

多裂黄檀中两个新的异黄酮类化合物

王维玉^{1,2,3}, 陈文娇^{1,2,3}, 黄美芳^{1,2,3}, 卢澄生^{2,3,4}, 冯旭^{1,2,3}, 梁臣艳^{1,2,3*}, 韦建华^{1,2,3*}

(1. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530200; 2. 广西中医药大学教学实验实训中心, 广西 南宁 530200;
3. 广西中医药大学中药学国家级实验教学示范中心, 广西 南宁 530200; 4. 广西中医药大学附属瑞康医院,
广西 南宁 530011)

摘要: 研究多裂黄檀 *Dalbergia rimosa* Roxb. 根茎的化学成分。采用硅胶、MCI 和 Sephadex LH-20 柱色谱以及半制备高效液相色谱等技术进行分离纯化, 通过波谱数据鉴定化合物结构。从多裂黄檀根茎的乙酸乙酯部位中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为多裂异黄酮 A、B (1 和 2)、刺芒柄花素 (3)、7,4'-二甲氧基异黄酮 (4)、4',6,7-trimethoxyisoflavone (5)、鹰嘴豆芽素 A (6)、樱黄素 (7)、7-*O*-methyltectorigenin (8)、3'-hydroxydaidzein (9)、orobol 7,3'-dimethyl ether (10)、2',7-dihydroxy-4',5'-dimethoxyisoflavone (11)、pruinosanone E (12)、caviunin (13)。其中, 化合物 1 和 2 为新化合物, 化合物 3~13 为首次从该植物中分离得到。化合物 9 和 11 对 DPPH 自由基有显著清除作用。

关键词: 多裂黄檀; 异黄酮; 多裂异黄酮 A; 多裂异黄酮 B; 抗氧化

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2024)07-2053-05

Two new isoflavones from *Dalbergia rimosa* Roxb.WANG Wei-yu^{1,2,3}, CHEN Wen-jiao^{1,2,3}, HUANG Mei-fang^{1,2,3}, LU Cheng-sheng^{2,3,4}, FENG Xu^{1,2,3},
LIANG Chen-yan^{1,2,3*}, WEI Jian-hua^{1,2,3*}

(1. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China; 2. Teaching Center of Experiment and Practical Training, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Chinese Medicine Education, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China; 4. Ruikang Hospital Affiliated to Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530011, China)

Abstract: Studies on chemical constituents in the rhizome of *Dalbergia rimosa* Roxb. The chemical constituents from the ethyl acetate part of *D. rimosa* were isolated and purified by silica gel, MCI gel, Sephadex LH-20 gel and semi-preparative HPLC, and the structures were identified by spectral method. Thirteen compounds were isolated from the ethyl acetate part of the rhizome of *D. rimosa* and identified as dalbergiaisoflavones A, B (1, 2), formononetin (3), 7,4'-dimethoxyisoflavone (4), 4',6,7-trimethoxyisoflavone (5), biochanin A (6), prunetin (7), 7-*O*-methyltectorigenin (8), 3'-hydroxydaidzein (9), orobol 7,3'-dimethyl ether (10), 2',7-dihydroxy-4',5'-dimethoxyisoflavone (11), pruinosanone E (12), caviunin (13). Compounds 1 and 2 are new compounds, and compounds 3-13 were isolated from this plant for the first time. Compounds 9 and 11 had remarkable scavenging effect on DPPH free radicals.

Key words: *Dalbergia rimosa* Roxb.; isoflavone; dalbergiaisoflavone A; dalbergiaisoflavone B; antioxidant

收稿日期: 2023-12-04; 修回日期: 2024-03-21.

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (2023JJA140637); 国家重点研究计划项目 (2019YFC17123012); 广西科技基地和人才专项 (桂科AD20238058); 广西中医药管理局科研课题 (GXZYA20220122); 广西一流学科建设开放课题自然科学项目 (2019XK129); 广西壮瑶药重点实验室开放课题 (GXZY22.2019-10).

*通讯作者 Tel: 15978152661, E-mail: 113632962@qq.com;

Tel: 13977166476, E-mail: 237619535@qq.com

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2023-1361

多裂黄檀为豆科 (Fabaceae) 黄檀属 (*Dalbergia*) 植物多裂黄檀 (*Dalbergia rimosa* Roxb.) 的干燥根茎, 分布于广西各地, 壮药名为 Gengpeng (更彭) 和 Meikouwai (美扣外)。壮医认为其性热味辣, 具有调龙路、除湿毒、消肿痛的作用, 可用于治疗巧尹 (头痛), 叶用于呗农 (痲疮)、呗叮 (疗疮)^[1,2]。目前, 国内外对多裂黄檀化学成分和药理研究较少, 本实验运用现代色谱和波谱技术, 从多裂黄檀乙酸乙酯部位中分离纯化得到 13 个化合物, 分别鉴定为: 多裂异黄酮 A、B (**1** 和 **2**)、刺芒柄花素 (**3**)、7,4'-二甲氧基异黄酮 (**4**)、4',6,7-trimethoxyisoflavone (**5**)、鹰嘴豆芽素 A (**6**)、樱黄素 (**7**)、7-*O*-methyltectorigenin (**8**)、3'-hydroxydaidzein (**9**)、orobol 7,3'-dimethyl ether (**10**)、2',7-dihydroxy-4',5'-dimethoxyisoflavone (**11**)、pruinosanone E (**12**)、caviunin (**13**), 结构如图 1 所示。其中, 化合物 **9** 和 **11** 对 DPPH 自由基有显著的清除作用。

结果与讨论

1 结构鉴定

化合物 **1** 黄色油状物, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 489.227 7 [$M-H$]⁻ (calcd for $C_{30}H_{33}O_6$, 489.227 7), 推测化合物的分子式为 $C_{30}H_{34}O_6$, 计算其不饱和度为 14。¹H NMR (500 MHz, CD_3OD) 谱中, 芳香区出现 4 个氢质子信号, 其中 δ_H 7.98 (1H, s) 为异黄酮 2 位质子的特征信号; δ_H 7.05 (2H, s) 和 δ_H 6.37 (1H, s) 提示结构中可能存在一个 1,3,4,5-四取代苯环和一个 1,2,3,4,5-五取代苯环, 通过 HSQC 谱确定它们对应的碳原子分别出现在 δ_C 129.0、 δ_C 93.9; δ_H 3.89

(2H, s) 提示分子中一个存在 CH_2OH 片段, 通过 HSQC 谱确定对应的碳原子出现在 δ_C 69.1; δ_H 5.55~5.50 (1H, m)、5.36~5.31 (2H, m)、3.39 (2H, d, $J = 7.3$ Hz)、3.35 (4H, d, $J = 7.3$ Hz)、1.82 (3H, s)、1.74 (6H, s)、1.73 (6H, s) 为 3 个异戊烯基的氢质子信号, 通过 HSQC 谱确定它们对应的碳原子分别出现在 δ_C 124.6、123.7、21.9、29.7、13.8、25.9、17.9。¹³C NMR (125 MHz, CD_3OD) 谱中显示了该化合物有 30 个碳信号, 包括 14 个季碳、7 个次甲基碳、4 个亚甲基碳以及 5 个甲基碳信号, 其中 δ_C 182.4 为异黄酮 4 位羰基碳特征信号, 结合 ¹H NMR 谱信号, 推断该化合物为异黄酮类化合物。HMBC 谱中, δ_H 7.05 和 δ_C 153.7、129.9、125.1、29.7 相关, 进一步提示有 1,3,4,5-四取代的苯环; δ_H 3.35 与 δ_C 129.9、129.0、153.7 相关, 从而确定 C-3' 和 C-5' 位分别取代一个异戊烯基; δ_H 6.37 和 δ_C 163.8、157.7、112.5、106.1 相关, δ_H 3.39 和 δ_C 163.8、160.3、112.5 相关, δ_H 3.89 和 δ_C 135.8、124.6、13.8 相关, 从而确定 C-6 取代一个 4-羟基异戊烯基。¹H-¹H COSY 谱中显示 H-1''/H-2'' 相关, H-1'''/H-2'''、1''''/2'''' 相关进一步证实了异戊烯基结构的存在。ROESY 谱中显示 H-5''/H-1'' 相关, H-5'''/H-4''' 相关, 提示 4-羟基异戊烯基上双键构型为 E 型。综合以上信息, 确定化合物的结构为 5,7,4'-trihydroxy-6-(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)-3',5'-diprenyl isoflavone (图 1), 经 Scifinder 检索为未见文献报道的新化合物, 命名为多裂异黄酮 A (dalbergiaisoflavone A), 借助于 1D 和 2D NMR 数据 (图 2), 对化合物 **1** 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 信号进行了全归属 (表 1)。

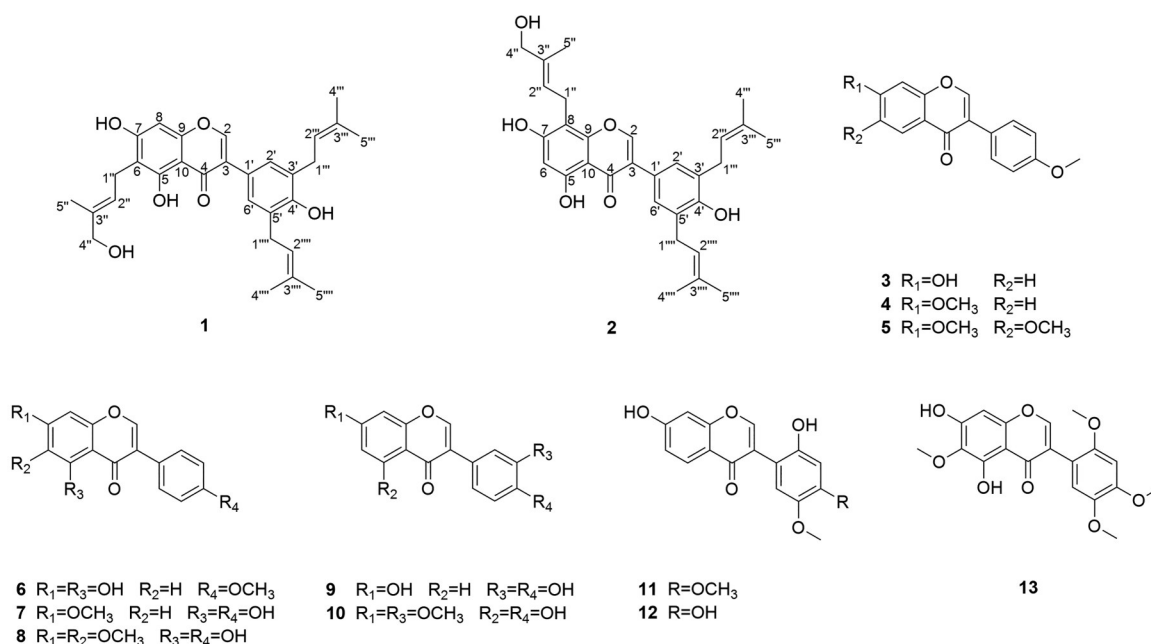


Figure 1 Chemical structures of compounds 1-13

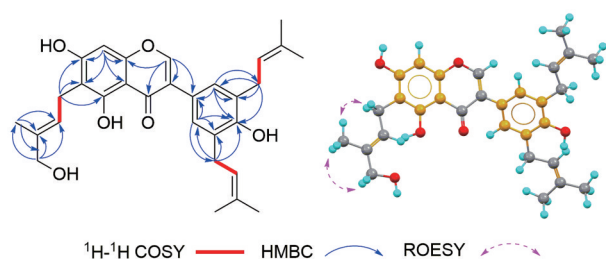


Figure 2 The key ^1H - ^1H COSY, HMBC and ROESY correlations of compound 1

Table 1 ^1H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of compounds 1 and 2 in CD_3OD

No.	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
2	7.98 (1H, s)	153.5	8.02 (1H, s)	154.7
3	-	123.9	-	123.8
4	-	182.4	-	182.6
5	-	160.3	-	161.5
6	-	112.5	6.27 (1H, s)	99.5
7	-	163.8	-	163.7
8	6.37 (1H, s)	93.9	-	106.3
9	-	157.7	-	156.9
10	-	106.1	-	107.3
1'	-	125.1	-	124.8
2', 6'	7.05 (2H, s)	129.0	7.08 (2H, s)	129.0
3', 5'	-	129.9	-	129.9
4'	-	153.7	-	153.7
1''	3.39 (2H, d, $J=7.3$ Hz)	21.9	3.48 (2H, d, $J=7.3$ Hz)	21.9
2''	5.55-5.50 (1H, m)	124.6	5.54-5.48 (1H, m)	124.5
3''	-	135.8	-	136.0
4''	3.89 (2H, s)	69.1	3.92 (2H, s)	68.9
5''	1.82 (3H, s)	13.8	1.85 (3H, s)	13.9
1''', 1''''	3.35 (4H, d, $J=7.3$ Hz)	29.7	3.34 (4H, d, $J=7.3$ Hz)	29.7
2''', 2''''	5.36-5.31 (2H, m)	123.7	5.38-5.32 (2H, m)	123.7
3''', 3''''	-	133.5	-	133.5
4''', 4''''	1.74 (6H, s)	25.9	1.75 (6H, s)	26.0
5''', 5''''	1.73 (6H, s)	17.9	1.74 (6H, s)	17.9

化合物2 黄色油状物, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 489.227 5 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_6$, 489.227 7), 推测化合物的分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6$, 计算其不饱和度为 14。比较化合物2与化合物1的 1D和 2D NMR 数据 (图3), 发现二者结构相似, 仅是 4-羟基异戊烯基取代位置不同。HMBC 谱显示 δ_{H} 6.27 (H-6) 和 δ_{C} 163.7 (C-7)、161.5 (C-5)、106.3 (C-8) 相关, δ_{H} 3.48 (H-1'') 和 δ_{C} 163.7、156.9 (C-9)、106.3 相关, 因此确定 4-羟基异戊烯基取代在 C-8 位上。ROESY 谱中显示 H-5''/H-1'' 相关, H-5''/H-4'' 相关, 提示 4-羟基异戊烯基上双键构型为 E 型。从而确定化合物的结构为 5, 7, 4'-trihydroxy-8-(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)-3', 5'-diprenyl isoflavone, 命名为多裂异黄酮 B (dalbergiaisoflavone B), 其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 信号归属如表 1。

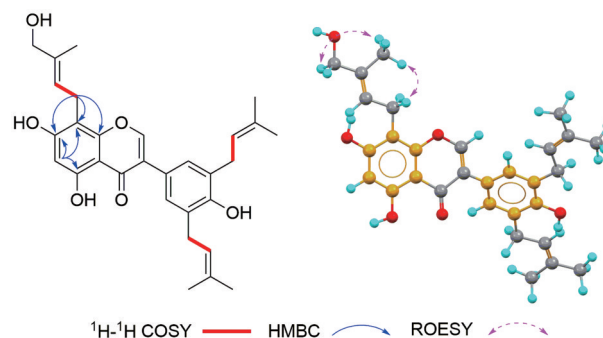


Figure 3 The key ^1H - ^1H COSY, HMBC and ROESY correlations of compound 2

2 抗氧化 (清除 DPPH 自由基) 活性

以化合物 1~13 对 DPPH 自由基的清除能力评价各化合物的抗氧化活性。结果显示, 化合物 9 和 11 具有显著的 DPPH 清除能力, 其 IC_{50} 分别为 (17.66 ± 0.04) 、 $(14.68 \pm 0.08) \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 接近于阳性对照 L-抗坏血酸 (Vitec), 其 IC_{50} 为 $(11.99 \pm 0.17) \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

实验部分

Agilent G6230 型飞行时间质谱仪 (美国 Agilent 公司); 布鲁克 AVANCE III 500 MHz 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); 赛默飞世尔 NICOLET iS10 型中红外光谱仪, Hypersil GOLDTM C_{18} 柱 (250 mm \times 10 mm, 5 μm , 美国赛默飞世尔公司); 岛津 LC-20AR、岛津 LC-2030 PLUS 型高效液相色谱仪、岛津 UV2401PC 型紫外可见分光光度仪 (日本岛津公司); BP211D 型电子分析天平 (德国赛多利斯公司); Multiskan Sky 1530 型全波长酶标仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 旋转蒸发器 (EYELA OSB-2100、OSB-2200, 上海爱朗仪器有限公司); ZF-6 型三用紫外分析仪 (上海嘉鹏科技有限公司); CHP P20 小孔树脂 (日本三菱化学公司); LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 美国 Pharmacia 公司); 柱色谱硅胶 (100~200 目, 国药集团化学试剂有限公司); 硅胶薄层板 (50 mm \times 100 mm 等, 青岛海洋化工有限公司); 甲醇、乙腈 (色谱纯, Fisher 科技有限公司); L-抗坏血酸 (纯度 > 99%, 上海麦克林生化科技有限公司); 1,1-二苯基-2-三硝基苯 (DPPH, 纯度 > 98%, 美国 Sigma 公司); 所用常规试剂均为分析纯 (四川西陇科学有限公司)。

1 提取与分离

多裂黄檀药材 38.0 kg, 以 10 倍量 80% 乙醇回流 3 次 (2.0、1.5、1 h), 减压回收溶剂得总浸膏 (1.84 kg)。取总浸膏 (1.64 kg), 温水悬浮后, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂后得到石油醚部位

(36.0 g), 乙酸乙酯部位 (179.4 g), 正丁醇部位 (504.9 g) 和水部位 (773.0 g)。

乙酸乙酯部位浸膏 145.0 g, 以硅胶柱色谱进行分离, 石油醚-乙酸乙酯 (100:0、20:1、10:1、5:1、2:1、0:1) 梯度洗脱, 通过薄层色谱检识合并得到 7 个组分 (Fr.1~Fr.7)。Fr.3 以 MCI 柱色谱 (甲醇-水, 50:50~100:0) 进行梯度洗脱, 合并得到 9 个组分 (Fr.3-1~Fr.3-9)。其中 Fr.3-8 经硅胶 H 柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯, 15:1~2:1) 梯度洗脱得到 10 个组分 (Fr.3-8-1~Fr.3-8-10)。其中, Fr.3-8-5 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水, 55:45) 纯化得化合物 **4** (11.2 mg, $t_R = 31.3$ min), Fr.3-8-6 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水, 68:32) 纯化得化合物 **10** (1.4 mg, $t_R = 33.1$ min)。Fr.4 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水, 30:70~100:0) 梯度洗脱合并得到 9 个组分 (Fr.4-1~Fr.4-9)。其中, Fr.4-7 以硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮, 10:1~1:1) 以及半制备高效液相色谱 (甲醇-0.1% 甲酸, 52:48) 分离纯化得化合物 **7** (2.9 mg, $t_R = 35.5$ min), 化合物 **6** (3.5 mg, $t_R = 38.0$ min)。Fr.5 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水, 50:50~100:0) 梯度洗脱合并得到 15 个组分 (Fr.5-1~Fr.5-15)。Fr.5-6 经硅胶 H 柱色谱 (氯仿-丙酮, 50:1~4:1)、Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇, 1:1) 以及半制备高效液相色谱 (乙腈-水, 32:68) 分离纯化得化合物 **12** (4.1 mg, $t_R = 14.4$ min)。Fr.5-8 析出白色针状结晶, 经半制备高效液相色谱 (甲醇-0.1% 甲酸, 50:50) 纯化得化合物 **8** (8.4 mg, $t_R = 27.6$ min), 母液经硅胶 H 柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯, 3:1~2:3) 以及半制备高效液相色谱 (甲醇-水, 45:55) 分离纯化得化合物 **13** (8.5 mg, $t_R = 36.4$ min), 化合物 **3** (8.8 mg, $t_R = 47.1$ min)。Fr.5-10 经硅胶 H 柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯, 3:1~1:1) 洗脱后, 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水, 53:47) 纯化得化合物 **5** (5.5 mg, $t_R = 28.1$ min)。Fr.5-11 经硅胶 H 柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯, 8:1~1:1) 梯度洗脱以及半制备高效液相色谱 (甲醇-水, 72:38) 分离纯化得化合物 **1** (7.1 mg, $t_R = 42.8$ min) 和化合物 **2** (15.1 mg, $t_R = 48.0$ min)。Fr.6 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水, 30:70~100:0) 梯度洗脱, 合并得到 12 个组分 (Fr.6-1~Fr.6-12)。Fr.6-6 经硅胶 H 柱色谱 (氯仿-甲醇, 50:1~15:1)、Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇, 1:1) 柱色谱以及半制备高效液相色谱 (甲醇-0.1% 乙酸, 30:70) 分离纯化得化合物 **9** (22.4 mg, $t_R = 37.3$ min)。Fr.6-8 以硅胶 H 柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯, 3:1~1:2) 梯度洗脱后, 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水, 48:52) 分离纯化得化合物 **11** (36.6 mg, $t_R = 23.4$ min)。

2 抗氧化 (清除 DPPH 自由基) 活性

参考文献^[3]的方法, 以甲醇溶解 DPPH, 配制成

0.1 mmol·L⁻¹ 的 DPPH 贮备液, 避光冷藏备用。精确称取化合物溶解于 DMSO 中, 稀释成系列质量浓度备用。移取 50 μL 一系列浓度化合物溶液和阳性对照溶液加至 96 孔板中, 再向各孔中加入 150 μL DPPH 贮备液, 混匀, 室温黑暗中放置 30 min, 反应完全后在波长 517 nm 处测定其吸光度 A_1 。以不加样品的相同溶剂为空白对照 A_0 , Vitc 作为阳性对照, 每个浓度平行测定 3 次后取平均值, 清除率% = $(A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$ 。计算样品对 DPPH 自由基清除率及半数抑制浓度 (IC₅₀)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色油状 (甲醇), UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 213.0 nm (4.29)、268.0 nm (4.16); IR (KBr) ν_{\max} : 3 415、2 920、2 858、1 648、1 575、1 477、819 cm⁻¹; HR-ESI-MS m/z 489.227 7 [M-H]⁻ (calcd for C₃₀H₃₃O₆ 489.227 7), ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) 和 ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。

化合物 **2** 黄色油状 (甲醇), UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 211 nm (4.30)、267.0 nm (4.20); IR (KBr) ν_{\max} : 3 423、2 924、2 857、1 650、1 579、1 477、835 cm⁻¹; HR-ESI-MS m/z 489.227 5 [M-H]⁻ (calcd for C₃₀H₃₃O₆ 489.227 7), ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) 和 ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。

通过文献对照, 其他已知化合物分别鉴定为刺芒柄花素 (**3**)^[4]、7,4'-二甲氧基异黄酮 (**4**)^[5]、4',6,7-trimethoxyisoflavone (**5**)^[6]、鹰嘴豆芽素 A (**6**)^[7]、樱黄素 (**7**)^[8]、7-O-methyltectorigenin (**8**)^[9]、3'-hydroxydaidzein (**9**)^[10]、orobol 7, 3'-dimethyl ether (**10**)^[11]、2', 7-dihydroxy-4', 5'-dimethoxyisoflavone (**11**)^[12]、pruinisanone E (**12**)^[13]、caviunin (**13**)^[14,15]。

作者贡献: 王维玉和卢澄生负责进行实验、结构鉴定和撰写论文; 陈文娇和黄美芳协助进行实验; 冯旭负责实验的设计、课题的指导和论文框架的构建; 梁臣艳为本文的共同通讯作者, 负责实验的整体设计把关和文章审阅; 韦建华是本文的共同通讯作者, 全程指导实验设计、结构解析和稿件修改, 并最终定稿。

利益冲突: 所有作者均声明不存在利益冲突。

References

- [1] Huang XC. Compendium of Guangxi National Medicine (广西民族药简编) [M]. Nanning: Guangxi Zhuang Autonomous Region Health Bureau Drug Inspection Institut, 1980: 126.
- [2] Teng HL, Mei ZN. Resource List of Chinese Zhuang Medicine (中国壮药资源名录) [M]. Beijing: Traditional Chinese Medicine Ancient Books Publishing House, 2014: 1314.
- [3] Lu CS, Wang WY, Zhu M, et al. Two new dalbergiphenols from

- Zhuang medicine *Dalbergia rimosa* Roxb. [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2024, 59: 418-423.
- [4] Ye JH, Li JX, Xu J, et al. Chemical constituents from *Isodon coetsa* distributed in Guizhou [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2018, 49: 2972-2977.
- [5] Veitch NC, Sutton PSE, Kite GC, et al. Six new isoflavones and a 5-deoxyflavonol glycoside from the leaves of *Ateleiaherbert-smithii* [J]. J Nat Prod, 2003, 66: 210-216.
- [6] Goto H, Terao Y, Akai S. Synthesis of various kinds of isoflavones, isoflavanes, and biphenyl-ketones and their 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical-scavenging activities [J]. Chem Pharm Bull, 2009, 57: 346-360.
- [7] Wang ZY, Wang ZQ, Zhou YB, et al. Studies on the chemical constituents in herb of *Caesalpinia sappan* L. (I) [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2010, 22: 590-593.
- [8] Xiao CJ, Qiu L, Xu W, et al. Chemical constituents from roots of *Astragalus englerianus* and their anti-oxidative activities [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2015, 46: 22-27.
- [9] Kuang F, Wu W, Yang WX, et al. Chemical constituents in the branches and leaves of *Horsfieldia pandurifolia* [J]. J Yunnan Univ Nat (Nat Sci) (云南民族大学学报·自然科学版), 2019, 28: 229-232.
- [10] Chen YC, Sugiyama Y, Abe N, et al. DPPH radical-scavenging compounds from dou-chi, a soybean fermented food [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2015, 69: 999-1006.
- [11] Herz W, Pethtel KD, Raulais D. Isoflavones, a sesquiterpene lactone-monoterpene adduct and other constituents of *Gaillardia* species [J]. Phytochemistry, 1991, 30: 1273-1279.
- [12] Wang H, Mei WL, Guo ZK, et al. Chemical constituents of *Dalbergia odorifera* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2014, 39: 1625-1629.
- [13] Peng W, Wang L, Qiu XH, et al. Flavonoids from *Caragana pruinosa* roots [J]. Fitoterapia, 2016, 114: 105-109.
- [14] Kite GC, Green PWC, Veitch NC, et al. Dalnigrin, a neoflavonoid marker for the identification of Drazilian rosewood (*Dalbergia nigra*) in CITES enforcement [J]. Phytochemistry, 2010, 71: 1122-1131.
- [15] Wenkert E, Gottlieb HE. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. Phytochemistry, 1977, 16: 1811-1816.