

• 实验研究 •

• 特邀稿件 •

云南山橙果实中的生物碱类成分研究*

刘家欢¹, 吴静², 郁阳^{1,2}, 蔡祥海^{2△}

(1. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012;
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: 目的 研究夹竹桃科云南山橙 (*Melodinus yunnanensis*) 果实的生物碱成分。方法 利用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 等柱色谱技术及薄层色谱、制备液相色谱等方法进行分离、纯化, 根据化合物的理化性质及波谱学数据鉴定其化学结构。结果 从云南山橙果实中分离获得 21 个生物碱类成分, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为 meloyunnanine D (**1**), 化合物 **1-21** 分别鉴定为: meloyunnanine D (**1**), scandine (**2**), scandine N-oxide (**3**), 10-hydroxyscandine (**4**), tabersonine (**5**), 11-methoxytabersonine (**6**), 11-hydroxytabersonine (**7**), lochnericine (**8**), pachysiphine (**9**), 11-hydroxylochnericine (**10**), 19R-hydroxytabersonine (**11**), 19R-acetoxytabersonine (**12**), voaphylline (**13**), 19S-vindolinine (**14**), 19R-vindolinine (**15**), venalstonidine (**16**), 17 α -hydroxyvenalstonine (**17**), 19R-methoxytubotaiwine (**18**), kopsiyunnanines F1 (**19**), stemmadenine-N-oxide (**20**), stemmadenine (**21**)。结论 系统地认识了云南山橙果实中的生物碱成分, 从中分离得到 21 个化合物, 其中化合物 **1-4** 属于单萜喹啉型生物碱, 化合物 **5-19** 属于白坚木碱型生物碱, 化合物 **20-21** 属于土的宁碱型生物碱。其中 **3-4**, **7-12**, **14-21** 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 云南山橙; 化学成分; 单萜喹啉生物碱

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 1000-2723(2023)02-0058-09

DOI: 10.19288/j.cnki.issn.1000-2723.2023.02.013

Studies on the Alkaloids in the Fruit of *Melodinus yunnanensis*

LIU Jiahuan¹, WU Jing², YU Yang^{1,2}, CAI Xianghai²

(1. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, 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: Objective To study the alkaloid constituents of the fruits of *Melodinus yunnanensis* (Apocynaceae). **Methods** The chemical constituents from the fruits of *M. yunnanensis* were isolated and purified by using silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatographies, TLC and preparative HPLC. The chemical structures were identified based on their physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Twenty one alkaloids were isolated and elucidated. Compound **1** is a new one named meloyunnanine D (**1**), Compounds **1-21** were elucidated as scandine (**2**), scandine N-oxide (**3**), 10-hydroxyscandine (**4**), tabersonine (**5**), 11-methoxytabersonine (**6**), 11-hydroxytabersonine (**7**), lochnericine (**8**), pachysiphine (**9**), 11-hydroxylochnericine (**10**), 19R-hydroxytabersonine (**11**), 19R-acetoxytabersonine (**12**), voaphylline (**13**), 19S-vindolinine (**14**), 19R-vindolinine (**15**), venalstonidine (**16**), 17 α -hydroxyvenalstonine (**17**), 19R-methoxytubotaiwine (**18**), kopsiyunnanines F1 (**19**), stemmadenine-N-oxide (**20**), stemmadenine (**21**). **Conclusion** The alkaloids in *M. yunnanensis* fruit were systematically recognized. Then, 21 compounds were isolated from *M. yunnanensis* fruits, among which compounds **1-4** belonged to monoterpenoid quinoline type alkaloid, **5-19** belonged to Aspidosperma type alkaloid, and compounds **20-21** belonged to Strychnos type alkaloid. Compounds **3-4**, **7-12**, **14-21** were isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Melodinus yunnanensis*; chemical constituents; monoterpenoid quinoline alkaloids

收稿日期: 2022-12-07

* 基金项目: 云南省应用基础研究重点项目(202201AS070050)

第一作者简介: 刘家欢(1997-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 天然药物化学。

△通信作者: 蔡祥海, E-mail: xhcai@mail.kib.ac.cn

山橙属(*Melodinus*)是夹竹桃科(Apocynaceae)的一个大属,全球约53种,分布于亚洲热带、亚热带和大洋洲至太平洋沿岸。我国产11种,主要分布于西南、华南及台湾等省区^[1]。山橙属植物在民间药用广泛,例如,山橙(*M. suaveolens*)的果实用于治疗腹痛、疝气、消化不良、小儿疳积、睾丸炎等症^[1];茶藤(*M. magnificus*)的叶经揉制作茶饮料,有兴奋作用^[1];尖山橙(*M. fusiformis*)全株供药用,具有活血、补肺、祛风、通乳和治风湿性心脏病等功效^[1]。

山橙属植物丰富的化合物类型和广泛的生物活性使得国内外学者对其开展系统而深入的研究。该属植物中的生物碱成分种类及结构丰富多样,已知报道的生物碱约300个^[2],其中以单萜吲哚生物碱最为主要。本课题组前期从该属植物山橙(*M. suaveolens*)、思茅山橙(*M. henryi*)、薄叶山橙(*M. tenuicaudatus*)、龙州山橙(*M. morsei*)、尖山橙(*M. fusiformis*)以及云南山橙(*M. yunnanensis*)的茎叶部位中鉴定了一系列骨架新颖或细胞毒活性显著的单萜吲哚生物碱^[3-7]。为了挖掘更多结构新颖或活性显著的化合物分子,同时对比同一植物不同部位次生代谢产物的差异,我们对云南山橙的果实进行系统的生物碱成分分离,从中鉴定21个单体化合物,包括1个新的单萜喹啉生物碱 melloyunnanine D(**1**)。20个已知化合物依次鉴定为:scandine (**2**), scandine N-oxide (**3**), 10-hydroxyscandine (**4**), tabersonine (**5**), 11-methoxytabersonine (**6**), 11-hydroxytabersonine (**7**), lochnericine (**8**), pachysi-phine (**9**), 11-hydroxylochnericine (**10**), 19R-hydroxytabersonine (**11**), 19R-acetoxystabersonine (**12**), voaphylline (**13**), 19S-vindolinine (**14**), 19R-vindolinine (**15**), venalstonidine (**16**), 17 α -hydroxyvenalstonine (**17**), 19R-methoxytubotaiwine (**18**), kopsiyunnanines F1 (**19**), stemmadenine -N-oxide (**20**), 16-epi-stemmadenine (**21**)。

1 仪器与材料

比旋光用 Jasco P-1020 数字式旋光仪测定。ESIMS 在 UPLC-IT-TOF 或 Agilent G6230 TOF 质谱仪上测定。HRESIMS 在 Agilent G230 质谱仪上测定。1D 和 2D-NMR 在 Bruker AM-400、DRX-500 或 AV-600 核磁共振仪上测定,以 TMS 为内标,化学位移 δ 以 ppm 为单位,耦合常数 J 以 Hz 为单位。分析或半

制备型 Waters 1525 HPLC 系统,色谱柱为 Waters Xbridge 系列或 Waters Sunfire 系列 (4.6 mm \times 150 mm; 19 mm \times 250 mm)。反相填充材料 RP-18 硅胶 (20~45 μ m) 日本 Fuji 公司生产。中压色谱 MPLC 为 Buchi 系统,色谱柱为 RP-18 填充柱 (15 \times 230 and 26 \times 460 mm)。柱层析用硅胶 (200~300 目) 为安徽良臣硅源材料有限公司生产,薄层层析硅胶板为青岛海洋硅胶试剂厂生产。凝胶材料 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司生产。生物碱显色剂为改良碘化铋钾。所用试剂石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇均为工业级溶剂,经过重蒸后使用。

云南山橙 (*Melodinus yunnanensis* Tsiang & P.T. Li) 的果实于 2020 年 1 月采自云南省耿马县,经由刘成工程师鉴定,样品标本存放于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,标本号为 Cai20200107。

2 提取与分离

云南山橙 (*M. yunnanensis*) 的新鲜果实 5 kg, 切碎后用氯仿常温浸提 3 次 (3 \times 10 L), 每次间隔 2 d, 提取液减压回收, 得到总浸膏。总浸膏用 0.5% 的 HCl 溶液溶解完全, 调 pH 到 2~3, 用等体积乙酸乙酯萃取 3 次, 除去非生物碱杂质; 酸水部位用 20% 的氨水调节 pH 到 8~9, 用等体积乙酸乙酯萃取 3 次, 合并浓缩乙酸乙酯层得到生物碱总碱 (28.6 g)。用 30 g RP-18 反相硅胶拌样, 经 C₁₈ MPLC 中压柱 10%~90% 甲醇水溶液梯度洗脱, 用 TLC 薄层色谱法和碘化铋钾显色剂检测, 合并为 6 个组分 (Fr.A-F)。

Fr.B (1.2 g), 经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱用 80% 甲醇-水溶液等度洗脱, 分为 2 个组分, B-1~B-2。B-1 利用正相硅胶柱层析, 石油醚-丙酮 (4:1 v/v) 洗脱, 进一步采用 HPLC (乙腈-水: 30:70~45:55, v/v) 制备得到化合物 **14** (12.9 mg) 和 **17** (9.2 mg)。B-2 经 HPLC (乙腈-水: 40:60~55:45, v/v) 制备得到化合物 **1** (8.1 mg)。

Fr.C (3.1 g) 经 C₁₈ MPLC 反相中压 (甲醇-水: 20:80~60:40, v/v) 梯度洗脱划为 7 段 (C-1~C-7)。C-3 经 HPLC (乙腈-水: 30:70~40:60, v/v) 制备得到化合物 **4** (100 mg); C-5 经 HPLC (乙腈-水: 35:65~50:50, v/v) 制备得到化合物 **15** (43.9 mg); C-6 经 HPLC (乙腈-水: 40:60~55:45, v/v) 制备得到化合物 **18** (12

mg); C-7 经 HPLC (乙腈-水: 45: 55~60: 40, v/v) 制备得到化合物 **16** (17.5 mg) 和 **19** (3.2 mg)。

Fr.D (1.4 g), 经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱用 80% 甲醇-水溶液等度洗脱, 分为 6 个组分 (D-1~D-6)。D-2 先经正相硅胶柱层析, 氯仿-丙酮 (4: 1, v/v) 洗脱, 再采用 HPLC (乙腈-水: 40: 60~55: 45, v/v) 分离纯化得到化合物 **20** (15 mg) 和 **21** (30.4 mg)。

Fr.E (5.5 g), 先经 C₁₈ MPLC 反相中压 (甲醇-水: 30: 70~60: 40, v/v) 梯度洗脱划段得到 3 个组分 (E-1~E-3), E-2 (3.9 g) 经过正相硅胶柱层析, 石油

醚-丙酮 (9: 1, v/v) 洗脱, 得到化合物 **5** (95 mg)、**2** (约 1 g) 和 **3** (29.7 mg)。V-3 经过正相硅胶柱层析, 石油醚-丙酮 (10: 1, v/v) 洗脱, 得到的组分再进一步用 HPLC 纯化 (乙腈-水: 50: 50~65: 35, v/v) 得到化合物 **9** (7.7 mg)、**11** (6.5 mg) 和 **7** (188 mg)。

Fr.F (1.6 g), 先经 C₁₈ MPLC 反相中压 (甲醇-水: 30: 70~70: 30, v/v) 梯度洗脱划段得到 2 个组分 (F-1~F-2), F-2 经 HPLC (乙腈-水: 60: 40~75: 25, v/v) 分离得到化合物 **6** (3 mg)、**8** (13.3 mg)、**10** (90 mg)、**12** (13.4 mg) 和 **13** (12 mg)。

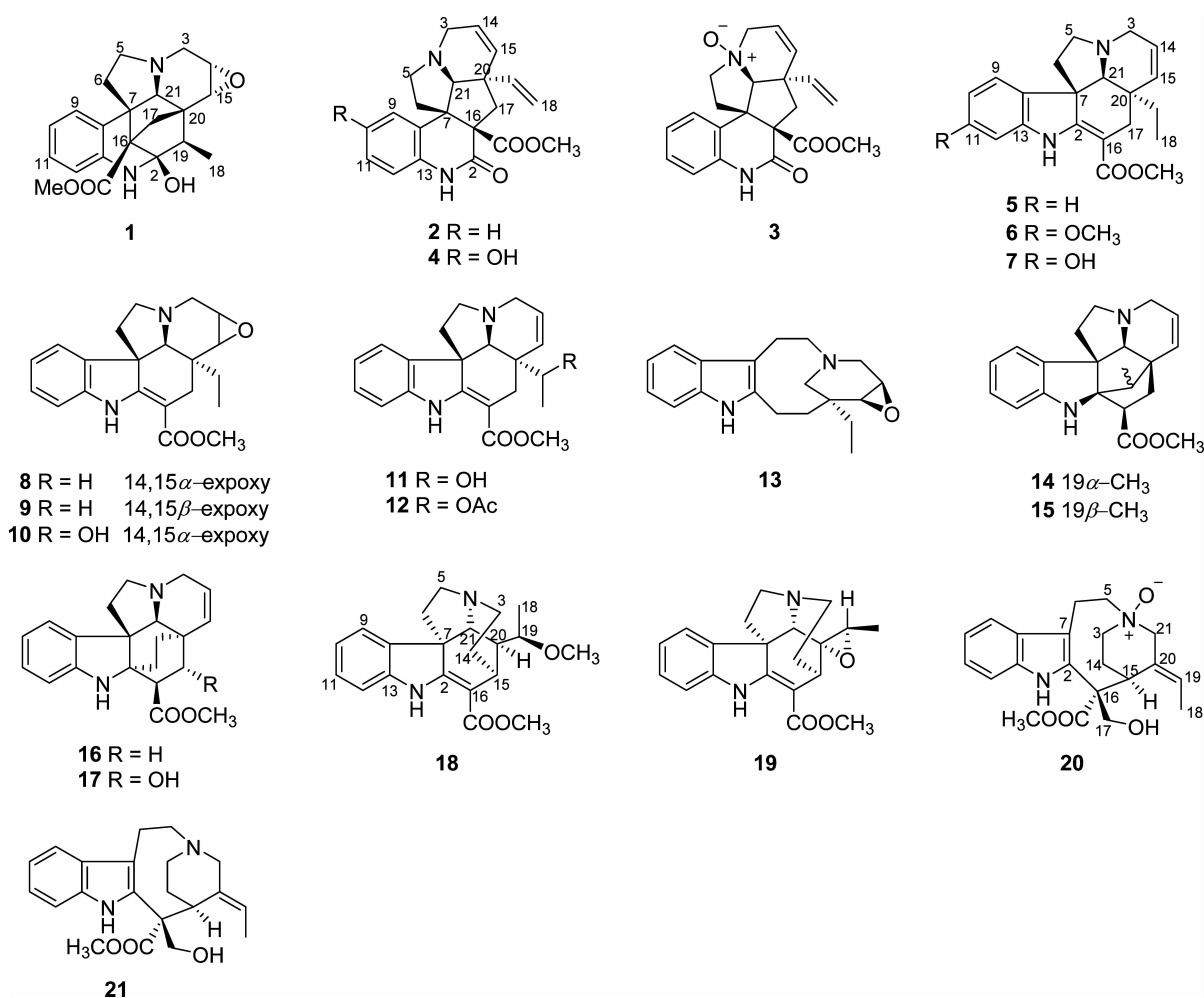


图 1 生物碱 1~21 的化学结构

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末。[α]_D²⁶ + 73.5 (c, 0.11, MeOH); UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) 297 (2.87), 247 (3.28), 205 (3.80) nm。高分辨质谱 (HREISMS) 给出其分子离子峰 m/z 367.1661 ([M-H]⁻, 计算值为 367.1663) 推断其分子式为 C₂₁H₂₄N₂O₄, 不饱和度为 11。¹H NMR 谱 (表 1) 显示一组芳环质子信号 [δ _H 7.07 (1H, d, J =7.8

Hz), 6.62 (1H, t, J =7.8 Hz), 6.91 (1H, t, J =7.8 Hz), 6.58 (1H, d, J =7.8 Hz)], 一个羟基信号 [δ _H 4.38 (1H, br.s)], 一个甲氧基信号 [δ _H 3.49 (3H, s)], 一个单峰的次甲基信号 [δ _H 1.87 (1H, s)] 以及一个二重峰的甲基信号 [δ _H 1.17 (3H, d, J =7.4 Hz)]。¹³C NMR 和 DEPT 谱 (表 1) 图显示出 21 个碳信号, 包括 1 个甲基信号, 1 个甲氧基信号、4 个亚甲基信号、8 个次甲基信号和 7

个季碳信号。低场区的碳谱信号能指认出一个酯羰基 (δ_c 171.6), 一个未被取代的四氢喹啉环 (δ_c 142.2, 128.1, 127.2 \times 2, 118.5, 115.8)。通过 1D NMR 图谱分析, 发现化合物 **1** 与已知化合物 meloyunnanine A 相似, 主要区别在于化合物 **1** 的高场区出现两个次甲基信号 (δ_c 53.4, 53.2), 而低场区未见碳碳双键信号。 ^1H - ^1H COSY 谱显示 H_2 -3/H-14/H-15 的自旋耦合片段, HMBC 谱给出 H-15 (δ_H 3.05) 与 C-20 (δ_c 47.2)、C-21 (δ_c 79.7) 的相关信号, 再结合分子式, 推测化合物 **1** 的 C-14、C-15 位为环氧取代。

表 1 化合物 **1** 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据
(500/125 MHz, acetone- d_6)

No.	δ_H	δ_c
NH	5.63 (br. s)	
2		88.4 s
3	2.75 (m)	49.5 t
	3.43 (dd, 12.4, 5.3)	
5	2.74 (m)	53.1 t
	3.09 (t, 7.0)	
6	1.90 (ddd, 12.9, 7.0, 1.9)	38.5 t
	2.28 (m)	
7		51.3 s
8		128.1 s
9	7.07 (d, 7.8)	127.2 d
10	6.62 (t, 7.8)	118.5 d
11	6.91 (t, 7.8)	127.2 d
12	6.58 (d, 7.8)	115.8 d
13		142.2 s
14	3.31 (m)	53.4 d
15	3.05 (d, 3.8)	53.2 d
16		61.3 s
17	2.20 (d, 10.1)	35.8 t
	2.27 (d, 10.1)	
18	1.17 (d, 7.4)	10.3 q
19	1.55 (q, 7.4)	49.3 d
20		47.2 s
21	1.87 (s)	79.7 d
COOCH ₃	3.49 (s)	51.5 q
COOCH ₃		171.6 s
OH	4.38 (br. s)	

化合物 **1** 的相对构型由 ROESY 谱图分析推定。其中主要的 ROESY 相关信号 H-19/H-21 表明这两个氢质子取向一致, 为 α 取向; 相应地, H₃-18/H-15 之间以及 H_b-17/H-15 之间的 NOE 相关, 表明 18-CH₃、H_b-17 和 H-15 同处于平面的另一侧, 为 β 取向。此外, C-2 位的 -OH 以及 C-16 位的 -COOCH₃ 没有可靠的 NOE 相关信号, 但鉴于分子骨架的刚性, 它们的构型可判定为 β 。另外, 其构型的确定也可以通过 CH₃-18 的化学位移判定, 由于受到 OH 的 γ -steric 效应。鉴于 meloyunnanines A-C 也是从同一植物中发现且已经发表, 由此确定化合物 **1** 结构并命名为 meloyunnanine D。

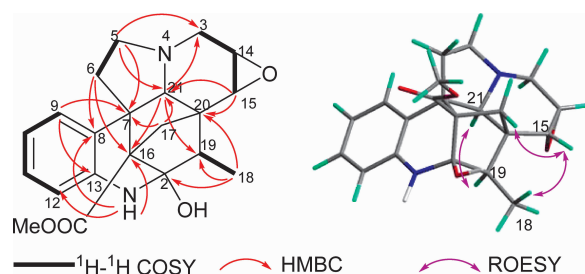


图 2 化合物 **1** 主要的 ^1H - ^1H COSY, HMBC 和 ROESY 相关

化合物 **2**: 白色粉末。使用 400 MHz 氢谱和 500 MHz 碳谱分别测定, 下同。 ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ 9.80 (1H, s, NH), 7.42 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-9), 7.03 (1H, t, $J=7.7$ Hz, H-10), 7.16 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-11), 6.90 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-12), 5.72 (1H, m, H-14), 5.68 (1H, d, $J=12.8$ Hz, H-15), 5.60 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-19), 4.88 (1H, d, $J=17.5$ Hz, H-18), 4.78 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-18), 3.56 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ 168.6 (s, C-2), 48.7 (t, C-3), 54.1 (t, C-5), 41.8 (t, C-6), 58.5 (s, C-7), 129.8 (s, C-8), 128.1 (d, C-9), 124.2 (d, C-10), 128.3 (d, C-11), 115.8 (d, C-12), 136.3 (s, C-13), 123.6 (d, C-14), 132.1 (d, C-15), 64.9 (s, C-16), 45.3 (t, C-17), 114.6 (t, C-18), 143.3 (d, C-19), 48.1 (s, C-20), 85.2 (d, C-21), 171.3 (s, COOCH₃), 52.4 (q, -OCH₃)。以上数据与文献对比^[8-9], 鉴定化合物 **2** 为 scandine。

化合物 **3**: 白色粉末。 ^1H NMR (400 MHz, methanol- d_4) δ 8.10 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-9), 7.08 (1H, t, $J=7.7$ Hz, H-10), 7.22 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-11), 6.87

(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-12), 5.90 (1H, dd, $J=2.3, 10.3$ Hz, H-14), 5.90 (1H, overlap, H-15), 5.86 (1H, overlap, H-19), 5.10 (1H, d, $J=17.4$ Hz, H-18), 5.06 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-18), 3.55 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, methanol-*d*₄) δ 170.6 (s, C-2), 62.8 (t, C-3), 66.6 (t, C-5), 34.6 (t, C-6), 60.4 (s, C-7), 126.8 (s, C-8), 131.0 (d, C-9), 117.7 (d, C-10), 129.5 (d, C-11), 116.7 (d, C-12), 137.3 (s, C-13), 124.4 (d, C-14), 132.5 (d, C-15), 63.7 (s, C-16), 43.3 (t, C-17), 115.6 (t, C-18), 142.5 (d, C-19), 50.5 (s, C-20), 93.1 (d, C-21), 170.6 (s, COOCH₃), 53.5 (q, -OCH₃)。以上数据与文献对比^[10], 鉴定化合物 **3** 为 scandine *N*-oxide。

化合物 **4**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, methanol-*d*₄) δ 6.86 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-9), 6.61 (1H, dd, $J=8.5, 2.3$ Hz, H-11), 6.67 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-12), 5.73 (1H, m, H-14), 5.66 (1H, overlap, H-15), 5.62 (1H, overlap, H-19), 4.92 (1H, d, $J=17.5$ Hz, H-18a), 4.84 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-18b), 3.59 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, methanol-*d*₄) δ 171.5 (s, C-2), 48.5 (t, C-3), 54.3 (t, C-5), 45.5 (t, C-6), 59.3 (s, C-7), 128.6 (s, C-8), 115.5 (d, C-9), 154.9 (s, C-10), 117.5 (d, C-11), 114.7 (d, C-12), 131.0 (s, C-13), 124.1 (d, C-14), 132.7 (d, C-15), 64.7 (s, C-16), 40.8 (t, C-17), 114.9 (t, C-18), 143.7 (d, C-19), 48.8 (s, C-20), 85.0 (d, C-21), 170.0 (s, COOCH₃), 53.0 (q, -OCH₃)。以上数据与文献对比^[11], 鉴定化合物 **4** 为 10-hydroxyscandine。

化合物 **5**: 白色粉末。¹H NMR (600 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.33 (1H, s, NH), 7.31 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-9), 6.87 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H-10), 7.15 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H-11), 7.04 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-12), 5.79 (1H, m, H-14), 5.70 (1H, d, $J=9.9$ Hz, H-15), 0.64 (3H, d, $J=7.3$ Hz, H-18), 3.70 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, acetone-*d*₆) δ 167.2 (s, C-2), 51.2 (t, C-3), 51.4 (t, C-5), 45.8 (t, C-6), 56.2 (s, C-7), 139.0 (s, C-8), 122.3 (d, C-9), 121.3 (d, C-10), 128.6 (d, C-11), 110.6 (d, C-12), 144.7 (s, C-13), 126.2 (d, C-14), 133.6 (d, C-15), 92.5 (s, C-16), 29.4 (t, C-17),

7.8 (q, C-18), 27.6 (t, C-19), 42.3 (s, C-20), 70.7 (d, C-21), 168.8 (s, COOCH₃), 51.1 (q, -OCH₃)。以上数据与文献对比^[12], 鉴定化合物 **5** 为 tabersonine。

化合物 **6**: 白色粉末。¹H NMR (600 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.30 (1H, s, NH), 7.15 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-9), 6.39 (1H, dd, $J=7.3, 8.2$ Hz, H-10), 6.66 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-12), 5.77 (1H, m, H-14), 5.67 (1H, d, $J=9.9$ Hz, H-15), 0.62 (3H, t, $J=7.5$ Hz, H-18), 3.29 (1H, s, H-21), 3.68 (3H, s, COOCH₃), 3.73 (3H, s, 11-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, acetone-*d*₆) δ 167.8 (s, C-2), 51.2 (t, C-3), 51.4 (t, C-5), 45.8 (t, C-6), 55.6 (s, C-7), 131.2 (s, C-8), 122.6 (d, C-9), 106.0 (d, C-10), 161.2 (s, C-11), 97.8 (d, C-12), 145.9 (s, C-13), 126.2 (d, C-14), 133.6 (d, C-15), 92.7 (s, C-16), 23.0 (t, C-17), 7.8 (q, C-18), 27.5 (t, C-19), 42.4 (s, C-20), 70.8 (d, C-21), 168.8 (s, COOCH₃), 51.1 (q, COOCH₃), 55.5 (q, 11-OCH₃)。以上数据与文献对比^[13], 鉴定化合物 **6** 为 11-methoxytabersonine。

化合物 **7**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.23 (1H, s, NH), 8.26 (1H, s, OH), 7.08 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-9), 6.33 (1H, dd, $J=8.0, 2.1$ Hz, H-10), 6.58 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-12), 0.62 (3H, t, $J=7.4$ Hz, H-18), 3.68 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ 167.8 (s, C-2), 51.0 (t, C-3), 51.2 (t, C-5), 45.7 (t, C-6), 55.4 (s, C-7), 129.9 (s, C-8), 122.2 (d, C-9), 107.5 (d, C-10), 158.5 (s, C-11), 98.8 (d, C-12), 145.6 (s, C-13), 126.0 (d, C-14), 133.4 (d, C-15), 92.2 (s, C-16), 29.2 (t, C-17), 7.6 (q, C-18), 27.3 (t, C-19), 42.2 (s, C-20), 70.7 (d, C-21), 168.7 (s, COOCH₃), 51.0 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[14], 鉴定化合物 **7** 为 11-hydroxytabersonine。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.32 (1H, s, NH), 7.24 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-9), 6.87 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H-10), 7.13 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H-11), 7.03 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-12), 0.73 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-18), 3.73 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ 168.0 (s, C-2), 50.7 (t, C-3), 51.1 (t, C-5), 45.9 (t, C-6), 56.0 (s, C-7),

138.6 (s, C-8), 122.2 (d, C-9), 121.4 (d, C-10), 128.6 (d, C-11), 110.7 (d, C-12), 144.5 (s, C-13), 54.3 (d, C-14), 57.3 (d, C-15), 91.1 (s, C-16), 24.2 (t, C-17), 7.5 (q, C-18), 25.6 (t, C-19), 41.9 (s, C-20), 68.7 (d, C-21), 168.0 (s, COOCH₃), 51.1 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[15], 鉴定化合物 **8** 为 lochnericine。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.32 (1H, s, NH), 7.27 (1H, d, *J*=7.4 Hz, H-9), 6.86 (1H, t, *J*=7.4 Hz, H-10), 7.13 (1H, t, *J*=7.4 Hz, H-11), 7.03 (1H, d, *J*=7.4 Hz, H-12), 0.70 (3H, t, *J*=7.3 Hz, H-18), 3.72 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ 166.1 (s, C-2), 50.3 (t, C-3), 51.9 (t, C-5), 45.6 (t, C-6), 56.1 (s, C-7), 139.1 (s, C-8), 122.7 (d, C-9), 121.6 (d, C-10), 128.9 (d, C-11), 110.8 (d, C-12), 144.9 (s, C-13), 52.7 (d, C-14), 56.5 (d, C-15), 91.7 (s, C-16), 24.9 (t, C-17), 7.8 (q, C-18), 27.5 (t, C-19), 38.1 (s, C-20), 71.8 (d, C-21), 169.0 (s, COOCH₃), 51.3 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[16], 鉴定化合物 **9** 为 pachysiphine。

化合物 **10**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.23 (1H, s, NH), 8.26 (1H, s, OH), 7.01 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-9), 6.33 (1H, dd, *J*=8.0, 2.1 Hz, H-10), 6.58 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-12), 0.72 (3H, t, *J*=7.4 Hz, H-18), 3.71 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ 166.6 (s, C-2), 51.0 (t, C-3), 52.0 (t, C-5), 45.4 (t, C-6), 55.6 (s, C-7), 129.9 (s, C-8), 122.8 (d, C-9), 107.6 (d, C-10), 158.6 (s, C-11), 98.8 (d, C-12), 145.7 (s, C-13), 52.4 (d, C-14), 56.2 (d, C-15), 91.3 (s, C-16), 24.5 (t, C-17), 7.5 (q, C-18), 27.1 (t, C-19), 38.0 (s, C-20), 71.7 (d, C-21), 168.7 (s, COOCH₃), 51.5 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[10], 鉴定化合物 **10** 为 11-hydroxy-lochnericine。

化合物 **11**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.29 (1H, s, NH), 7.33 (1H, d, *J*=7.4 Hz, H-9), 6.86 (1H, t, *J*=7.4 Hz, H-10), 7.14 (1H, t, *J*=7.4 Hz, H-11), 7.03 (1H, d, *J*=7.4 Hz, H-12), 5.85

(1H, overlap, H-14), 5.84 (1H, overlap, H-15), 0.82 (3H, d, *J*=6.3 Hz, H-18), 3.67 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ 166.6 (s, C-2), 51.2 (t, C-3), 51.4 (t, C-5), 45.8 (t, C-6), 56.0 (s, C-7), 138.5 (s, C-8), 122.0 (d, C-9), 121.2 (d, C-10), 128.5 (s, C-11), 110.4 (d, C-12), 144.7 (s, C-13), 126.8 (d, C-14), 130.8 (d, C-15), 92.7 (s, C-16), 28.3 (t, C-17), 18.8 (q, C-18), 65.8 (d, C-19), 47.6 (s, C-20), 67.3 (d, C-21), 168.9 (s, COOCH₃), 50.9 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[17], 鉴定化合物 **11** 为 19R-hydroxytabersonine。

化合物 **12**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.34 (1H, s, NH), 7.35 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-9), 6.87 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-10), 7.17 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-11), 7.07 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-12), 5.96 (1H, m, H-14), 5.77 (1H, d, *J*=10 Hz, H-15), 0.85 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-18), 3.67 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ 166.4 (s, C-2), 50.8 (t, C-3), 51.2 (t, C-5), 45.5 (t, C-6), 56.2 (s, C-7), 138.3 (s, C-8), 122.1 (d, C-9), 121.3 (d, C-10), 128.7 (s, C-11), 110.7 (d, C-12), 144.7 (s, C-13), 128.1 (d, C-14), 138.3 (d, C-15), 92.3 (s, C-16), 28.3 (t, C-17), 15.5 (q, C-18), 66.9 (d, C-19), 46.8 (s, C-20), 69.2 (d, C-21), 168.3 (s, COOCH₃), 50.9 (q, COOCH₃), 169.8 (s, OCOCH₃), 20.8 (q, OCOCH₃)。以上数据与文献对比^[18], 鉴定化合物 **12** 为 19R-acetoxytabersonine。

化合物 **13**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.82 (1H, s, NH), 7.38 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-9), 6.93 (1H, t, *J*=7.6 Hz, H-10), 6.97 (1H, t, *J*=7.6 Hz, H-11), 7.25 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-12), 0.74 (3H, t, *J*=7.4 Hz, H-18); ¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ 140.4 (s, C-2), 54.3 (t, C-3), 54.6 (t, C-5), 23.7 (t, C-6), 109.4 (s, C-7), 129.3 (s, C-8), 118.0 (d, C-9), 118.9 (d, C-10), 120.8 (d, C-11), 110.9 (d, C-12), 136.9 (s, C-13), 52.4 (d, C-14), 59.5 (d, C-15), 26.6 (t, C-16), 36.9 (t, C-17), 7.6 (q, C-18), 32.9 (t, C-19), 34.3 (s, C-20), 59.0 (t, C-21)。以上数据与文献对比^[19], 鉴定化合物 **13** 为 voa-

phylline。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ 7.02 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-9), 6.67 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-10), 6.93 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-11), 6.63 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-12), 0.56 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-18), 3.64 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ 81.8 (s, C-2), 50.9 (t, C-3), 58.1 (t, C-5), 38.1 (t, C-6), 58.7 (s, C-7), 139.2 (s, C-8), 122.5 (d, C-9), 119.9 (d, C-10), 128.0 (d, C-11), 110.4 (d, C-12), 151.7 (s, C-13), 130.2 (d, C-14), 132.5 (d, C-15), 43.6 (d, C-16), 32.5 (t, C-17), 10.7 (q, C-18), 59.6 (d, C-19), 45.6 (s, C-20), 76.5 (t, C-21), 174.2 (s, COOCH₃), 51.7 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[20], 鉴定化合物 **14** 为 19S-vindolinine。

化合物 **15**: 白色粉末。¹H NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ 7.08 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-9), 6.68 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-10), 6.96 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-11), 6.64 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-12), 0.99 (1H, d, *J*=6.8 Hz, H-18), 3.65 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ 82.5 (s, C-2), 50.9 (t, C-3), 58.3 (t, C-5), 36.9 (t, C-6), 60.0 (s, C-7), 139.5 (s, C-8), 123.9 (d, C-9), 120.2 (d, C-10), 129.6 (d, C-11), 111.4 (d, C-12), 151.0 (s, C-13), 127.8 (d, C-14), 131.9 (d, C-15), 39.8 (d, C-16), 29.2 (t, C-17), 7.5 (q, C-18), 49.4 (d, C-19), 46.7 (s, C-20), 79.7 (t, C-21), 175.0 (s, COOCH₃), 51.8 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[21], 鉴定化合物 **15** 为 19R-vindolinine。

化合物 **16**: 白色粉末。¹H NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ 7.04 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-9), 6.64 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-10), 6.93 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-11), 6.63 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-12), 5.70 (1H, m, H-14), 5.49 (1H, d, *J*=9.9 Hz, H-15), 3.65 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ 65.7 (s, C-2), 59.9 (t, C-3), 50.3 (t, C-5), 37.4 (t, C-6), 56.8 (s, C-7), 140.4 (s, C-8), 121.8 (d, C-9), 119.1 (d, C-10), 127.5 (d, C-11), 111.1 (d, C-12), 151.1 (s, C-13), 127.8 (d, C-14), 133.9 (d, C-15), 44.4 (d, C-16), 30.4 (t, C-17), 34.2 (t, C-18), 32.3 (t, C-19), 36.1 (s, C-20), 68.1 (t, C-21), 174.9 (s, COOCH₃), 51.8

(q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[22], 鉴定化合物 **16** 为 venalstonidine。

化合物 **17**: 白色粉末。¹H NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ 7.03 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-9), 6.61 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-10), 6.94 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-11), 6.63 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-12), 5.77 (1H, m, H-14), 5.93 (1H, dd, *J*=9.9, 1.9 Hz, H-15), 3.67 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ 66.5 (s, C-2), 49.1 (t, C-3), 50.0 (t, C-5), 45.5 (t, C-6), 56.0 (s, C-7), 139.7 (s, C-8), 121.6 (d, C-9), 119.6 (d, C-10), 127.0 (d, C-11), 111.4 (d, C-12), 148.8 (s, C-13), 127.9 (d, C-14), 129.4 (d, C-15), 42.8 (d, C-16), 71.2 (t, C-17), 25.8 (t, C-18), 35.9 (t, C-19), 40.2 (s, C-20), 65.2 (t, C-21), 174.0 (s, COOCH₃), 51.9 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[23], 鉴定化合物 **17** 为 17 α -hydroxyvenalstonine。

化合物 **18**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.15 (1H, s, NH), 7.25 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-9), 6.89 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-10), 7.09 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-11), 7.00 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-12), 4.18 (1H, s, H-21), 3.08 (1H, br s, H-15), 0.85 (3H, d, *J*=6.0 Hz, H-18), 3.71 (3H, s, COOCH₃), 2.65 (3H, s, 19-OCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ 168.3 (s, C-2), 45.7 (t, C-3), 54.6 (t, C-5), 45.0 (t, C-6), 56.2 (s, C-7), 138.1 (s, C-8), 121.4 (d, C-9), 121.0 (d, C-10), 127.7 (d, C-11), 110.6 (d, C-12), 145.0 (s, C-13), 29.2 (t, C-14), 30.0 (d, C-15), 95.8 (s, C-16), 16.2 (q, C-18), 76.6 (d, C-19), 46.9 (s, C-20), 63.0 (d, C-21), 172.0 (s, COOCH₃), 51.2 (q, COOCH₃), 55.7 (q, 19-OCH₃)。以上数据与文献对比^[24], 鉴定化合物 **18** 为 19R-me-thoxytubotaiwine。

化合物 **19**: 白色粉末。¹H NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ 9.12 (1H, s, NH), 7.40 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-9), 6.86 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-10), 7.11 (1H, t, *J*=7.3 Hz, H-11), 7.00 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-12), 3.56 (1H, s, H-21), 0.90 (3H, d, *J*=5.5 Hz, H-18), 3.67 (3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ 168.3 (s, C-2), 46.1 (t, C-3), 51.2 (t, C-5), 45.6 (t, C-6), 59.2 (s, C-7), 135.6 (s, C-8), 121.0 (d, C-9),

121.2 (d, C-10), 128.3 (d, C-11), 110.9 (d, C-12), 144.5 (s, C-13), 25.0 (t, C-14), 36.8 (d, C-15), 95.6 (s, C-16), 14.5 (q, C-18), 59.2 (d, C-19), 64.4 (s, C-20), 62.1 (d, C-21), 172.0 (s, COOCH₃), 51.2 (q, COOCH₃)。以上数据与文献对比^[25], 鉴定化合物 **19** 为 kopsiyunnanines F1。

化合物 **20**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, methanol-*d*₄) δ 7.52 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-9), 7.09 (1H, t, *J*=7.8 Hz, H-10), 7.14 (1H, t, *J*=7.8 Hz, H-11), 7.39 (1H, t, *J*=7.8 Hz, H-12), 5.60 (1H, q, *J*=6.8 Hz, H-19), 4.33 (2H, m, H-17), 3.78 (3H, s, COOCH₃), 1.79 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-18); ¹³C NMR (125 MHz, methanol-*d*₄) δ 135.2 (s, C-2), 75.7 (t, C-3), 64.9 (t, C-5), 25.1 (t, C-6), 109.6 (s, C-7), 128.2 (s, C-8), 118.6 (d, C-9), 120.4 (d, C-10), 123.2 (d, C-11), 112.5 (d, C-12), 136.9 (s, C-13), 26.9 (t, C-14), 34.9 (d, C-15), 61.4 (s, C-16), 69.4 (t, C-17), 14.4 (q, C-18), 132.0 (d, C-19), 129.7 (s, C-20), 75.7 (d, C-21), 174.2 (s, COOCH₃), 53.1 (q, -OCH₃)。以上数据与文献对比^[26], 鉴定化合物 **20** 为 stem-madenine *N*-oxide。

化合物 **21**: 白色粉末。¹H NMR (400 MHz, methanol-*d*₄) δ 10.0 (1H, s, N-H), 7.44 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-9), 6.95 (1H, t, *J*=7.8 Hz, H-10), 7.03 (1H, t, *J*=7.8 Hz, H-11), 7.39 (1H, t, *J*=7.8 Hz, H-12), 5.21 (1H, q, *J*=6.8 Hz, H-19), 4.18 (2H, m, H-17), 3.68 (3H, s, COOCH₃), 3.53 (1H, dd, *J*=12.2, 3.1 Hz), 3.11 (1H, d, *J*=15.4 Hz, H-21a), 2.44 (1H, d, *J*=15.4 Hz, H-21b), 3.02 (1H, m, H-6a), 2.88 (1H, m, H-6b), 2.99 (1H, m, H-5a), 2.92 (1H, m, H-5b), 2.71 (2H, m, H-3), 2.22 (1H, m, H-14a), 1.95 (1H, m, H-14b), 1.63 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-18); ¹³C NMR (125 MHz, methanol-*d*₄) δ 133.8 (s, C-2), 55.6 (t, C-3), 56.0 (t, C-5), 27.9 (t, C-6), 112.9 (s, C-7), 127.4 (s, C-8), 117.6 (d, C-9), 118.2 (d, C-10), 120.6 (d, C-11), 111.4 (d, C-12), 134.9 (s, C-13), 29.9 (t, C-14), 37.3 (d, C-15), 60.9 (s, C-16), 68.0 (t, C-17), 13.9 (q, C-18), 121.8 (d, C-19), 136.6 (s, C-20), 55.6 (d, C-21), 172.7 (s, COOCH₃), 51.9 (q, -OCH₃)。以

上数据与文献对比^[26], 鉴定化合物 **21** 为 16-*epi*-stem-madenine。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1977, 63: 17-29.
- [2] 李柏榆. 景东山橙和思茅山橙化学成分研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [3] CAI X H, LI Y, LIU Y P, et al. Alkaloids from *Melodinus yunnanensis*[J]. Phytochemistry, 2012, 83: 116-124.
- [4] LI W, LIU X, HAO X, et al. A catalytic asymmetric ring-expansion reaction of isatins and α -alkyl- α -diazoesters: highly efficient synthesis of functionalized 2-quinolone derivatives[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2012, 51(34): 8644-8647.
- [5] CAI X H, JIANG H, LI Y, et al. Cytotoxic indole alkaloids from *Melodinus fusiformis* and *M. morsei* [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2011, 9(4): 259-263.
- [6] ZHANG B J, LIU C, BAO M F, et al. Novel monoterpene indole alkaloids from *Melodinus yunnanensis* [J]. Tetrahedron, 2017, 73(40): 5821-5826.
- [7] WU J, ZHAO S M, SHI B B, et al. Cage-monoterpene quinoline alkaloids with neurite growth promoting effects from the fruits of *melodinus yunnanensis*[J]. Organic letters, 2022, 22(19): 7676-7680.
- [8] DAUDON M, MEHRI M H, PLAT M M, et al. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of naturally occurring substances. XXXIV. Monomeric quinolinic melodinus alkaloids[J]. Journal of Organic Chemistry, 1975, 40(19): 2838-2839.
- [9] CANNON J R, CROFT K D, MATSUKI Y, et al. Crystal structure and absolute configuration of (+)-scandine hydrobromide[J]. Australian Journal of Chemistry, 1982, 35(8): 1655-1664.
- [10] 何晓, 黄韵丽, 黄知恒. 尖山橙生物碱的研究 [J]. 化学学报, 1992, 1(50): 95-101.
- [11] ZHOU Y L, YE J H, LI Z M, et al. Study on the alkaloids of *Melodinus tenuicaudatus* [J]. Planta Medica, 1988(4): 315-317.
- [12] KIM J Y, SUHL C H, LEE J H, et al. Directed fischer indolization as an approach to the total syntheses of (+)

- aspidospermidine and (-)-tabersonine[J]. *Organic Letters*, 2017, 19(22):6168-6171.
- [13] BAASSOU S, MEHRI H, PLAT M. Alkaloids of *Melodinus aeneus*[J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(8):1449-1450.
- [14] ZHANG J, SONG M, LIU Z W, et al. Aspido-sperma-type alkaloids from *Melodinus suaveolens* [J]. *Natural Product Communications*, 2016, 11(1):53-55.
- [15] KUNESCH N, CAVE A, HAGAMAN E W, et al. Dimeric indoline alkaloids of a new biphenyl type[J]. *Tetrahedron Letters*, 1980, 21(18):1727-1730.
- [16] 周长江, 关焕玉, 张援虎, 等. 尖山橙中生物碱类成分的研究[J]. *中成药*, 2012, 34(1):85-89.
- [17] YE J H, ZHOU Y L, HUANG Z H, et al. Alkaloids from *Melodinus suaveolens*[J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(9):3168-3170.
- [18] LI W, LIU X, HAO X, et al. A catalytic asymmetric ring-expansion reaction of isatins and α -alkyl- α -diazoesters: highly efficient synthesis of functionalized 2-quinolone derivatives[J]. *Angewandte Chemie -International Edition*, 2012, 51(34):8644-8647.
- [19] KUNESCH N, DAS B C, POISSON J. Voacanga alkaloids. VII. Structure of voaphylline E[J]. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, 1967(6):2155-2156.
- [20] ATTAURRAHMAN, MALIK S, ALBERT K. Structural studies on vindolinine[J]. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, 1986, 41(3):386-392.
- [21] GUO L W, ZHOU Y L. Alkaloids from *Melodinus hemsleyanus*[J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2):563-566.
- [22] AHOND A, JANOT M M, LANGLOIS N, et al. Structure of vindolinine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(2):633-634.
- [23] KAM T S, YOGANATHAN K, CHUAH C H, et al. Aspidofractinine alkaloids from a new *Kopsia* species[J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(5):1343-1346.
- [24] LIM K-H, HIRAKU O, KOMIYAMA K, et al. Biologically active indole alkaloids from *Kopsia arborea* [J]. *Journal of Natural Products*, 2007, 70(8):1302-1307.
- [25] WU Y, KITAJIMA M, KOGURE N, et al. Kopsiyunnaines F and isocondylocarpines: new tubotaiwine-type alkaloids from Yunnan *Kopsia arborea* [J]. *Journal of Natural Medicines*, 2009, 63(3):283-289.
- [26] ACHENBACH H, BENIRSCHKE M, TORRENEGRA R. Alkaloids and other compounds from seeds of *Tabernaemontana cymosa*[J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(2):325-335.