

## • 化学成分 •

## 苦木化学成分研究

张秋裕, 林朝展, 袁 月, 马云霞, 祝晨蓀\*

广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

**摘要:** 目的 对苦木 *Picrasma quassioides* 的化学成分进行研究。方法 采用柱色谱等多种方法进行分离纯化, 并通过理化常数和各种波谱技术对化合物的结构进行鉴定。结果 从苦木的 80% 乙醇提取物中共分离得到了 16 个化合物, 其中包括 12 个生物碱和 4 个苦味素成分, 分别鉴定为 1-羟甲基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉 (1)、苦木碱 B (2)、1-甲氧甲酰基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉 (3)、1-甲氧甲酰基-4,8-二甲氧基- $\beta$ -咔巴啉 (4)、1-乙基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉 (5)、1-乙基-4,8-二甲氧基- $\beta$ -咔巴啉 (6)、苦木西碱 I (7)、铁屎米-6-酮 (8)、5-甲氧基-铁屎米-6-酮 (9)、苦木碱 F (10)、苦木碱 D (11)、quassidine B (12)、quassin (13)、苦木内酯 B (14)、苦木内酯 E (15)、norquassin (16)。结论 化合物 1 为新的  $\beta$ -咔巴啉型生物碱, 命名为苦木西碱丁 (kumujantine D), 化合物 4 为首次从苦木中分离得到。

**关键词:** 苦木; 生物碱; 苦味素; 苦木西碱丁; 1-甲氧甲酰基-4,8-二甲氧基- $\beta$ -咔巴啉

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)19-4884-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.19.005

Chemical constituents of *Picrasma quassioides*

ZHANG Qiu-yu, LIN Chao-zhan, YUAN Yue, MA Yun-xia, ZHU Chen-chen

School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of *Picrasma quassioides*. **Methods** The isolation and purification were carried out by column chromatography on silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and semi-preparative RP-HPLC. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. **Results** A total of 12 alkaloids and four quassinoids were isolated and identified from 80% ethanol aqueous extract of the stems of *P. quassioides*. They were named as 1-hydroxymethyl-4-methoxy- $\beta$ -carboline (1), 1-methoxycabony- $\beta$ -carboline (2), 1-methoxycabony-4-methoxy- $\beta$ -carboline (3), 1-methoxycabony-4,8-dimethoxy- $\beta$ -carboline (4), 1-ethyl-4-methoxy- $\beta$ -carboline (5), 1-ethyl-4,8-dimethoxy- $\beta$ -carboline (6), picrasidine I (7), canthin-6-one (8), 5-methoxyl-canthin-6-one (9), 4-methoxyl-5-hydroxyl-canthin-6-one (10), 4,5-dimethoxyl-canthin-6-one (11), quassidine B (12), quassin (13), nigakilactone B (14), nigakilactone E (15) and norquassin (16). **Conclusion** Compound 1 is a new  $\beta$ -carboline alkaloid, named as kumujantine D, and compound 4 is isolated from *P. quassioides* for the first time.

**Key words:** *Picrasma quassioides* (D. Don) Benn.; alkaloids; quassinoids; kumujantine D; 1-methoxycabony-4,8-dimethoxy- $\beta$ -carboline

苦木为苦木科苦木属植物苦木 *Picrasma quassioides* (D. Don) Benn. 的干燥枝和叶, 其味苦, 性寒, 有小毒, 具有清热燥湿、解毒消肿的功效, 临床上主治感冒、急性扁桃体炎、肠炎、上呼吸道

感染、细菌性痢疾、高血压等疾病<sup>[1]</sup>。研究表明, 苦木具有丰富的化学成分, 除了特征性成分生物碱类和苦味素类成分外, 还含三萜类、黄酮类、甾醇、皂苷、香豆素、酚苷等多种化学成分<sup>[2]</sup>。苦木有显

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81974520); 国家自然科学基金资助项目 (81673872); 国家自然科学基金资助项目 (81873091); 广州中医药大学“双一流”建设重点项目 (2020-2022)

作者简介: 张秋裕 (1994—), 硕士研究生, 主要从事中药药效物质基础研究。E-mail: 531743413@qq.com

\*通信作者 祝晨蓀, 研究员, 主要从事中药药效物质基础与作用机制研究。E-mail: zhucc@gzucm.edu.cn

著的抗炎作用,其总生物碱及其提取物已作为原料被开发成多种中药制剂,如苦木注射液、复方苦木消炎胶囊、莲胆消炎片、消炎利胆片等,应用于肺炎、急性胆囊炎、肠炎等多种炎症疾病中,并取得良好的治疗效果<sup>[3-4]</sup>。此外,苦木生物碱、苦味素等特征性成分在抗肿瘤、降血压、抗病原性微生物等药理活性方面也有相关的文献报道<sup>[5-6]</sup>。为了更深入地了解苦木的药效物质基础,本研究对苦木的80%乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行系统研究,分离并鉴定了12个生物碱成分和4个苦味素成分,分别为1-羟甲基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉(1-hydroxymethyl-4-methoxy- $\beta$ -carboline, **1**)、苦木碱B(1-methoxycabonyl- $\beta$ -carboline, **2**)、1-甲氧甲酰基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉(1-methoxycabonyl-4-methoxy- $\beta$ -carboline, **3**)、1-甲氧甲酰基-4,8-二甲氧基- $\beta$ -咔巴啉(1-methoxycabonyl-4,8-dimethoxy- $\beta$ -carboline, **4**)、1-乙基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉(1-ethyl-4-methoxy- $\beta$ -carboline, **5**)、1-乙基-4,8-二甲氧基- $\beta$ -咔巴啉(1-ethyl-4,8-dimethoxy- $\beta$ -carboline, **6**)、苦木西碱I(picrasidine I, **7**)、铁屎米-6-酮(canthin-6-one, **8**)、5-甲氧基-铁屎米-6-酮(5-methoxyl-canthin-6-one, **9**)、苦木碱F(4-methoxyl-5-hydroxyl-canthin-6-one, **10**)、苦木碱D(4,5-dimethoxyl-canthin-6-one, **11**)、quassidine B(**12**)、quassin(**13**)、苦木内酯B(nigakilactone B, **14**)、苦木内酯E(nigakilactone E, **15**)、norquassin(**16**)。其中化合物**1**为新化合物,命名为苦木西碱丁(kumujantine D)。化合物**4**为首次从苦木中分离得到。

## 1 仪器与材料

岛津 NexeraX2 超高效液相仪(日本岛津公司); TripleTOF5600+高分辨质谱仪(美国 ABSCIEX 公司); Bruker AV400(400 MHz)核磁共振仪(瑞士布鲁克公司); 旋转蒸发器 XZ-5000(上海洪旋实验仪器有限公司); SHD-III循环水式多用真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司); KQ-5200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); WFH-203B 三用紫外分析仪(瑞士卡玛 CAMAG); 伊利特 P230 双泵高效液相色谱仪(大连伊利特分析仪器有限公司); C<sub>18</sub> 分析型 HPLC 柱: Inertsil ODS-SP(150 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m); 半制备型 HPLC 柱: Sepax GP-C<sub>18</sub>(250 mm×10.0 mm, 5  $\mu$ m)。

柱色谱硅胶(100~200、200~300、300~400 目; 青岛海洋化工厂); RP-C<sub>18</sub> 柱色谱填料(40~

63  $\mu$ m, YMC); Sephadex LH-20(25~100  $\mu$ m); 甲醇(色谱级, BCR); 乙腈(色谱级, Merck 公司); 其余柱色谱用化学试剂均为分析纯(广州化学试剂厂)。

苦木药材于2017年9月购自河北安国,经广州中医药大学中药化学教研室祝晨蓁研究员鉴定为苦木科植物苦木 *Picrasma quassioides* (D. Don) Benn. 的茎,凭证标本(PQ-201709)现保存于广州中医药大学中药学院药物分析研究室。

## 2 提取与分离

取干燥的苦木药材 10.0 kg, 粉碎, 用 3 倍量的 80%乙醇回流提取 2 次, 每次提取 2 h, 合并提取液并减压浓缩, 得总浸膏(316 g)。总浸膏充分混悬于 2 L 蒸馏水中, 分别用醋酸乙酯、正丁醇依次萃取, 各部分萃取液合并, 减压浓缩, 得到分浸膏即醋酸乙酯部位(124 g)、正丁醇部位(85 g)和水部位(93 g)。

取醋酸乙酯部位浸膏(120 g), 使用硅胶柱色谱法, 以二氯甲烷-甲醇体系(1:0→100:0→100:1→50:1→20:1→10:1→5:1→2:1)进行梯度洗脱, 以 TLC 检识成分, 合并极性相似流分, 最终共得到极性不同的 7 个流分 Fr. 1~7。

Fr. 2 部分以二氯甲烷-甲醇(100:1→50:1)梯度洗脱, 得到组分共 2.8 g, 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(20%→60%甲醇, 每 10%甲醇递增)梯度洗脱得到 4 个亚组分(Fr.2.1~2.4)。Fr. 2.2(40%甲醇)经 ODS, 以 30%→50%甲醇水溶液(每 10%甲醇递增)梯度洗脱后, 得到化合物 **16**(15 mg)。

Fr. 3 部分以二氯甲烷-甲醇(50:1→20:1)梯度洗脱, 得到组分共 63.1 g, 经硅胶柱环己烷-醋酸乙酯系统(10:1→5:1→2:1→1:1→0:1)梯度洗脱得到 5 个亚组分(Fr. 3.1~3.5)。Fr. 3.2 经 LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱, 再经重结晶得到化合物 **2**(318 mg)、**11**(1.05 g)、**8**(45 mg); Fr. 3.4 经 ODS 柱色谱, 以 40%→60%甲醇水溶液(每 10%甲醇递增)梯度洗脱, 得到化合物 **14**(16 mg)、**15**(10 mg); Fr.3.5 经硅胶柱色谱, 以环己烷-醋酸乙酯(5:1)洗脱, 得到化合物 **10**(8.3 g)。

Fr. 5 部分以二氯甲烷-甲醇溶液(10:1)梯度洗脱, 得到组分共 12.6 g, 经硅胶柱醋酸乙酯-甲醇系统(5:1→2:1→1:1)梯度洗脱得到 3 个亚组分(Fr. 4.1~4.3)。Fr.4.1 经 LH-20 柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇溶液(1:1)洗脱, 得到化合物 **9**(18 mg)、

**13** (30 mg); Fr. 4.2 经 ODS 柱色谱, 以 40%→60% 甲醇水 (每 10% 甲醇递增) 梯度洗脱, 得到化合物 **3** (10 mg); Fr. 4.3 经制备液相以乙腈-0.1% 磷酸三乙胺缓冲盐 (3:7), 得到化合物 **4** (5 mg)。

Fr. 6 部分以二氯甲烷-甲醇 (10:1→5:1) 梯度洗脱, 得到组分共 19.8 g, 先后经硅胶柱以环己烷-醋酸乙酯系统 (2:1→1:1→0:1→1:1→1:2→1:4) 和二氯甲烷-甲醇系统 (10:1→5:1) 梯度洗脱得到 5 个亚组分 (Fr. 6.1~6.5)。Fr. 6.2 经 LH-20 柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到化合物 **7** (37 mg); Fr. 6.3 经 LH-20 柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到化合物 **5** (24 mg)、**6** (4 mg); Fr. 6.4 经 LH-20 柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到化合物 **1** (4 mg); Fr. 6.5 经 ODS 柱色谱, 以 10%→30% 甲醇水 (每 10% 甲醇递增) 梯度洗脱, 得到化合物 **12** (25 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状结晶 (甲醇), 碘化铯钾反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 229.096 5  $[M+H]^+$  (计算值 229.097 2,  $C_{13}H_{13}N_2O_2$ ), 可以确定其分子式为  $C_{13}H_{12}N_2O_2$ 。

$^1H$ -NMR 谱 (表 1) 中, 在芳香区显示有 5 个质子信号, 其中 4 个偶合常数约为 8.0 Hz 的质子信号  $\delta_H$  8.58 (d,  $J=7.9$  Hz), 7.74 (d,  $J=8.2$  Hz), 7.38 (t,  $J=7.5$  Hz), 7.60 (m) 提示为  $\beta$ -咔巴啉母核 C 环

上的 ABCD 偶合系统的质子信号,  $\delta_H$  8.26 (s) 为 C-3 上的质子信号为单峰, 提示 C-4 存在取代基。此外,  $\delta_H$  5.52 (2H, s) 提示为连氧亚甲基的质子信号,  $\delta_H$  4.01 (3H, s) 提示为甲氧基的质子信号。

$^{13}C$ -NMR 谱和 DEPP-135 谱 (表 1) 显示分子共有 13 个碳信号, 分别为 6 个季碳 ( $\delta_C$  139.4, 151.5, 135.8, 118.2, 121.2, 140.7)、5 个次甲基 ( $\delta_C$  120.0, 124.1, 119.7, 127.2, 111.8)、1 个连氧亚甲基 ( $\delta_C$  64.5) 和 1 个甲氧基 ( $\delta_C$  55.8)。

经文献查阅<sup>[7]</sup>, 发现化合物 **1** 与已知化合物 1-羟甲基- $\beta$ -咔巴啉的核磁数据非常相似, 仅多了 1 个 4-甲氧基信号。以 HSQC 对非季碳上的碳氢信号进行归属, 完成了 C-3、C-5、C-6、C-7、C-8 和 C-1' 的碳氢信号归属。以 HMBC 对季碳信号进行归属。在 HMBC 谱中, H-3 ( $\delta_H$  8.26) 与 4-OCH<sub>3</sub> ( $\delta_C$  55.8)、C-11 ( $\delta_C$  111.8) 远程相关, H-1' ( $\delta_H$  5.52, -CH<sub>2</sub>) 与 C-1 ( $\delta_C$  139.4)、C-10 ( $\delta_C$  135.8) 远程相关, 进一步确证化合物 **1** 为 1-羟甲基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉。经 SciFinder 检索, 化合物 **1** 为未见报道的新化合物, 命名为苦木西碱丁 (kumujantine D), 其波谱数据见表 1, 结构和主要 HMBC 相关见图 1。

化合物 **2**: 黄色针晶 (甲醇), 碘化铯钾显色反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 227.081 5  $[M+H]^+$  (计算值 227.081 5,  $C_{13}H_{11}N_2O_2$ ), 分子式为  $C_{13}H_{10}N_2O_2$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 8.42

表 1 化合物 **1** 的波谱数据 (400/100 MHz, Pyr- $d_5$ )

Table 1 NMR data of compound **1** (400/100 MHz, Pyr- $d_5$ )

| 碳位                 | $\delta_H$           | $\delta_C$ | Type            | $^1H$ - $^1H$ -COSY | HMBC (H→C)           |
|--------------------|----------------------|------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| 1                  | —                    | 139.4      | C               | —                   | 1', 3                |
| 3                  | 8.26(s)              | 120.0      | CH              | —                   | —                    |
| 4                  | —                    | 151.5      | C               | —                   | 3,4-OCH <sub>3</sub> |
| 5                  | 8.58 (d, $J=7.9$ Hz) | 124.1      | CH              | 7.36 (H-6)          | 7                    |
| 6                  | 7.38 (t, $J=7.5$ Hz) | 119.7      | CH              | 8.58 (H-5)          | —                    |
| 7                  | 7.58 (m)             | 127.2      | CH              | —                   | 5, 8                 |
| 8                  | 7.74 (d, $J=8.2$ Hz) | 111.8      | CH              | —                   | 6                    |
| 10                 | —                    | 135.8      | C               | —                   | 1'                   |
| 11                 | —                    | 118.2      | C               | —                   | 3, 5                 |
| 12                 | —                    | 121.2      | C               | —                   | —                    |
| 13                 | —                    | 140.7      | C               | —                   | 7, 5                 |
| 1'                 | 5.52 (s)             | 64.5       | CH <sub>2</sub> | —                   | 1, 10                |
| 4-OCH <sub>3</sub> | 4.01 (s)             | 55.8       | CH <sub>3</sub> | —                   | 4                    |
| -NH                | 12.53 (s)            | —          | -NH             | —                   | —                    |

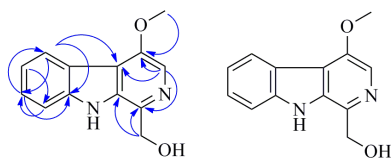


图 1 化合物 1 的结构和主要 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

(1H, s, H-4), 8.23 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 7.72 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-8), 7.65 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-6), 7.32 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-7), 4.12 (3H, s, 1'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 141.8 (C-1, C), 137.3 (C-3, CH), 118.5 (C-4, CH), 121.3 (C-5, CH), 129.2 (C-6, CH), 120.2 (C-7, CH), 112.0 (C-8, CH), 132.1 (C-10, C), 136.3 (C-11, C), 120.3 (C-12, C), 128.9 (C-13, C), 165.8 (1'-COO-), 51.6 (1'-OCH<sub>3</sub>). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 2 为苦木碱 B。

化合物 3: 黄色固体, 溶于氯仿, 碘化铯钾反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 257.098 8 [M+H]<sup>+</sup> (计算值 257.092 1, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 9.80 (1H, s, NH), 8.24 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 8.14 (1H, s, H-3), 7.49 (2H, dd,  $J = 4.0, 4.0$  Hz, H-6, 8), 7.26 (1H, t,  $J = 8.1$  Hz, H-7), 4.17 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 4.03 (3H, s, 1'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 139.6 (C-1, C), 124.2 (C-3, CH), 154.4 (C-4, C), 122.5 (C-5, CH), 128.2 (C-6, CH), 120.9 (C-7, CH), 111.3 (C-8, CH), 138.6 (C-10, C), 118.8 (C-11, C), 120.4 (C-12, C), 123.6 (C-13, C), 166.8 (1'-COO-), 52.6 (1'-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 3 为 1-甲氧甲酰基 4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉。

化合物 4: 黄色固体, 溶于氯仿, 碘化铯钾反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 287.102 6 [M+H]<sup>+</sup> (计算值 287.102 6, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 9.86 (1H, s, NH), 8.11 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-3), 7.80 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.17 (1H, t,  $J = 7.9$  Hz, H-6), 6.94 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7), 4.16 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 4.02 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.95 (3H, s, 1'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 138.1 (C-1, C), 121.4 (C-3, CH), 154.5 (C-4, C), 122.2 (C-5, CH), 116.1 (C-6, CH), 107.9 (C-7, CH), 146.0 (C-8, C), 138.1 (C-10, C), 119.1 (C-11, C), 124.0 (C-12, C), 130.2 (C-13, C), 166.6 (1'-COO-),

52.5 (1'-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (4-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 4 为 1-甲氧甲酰基-4,8-二甲氧基- $\beta$ -咔巴啉。

化合物 5: 黄色固体, 溶于甲醇, 碘化铯钾反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 225.104 5 [M-H]<sup>-</sup> (计算值 225.103 3, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O), 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 8.25 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 7.84 (1H, s, H-3), 7.57 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-8), 7.51 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-6), 7.24 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-7), 4.13 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.11 (2H, q,  $J = 7.4$  Hz, H-1'), 1.40 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 140.5 (C-1), 123.5 (C-3, CH), 150.9 (C-4), 119.4 (C-5, CH), 127.0 (C-6, CH), 118.4 (C-7, CH), 111.0 (C-8, CH), 140.3 (C-10, C), 118.0 (C-11, C), 120.7 (C-12, C), 134.8 (C-13, C), 25.9 (C-1', CH<sub>2</sub>), 12.4 (C-2', CH<sub>3</sub>), 55.1 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 5 为 1-乙基-4-甲氧基- $\beta$ -咔巴啉。

化合物 6: 黄色固体, 溶于甲醇, 碘化铯钾反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 257.127 0 [M+H]<sup>+</sup> (计算值 257.128 9, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.75 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5), 7.74 (1H, s, H-3), 7.10 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-6), 6.98 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-7), 4.03 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.12 (2H, m, H-1'), 1.28 (3H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 140.7 (C-1, C), 117.1 (C-3, CH), 151.1 (C-4, C), 115.8 (C-5, CH), 120.4 (C-6, CH), 107.2 (C-7, CH), 146.4 (C-8, C), 134.9 (C-10, C), 119.1 (C-11, C), 121.6 (C-12, C), 131.1 (C-13, C), 25.4 (C-1', CH<sub>2</sub>), 12.5 (C-2', CH<sub>3</sub>), 55.3 (4-OCH<sub>3</sub>), 54.7 (8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 6 为 1-乙基-4,8-二甲氧基- $\beta$ -咔巴啉。

化合物 7: 黄色固体, 溶于甲醇, 碘化铯钾反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 239.083 0 [M-H]<sup>-</sup> (计算值 241.082 6, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.88 (1H, s, H-2), 7.72 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7), 7.33 (1H, dd,  $J = 17.3, 11.2$  Hz, H-2'), 7.05 (1H, t,  $J = 7.7$  Hz, H-6), 6.92 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-5), 6.22 (1H, d,  $J = 17.4$  Hz, H-2'), 5.55 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-1'), 4.13 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 134.7 (C-1, C), 119.2 (C-3, CH), 151.7 (C-4), 114.7 (C-5,

CH), 120.5 (C-6, CH), 111.4 (C-7, CH), 143.4 (C-8, C), 133.8 (C-10, C), 119.1 (C-11, C), 122.0 (C-12, C), 130.4 (C-13, C), 131.2 (C-1', CH), 116.2 (C-2', CH<sub>2</sub>), 55.3 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为苦木西碱 I。

化合物 **8**: 淡黄色针晶 (甲醇), 碘化铊钾反应呈阳性, HR-ESI-MS  $m/z$ : 221.070 3  $[M+H]^+$  (计算值 221.070 9, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O), 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.71 (1H, m, H-1), 8.48 (1H, dd,  $J$  = 14.7, 9.0 Hz, H-11), 7.97 (1H, m, H-2), 7.90 (1H, m, H-4), 7.78 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 5.0 Hz, H-8), 7.60 (1H, m, H-10), 7.44 (1H, m, H-9), 6.88 (1H, m, H-5); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 116.3 (C-1, CH), 145.8 (C-2, CH), 139.5 (C-4, CH), 128.9 (C-5, CH), 159.5 (C-6, C=O), 122.6 (C-8, CH), 130.8 (C-9, CH), 125.6 (C-10, CH), 117.2 (C-11, CH), 124.3 (C-12, C), 139.3 (C-13, C), 131.9 (C-14, C), 130.2 (C-15, C), 136.1 (C-16, C)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为铁屎米-6-酮。

化合物 **9**: 黄色针晶 (甲醇), 碘化铊钾反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 251.081 1  $[M+H]^+$  (计算值 251.081 5, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.68 (1H, d,  $J$  = 5.1 Hz, H-1), 8.61 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-11), 8.01 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-8), 7.75 (1H, d,  $J$  = 5.1 Hz, H-2), 7.67 (1H, m, H-10), 7.45 (1H, td,  $J$  = 7.7, 0.9 Hz, H-9), 7.13 (1H, s, H-4), 3.99 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 113.9 (C-1, CH), 145.9 (C-2, CH), 109.8 (C-4, CH), 154.6 (C-5, C), 155.4 (C-6, C=O), 117.6 (C-8, CH), 130.6 (C-9, CH), 125.9 (C-10, CH), 122.6 (C-11, CH), 125.3 (C-12, C), 139.1 (C-13, C), 129.5 (C-14, C), 127.5 (C-15, C), 136.9 (C-16, C), 57.0 (5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 5-甲氧基-铁屎米-6-酮。

化合物 **10**: 黄色针晶 (甲醇), 碘化铊钾反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 267.0763  $[M+H]^+$  (计算值 267.0764, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.84 (1H, d,  $J$  = 5.0 Hz, H-2), 8.53 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-8), 8.05 (1H, dd,  $J$  = 7.7, 0.7 Hz, H-11), 7.86 (1H, d,  $J$  = 5.0 Hz, H-1), 7.68 (1H, td,  $J$  = 7.9, 1.2 Hz, H-9), 7.50 (1H, td,  $J$  = 7.6, 1.0 Hz, H-10), 4.47 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 116.8 (C-1, CH),

146.0 (C-2, CH), 142.7 (C-4, C), 138.7 (C-5, C), 158.1 (C-6, C=O), 114.7 (C-8, CH), 130.7 (C-9, CH), 125.8 (C-10, CH), 122.8 (C-11, CH), 125.5 (C-12, C), 136.4 (C-13, C), 130.2 (C-14, C), 126.0 (C-15, C), 134.3 (C-16, C), 61.1 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为苦木碱 F。

化合物 **11**: 淡黄色针晶 (甲醇), 碘化铊钾反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 281.091 7  $[M+H]^+$  (计算值 281.092 1, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.72 (1H, d,  $J$  = 5.0 Hz, H-2), 8.49 (1H, s, H-8), 7.94 (1H, t,  $J$  = 6.3 Hz, H-11), 7.78 (1H, d,  $J$  = 5.0 Hz, H-1), 7.60 (1H, m, H-9), 7.43 (1H, m, H-10), 4.38 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 4.00 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 115.6 (C-1, CH), 145.3 (C-2, CH), 152.9 (C-4, C), 140.1 (C-5, C), 158.4 (C-6, C=O), 117.0 (C-8, CH), 130.8 (C-9, CH), 125.3 (C-10, CH), 122.5 (C-11, CH), 124.7 (C-12, C), 139.1 (C-13, C), 130.0 (C-14, C), 128.4 (C-15, C), 133.4 (C-16, C), 61.5 (4-OCH<sub>3</sub>), 61.4 (5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为苦木碱 D。

化合物 **12**: 黄色固体, 溶于甲醇, 碘化铊钾反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 453.192 7  $[M+H]^+$  (计算值 453.192 1, C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 13.23 (1H, s, NH), 12.43 (1H, s, NH), 8.75 (1H, d,  $J$  = 5.3 Hz, H-3'), 8.31 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5), 8.23 (1H, s, H-3), 8.23 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5'), 8.12 (1H, d,  $J$  = 5.3 Hz, H-4'), 7.80 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-8'), 7.60 (1H, t,  $J$  = 7.7 Hz, H-7'), 7.34 (1H, td,  $J$  = 7.8, 1.2 Hz, H-6), 7.32 (1H, td,  $J$  = 7.8, 1.2 Hz, H-6'), 7.06 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-7), 5.77 (1H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H-3''), 4.03 (3H, d,  $J$  = 9.8 Hz, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.62 (2H, tdd,  $J$  = 14.4, 11.0, 6.2 Hz, H-1''), 3.12 (2H, m, H-2''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 140.1 (C-1), 120.1 (C-3, CH), 151.0 (C-4, C), 116.5 (C-5, CH), 120.4 (C-6, CH), 107.2 (C-7, CH), 146.8 (C-8, C), 136.5 (C-10, C), 118.4 (C-11, C), 122.8 (C-12, C), 131.3 (C-13, C), 148.3 (C-1', C), 137.0 (C-3', CH), 114.0 (C-4', CH), 121.8 (C-5', CH), 119.6 (C-6', CH), 128.4 (C-7', CH), 112.4 (C-8', CH), 134.2 (C-10', C), 129.7 (C-11', C), 121.6 (C-12', C), 141.6 (C-13', C), 30.4 (C-1'', CH<sub>2</sub>), 36.4 (C-2'', CH<sub>2</sub>), 73.1

(C-3'', CH), 55.8 (4-OCH<sub>3</sub>), 55.2 (8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 quassidine B。

化合物 **13**: 白色固体, 溶于氯仿。HR-ESI-MS  $m/z$ : 389.196 3  $[M+H]^+$  (计算值 389.195 9, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>), 分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.24 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-3), 4.22 (1H, s, H-7), 3.59 (3H, s, 12-OCH<sub>3</sub>), 3.52 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 2.93 (2H, dd,  $J=17.7, 7.8$  Hz, H-15a, 9), 2.54 (1H, dd,  $J=18.7, 11.8$  Hz, H-15b), 2.45 (1H, m, H-4), 2.34 (1H, dd,  $J=11.8, 7.0$  Hz, H-14), 2.01 (1H, dd,  $J=11.5, 2.4$  Hz, H-5), 1.85 (2H, m, H-6), 1.85 (3H, s, 13-CH<sub>3</sub>), 1.18 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>) 1.13 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>), 1.05 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, 4-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 196.9 (C-1, C=O), 147.0 (C-2, C), 115.3 (C-3, CH), 30.2 (C-4, CH), 42.2 (C-5, CH), 24.8 (C-6, CH<sub>2</sub>), 81.0 (C-7, CH), 36.1 (C-8), 45.2 (C-9, CH), 44.8 (C-10, C), 190.0 (C-11, C), 147.3 (C-12, C), 136.7 (C-13, C), 45.5 (C-14, CH), 30.6 (C-15, CH<sub>2</sub>), 168.1 (C-16), 54.0 (2-OCH<sub>3</sub>), 58.3 (12-OCH<sub>3</sub>), 18.5 (4-CH<sub>3</sub>), 21.3 (8-CH<sub>3</sub>), 11.7 (10-CH<sub>3</sub>), 14.4 (13-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 quassin。

化合物 **14**: 白色固体, 溶于氯仿。HR-ESI-MS  $m/z$ : 393.226 9  $[M+H]^+$  (计算值 393.226 8, C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>), 分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.36 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-3), 4.11 (1H, m, H-7), 3.75 (2H, m, H-11, 12), 3.57 (3H, s, 12-OCH<sub>3</sub>), 3.53 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 2.82 (1H, dd,  $J=10.7, 8.5$  Hz, H-15a), 2.57 (1H, dd,  $J=19.3, 7.3$  Hz, H-15b), 2.49 (2H, m, H-4, 14), 2.10 (1H, d,  $J=10.6$  Hz, H-13), 2.07 (2H, m, H-5, 9), 1.88 (2H, m, H-6), 1.67 (1H, ddd,  $J=12.5, 7.2, 5.3$  Hz, H-14), 1.39 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.15 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>), 1.06 (3H, d,  $J=6.9$  Hz, 4-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, d,  $J=6.7$  Hz, 13-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 204.2 (C-1, C=O), 147.1 (C-2, C), 117.5 (C-3, CH), 30.9 (C-4, CH), 42.1 (C-5, CH), 24.4 (C-6, CH<sub>2</sub>), 81.4 (C-7, CH), 34.9 (C-8), 43.6 (C-9, CH), 46.7 (C-10), 72.8 (C-11, CH), 87.4 (C-12, CH), 36.2 (C-13, CH), 33.7 (C-14, CH), 27.2 (C-15, CH<sub>2</sub>), 169.3 (C-16, C), 54.3 (2-OCH<sub>3</sub>), 60.8 (12-OCH<sub>3</sub>), 18.5 (4-CH<sub>3</sub>), 20.5 (8-CH<sub>3</sub>), 11.5 (10-CH<sub>3</sub>), 13.5 (13-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本

一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为苦木内酯 B。

化合物 **15**: 白色固体, 溶于氯仿。HR-ESI-MS  $m/z$ : 451.228 0  $[M+H]^+$  (计算值 451.232 6, C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>O<sub>8</sub>), 分子式为 C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.45 (1H, dd,  $J=11.3, 9.4$  Hz, H-11), 5.07 (1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-3), 4.10 (1H, dd,  $J=3.4, 2.0$  Hz, H-7), 3.50 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.47 (3H, s, 12-OCH<sub>3</sub>), 3.33 (1H, m, H-12), 2.68 (2H, m, H-15), 2.49 (1H, d,  $J=11.3$  Hz, H-9), 2.43 (2H, m, H-4, 14), 1.95 (1H, dd,  $J=7.3, 5.4$  Hz, H-5), 1.92 (3H, s, 1'-CH<sub>3</sub>), 1.78 (2H, m, H-6), 1.76 (1H, m, H-14), 1.45 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.20 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>), 1.16 (3H, s, 13-CH<sub>3</sub>), 1.01 (3H, d,  $J=6.9$  Hz, 4-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 198.4 (C-1), 147.5 (C-2), 112.6 (C-3, CH), 30.9 (C-4, CH), 42.6 (C-5, CH), 24.3 (C-6, CH<sub>2</sub>), 80.9 (C-7, CH), 35.2 (C-8), 47.1 (C-9, CH), 45.4 (C-10), 69.9 (C-11, CH), 85.1 (C-12, CH), 75.0 (C-13), 35.3 (C-14, CH), 28.9 (C-15, CH<sub>2</sub>), 168.8 (C-16, C=O), 169.9 (C-1', C=O), 54.3 (2-OCH<sub>3</sub>), 60.8 (12-OCH<sub>3</sub>), 18.5 (4-CH<sub>3</sub>), 20.4 (8-CH<sub>3</sub>), 11.5 (10-CH<sub>3</sub>), 24.8 (13-CH<sub>3</sub>), 22.2 (11-COCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为苦木内酯 E。

化合物 **16**: 黄色固体, 溶于氯仿。HR-ESI-MS  $m/z$ : 375.180 3  $[M+H]^+$  (计算值 375.180 2, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>), 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.25 (1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-3), 4.19 (1H, m, H-7), 3.52 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.03 (1H, s, H-9), 2.92 (1H, dd,  $J=18.8, 6.8$  Hz, H-15a), 2.54 (1H, dd,  $J=18.7, 12.1$  Hz, H-15b), 2.45 (1H, m, H-4), 2.31 (1H, dd,  $J=12.1, 6.8$  Hz, H-14), 2.03 (1H, dd,  $J=11.2, 3.6$  Hz, H-5), 1.83 (2H, m, H-6), 1.83 (3H, s, 13-CH<sub>3</sub>), 1.44 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.15 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>), 1.06 (3H, d,  $J=6.9$  Hz, 4-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 197.7 (C-1, C=O), 148.0 (C-2, C), 116.3 (C-3, CH), 31.4 (C-4, CH), 43.2 (C-5, CH), 25.7 (C-6, CH<sub>2</sub>), 82.0 (C-7, CH), 37.4 (C-8, C), 44.7 (C-9, CH), 45.7 (C-10, C), 191.2 (C-11, C=O), 143.0 (C-12, C), 123.5 (C-13, C), 46.6 (C-14, CH), 31.6 (C-15, CH<sub>2</sub>), 169.3 (C-16, C=O), 55.1 (2-OCH<sub>3</sub>), 19.5 (4-CH<sub>3</sub>), 22.6 (8-CH<sub>3</sub>), 12.8 (10-CH<sub>3</sub>), 15.0 (13-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为 norquassin。

## 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 赵文娜, 张新新, 谢人明, 等. 苦木化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中药材, 2011, 34(7): 1149-1152.
- [3] 魏明强, 陈 斌, 吴宴勇. 海立新(苦木注射液)治疗小儿肠炎的临床研究 [J]. 中国医药指南, 2018, 16(34): 170-171.
- [4] 钟 声. 消炎利胆片联合腹腔镜手术治疗急性胆囊炎的临床疗效评价 [J]. 北方药学, 2019, 16(8): 115-116.
- [5] 焦伟华, 李晨阳, 高 昊, 等. 苦树属植物化学成分和生物活性研究进展 [J]. 中草药, 2007(9): 1419-1424.
- [6] 石国华, 焦伟华, 杨 帆, 等. 苦木 3 个二聚  $\beta$ -卡巴林生物碱及其生物活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(6): 803-807.
- [7] Koike K, Sakamoto Y, Ohmoto T. A  $^{13}\text{C}$  NMR study of  $\beta$ -carboline alkaloids [J]. *Org Magnetic Res*, 1984, 22(7), 471-473.
- [8] 祝晨蓀, 邓贵华, 林朝展. 苦树化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(7): 886-890.
- [9] Ohmoto T, Tanaka R, T. Nikaido, *et al.* Studies on the constituents of *Ailanthus altissima* Swingle. On the alkaloidal constituents [J]. *Chem Pharm Bull*, 1976, 24(7): 1532-1536.
- [10] Souleles C, Kokkalou E. A new beta-carboline alkaloid from *Ailanthus altissima* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(3): 286-287.
- [11] Ohmoto T, Koike K. Studies on the constituents of *Picrasma quassioides* Bennet. II. On the alkaloidal constituents [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(9): 3198-3204.
- [12] Ohmoto T, Koike K. Studies on the constituents of *Picrasma quassioides* Bennet. I. On the alkaloidal constituents [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(4): 1204-1209.
- [13] Ohmoto T, Koike K. Studies on the alkaloids from *Picrasma quassioides* Bennet. IV. Structures of picrasidines I, J and K [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(8): 3356-3360.
- [14] Koike K, Ohmoto T. Carbon-13 nuclear magnetic resonance study of canthin-6-one alkaloids [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(12): 5239-5244.
- [15] 张 毅, 王章伟, 齐海军, 等. 苦木茎中 1 个新的  $\beta$ -咪巴啉型生物碱 [J]. 中草药, 2019, 50(9): 2017-2022.
- [16] Jiao W H, Gao H, Li C Y, *et al.* Quassidines A-D, bis- $\beta$ -carboline alkaloids from the stems of *Picrasma quassioides* [J]. *J Nat Prods*, 2010, 73(2): 167-171.
- [17] Dou J, Mcchesney J D, Sindelar R D, *et al.* A new quassinoid from crude quassin-extract of *Quassia amara* [J]. *Pharm Biol*, 1996, 34(5): 349-354.
- [18] Yang S P, Yue J M. Five new quassinoids from the bark of *Picrasma quassioides* [J]. *Helv Chim Acta*, 2004, 87(6): 1591-1600.
- [19] Koike K, Mitsunaga K, Ohmoto T. New quassinoids from Indonesian *Picrasma javanica*. Structures of iavanicins E, F, G, and M [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(10), 2746-2749.