 131.5 (C-9), 131.4 (C-10), 130.3 (C-11), 131.9 (C-12), 129.5 (C-13), 18.5 (C-14), 50.7 (C-1'), 71.2 (C-2'), 27.5 (C-3'), 27.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为 hydroxy- γ -isosanshool。

化合物 **7**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 316 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, s, H-14), 1.23 (6H, s, H-3', 4'), 1.25~1.35 (6H, m, H-11, 12, 13), 2.01 (2H, m, H-10), 2.15~2.20 (4H, m, H-6, 7), 3.35 (2H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1'), 5.30~5.39 (2H, m, H-8, 9), 5.79 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H-2), 5.80 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H-2), 6.11 (1H, dd, $J = 15.2, 6.8$ Hz, H-5), 6.15 (1H, dd, $J = 15.2, 10.6$ Hz, H-4), 7.20 (1H, dd, $J = 15.0, 10.5$ Hz, H-3), 7.28 (1H, brs, NH);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 167.5 (C-1), 121.5 (C-2), 142.0 (C-3), 128.6 (C-4), 142.7 (C-5), 33.0 (C-6), 26.7 (C-7), 128.5 (C-8), 131.3 (C-9), 27.6 (C-10), 29.5 (C-11), 31.7 (C-12), 22.7 (C-13), 14.2 (C-14), 50.6 (C-1'), 71.1 (C-2'), 27.4 (C-3'), 27.4 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 dihydrobungeanol。

参考文献

- [1] 程友斌, 王庆林, 杨茹. 竹叶椒的研究进展 [J]. 安徽医药, 2011, 25(1): 11-13.
- [2] 孙小文, 段志兴. 药用植物研究进展 [J]. 药学学报, 1996, 31(3): 231-240.
- [3] 张生萍, 刘世红, 马萧, 等. 花椒属药用植物挥发油研究进展 [J]. 天然产物分离, 2004, 2(5): 4-8.
- [4] 朱雪, 王亮. 花椒药理作用研究进展 [J]. 社区医学杂志, 2010, 8(7): 43-45.
- [5] 杨纯瑜. 中国花椒属的药用植物 [J]. 中草药, 1992, 23(1): 45-46.
- [6] 李航, 李鹏, 朱龙社, 等. 竹叶椒的化学成分研究 [J]. 中国药房, 2006, 17(13): 1305-1306.
- [7] 陈玉, 胡昀, 贺红武, 等. 竹叶椒化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3429-3434.
- [8] 胡昀. 竹叶椒木脂素成分的研究 [D]. 武汉: 中南民族大学, 2009.
- [9] Huang S, Zhao L, Zhou X L, *et al.* New alkylamides from pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. *Chin Chem Lett* 2012, 23(11): 1247-1250.
- [10] Narendra K K, Bikram S, Ram P S. A New amide from *Zanthoxylum armatum* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(2): 311-312.
- [11] Saadali B, Boriky D, Blaghen M, *et al.* Alkamides from *Artemisia dracunculus* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(7): 1083-1086.
- [12] Chen I S, Chen T L, Lin W Y, *et al.* Isobutylamides from the fruit of *Zanthoxylum integrifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(2): 357-360.
- [13] Xiong Q, Shi D, Yamamoto H, *et al.* Alkylamides from pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(6): 1123-1126.