

薛 站,霍晓敏,张雅昆,等. 黄花棘豆生物碱成分及其抗斜纹夜蛾活性研究[J]. 江苏农业科学,2022,50(19):110-116.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2022.19.017

# 黄花棘豆生物碱成分及其抗斜纹夜蛾活性研究

薛 站,霍晓敏,张雅昆,王亭亭,曾艳荣,谭承建

(贵州民族大学,贵州贵阳 550025)

**摘要:**采用硅胶柱层析、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 以及半制备型高效液相色谱等分离手段,从黄花棘豆提取物中得到 21 个生物碱成分,分别鉴定为苦参碱、异苦参碱、别苦参碱、槐定碱、氧化槐定碱、(—)-7,11-去氢苦参碱、12,13-去氢苦参碱、12,13-去氢槐定碱、13,14-去氢槐定碱、槐胺碱、7 $\beta$ -槐胺碱、5 $\beta$ ,7 $\beta$ -槐胺碱、5 $\beta$ -氧化槐胺碱、槐醇、8 $\beta$ -羟基槐定碱、(—)-14 $\beta$ -羟基苦参碱、Ochrocephalamine A、N-甲基金雀花碱、白羽扇豆碱、(+)-17-氧代白羽扇豆碱、氧化白羽扇豆碱。化合物 2、化合物 3、化合物 5、化合物 8~化合物 9、化合物 11~化合物 16、化合物 18、化合物 20、化合物 21 为首次从该植物中分离得到。采用浸虫浸叶法对 12 个含量较大的化合物进行抗斜纹夜蛾幼虫活性测试,结果显示除化合物 6 以外,其余 11 个化合物均表现出一定的杀虫活性,且化合物 12 表现出较强的杀虫活性,浓度为 10 mg/mL 时 72 h 的校正死亡率为 58.0%。

**关键词:**黄花棘豆;生物碱;斜纹夜蛾;杀虫活性;结构鉴定

**中图分类号:**S482.3<sup>+</sup>9 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2022)19-0110-07

黄花棘豆(*Oxytropis ochrocephala* Bunge)是豆科棘豆属多年生草本植物,俗称马绊肠、团巴草,是我国新疆、西藏、青海、甘肃等西部地区草场的一种毒草<sup>[1]</sup>。马、牛、绵羊、山羊等牲畜连续采食 30~40 d 即出现以运动机能障碍如摇头、眼睛呆滞、反应迟钝、步态蹒跚、四肢无力、后肢麻痹等为特征的中毒

症状。出现中毒症状的牲畜最终将死亡,给当地畜牧业造成了严重的经济损失。

黄花棘豆根系发达,抗旱、抗寒、耐盐碱能力及繁殖能力强<sup>[2]</sup>,分布面积广,是优良的固沙、防风植被。近年来,由于乱砍滥伐、土地荒漠化,该植物迅速蔓延,成为草原优势种群,给草原生态和畜牧业带来较大压力。前期从该植物中发现了结构新颖的喹诺里西啶类生物碱,并合成槐定碱衍生物,相关化合物表现出抗乙型肝炎病毒(HBV)、抗肿瘤和对斜纹夜蛾幼虫的杀虫活性<sup>[3-7]</sup>。为进一步丰富黄花棘豆生物碱成分的基础研究,为其资源化利用提供依据,本研究继续对该植物的化学成分进行研究,并评价相关化合物对斜纹夜蛾的杀虫活性。

收稿日期:2021-10-26

基金项目:国家自然科学基金(编号:32160110、31660103);贵州省科技计划(编号:黔科合支撑[2019]2414);贵州省研究生教育创新计划(编号:黔教合 YJSCXJH[2020]134)。

作者简介:薛 站(1995—),女,江苏徐州人,硕士研究生,主要从事天然产物提取与分离研究。E-mail:xuezhn1289@163.com。

通信作者:谭承建,博士,教授,从事天然产物药物化学研究。E-mail:tcj1229@163.com。

[J]. Weed Science,2015,63(4):946-953.

[18]Panozzo S,Scarabel L,Tranel P J,et al. Target-site resistance to ALS inhibitors in the polyploid species *Echinochloa crus-galli*[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology,2013,105(2):93-101.

[19]Matzenbacher F O,Bortoly E D,Kalsing A,et al. Distribution and analysis of the mechanisms of resistance of barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*) to imidazolinone and quinclorac herbicides[J]. The Journal of Agricultural Science,2015,153(6):1044-1058.

[20]Kaloumenos N S,Chatzilazaridou S L,Mylona P V,et al. Target-site mutation associated with cross-resistance to ALS-inhibiting herbicides in late watergrass (*Echinochloa oryzicola* Vasing.)[J].

Pest Management Science,2013,69(7):865-873.

[21]Panozzo S,Mascanzoni E,Scarabel L,et al. Target-site mutations and expression of ALS gene copies vary according to *Echinochloa species*[J]. Genes,2021,12(11):1841.

[22]Iwakami S,Uchino A,Watanabe H,et al. Isolation and expression of genes for acetolactate synthase and acetyl-CoA carboxylase in *Echinochloa phyllopogon*, a polyploid weed species[J]. Pest Management Science,2012,68(7):1098-1106.

[23]Yu J L,McCullough P E,McElroy J S,et al. Gene expression and target-site mutations are associated with resistance to ALS inhibitors in annual sedge (*Cyperus compressus*) biotypes from Georgia[J]. Weed Science,2020,68(5):460-466.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验设备及材料

Ultimate3000 高效液相色谱仪(HPLC),购自中国赛默飞世尔科技有限公司;XBbridge BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(10 mm × 250 mm),购自美国 Waters 公司;ODS 柱色谱材料,购自德国 Merck 公司;三用紫外分析仪 ZF-6,购自上海嘉鹏科技有限公司;数显旋转蒸发器 BUCHI Rotavapor R-3,购自瑞士步琦有限公司;柱层析用硅胶、薄层层析硅胶板 GF254,购自青岛海洋化工厂;Sephadex LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶,购自瑞典 Pharmacia 公司;Bruker AV Neo-400 MHz 核磁共振仪、Bruker AV Neo-600 MHz 核磁共振仪,购自德国 Bruker 公司;Waters Xevo G2-S QTOF 质谱仪,购自美国 Waters 公司。试验所用色谱级试剂均购自上海星可高纯溶剂有限公司,其他提取分离试剂均为国产分析纯。

黄花棘豆植物样品于 2016 年 8 月采自青海省湟中县,由青海大学莫重辉教授定为黄花棘豆,凭证标本(Zhao-BY-201603)保存于西北农林科技大学动物医学院有毒植物研究室。供试斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*)虫卵购自济源科云生物有限公司,在实验室常温[(27 ± 2) °C]下用白菜饲养,相对湿度为 40% ~ 60%,其间不接触任何药剂,卵孵化后挑选大小一致且健康的 3 龄幼虫供试。

### 1.2 提取与分离

干燥黄花棘豆全草 50 kg 经粉碎后用 95% 乙醇热回流浸提 3 次,每次 2 h,合并后通过减压浓缩得到浸膏 5 kg,将浸膏用等体积沸水捻溶,用 2 mol/L HCl 调节 pH 值至 1 ~ 3,用等量二氯甲烷萃取 3 次,酸水液再经 2 mol/L NaOH 水溶液调节 pH 值至 10 ~ 11,再用等量二氯甲烷萃取 3 次。回收浓缩二氯甲烷层得到总生物碱 310 g。将其中 210 g 总碱采用硅胶柱层析,用二氯甲烷-甲醇(体积比为 100 : 1 ~ 1 : 1,下同为体积比)进行梯度洗脱,得到 8 个部分(A-G)。

A 段(70.32 g)经硅胶柱层析、Sephadex LH-20(甲醇)和半制备 HPLC 分离得到化合物 7(19.4 mg)。

B 段(28.44 g)经硅胶柱层析(石油醚-二乙胺 50 : 1 ~ 5 : 1)梯度洗脱得到 B<sub>1</sub> ~ B<sub>13</sub>。B<sub>3</sub>(506.6 mg)经 Sephadex LH-20(二氯甲烷-甲醇 1 : 1)及硅胶柱层析分离纯化得到化合物 21

(7.0 mg);B<sub>6</sub>(660.0 mg)经 Sephadex LH-20(甲醇)分离得到化合物 1(621.3 mg);B<sub>8</sub>经 Sephadex LH-20(甲醇)和半制备 HPLC 分离得到化合物 2(94.1 mg)、化合物 16(7.8 mg);B<sub>12</sub>(160.6 mg)经硅胶柱层析,先用乙酸乙酯-甲醇(10 : 1)洗脱,再经半制备 HPLC 分离得到化合物 14(7.1 mg)、化合物 15(6.7 mg)、化合物 18(16.9 mg);B<sub>10</sub>(3.017 8 g)多次经硅胶柱层析并结合半制备 HPLC,得到化合物 10(1.088 5 g)、化合物 11(227.6 mg)、化合物 12(76.0 mg)。

C 段(10.04 g)经硅胶柱层析,用石油醚-二乙胺(50 : 1 ~ 2 : 1)梯度洗脱得到 C<sub>1</sub> ~ C<sub>13</sub>。C<sub>5</sub>(220.9 mg)多次经半制备 HPLC 分离得到化合物 6(49.6 mg)、化合物 19(8.6 mg)、化合物 20(3.7 mg);C<sub>7</sub>(492.0 mg)经硅胶柱层析和半制备 HPLC 分离得到化合物 8(80.2 mg);C<sub>9</sub>经 Sephadex LH-20(甲醇)和反复硅胶柱层析,得到化合物 3(101.8 mg)、化合物 4(735.5 mg)、化合物 9(11.7 mg);C<sub>10</sub>(1.039 0 g)先用 ODS 柱色谱进行粗分,再经硅胶柱层析和凝胶柱层析纯化得到化合物 17(101.3 mg)。

D 段(30.80 g)经 ODS、Sephadex LH-20(甲醇)及硅胶柱层析得到化合物 13(4.0 mg)、化合物 5(31.2 mg)。

### 1.3 单体化合物对斜纹夜蛾的杀虫活性

将供试生物碱分别用 5% 吐温-80 溶解后稀释成 10.0 mg/mL,采用浸虫浸叶法对斜纹夜蛾幼虫进行毒力测定。将新鲜无药白菜(*Brassica pekinensis*)叶片用打孔器打成直径为 1.5 cm 的叶碟,置于不同浓度药液中浸渍 20 s,取出沥去多余药液后水平摊放在置有保湿滤纸的培养皿(直径为 9 cm)中,自然晾干至表面无水。选取大小一致的 3 龄试虫,浸渍药液中 5 s 取出,除去幼虫体表多余药液后将其放在上述培养皿中,以 5% 吐温-80 处理为阴性对照,以苦参碱处理为阳性对照。每个处理重复 3 次,每次重复 30 头幼虫,最后用保鲜膜封口并扎孔透气。轻轻触动虫体,若幼虫干瘪或不能正常爬行则视为死亡。分别于 24、48、72 h 后检查并记录死亡虫数,按以下公式计算死亡率。若空白死亡率 < 5%,无需校正;空白死亡率在 5% ~ 20% 之间,需进行校正;对照死亡率 > 20%,试验需重做。

$$\text{死亡率} = \frac{\text{死亡虫数}}{\text{总虫数}} \times 100\%;$$

$$\text{校正死亡率} = \frac{\text{处理死亡率} - \text{空白死亡率}}{1 - \text{空白死亡率}} \times 100\%。$$

## 2 结果与分析

### 2.1 结构鉴定

化合物 1:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; 电喷雾质谱 (ESI-MS):  $m/z$  249  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  4.25 (1H, dd,  $J = 12.8, 4.3$  Hz, H-17a), 3.81 (1H, m, H-11), 3.01 (1H, t,  $J = 12.8$  Hz, H-17b), 2.82 (2H, m, H-2a, H-10a), 2.30-1.97 (7H, m), 1.85-1.42 (12H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  172.0 (C-15), 65.1 (C-6), 58.3 (C-2), 58.2 (C-10), 54.7 (C-11), 44.6 (C-17), 42.8 (C-7), 36.9 (C-5), 33.4 (C-14), 28.8 (C-12), 28.0 (C-4), 27.2 (C-8), 22.1 (C-3), 21.6 (C-9), 19.6 (C-13)。以上波谱数据与文献[8]中的报道基本一致, 故化合物 1 鉴定为苦参碱。

化合物 2:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  249  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  3.64 (1H, t,  $J = 13.0$  Hz, H-11), 3.52 (1H, dd,  $J = 12.7, 4.5$  Hz, H-17a), 2.74 (1H, dd,  $J = 9.4, 2.6$  Hz, H-17b);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  170.4 (C-15), 61.0 (C-6), 55.7 (C-2), 52.5 (C-11), 51.9 (C-10), 43.0 (C-17), 39.0 (C-7), 32.5 (C-14), 30.5 (C-5), 27.1 (C-12), 26.6 (C-4), 21.2 (C-3), 21.1 (C-8), 20.0 (C-9), 18.1 (C-13)。以上波谱数据与文献[8]中的报道基本一致, 故化合物 2 鉴定为异苦参碱。

化合物 3:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  249  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  4.58 (1H, dd,  $J = 13.0, 4.1$  Hz, H-17a), 3.15 (1H, m, H-11), 2.90-2.80 (2H, m, H-2, H-10);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  171.7 (C-15), 71.5 (C-6), 61.4 (C-11), 57.3 (C-10), 56.7 (C-2), 47.4 (C-17), 47.1 (C-7), 40.1 (C-5), 33.4 (C-14), 29.1 (C-12), 28.1 (C-4), 27.5 (C-8), 25.4 (C-3), 25.3 (C-9), 19.9 (C-13)。以上波谱数据与文献[9]中的报道基本一致, 故化合物 3 鉴定为别苦参碱。

化合物 4:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  249  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  3.38-3.15 (3H, m, H-11, H2-17), 2.79 (2H, m, H-2a, 10a), 2.25 (3H, m, H2-14, H-6), 2.11 (2H, m, H-2b, H-10b), 1.94 (2H, m, H-3a, H-5), 1.86-0.99 (12H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  172.5 (C-15), 63.6 (C-6), 57.4 (C-2), 56.7 (C-11), 50.7 (C-10), 48.4 (C-17), 41.7 (C-7), 33.0 (C-14), 31.4 (C-5), 30.7 (C-12), 28.6 (C-4), 23.6 (C-3), 22.9 (C-8), 22.8 (C-9), 19.5 (C-13)。以上波谱数据与文献[8]中的报道基本一致, 故化合物 4 鉴定为槐定碱。

化合物 5:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , 淡黄色油状物, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  265  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  3.95 (1H, dd,  $J = 13.4, 7.8$  Hz, H-17a), 3.18 (1H, dd,  $J = 13.5, 8.6$  Hz, H-17b);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  172.4 (C-15), 73.8 (C-6), 72.0 (C-2), 60.4 (C-11), 59.4 (C-10), 48.1 (C-17), 36.7 (C-7), 32.9 (C-14), 30.8 (C-5), 29.4 (C-12), 28.2 (C-4), 24.6 (C-3), 23.0 (C-8), 20.0 (C-9), 18.8 (C-13)。以上波谱数据与文献[10]中的报道基本一致, 故化合物 5 鉴定为氧化槐定碱。

化合物 6:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , 白色固体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  247  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  4.24 (1H, d,  $J = 11.8$  Hz, H-17a), 3.14 (1H, t,  $J = 12.6$  Hz, H-17b);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  168.4 (C-15), 128.0 (C-11), 115.2 (C-7), 61.6 (C-6), 57.1 (C-10), 55.4 (C-2), 40.6 (C-17), 32.6 (C-14), 31.8 (C-5), 29.0 (C-12), 27.0 (C-4), 26.8 (C-8), 24.4 (C-4), 21.5 (C-3), 19.5 (C-13)。以上波谱数据与文献[11]中的报道基本一致, 故化合物 6 鉴定为(一)-7,11-去氢苦参碱。

化合物 7:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  247  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  5.87 (1H, dm,  $J = 10.2$  Hz, H-12), 5.72 (1H, dm,  $J = 10.4$  Hz, H-13), 4.38 (1H, m, H-11), 4.25 (1H, dd,  $J = 12.7, 4.5$  Hz, H-17a), 3.05 (1H, t,  $J = 12.2$

Hz, H-17b), 2.81 (2H, m, H-12), 2.81 (2H, m, H-12);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  168.7 (C-15), 125.5 (C-13), 123.2 (C-12), 65.2 (C-6), 58.4 (C-2), 58.2 (C-10), 56.3 (C-11), 45.7 (C-7), 43.0 (C-17), 37.3 (C-5), 32.3 (C-14), 28.7 (C-4), 27.5 (C-8), 22.1 (C-3), 21.9 (C-9)。以上波谱数据与文献[12]中的报道基本一致, 故化合物 7 鉴定为 12, 13-去氢苦参碱。

化合物 8:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  247  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  5.90 (1H, dm,  $J=9.4$  Hz, H-12a), 5.77 (1H, dm,  $J=9.8$  Hz, H-13), 3.96 (1H, m, H-11), 3.46 (1H, dd,  $J=13.4$ , 10.8 Hz, H-17a), 3.36 (1H, dd,  $J=13.7$ , 6.2 Hz, H-17b), 2.95-2.76 (4H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  169.4 (C-15), 125.2 (C-12), 122.4 (C-13), 63.4 (C-6), 58.5 (C-11), 56.5 (C-2), 50.4 (C-10), 48.7 (C-17), 43.2 (C-7), 32.4 (C-14), 31.6 (C-4), 30.2 (C-5), 23.6 (C-3), 22.8 (C-8), 22.3 (C-9)。以上波谱数据与文献[13]中的报道基本一致, 故化合物 8 鉴定为 12, 13-去氢槐定碱。

化合物 9:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  247  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  6.59 (1H, m, H-13), 5.77 (1H, dt,  $J=9.8$ , 2.0 Hz, H-14), 3.62 (1H, dd,  $J=13.1$ , 5.4 Hz, H-17b), 3.57 (1H, dd,  $J=3.3$ , 1.2 Hz, H-11), 3.24 (1H, dd,  $J=11.0$ , 10.8 Hz, H-17a), 2.90 (1H, dm,  $J=12.5$  Hz, H-2b), 2.83 (1H, dd,  $J=11.3$ , 5.3 Hz, H-10b), 2.63 (1H, m, H-6), 2.36-1.09 (14H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  166.4 (C-15), 140.5 (C-13), 124.6 (C-14), 63.6 (C-6), 56.9 (C-2), 55.4 (C-11), 51.0 (C-10), 46.7 (C-17), 40.2 (C-7), 32.0 (C-5), 31.3 (C-12), 29.3 (C-4), 23.8 (C-3), 23.2 (C-8), 22.8 (C-9)。以上波谱数据与文献[14]中的报道基本一致, 故化合物 9 鉴定为 (—)-13, 14-去氢槐定碱。

化合物 10:  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  245  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7.50 (1H, dd,  $J=8.8$ , 7.8 Hz, H-13), 6.55 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-14),

6.44 (1H, d,  $J=8.9$  Hz, H-12), 4.10 (1H, dd,  $J=15.1$ , 7.1 Hz, H-17a), 3.80 (1H, dd,  $J=15.2$ , 12.4 Hz, H-17b);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  166.1 (C-15), 150.1 (C-11), 141.2 (C-13), 116.4 (C-14), 106.6 (C-12), 61.5 (C-6), 57.7 (C-2), 57.5 (C-10), 45.3 (C-17), 39.5 (C-7), 32.8 (C-5), 28.7 (C-4), 27.7 (C-8), 22.2 (C-3), 21.3 (C-9)。以上波谱数据与文献[15]中的报道基本一致, 故化合物 10 鉴定为槐胺碱。

化合物 11:  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ , 无色针状结晶, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  245  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7.43 (1H, dd,  $J=9.2$ , 7.1 Hz, H-13), 6.40 (1H, d,  $J=9.3$  Hz, H-14), 6.23 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-12), 4.87 (1H, dd,  $J=13.4$ , 5.7 Hz, H-17a), 3.18 (1H, dd,  $J=14.2$ , 10.4 Hz, H-17b), 2.83 (2H, m, H-2a, H-10b), 2.63 (1H, td,  $J=11.2$ , 3.0 Hz, H-7), 2.17-1.43 (12H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  164.4 (C-15), 152.1 (C-11), 141.3 (C-13), 117.3 (C-14), 104.8 (C-12), 64.1 (C-6), 56.5 (C-10), 51.7 (C-2), 44.6 (C-17), 38.8 (C-7), 34.3 (C-5), 28.0 (C-4), 24.9 (C-8), 22.5 (C-3), 21.8 (C-9)。以上波谱数据与文献[16]中的报道基本一致, 故化合物 11 鉴定为  $7\beta$ -槐胺碱。

化合物 12:  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ , 白色晶体, 改良碘化铯钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  245  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7.30 (1H, dd,  $J=9.0$ , 7.2 Hz, H-13), 6.46 (1H, d,  $J=8.9$  Hz, H-14), 6.17 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-12), 4.43 (1H, dd,  $J=15.3$ , 5.9 Hz, H-17a), 3.16 (1H, dd,  $J=14.7$ , 12.4 Hz, H-17b), 2.90 (2H, m, H-2a, H-10b), 2.62 (1H, td,  $J=11.7$ , 3.2 Hz, H-7), 2.34 (1H, m), 2.20-1.13 (12H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  163.4 (C-15), 149.1 (C-11), 138.8 (C-13), 116.9 (C-14), 103.3 (C-12), 64.1 (C-6), 55.4 (C-2), 55.1 (C-10), 48.9 (C-17), 41.6 (C-7), 34.6 (C-5), 28.9 (C-4), 28.6 (C-8), 24.8 (C-3), 24.2 (C-9)。以上波谱数据与文献[17]中的报道基本一致, 故化合物 12 鉴定为  $5\beta, 7\beta$ -槐胺碱。

化合物 13:  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ , 淡黄色油状物, 改良碘

化铍钾显色呈橘红色;ESI-MS:  $m/z$  261  $[M + H]^+$ 。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_H$  7.43 (1H, dd,  $J = 8.9, 7.4$  Hz, H-13), 6.42 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-14), 6.37 (1H, d,  $J = 9.1$  Hz, H-12), 4.29 (1H, dd,  $J = 15.4$ , H-17a);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_C$  165.7 (C-15), 148.0 (C-11), 141.4 (C-13), 117.5 (C-14), 106.6 (C-12), 72.4 (C-6), 70.8 (C-2), 57.6 (C-10), 49.8 (C-17), 34.5 (C-7), 28.7 (C-5), 28.2 (C-8), 23.1 (C-4), 22.7 (C-3), 21.0 (C-9)。以上波谱数据与文献[17]中的报道基本一致,故化合物 13 鉴定为  $5\beta$ -氧化槐胺碱。

化合物 14:  $C_{15}H_{24}N_2O_2$ , 白色晶体, 改良碘化铍钾显色呈橘红色;ESI-MS:  $m/z$  265  $[M + H]^+$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_H$  4.22 (1H, d,  $J = 13.7$  Hz, H-17a), 3.73 (1H, m, H-11), 3.09 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz, H-17b), 2.87 (1H, dt,  $J = 11.3, 2.0$  Hz, H-2a), 2.76 (1H, dt,  $J = 11.4, 1.7$  Hz, H-10a);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_C$  173.1 (C-15), 70.0 (C-6), 68.6 (C-5), 58.0 (C-10), 57.6 (C-2), 54.5 (C-11), 47.2 (C-17), 38.1 (C-7), 37.8 (C-4), 33.5 (C-14), 27.9 (C-8), 26.9 (C-12), 23.3 (C-3), 21.3 (C-9), 19.7 (C-13)。以上波谱数据与文献[8]中的报道基本一致,故化合物 14 鉴定为槐醇。

化合物 15:  $C_{15}H_{24}N_2O_2$ , 无色油状物, 改良碘化铍钾显色呈橘红色;ESI-MS:  $m/z$  265  $[M + H]^+$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  3.98 (1H, m, H-11), 3.89 (1H, m, H-8a), 3.49 (1H, d,  $J = 13.4$  Hz, H-17a), 3.15 (1H, m, H-17b), 2.90 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-2b, 10b), 2.41 (1H, dt,  $J = 17.5, 4.8$  Hz, H-14b), 2.31 (2H, m, H-10a, 14a), 2.18 (2H, m, H-9b, 12b), 1.99 (3H, m, H-2a, 5a, 6a);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  170.6 (C-15), 65.8 (C-8), 64.0 (C-6), 55.4 (C-2), 50.9 (C-11), 50.0 (C-10), 47.8 (C-17), 45.7 (C-7), 34.1 (C-5), 32.5 (C-14), 30.9 (C-9), 30.3 (C-4), 27.8 (C-12), 25.0 (C-3), 18.8 (C-13)。以上波谱数据与文献[17]中的报道基本一致,故化合物 15 鉴定为  $8\beta$ -羟基槐定碱。

化合物 16:  $C_{15}H_{24}N_2O_2$ , 无色针状结晶, 改良碘化铍钾显色呈橘红色;ESI-MS:  $m/z$  265  $[M +$

$H]^+$ 。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  4.25 (1H, dd,  $J = 12.7, 4.4$  Hz, H-17a), 3.93 (2H, dd,  $J = 12.1, 5.2$  Hz, H-11b, 14a), 3.15 (1H, t,  $J = 13.0$  Hz, H-17b), 2.81 (2H, m, H-2b, 10b);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  171.7 (C-15), 67.9 (C-14), 63.2 (C-6), 57.2 (C-2), 57.1 (C-10), 53.9 (C-11), 43.8 (C-7), 41.9 (C-17), 35.1 (C-5), 27.6 (C-4), 27.2 (C-13), 25.9 (C-8), 25.0 (C-12), 21.1 (C-3), 20.6 (C-9)。以上波谱数据与文献[12]中的报道基本一致,故化合物 16 鉴定为 (一)-14 $\beta$ -羟基苦参碱。

化合物 17:  $C_{30}H_{42}N_4O_2$ , 淡黄色晶体, 改良碘化铍钾显色呈橘红色;ESI-MS:  $m/z$  491  $[M + H]^+$ 。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  7.06 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-13), 6.20 (1H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-12), 4.36 (1H, dd,  $J = 12.5, 4.3$  Hz, H-17'a), 4.15 (1H, dd,  $J = 15.1, 6.7$  Hz, H-17a), 3.94 (1H, m, H-11'), 3.79 (1H, dd,  $J = 14.8, 12.3$  Hz, H-17b), 3.36 (1H, m, H-13'), 3.07 (1H, t,  $J = 12.5$  Hz, H-17'b);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  168.4 (C-15'), 163.0 (C-15), 145.6 (C-11), 133.0 (C-13), 129.3 (C-14), 102.9 (C-12), 64.3 (C-6'), 60.3 (C-6), 57.3 (C-2'), 57.3 (C-10'), 56.7 (C-2), 56.5 (C-10), 52.5 (C-11'), 43.8 (C-17), 42.4 (C-17'), 41.2 (C-7'), 38.2 (C-7), 36.6 (C-5'), 36.0 (C-14'), 32.1 (C-5), 29.3 (C-13'), 28.6 (C-12'), 27.8 (C-4'), 27.6 (C-8'), 26.9 (C-4), 26.6 (C-8), 21.2 (C-3), 21.1 (C-9), 20.6 (C-3'), 20.3 (C-9')。以上波谱数据与文献[4]中的报道基本一致,故化合物 17 鉴定为 Ochrocephalamine A。

化合物 18:  $C_{12}H_{16}N_2O$ , 白色针状结晶, 改良碘化铍钾显色呈橘红色;ESI-MS:  $m/z$  205  $[M + H]^+$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  7.27 (1H, dd,  $J = 6.8, 5.4$  Hz, H-4), 6.43 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3), 5.98 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-5), 4.03 (1H, d,  $J = 15.1$  Hz, H-10b), 3.90 (1H, dd,  $J = 15.4, 6.9$  Hz, H-10a), 2.93 (1H, m, H-7), 2.88 (1H, d, H-11a), 2.82 (1H, dt,  $J = 10.7, 1.5$  Hz, H-13a), 2.42 (1H, m), 2.24 (1H, dd,  $J = 10.7, 2.2$  Hz, H-13b), 2.21 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-11b), 2.11 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 1.85 (1H, d,  $J = 12.7$  Hz, H-8a), 1.73 (1H, d,  $J = 12.4$  Hz, H-

8b);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  163.7 (C-2), 151.5 (C-6), 138.6 (C-4), 116.7 (C-3), 104.6 (C-5), 62.5 (C-13), 62.2 (C-11), 50.0 (C-10), 46.2 (N-CH<sub>3</sub>), 35.4 (C-7), 27.9 (C-9), 25.4 (C-8)。以上波谱数据与文献[18]中的报道基本一致,故化合物 18 鉴定为 *N*-甲基金雀花碱。

化合物 19:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ , 白色结晶, 改良碘化铋钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  249  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  4.48 (1H, dt,  $J = 13.2$ , 2.3 Hz, H-10b), 3.27 (1H, dd,  $J = 10.6$ , 6.2 Hz, H-6b), 2.87 (1H, t,  $J = 10.9$  Hz, H-17b), 2.79 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, H-15b), 2.49 (2H, dd,  $J = 13.8$ , 3.0 Hz, H-3b, 10b), 2.31 (1H, td,  $J = 12.4$ , 6.0 Hz, H-3a), 2.18 (1H, m, H-8a), 2.07 (1H, m, H-7b), 1.93 (2H, dd,  $J = 12.0$ , 3.5 Hz, H-15a, 17a), 1.78 (2H, m, H-4a, 5b), 1.71-1.51 (8H, m), 1.39 (1H, m, H-12b), 1.29 (1H, t,  $J = 2.5$  Hz, H-8b), 1.23 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz, H-13a);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  171.5 (C-2), 64.1 (C-11), 60.9 (C-6), 55.4 (C-15), 52.7 (C-17), 46.7 (C-10), 34.7 (C-9), 33.4 (C-12), 33.0 (C-3), 32.2 (C-7), 27.3 (C-8), 26.6 (C-5), 25.1 (C-14), 24.3 (C-13), 19.5 (C-4)。以上波谱数据与文献[19]中的报道基本一致,故化合物 19 鉴定为白羽扇豆碱。

化合物 20:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ , 白色结晶, 改良碘化铋钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  263  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  4.84 (1H, dt,  $J = 13.6$ , 2.5 Hz, H-10a), 4.71 (1H, m, H-15a), 3.45 (1H, m, H-6), 3.28 (1H, dd,  $J = 11.3$ , 2.3 Hz, H-11), 2.71 (1H, dd,  $J = 13.2$ , 3.0 Hz, H-10b), 2.51 (1H, m, H-7), 2.40 (2H, m, H-15b, 5b), 2.22 (2H, m, H-8);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  170.9 (C-2), 167.3 (C-17), 61.1 (C-11), 58.8 (C-6), 47.9 (C-10), 43.5 (C-7), 42.9 (C-15), 33.8 (C-9), 33.4 (C-3), 33.4 (C-12), 32.7 (C-5), 26.9 (C-8), 25.2 (C-14), 25.0 (C-13), 19.4 (C-4)。以上波谱数据与文献[20]中的报道基本一致,故化合物 20 鉴定为 (+)-17-氧代白羽扇豆碱。

化合物 21:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , 白色结晶, 改良碘化铋钾显色呈橘红色; ESI-MS:  $m/z$  265  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$

NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  4.50 (1H, d,  $J = 13.4$  Hz, H-10a), 3.79 (1H, m, H-6b), 3.65 (1H, t,  $J = 10.9$  Hz, H-17b), 3.37 (1H, m, H-15b), 2.95 (1H, t,  $J = 11.2$  Hz, H-15a), 2.89 (1H, dd,  $J = 12.9$ , 2.9 Hz, H-17a), 2.53 (3H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  172.1 (C-2), 71.4 (C-11), 69.5 (C-15), 65.0 (C-17), 61.8 (C-6), 47.1 (C-10), 33.6 (C-7), 33.0 (C-3), 31.7 (C-9), 29.7 (C-12), 27.8 (C-5), 25.6 (C-13), 22.7 (C-8), 20.3 (C-14), 19.3 (C-4)。以上波谱数据与文献[21]中的报道基本一致,故化合物 21 鉴定为氧化白羽扇豆碱。

## 2.2 单体化合物对斜纹夜蛾的杀虫活性

对含量相对较多的化合物 1~化合物 4、化合物 6~化合物 8、化合物 10~化合物 12、化合物 17、化合物 19 进行了斜纹夜蛾杀虫活性研究,评价了这些化合物在浓度为 10 mg/mL 时的杀虫活性。结果(表 1)表明,除化合物 6 外,其余 11 个测试的化合物均表现出一定的抗斜纹夜蛾杀虫活性。化合物 2~化合物 4 为苦参碱及其差向异构体,化合物 3 表现出较强的杀虫活性,表明在斜纹夜蛾幼虫杀虫活性方面, H-6 $\beta$  优于 H-6 $\alpha$ 。化合物 6~化合物 7 分别为苦参碱 C-7, 11 和 C-12, 13 的脱氢产物,化合物 8 为槐定碱 C-12, 13 去氢结构。与苦参碱相比,化合物 6 的杀虫活性明显降低,表明 C-7, 11 的双键结构会降低杀虫活性,而化合物 7 的活性明显增强,说明苦参碱酰胺环上的双键会增强其杀虫活性。化合物 8 与槐定碱的活性相比,杀虫活性没有变化,说明化合物 8 的  $\text{C}_{12}=\text{C}_{13}$  结构并没有增强活性。化合物 7 与化合物 8 同为  $\text{C}_{12}=\text{C}_{13}$  结构,但结果显示 H-5 $\alpha$  更有利于活性的增强。化合物 10~化合物 12 均含有芳香化的酰胺环结构,化合物 11~化合物 12 分别为 7 $\beta$ -槐胺碱和 5 $\beta$ 、7 $\beta$ -槐胺碱。化合物 10~化合物 12 表现出比化合物 1 更强的杀虫活性,说明  $\text{C}_{11}=\text{C}_{12}$  和  $\text{C}_{13}=\text{C}_{14}$  的双键增强了活性。化合物 10 与化合物 11 的活性相当,表明 H-7 $\beta$  结构没有帮助改变其杀虫活性。化合物 12 与化合物 10~化合物 11 相比,活性明显增强,为所测定化合物中杀虫活性最强的,这表明在  $\text{C}_{11}=\text{C}_{12}$  和  $\text{C}_{13}=\text{C}_{14}$  的双键基础上, H-5, 7 位的  $\beta$  构型会明显增加其杀虫活性。化合物 17 作为苦参碱型二聚体,强于化合物 1 的杀虫效果,表明二聚体的结构改变增强了活性。白羽扇豆碱(化合物 19)表现出与

表 1 部分化合物对斜纹夜蛾幼虫的杀虫活性

化合物 编号	总虫数 (头)	死亡虫数(只)			校正死亡率(%)		
		24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
1	90	14	20	23	9.5	13.6	17.3
2	90	18	22	22	14.3	16.0	16.0
3	90	32	37	38	30.9	34.6	35.8
4	90	24	25	26	21.4	19.8	21.0
6	90	10	12	13	4.7	3.7	4.9
7	90	30	35	36	28.5	32.1	33.3
8	90	17	24	25	13.1	18.5	19.8
10	90	29	34	38	27.4	30.9	35.8
11	90	21	29	35	17.8	24.7	32.1
12	90	39	45	56	39.3	44.4	58.0
17	90	25	30	33	22.6	25.9	29.6
19	90	20	22	24	16.6	16.0	18.5
5%吐温-80	90	6	9	9			

化合物 1 相当的杀虫活性。

3 讨论

本研究从黄花棘豆中分离得到 21 个喹诺里西啶类生物碱,包括 17 个苦参碱型生物碱(化合物 1~化合物 17)、1 个金雀花碱型生物碱(化合物 18)和 3 个鹰爪豆碱型生物碱(化合物 19~化合物 21),其中化合物 2、化合物 3、化合物 5、化合物 8、化合物 9、化合物 11~化合物 16、化合物 18、化合物 20、化合物 21 为首次从黄花棘豆中分离得到。采用浸虫浸叶法对所分离得到含量较大的 12 个化合物进行了抗斜纹夜蛾幼虫活性研究,发现化合物 12 表现出较强的杀虫活性,该化合物能否作为先导化合物进一步进行结构修饰和优化,需要进一步的试验研究。

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:第十八卷 [M]. 北京:科学出版社,1999.

[2]沈明华,赵国成,袁平珍,等. 不同方法青贮黄花棘豆后苦马豆素含量的测定[J]. 饲料研究,2014(3):71-73.

[3]Tan C J, Yi P, Goto M, et al. ( + ) - ( 14 $\beta$ ) - 14 - ethylmatridin - 15 - one, a new quinolizidine alkaloid from the poisonous plant *Oxytropis ochrocephala* Bunge[J]. Helvetica Chimica Acta,2016,99(3):225-227.

[4]Liu L N, Ran J Q, Li L J, et al. Ochrocephalamine A, a new quinolizidine alkaloid from *Oxytropis ochrocephala* Bunge [J]. Tetrahedron Letters,2016,57(46):5047-5049.

[5]Tan C J, Liu L N, Zhao B Y. A new quinolizidine alkaloid from *Oxytropis ochrocephala*[J]. Chemistry of Natural Compounds,2017,

53(2):322-324.

[6]Zhou K S, Yi P, Yang T, et al. Ochrocephalamines B - D, three alkaloids from *Oxytropis ochrocephala* Bunge [J]. Organic Letters, 2019,21(13):5051-5054.

[7]Tan C J, Zhao Y, Goto M, et al. Alkaloids from *Oxytropis ochrocephala* and antiproliferative activity of sophoridine derivatives against cancer cell lines [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters,2016,26(5):1495-1497.

[8]Wang L, Wu X D, He J, et al. A new quinolizidine alkaloid from *Sophora flavescens* [J]. Chemistry of Natural Compounds,2014,50(5):876-879.

[9]潘 龙,张 曼,陈河如. 槐白皮的生物碱化学成分研究[J]. 中药材,2016,39(9):2027-2029.

[10]Ohmiya S, Otomasu H, Haginiwa J, et al. The alkaloid constituents of *Euchresta japonica* and the stereochemical assignment of two isomeric sophoridine N - oxides [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin,1980,28(2):546-551.

[11]Murakoshi I, Kidoguchi E, Haginiwa J, et al. Isokuraramine and ( — ) - 7, 11 - dehydromatrine, lupin alkaloids from flowers of *Sophora flavescens* [J]. Phytochemistry,1982,21(9):2379-2384.

[12]Xiao P, Li J S, Kubo H, et al. ( — ) - 14 $\beta$  - hydroxymatrine, a new lupine alkaloid from the roots of *Sophora tonkinensis* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin,1996,44(10):1951-1953.

[13]Tang Q, Luo D, Lin D C, et al. Five matrine - type alkaloids from *Sophora tonkinensis* [J]. Journal of Natural Medicines, 2021, 75(3):682-687.

[14]姚 雯,孙培环,徐晓敏,等. 苦豆子种子生物碱类化学成分及细胞毒活性[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(22):95-99.

[15]Galasso V, Asaro F, Berti F, et al. On the molecular and electronic structure of matrine - type alkaloids [J]. Chemical Physics,2006,330(3):457-468.

[16]He L J, Liu J S, Luo D, et al. Quinolizidine alkaloids from *Sophora tonkinensis* and their anti - inflammatory activities [J]. Fitoterapia, 2019,139:104391.

[17]Li J C, Dai W F, Liu D, et al. Quinolizidine alkaloids from *Sophora alopecuroides* with anti - inflammatory and anti - tumor properties [J]. Bioorganic Chemistry,2021,110:104781.

[18]Galasso V, Przybył A K, Christov V, et al. Theoretical and experimental studies on the molecular and electronic structures of cytosine and unsaturated keto - sparteines [J]. Chemical Physics, 2006,325(2/3):365-377.

[19]Przybył A K, Kubicki M. Simple and highly efficient preparation and characterization of ( - ) - lupanine and ( + ) - sparteine [J]. Tetrahedron,2011,67(40):7787-7793.

[20]Mohamed M H, Ibraheim Z Z, Abdallah O M, et al. ( + ) - 15 $\beta$  - Hydroxy - 17 - oxolupanine a lupin alkaloid from the seeds of *Lupinus albus* [J]. Phytochemistry,1994,37(6):1751-1753.

[21]Saito K, Takamatsu S, Ohmiya S, et al. Lupin alkaloids from the seeds of *Thermopsis lupinoides* [J]. Phytochemistry,1988,27(11):3715-3716.