

云南狗牙花的化学成分

喻阳 高锦明¹ 刘吉开*

Q 946

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从云南狗牙花 (*Ervatamia yunnanensis* Tsiang) 地上部分的乙醇提取物中分离到 8 个化合物和 1 个混碱, 经光谱法分别鉴定为: 19S-hydroxy-tacamine (1)、19S-hydroxy-16-epi-tacamine (2)、17-demethoxy-corynoxine B (3)、17-demethoxy-hydrocorynoxine B (4)、ervatamine (5)、tabernaemontanine (6)、新穿心莲内酯 (7) 和 β -谷甾醇 (8); 混碱系由 19, 20-dehydroervatamine 和 20-epi-ervatamine 组成。化合物 (2) 为新生物碱。化合物 (4) 和 (7) 系首次从夹竹桃科植物中获得。

关键词 云南狗牙花, 夹竹桃科, 吲哚生物碱

分类号 Q 946

The Constituents of *Ervatamia yunnanensis*

YU Yang, GAO Jin-Ming, LIU Ji-Kai*

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Eight compounds and a mixture with two alkaloids have been isolated from the aerial parts of *Ervatamia yunnanensis* Tsiang. Their chemical structures and the composition of the mixture have been established as 19S-hydroxy-tacamine (1), 19S-hydroxy-16-epi-tacamine (2), 17-demethoxy-corynoxine B (3), 17-demethoxy-hydrocorynoxine B (4), ervatamine (5) and tabernaemontanine (6), neoandrographalide (7), β -sitosterol (8) and the mixture with 19, 20-dehydroervatamine and 20-epi-ervatamine by means of spectral evidence. Compound (2) is a new one, while compounds (4) and (7) are reported for the first time from the family Apocynaceae.

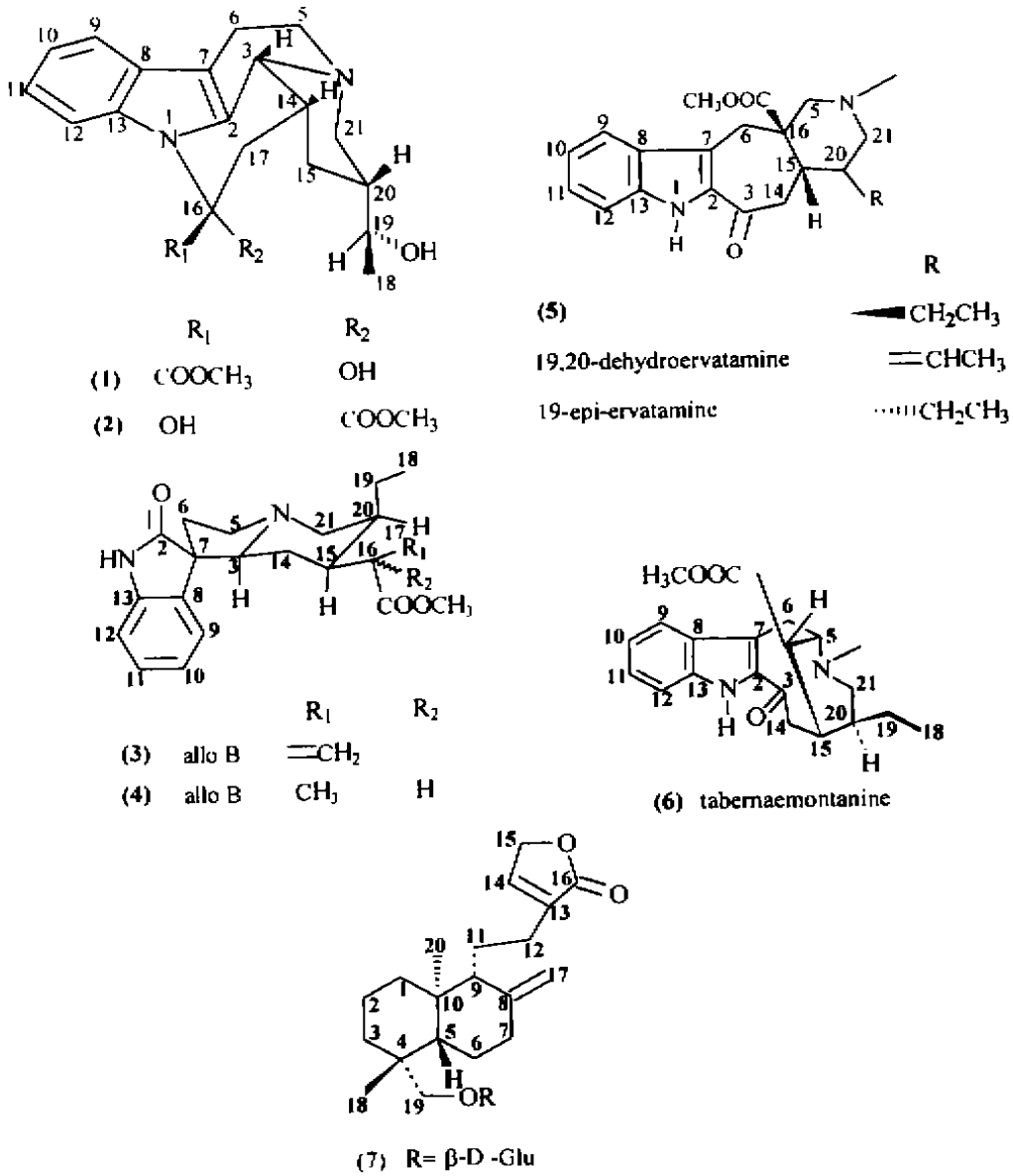
Key words *Ervatamia yunnanensis*, Apocynaceae, Indole alkaloids

云南狗牙花 *E. yunnanensis* Tsiang (广东农林学院, 1977), 系夹竹桃科狗牙花属植物, 产于云南、广西, 民间用于治疗高血压。80 年代, 前人曾从其根部分到 9 个吲哚生物碱 (Liu *et al.*, 1988), 其地上部分的化学成分未见报道。我们从云南狗牙花地上部分的乙醇提取物中分离鉴定了 8 个吲哚生物碱, 分属 ervatamine, tacamine 和 rhynchophylline 3 种类型, 其中后两类在夹竹桃科植物中较罕见。Tacamine 型生物碱最初是从 *Tabernaemontana eglardulosa* 中分到 (Van Beek *et al.*, 1982, 1984); Rhynchophylline 型为 7 位具有特殊螺环的氧化吲哚生物碱, 一般均有细胞毒性 (Araujo *et al.*, 1984; Sharma *et al.*, 1988)。化合物 4 尽

* 通讯联系人

1999-01-22 收稿, 1999-03-09 接受发表

管通过还原化合物 3 得到, 但作为天然产物系第一次报道 (Sharma *et al*, 1988)。另外, 还分到 1 个 Labdane 型二萜甙新穿心莲内酯 (neoandrographolide 7), 其主要存在于抗菌中草药穿心莲中 (Fujita *et al*, 1984), 此类化合物系首次在夹竹桃科植物中获得。



化合物 1 无色结晶, $[\alpha]_D^{25} + 20^\circ$ ($CHCl_3$), $C_{21}H_{26}N_2O_4$ ($M^+ 370$)。紫外在 203, 226, 272, 289, 288 nm 处有特征吸收, 提示为吲哚生物碱 (徐任生, 1993)。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ 在 3384 (s), 1744 (s), 1619, 1456, 1435, 1379, 1261 处吸收峰显示分子中含羟基或仲氨基、羰基、芳环; 1H NMR 谱显示 8.0 以上无信号, 3.4 (m, 2H), 3.84 (s, 3H) 及 ^{13}C NMR 谱 174.2 (C=O), 81.8 (C), 70.0 (CH), 54.2 (OCH_3) 信号峰, 以上说明分子中有 2 个羟基, 1 个羧甲酯; 1H NMR 在 7.13~7.49 多重峰显示有 4 个芳香质子; 1H NMR 谱中 2.0~

3.0 间与 ^{13}C NMR 谱 45 附近均无相应的信号出现, 示该化合物无 $\text{N}-\text{CH}_3$ 存在, 表明吲哚生物碱骨架中 N 原子参与成环, 即 N 以叔胺存在, DEPT 谱示有 6 个季碳, 5 个亚甲基, 8 个次甲基, 2 个甲基; 说明具有 tacamine 型结构, 这一点也由紫外进一步证实。由于羟基的去屏蔽作用, 使 H-15 α , H-21 α 和 H-21 β 化学位移分别向低场移动了 0.15, 0.16 和 0.33, 但对 H-15 β 无去屏蔽, 这表示羟基吸电子基最接近 H-21 β , 故 C-19 构型应为 S (Van Beek *et al.*, 1984)。通过波谱数据与文献对照, 该化合物鉴定为已知的化合物 19S-hydroxy-tacamine (Van Beek *et al.*, 1984)。

化合物 2 无色固体, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (M^+ 370)。比较化合物 1 和 2 的 ^{13}C NMR、 ^1H NMR, 基本特征相似 (表 1), 表明 2 与 1 具有相同的骨架, 可能是不同构型的同一化合物。比较发现: EI-MS 中 2 的 M^+ 强度仅为 4%, 而在 1 中 M^+ 却为基峰, 可见两者的稳定性差异较大, 也表明两者构型不同。文献报道 tacamine 与 16-epi-tacamine 区别主要在于 MS (Van Beek *et al.*, 1984): 前者 M 之所以为基峰, 归因于 16 位羧甲酯取 β 位 (平伏键), 而 16-epi-tacamine 分子中较大基团羧甲酯处于 α 位 (直立键), 其体系能量高, 不稳定, 分子易失羧甲酯 (CH_3OCO^+) 碎片峰, 故在 16-epi-tacamine MS 中 M^+ 不强。故推测 2 中 16 位羧甲酯应处于 α 位, 由此说明 2 的 ^{13}C NMR 中 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{17}$ 的化学位移值 (除 C_{15}) 分别比 1 大 1~2, 这归因于羧基的去屏蔽作用。通过波谱数据与文献比较, 化合物 2 确定为 19-hydroxy-16-epi-tacamine。通过 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ COSY, HMBC 和 HMQC 谱对其碳和氢的归属进行指定。从 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中发现, H-15 α 和 H-15 β 峰向高场移动了 0.43 和 0.39, 这归因于羧基的屏蔽作用。在作二维谱实验时, 碳谱出现两组峰分别是化合物 1 和 2 的, 从碳谱高度看, 放置 1 个月后 1 的量为 2 的一半; 2 个月后, 则各占一半, 进一步说明 2 是不稳定构型, 在溶剂作用下易转变为稳定的构型 1。因此 2 推定为 19S-hydroxy-16-epi-tacamine, 为一新化合物。

化合物 3 无色固体, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ (M^+ 354)。IR 谱在 3199 (NH) 和 1681cm^{-1} (s, C=O) 处的吸收峰和 ^{13}C NMR 谱 181.8 (C=O) 的信号显示内酰胺特征, 提示 3 为氧化吲哚类骨架。除了低场区 6 个芳香碳外, 还有一末端双键, 这可由 ^{13}C NMR 谱在 142.7 (C) 和 125.4 (CH) 及 ^1H NMR 谱在 6.26 (s)、5.64 (s) 处烯质子信号证实。IR 谱在 1715 (vs) 和 1621cm^{-1} 以及 ^{13}C NMR 谱中 167.8 和 51.7 及 ^1H NMR 谱中的 3.72 (s, 3H) 特征峰, 示有不饱和甲酯存在。通过以上分析和根据 DEPT 谱可知有 2 个甲基, 6 个亚甲基, 7 个次甲基, 6 个季碳和 1 个 NH, 1 个 OCH_3 ; 6 个季碳中羰基碳占 2 个, 吲哚环中占 2 个, 末端双键碳 1 个, 余下为螺碳原子, 示分子中有螺环存在, 提示该化合物属 rhynchophylline 型生物碱。由于其 C-3 和 C-9 信号峰在 74.4~122.8 内, 且芳环 4 个质子峰都在 6.8~7.2 之间, 故 3 具有 B 构型 (allo B)。根据光谱分析与文献比较, 确定化合物 3 为 17-demethoxy-corynoxine B (Sharma *et al.*, 1988)。

化合物 4 无色结晶, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ (M^+ 356)。比较化合物 4 (MS m/z , 356 (M^+ , 354, 339, 325, 269, 211, 196, 182, 144, 124, 55) 和化合物 3 (MS m/z , 354 (M^+ , 355, 339, 325, 323, 269, 209, 194, 180, 144, 55) 的主要质谱裂片, 发现 2 个化合物具有相同的特征裂片, 化合物 4 的分子离子峰及中质量区裂片, 4 比 3 有规律地高出 2 个质量单位, 提示这 2 个化合物具有相同的骨架, 4 比 3 可能多 2 个氢, 说明 3 中 C_{16} 、 C_{17} 末端双键

被 2 个氢饱和; 结合比较 2 个化合物的¹³C NMR、¹H NMR 谱数据 (表 1), 化合物 4 中无不饱和酯存在, 由 IR 谱羰基峰向高波数区移动了 19 cm⁻¹也证实了这一点。同样, 4 具有 al-lo B 构型。综上分析和文献比较, 推定化合物 4 为 17-demethoxy-hydrocorynoxine B (Sharma *et al*, 1988)。

表 1 化合物 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的¹H NMR 及¹³C NMR 数据 (J 为 Hz, CDCl₃)Table 1 ¹H NMR and ¹³C NMR data for compounds (1), (2), (3) and (4) in CDCl₃.

	(1)	(2)	(3)	(4)
2	130.2s	130.1s	181.8s	181.7s
3	53.9d	4.38m	53.7d	4.29m
5	50.4t	3.37m	50.4t	3.20m
		3.46m		3.25m
6	16.9t	3.02m	16.5t	2.92m
		2.63m		2.52m
7	106.2s		106.0s	
8	128.8s		128.1s	
9	118.5d	7.13m	118.1d	7.41m
				122.8d
				7.28d
				(7.40)
10	121.9d	7.13m	121.7d	7.10m
				122.4d
				7.04t
				(7.50, 7.50)
11	120.4d	7.13m	120.2d	7.10m
				127.7d
				7.19t
				(7.60, 7.50)
12	110.5d	7.49m	112.1d	7.33m
				109.7d
				6.89d
				(7.70)
13	134.6s		135.9s	
14	31.8d	2.46m	33.0d	2.17m
				33.2t
				1.67dd
				1.75dd
15	27.6t	1.29m	26.1t	0.85m
		1.62m		1.23m
16	81.8s		82.4s	
17	40.0t	2.65m	42.0t	2.62m
		2.21m		2.37m
				6.26s
				6.56s
18	21.2q	1.16d	20.9q	0.96m
		(6.38)		7.7q
				0.21t
				(7.50)
19	70.0d	3.44m	69.5d	3.22m
				19.5t
				0.79m
				1.1m
20	44.1d	1.6m	43.4d	1.40m
21	46.9t	2.31t	47.1t	2.22m
		(11.0)		52.7t
				2.43m
		2.99t(11.0)		3.25dd
COOMe	54.2q	3.84s	53.1q	3.65s
C=O	174.2s		172.4s	
NH	-	-	-	-

8.94(bs)

混碱 ^{13}C NMR 谱中有 11 对以成对方式出现的信号: 194.1 与 193.5 ($\text{C}=\text{O}$), 175.5 与 175.2 ($\text{C}=\text{O}$) 136.9 与 136.8 ($2\times\text{C}-13$), 119.7 与 119.5 ($2\times\text{C}-7$), 120.2 与 120.3, 120.6 与 120.7, 126.5 与 126.6 (芳环次甲基), 60.7 与 61.2 ($2\times\text{CH}_2$), 49.4 与 49.3 ($2\times\text{C}$), 45.9 与 46.2 ($2\times\text{N}-\text{CH}_3$), 136.6 与 31.2 ($2\times\text{CH}_2$), 每对谱峰的强度比始终保持恒定, 表明该混和物有 2 个结构极为相似的化合物组成。这点也由 ^1H NMR 谱中 89.22 和 9.25 两组宽强峰信号 (NH) 证实。另外, ^{13}C NMR 还出现 1 个双键的烯碳 δ 136.3 (C) 和 121.4 (CH) 的信号提示其中一化合物应有 1 个烯键存在。混碱的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 数据均与文献报道的 19, 20-dehydroervatamine 和 20-epi-ervatamine 的相应数据一致 (Clivio *et al.*, 1990), 因此该混合物为这 2 个生物碱的混合体。

实验部分

旋光由 JASCO-20 仪测定。IR 由 Bio-Rad FTS 仪测定。UV 由 UV210A 仪测定。NMR 由 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 仪测定。MS 由 VG Auto Spec 3000 测定。薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。云南狗牙花 (*E. yunnanensis* Tsiang) 采自云南西双版纳, 样品由西双版纳植物园高级工程师陶国达鉴定。

云南狗牙花地上部分干重 5 kg, 经粉碎后用乙醇冷浸提取, 减压浓缩得黑色浸膏 127 g, 用粗硅胶拌样上硅胶柱, 依次用氯仿-甲醇梯度洗脱, 氯仿洗脱部分得到 11 (800 mg); 氯仿-甲醇 (9:1) 洗脱部分经制备薄层得到 10 (9 mg); 合并氯仿-甲醇 (98:2~95:5) 洗脱部分, 浓缩后用醋酸溶解, 过滤, 滤液用氨水调 pH 至 9, 氯仿萃取 (200 mL \times 4), 经干燥浓缩后得粗提物 5 g。该粗提物经中压液相色谱 (氯仿-甲醇洗脱), 氯仿-甲醇 (99:1) 洗脱部分经制备薄层得到 7 (15 mg), 8 (25 mg); 氯仿-甲醇 (5:1) 洗脱部分经真空液相色谱和制备薄层得到 1 (12 mg), 2 (10 mg)。氯仿-甲醇 (99:1) 洗脱部分经浓缩后用醋酸溶解, 过滤, 滤液用氨水调 pH 至 9, 用氯仿萃取 (200 mL \times 4), 经干燥浓缩后, 粗提物约 3 g, 经真空液相色谱, 石油醚-丙酮 (9:1~5:2) 洗脱, 结合制备薄层得到 3 (10 mg), 4 和 5 (15 mg), 6 (15 mg)。

19S-hydroxy-tacamine(1): $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 20^\circ(\text{CHCl}_3)$; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm(log ϵ) 203(0.56), 226(1.13), 272(0.28), 289.5(0.29), 288(0.22); $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3384, 1744, 1619, 1456, 1435, 1379, 1321, 1261, 1195, 1150, 1069, 908, 739; $\text{EIMS}(70\text{eV})$ $m/z(\text{rel. int } \%)$ 370(100), 369(95), 355(42), 309(54), 308(42), 293(8), 268(48), 223(22), 210(16), 196(29), 180(15), 168(30), 167(28), 149(15), 57(36), 55(31); ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 见表 1。

19S-hydroxy-16-epi-tacamine(2): $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3405, 1746, 1625, 1451, 1369, 1323, 1198, 1076, 806, 747; $\text{EIMS}(70\text{eV})$ $m/z(\text{rel. int } \%)$ 370(4), 369(3), 252(11), 324(2), 308(19), 293(19), 292(21), 250(25), 238(11), 207(16), 193(40), 180(100), 167(17), 152(14), 58(64), 55(41); ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 见表 1。

17-demethoxy-corynoxine B(3): $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3199, 2938, 2795, 1715(v. s.), 1681, 1621, 1473, 1440, 1384, 1264, 1141, 751; $\text{EIMS}(70\text{eV})$ $m/z(\text{rel. int } \%)$ 356(35), 355(45), 354(100), 339(15), 325(21), 323(24), 269(14), 209(73), 208(75), 194(93), 180

(79), 160(18), 159(26), 146(36), 144(32), 130(47), 117(35), 55(34); ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 见表 1。

17 - **demethoxy - hydrocorynoxine** (4): $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3173, 3050, 2895, 2727, 1734, 1704, 1618, 1472, 1442, 1383, 1332, 1196, 1158, 748; EIMS(70eV) m/z (rel. int %) 356(88), 354(20), 339(5), 325(22), 297(2), 269(36), 239(12), 211(36), 196(25), 182(100), 144(19), 124(28), 108(16), 55(23); ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 见表 1。

ervatamine (5): FAB-MS: $[M-1] = 353$; $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3326, 3060, 2936, 2850, 2785, 1731, 1638, 1575, 1331, 1230, 744; ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): H-5 (2.80, d; 2.48, d, $J = 10.8$ Hz), H-6 (3.91, s), H-9 (7.88, d, $J = 8.0$ Hz), H-10 (7.42, t), H-11 (7.22, t), H-12 (7.64, d, $J = 8.0$ Hz), H-14 (3.06, m), H-15 (2.35, m), H-18 (0.71, t), H-19 (1.60, m; 1.16, m), H-20 (1.68, m), H-21 (2.71, d; 1.70, d, $J = 8.8$ Hz), N- CH_3 (2.23, s), COOCH_3 (3.50, s); ^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): C-2 (135.8), C-3 (192.7), C-5 (65.1), C-6 (30.0), C-7 (121.7), C-8 (135.6), C-9 (120.1), C-10 (121.6), C-11 (126.4), C-12 (112.8), C-13 (138.1), C-14 (44.3), C-15 (41.2), C-16 (51.3), C-18 (10.9), C-19 (24.2), C-20 (38.6), C-21 (60.2), N- CH_3 (46.3), COOCH_3 (175.9, 52.0) (刘吉开, 1999)。

tabernaemontanine (6): MS m/z 354(M^+ , 43%), 322(33), 293(7), 279(13), 183(100), 168(17), 152(30), 143(19), 128(46), 94(35); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3324, 3064, 2959, 2945, 2926, 2891, 2873, 2796, 1723, 1642, 1336, 1298, 1158, 1138, 749; ^1H NMR(CDCl_3): 9.39s, 7.63d, 7.32d, 7.28t, 7.11t, 3.93(br. t), 3.35 - 3.20m, 3.15 - 3.11dd, 2.98d, 2.56d, 1.70m, 1.49m, 0.94t; ^{13}C NMR(CDCl_3): 190.6, 171.6, 136.5, 133.9, 128.4, 126.6, 120.6, 120.7, 120.2, 111.9, 56.7, 50.2, 46.5, 45.6, 43.1, 42.7, 42.4, 31.5, 25.2, 18.6, 12.6。以上数据与文献一致(龚运淮, 1986; 刘吉开, 1999)。

neoandrographolide(7): ^1H NMR($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 0.64(s, 20 - H_3), 1.20(s, 18 - H_3), 4.70(s, 17 - H_1), 4.90(s, 17 - H_1), 4.75(s, 15 - H_2), 3.4~5.00(m, 10H), 7.18(s, 14 - H); ^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): C-1(t, 39.2), C-2(t, 19.5), C-3(t, 36.6), C-4(s, 39.9), C-5(d, 56.4), C-6(t, 24.9), C-7(t, 38.9), C-8(s, 148.4), C-9(d, 56.9), C-10(s, 38.7), C-11(t, 22.3), C-12(t, 25.1), C-13(s, 134.3), C-14(d, 145.4), C-15(t, 70.7), C-16(s, 174.7), C-17(t, 107.0), C-18(q, 28.3), C-19(t, 72.7), C-20(q, 15.6), C-1'(d, 105.5), C2'(d, 75.4), C-3'(d, 78.8), C-4'(d, 72.0), C-5'(d, 78.4), C-6'(t, 63.0)。以上数据与文献一致(Fujita *et al.*, 1984)。其结构进一步由 HMQC、HMBC、 ^1H - ^1H COSY 谱确定。

谷甾醇 (8): EI-MS m/e (%) M414(100), 396(28), 381(17), 3239(20), 303(33)。其质谱主要数据、TLC 与标准品对照一致。

混碱: 19,20 - **dehydroervatamine**: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$, ^1H NMR($J, \text{Hz}; \text{CDCl}_3$): 2.25(d, 5 - H_1 , $J = 11.8$), 2.89(d, 6 - H_1 , $J = 15.4$), 3.48m, 3.60d, 7.58(d, 9 - H, $J = 8.1$), 7.16m, 7.35m, 7.40m, 2.49(d, 14 - H_1 , $J = 15.9$), 3.10m, 3.5m, 1.16m, 5.43br. q., 2.63m, 3.12m, 2.30(s, N - CH_3), 3.60(s, COOCH_3), 9.22(br. s, NH); ^{13}C NMR (CDCl_3): 193.5s, 175.2s, 136.9s, 136.3s, 132.8s, 127.4s, 126.6d, 121.4d, 120.7d, 120.3d, 119.5s, 112.3d, 61.8t,

61.2t, 52.4q, 49.3s, 45.9q, 44.1t, 34.2d, 31.2t, 12.5q (Clivio *et al.*, 1990)。

20-**epiervatamine**: $C_{21}H_{26}N_2O_3$, 1H NMR(J, Hz; $CDCl_3$): 2.10(d, 5-H₁, J=11.9), 3.48m, 2.80(d, 6-H₁, J=15.7), 3.49m, 7.57(d, 9-H, J=7.1), 7.12m, 7.40m, 7.50m, 2.49(d, 14-H₁, J=15.9), 2.62m, 2.58m, 0.88(t, 18-H₃, J=7.5), 1.30-1.49m, 1.82-1.95m, 1.60m, 2.67m, 2.32(s, N-CH₃), 3.63(s, COOCH₃), 9.22(br.s, NH); ^{13}C NMR($CDCl_3$): 194.1s, 175.5s, 136.8s, 132.8s, 127.4s, 126.5d, 120.6d, 120.2d, 119.7s, 112.3d, 60.7t, 57.5t, 52.5q, 49.4s, 46.2q, 39.0d, 36.7t, 36.3d, 31.6t, 23.9t, 11.4q (Clivio *et al.*, 1990)。

参 考 文 献

- 广东农林学院编著, 1977. 中国植物志六十三卷. 北京: 科学出版社, 98~144
- 徐任生, 1993. 天然产物化学. 北京: 科学出版社, 203
- 裴运淮, 1986. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 336~360
- 喻阳, 刘吉开, 1999. 二枝狗牙花化学成分研究. 云南植物研究, 21(2): 260~264
- Araujo A R, Kascheres C, Fujiwara F *et al.*, 1984. Catharinensine, an oxindole alkaloid from *Peschiera catharinensis*. *Phytochemistry*, 23(10): 2359~2363
- Clivio P, Richard B, Zeches M *et al.*, 1990. Alkaloids from the leaves and stem bark of *Ervatamia malaccensis*. *Phytochemistry*, 29(8): 2693~2696
- Fujita T, Fujitani R, Takeda Y *et al.*, 1984. On the diterpenoids of *Andrographis paniculata*: X-ray crystallographic analysis of andrographolide and structure determination of new minor diterpenoids. *Chem Pharm Bull*, 32(6): 2117~2125
- Liu G, Liu X, Feng X-Z, 1988. Ervayunine: a new indole alkaloid from *Ervatamia yunnanensis*. *Planta Medica*, 54(6): 519~521
- Sharma P, Shirataki Y, Cordell G A, 1988. Alkaloids of *Ansonia brevifolia*. *Phytochemistry*, 27(11): 3649~3652
- Van Beek T A, Lankhorst P P, Verpoorte R *et al.*, 1982. Tacamine, The first example of a new class of indole alkaloid. *Tetrahedron Letters*, 23(46): 4827~4830
- Van Beek T A, Verpoorte R, Svendsen A B, 1984. Alkaloids of *Tabernaemontana glandulosa*. *Tetrahedron*, 40(4): 737~748