

白僵蚕化学成分研究

黄居敏¹, 邓华勇², 蔡英¹, 李旻¹, 张普照^{1*}, 杨明¹

1. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

2. 江西省南城县人民医院 药剂科, 江西 南城 344700

摘要: 目的 研究白僵蚕 *Bombyx Batryticatus* 的化学成分。方法 利用正相硅胶柱色谱、Sephadex LH20、反相硅胶柱色谱及反相制备液相色谱等手段进行分离纯化, 并通过 ¹H-、¹³C-NMR 等波谱技术进行结构鉴定。结果 从白僵蚕醋酸乙酯层中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为环(*D*-脯-*D*-缬)二肽(1)、环(*S*-脯-*R*-亮)二肽(2)、环(*D*-脯-*D*-异亮)二肽(3)、环(*D*-脯-*D*-苯丙)二肽(4)、金色酰胺醇酯(5)、(+)-松脂醇(6)、异黑麦草内酯(7)、butyl-2-pyrrolidone-5-carboxylate(8)、(-)-杜仲树脂酚(9)、(-)-落叶松树脂酚(10)、4-羟基苯乙酸甲酯(11)。结论 所有化合物均为首次从僵蚕中分离得到。

关键词: 白僵蚕; 环肽类化合物; 木脂素类化合物; 环(*D*-脯-*D*-缬)二肽; 金色酰胺醇酯; (-)-杜仲树脂酚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)16-2377-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.16.006

Chemical constituents from *Bombyx Batryticatus*

HUANG Ju-min¹, DENG Hua-yong², CAI Ying¹, LI Yang¹, ZHANG Pu-zhao¹, YANG Ming¹

1. Key Laboratory Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China

2. Pharmaceutical Preparation Section, Nancheng People's Hospital of Jiangxi Province, Nancheng 344700, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Bombyx batryticatus*. **Methods** The chemical constituents of *B. batryticatus* were isolated by different column chromatographic techniques, including silica gel and Sephadex LH-20 columns. The structures of these compounds were identified by a comprehensive analysis of the spectroscopic data. **Results** Eleven compounds were isolated from the EtOAc extract of *B. batryticatus*. The compounds were identified as cyclo (*D*)-Pro-(*D*)-Val (1), cyclo (*S*)-Pro-(*R*)-Leu (2), cyclo (*D*)-Pro-(*D*)-Ile (3), cyclo (*D*)-Pro-(*D*)-Phe (4), aurantiamid (5), (+)-pinoresinol (6), isolololide (7), butyl-2-pyrrolidone-5-carboxylate (8), (-)-medioresinol (9), (-)-lariciresinol (10), and methylphydroxybenzeneacetate (11). **Conclusion** All the compounds are isolated from *B. batryticatus* for the first time.

Key words: *Bombyx Batryticatus*; cyclopeptides; lignans; cyclo (*D*)-Pro-(*D*)-Val; aurantiamid; (-)-medioresinol

白僵蚕又名僵蚕(《千金方》)、天虫(《药材资料汇编》),为蚕蛾科昆虫家蚕 *Bombyx mori* Linnaeus 4~5 龄的幼虫感染(或人工接种)白僵菌 *Beauveria bassiana* (Bals.) Vuillant 而致死的干燥体。僵蚕药用历史悠久,最早收录于《神农本草经》。《本草纲目》对其功用主治作了全面而具体的总结,言僵蚕“散风痰结核瘰癧,头风,风虫齿痛,皮肤风疮,丹毒作痒,痰症癰结,妇人乳汁不通,崩中下血,小儿疳蚀鳞体,一切金疮,疗肿风痔。”《中国药典》2010 年版记载僵蚕具有息风止痉、祛风止痛、化痰散结之功。主要用于肝风夹痰、惊痫抽搐、小儿急惊、

破伤风、中风口喎、风热头痛、目赤咽痛、风疹瘙痒、发颐疔腮。现代药理研究表明,僵蚕具有抗凝、抗血栓、抗惊厥、抗癌、降血糖、调血脂等作用^[1-5]。但是与僵蚕药理活性相应的物质基础研究较薄弱,化学成分研究较少。文献报道,僵蚕中主要含有肽类、甾体类、脂肪酸类、黄烷类、香豆素类及杂环类化合物^[6-12]。本实验对僵蚕的化学成分进行了研究。通过反复柱色谱及制备液相等分离手段,从中分离得到 11 个化合物,分别鉴定为环(*D*-脯-*D*-缬)二肽[cyclo (*D*)-Pro-(*D*)-Val, 1]、环(*S*-脯-*R*-亮)二肽[cyclo (*S*)-Pro-(*R*)-Leu, 2]、环(*D*-脯-*D*-异亮)二肽

收稿日期: 2015-04-22

基金项目: 江西省卫生厅项目(2014A005)

作者简介: 黄居敏,女,硕士研究生,研究方向为中药药剂学。

*通信作者 张普照 Tel: 18270852060 E-mail: zhpuzh@163.com

[cyclo (*D*)-Pro-(*D*)-Ile, **3**]、环(*D*-脯-*D*-苯丙)二肽 [cyclo (*D*)-Pro-(*D*)-Phe, **4**]、金色酰胺醇酯 (aurantiamid, **5**)、(+)-松脂醇 [(+)-pinoresinol, **6**]、异黑麦草内酯 (isololiolide, **7**)、butyl-2-pyrrolidone-5-carboxylate (**8**)、(-)-杜仲树脂酚 [(-)-medioresinol, **9**]、(-)-落叶松树脂醇 [(-)-lariciresinol, **10**]、4-羟基苯乙酸甲酯 (methylphydroxybenzeneacetate, **11**)。所有化合物均为首次从僵蚕中分离得到。

1 仪器与材料

安捷伦 400 MHz 核磁共振波谱仪; AB SCIEX TripleTOF 5600 型质谱仪; LC-6AD 制备型高效液相色谱 (日本岛津株式会社); 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 反相 ODS 填料 (YMC 公司); 高效液相色谱仪 Agilent 1200; 分析高效液相色谱柱为 Welch AQ-C₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm); 制备高效色谱柱为 YMC-PACK ODS-A (250 mm×10 mm); 高效液相用甲醇为色谱级 (TEDIA), 其余试剂均为分析级。

僵蚕药材于 2014 年购于江西樟树天齐堂中药饮片有限公司, 经江西中医药大学中药资源与民族药研究中心张亚梅讲师鉴定为僵蚕 *Bombyx Batryticatus*。

2 提取与分离

取僵蚕药材 9.5 kg, 粉碎, 用体积分数 60% 乙醇煎煮 2 次, 第 1 次 1.5 h, 第 2 次 1 h, 合并滤液, 减压回收得乙醇浸膏 (1 050 g)。加入适量水混悬, 分别用石油醚、醋酸乙酯和水饱和正丁醇进行萃取。得石油醚萃取物 (13.4 g), 醋酸乙酯萃取物 (96 g) 和正丁醇萃取物 (49 g)。取醋酸乙酯浸膏, 加硅胶适量进行拌样, 进行硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (1:0、50:1、10:1、8:1、1:1) 梯度洗脱, 根据薄层色谱分析, 合并组分相同的流分后得到 3 个流分 A、B、C。其中 C 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱后得到 2 个流分 C1、C2。C2 再经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (50:50、70:30、100:0) 梯度洗脱得到 3 个流分, 其中 50% 甲醇洗脱部分经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 20:1、100:0) 和高效制备液相色谱 (甲醇-水) 纯化, 得到 11 个化合物。经高效制备液相色谱 (甲醇-水 (15:85→60:40) 梯度洗脱 80 min 得到化合物 **4** (5 mg)、化合物 **5** (5 mg) 及化合物 **8** (10 mg)。甲醇-水 (30:70) 等度洗脱得到化合物 **1** (3 mg) 和化合物 **3** (3

mg), 甲醇-水 (20:80) 等度洗脱分离得到化合物 **2** (5 mg) 和 **7** (6 mg)。甲醇-水 (40:60) 等度洗脱得到化合物 **6** (8 mg)、化合物 **9** (5 mg) 及化合物 **11** (4 mg)。乙腈-水 (20:80) 等度洗脱得到化合物 **10** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色结晶 (甲醇), 分子式为 C₁₀H₁₆O₂N₂。ESI-MS *m/z*: 197 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.89 (1H, s, N-H), 4.07 (1H, m, H-6), 3.93 (1H, s, H-3), 3.64 (1H, m, H-9), 3.54 (1H, m, H-9), 2.62 (1H, m, H-1'), 2.37 (1H, m, H-7), 2.04 (2H, m, H-7, 8), 1.90 (1H, m, H-8), 1.06 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2'), 0.90 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 3'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 170.0 (C-5), 164.8 (C-2), 60.3 (C-6), 58.8 (C-3), 45.1 (C-9), 28.5 (C-5), 28.3 (C-7), 22.4 (C-1'), 19.3 (C-2'), 16.0 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **1** 为环(*D*-脯-*D*-缬)二肽。

化合物 **2**: 无色片晶 (甲醇), 分子式为 C₁₁H₁₈O₂N₂。ESI-MS *m/z*: 211 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.88 (1H, s, NH), 4.11 (1H, m, H-6), 4.01 (1H, dd, *J* = 9.6, 3.5 Hz, H-9), 3.56 (2H, m, H-3), 2.34 (1H, m, H-5), 2.07 (1H, m, H-5), 1.89 (1H, m, H-4), 1.51 (1H, ddd, *J* = 14.5, 11.9, 7.1 Hz, H-10), 1.72 (1H, m, H-11), 0.99 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, 12-CH₃), 0.94 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, 11-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 170.1 (C-1), 166.1 (C-7), 59.0 (C-6), 53.3 (C-9), 45.5 (C-3), 38.6 (C-10), 28.1 (C-5), 24.7 (C-11), 23.3 (C-4), 22.7 (C-12), 21.1 (11-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **2** 为环(*S*-脯-*R*-亮)二肽。

化合物 **3**: 白色粉末, 分子式为 C₁₁H₁₈O₂N₂。ESI-MS *m/z*: 211 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.77 (1H, s, NH), 4.06 (1H, m, H-6), 3.96 (1H, s, H-9), 3.68~3.49 (2H, m, H-3), 2.43~2.24 (1H, m, H-5), 2.10~1.97 (1H, m, H-5), 1.22~1.09 (1H, m, H-11), 1.04 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, 12-CH₃), 0.92 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 169.8 (C-1), 164.9 (C-7), 60.5 (C-9), 58.8 (C-6), 45.1 (C-3), 35.2 (C-10), 28.5 (C-5), 24.0 (C-11), 22.4 (C-4), 16.0 (C-13), 12.1 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **3** 为环(*D*-脯-*D*-异亮)二肽。

化合物 **4**: 白色针状晶体 (甲醇), 分子式为 $C_{14}H_{16}O_2N_2$ 。ESI-MS m/z : 245 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.39~7.18 (5H, m, Ar-H), 5.96 (1H, s, NH), 4.28 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-9), 4.07 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-6), 3.72~3.49 (1H, m, H-3), 2.89~2.74 (1H, m, H-10), 2.31 (1H, m, H-5), 2.06~1.82 (1H, m, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 169.6 (C-1), 165.0 (C-7), 135.8 (C-1'), 129.2 (C-2'), 129.2 (C-4'), 127.5 (C-3'), 59.1 (C-6), 56.2 (C-9), 45.4 (C-3), 36.8 (C-10), 28.3 (C-5), 22.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为环(D-脯-D-苯丙)二肽。

化合物 **5**: 白色粉末, 分子式为 $C_{25}H_{26}O_3N_2$ 。ESI-MS m/z : 403 $[M+H]^+$, 425 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.72 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 7'), 7.51 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 7.42 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-4', 6'), 7.27 (5H, m, H-5, 6, 7, 8, 9), 7.15 (3H, m, H-5'', 6'', 7''), 7.08 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-4'', 8''), 6.43 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, β -NH), 4.83 (1H, q, $J = 8.0$ Hz, H-2), 4.07 (1H, m, H-1''), 3.41 (2H, m, H-9''), 3.20 (1H, dd, $J = 13.5, 6.3$ Hz, H-3a), 3.06 (1H, dd, $J = 13.5, 9.0$ Hz, H-3b), 2.77 (1H, dd, $J = 13.5, 7.5$ Hz, H-2''a), 2.69 (1H, dd, $J = 13.5, 7.5$ Hz, H-2''b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.0 (C-1), 167.3 (C-1'), 137.4 (C-4), 136.6 (C-3''), 133.3 (C-2'), 132.0 (C-5'), 129.3 (C-6, 8), 129.1 (C-5'', 7''), 128.8 (C-4'', 8''), 128.6 (C-5, 9), 128.5 (C-3', 7'), 127.2 (C-7), 127.1 (C-4', 6'), 126.5 (C-6''), 63.9 (C-9''), 55.2 (C-2), 52.9 (C-1''), 38.5 (C-3), 36.7 (C-2'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **5** 为 aurantiamid。

化合物 **6**: 无色结晶 (甲醇), 分子式为 $C_{20}H_{22}O_6$ 。ESI-MS m/z : 359 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.89 (2H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2, 2'), 6.87 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.81 (2H, m, H-6, 6'), 5.60 (2H, s, 4, 4'-OH), 4.73 (2H, d, $J = 3.8$ Hz, H-7, 7'), 4.24 (2H, dd, $J = 8.4, 6.6$ Hz, H-9b, 9'b), 3.90 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.87 (2H, dd, $J = 9.2, 2.8$ Hz, H-9a, 9'a), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.6 (C-3, 3'), 145.2 (C-4, 4'), 132.9 (C-1, 1'), 118.9 (C-6, 6'), 114.2 (C-5, 5'), 108.5 (C-2, 2'), 85.9 (C-7, 7'), 71.6 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH₃), 54.1 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 (+)-松脂醇。

化合物 **7**: 淡黄色油状物, 分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$ 。ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$, 219 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.70 (1H, s, H-7), 4.12 (1H, tt, $J = 11.5, 4.2$ Hz, H-3), 2.53 (1H, ddd, $J = 11.8, 4.0, 2.3$ Hz, H-4a), 2.03 (1H, ddd, $J = 12.8, 4.2, 2.3$ Hz, H-2a), 1.87 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2a), 1.57 (3H, s, H-11), 1.49 (1H, m, H-4b), 1.32 (1H, m, H-2b), 1.30 (3H, s, H-10), 1.26 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.7 (C-8), 171.5 (C-6), 113.3 (C-7), 86.4 (C-5), 65.1 (C-3), 49.8 (C-2), 47.9 (C-4), 35.0 (C-1), 29.9 (C-11), 25.6 (C-10), 25.1 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为异黑麦草内酯。

化合物 **8**: 白色粉末, 分子式为 $C_9H_{15}O_3N$ 。ESI-MS m/z : 186 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.34 (1H, s, N-H), 4.24 (1H, dd, $J = 8.6, 5.2$ Hz, H-5), 4.15 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-7), 2.50 (1H, m, H-4a), 2.45 (1H, m, H-3), 2.22 (1H, m, H-4b), 1.63 (2H, m, H-8), 1.36 (2H, m, H-9), 0.93 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 178.2 (C-6), 172.0 (C-2), 65.5 (C-7), 55.5 (C-5), 30.5 (C-8), 29.3 (C-3), 24.8 (C-4), 19.0 (C-9), 13.7 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **8** 为 butyl-2-pyrrolidone-5-carboxylate。

化合物 **9**: 白色粒状结晶 (甲醇), 分子式为 $C_{21}H_{24}O_7$ 。ESI-MS m/z : 411 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.96~6.83 (2H, m, H-2', 5'), 6.81 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 6.57 (2H, s, H-2, 6), 5.60 (1H, s, 4'-OH), 5.49 (1H, s, 4-OH), 4.74 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-7'), 4.71 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-7), 4.26 (1H, m, H-9a), 3.90 (1H, m, H-9b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 147.1 (C-3, 5), 146.7 (C-3'), 145.2 (C-4'), 134.2 (C-4), 132.8 (C-1'), 132.1 (C-1), 118.9 (C-6'), 114.2 (C-5'), 108.5 (C-2'), 102.6 (C-2, 6), 86.1 (C-7'), 85.8 (C-7), 71.9 (C-9), 71.6 (C-9'), 56.3 (3, 5-OCH₃), 55.9 (3'-OCH₃), 54.4 (C-8), 54.1 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为 (-)-杜仲树脂酚。

化合物 **10**: 无色油状物, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$ 。ESI-MS m/z : 399 $[M+K]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.87 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-5), 6.84 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, m, H-6'), 6.68 (1H, m, H-6), 4.79 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 4.04 (1H, m, H-9 α), 3.87 (3H, s, -OCH₃),

3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.75 (1H, dd, $J = 6.4, 8.3$ Hz, H-9 β), 2.90 (1H, dd, $J = 13.4, 5.0$ Hz, H-7a), 2.72 (1H, m, H-8), 2.53 (1H, dd, $J = 13.4, 10.9$ Hz, H-7b), 2.40 (1H, ddd, $J = 7.5, 6.6, 7.2$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.6 (C-3), 146.5 (C-3'), 145.0 (C-4'), 143.9 (C-4), 134.7 (C-1'), 132.2 (C-1), 121.2 (C-6), 118.7 (C-6'), 114.4 (C-5), 114.1 (C-5'), 111.2 (C-2), 108.2 (C-2'), 82.8 (C-9'), 72.9 (C-9), 60.9 (C-7'), 55.9 (-OCH₃), 55.9 (-OCH₃), 52.6 (C-8'), 42.4 (C-8), 33.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-lariciresinol。

化合物 **11**: 淡黄色油状物, 分子式为 C₉H₁₀O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.13 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 3.55 (2H, s, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 172.5 (C-8), 154.7 (C-4), 130.5 (C-2, 6), 126.1 (C-1), 115.4 (C-3, 5), 52.1 (C-1'), 40.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为 4-羟基苯乙酸甲酯。

志谢: 江西中医药大学中药资源与民族药研究中心提供制备液相色谱。

参考文献

- [1] Wang J D, Narui T, Kurata H, *et al.* Hematological studies on naturally occurring substances. II. Effects of animal crude drugs on blood coagulation and fibrinolysis systems [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(8): 2236-2238.
- [2] 彭延古, 李露丹, 邓奕辉. 僵蚕抗实验性静脉血栓及作用机理的研究 [J]. *血栓与止血学*, 2001, 7(3): 104-105.
- [3] 郭晓恒, 严铸云, 刘涛, 等. 僵蚕单体化合物抗惊厥活性 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2013, 19(17): 248-250.
- [4] 李军德. 我国抗癌动物药概述 [J]. *中成药*, 1992, 14(2): 40-41.
- [5] 江苏无锡市第一医院. 白僵蚕治疗糖尿病 35 例临床观察及动物实验研究 [J]. *中药药理与临床*, 1985(1): 209.
- [6] 殷志琦, 叶文才, 赵守训. 僵蚕的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2004, 29(1): 52-54.
- [7] 殷志琦, 叶文才, 赵守训. 僵蚕中一个新的香豆素苷类化合物 [J]. *中草药*, 2004, 35(11): 1205-1207.
- [8] 李晓华. 僵蚕质量标准规范化研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2003.
- [9] Kikuchi H, Takahashi N, Oshima Y. Novel aromatics bearing 4-*O*-methyglucose unit isolated from the oriental crude drug *Bombyx batryticatus* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45(2): 367-370.
- [10] 程锁明, 李国玉, 王航宇, 等. 白僵蚕化学成分的基础研究 [J]. *中国现代中药*, 2013, 15(7): 544-547.
- [11] 程锁明, 王航宇, 李国玉, 等. 白僵蚕中甾体类化学成分的研究 [J]. *石河子大学学报: 自然科学版*, 2013, 31(6): 724-728.
- [12] Cheng S M, Huang J, Wang H Y, *et al.* Two new compounds from *Bombyx batryticatus* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2014, 16(8): 1-5.
- [13] 李林, 晏永明, 李小年, 等. 虫类中药蛭蟥中含氮化合物研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2013, 25(3): 329-332.
- [14] 龙彬, 高程海, 胡丽琴, 等. 柳珊瑚共生菌 *Bucillus methylotrophicus* 发酵液化学成分研究 [J]. *广西科学*, 2014, 21(1): 89-91.
- [15] Fdhila F, Vázquez V, Sánchez J L, *et al.* DD-Diketopiperazines: antibiotics active against vibrio anguillarum isolated from marine bacteria associated with cultures of *Pecten maximus* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(10): 1299-1301.
- [16] Zan K, Chen X Q, Fu Q, *et al.* Chemical ingredients isolated from the aerial parts of *Artemisia anomala* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2010, 19(2): 95-99.
- [17] 张艳玲, 甘茂罗, 李帅, 等. 大叶水团花茎枝的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(10): 1261-1269.
- [18] 肖美添, 叶静, 洪本博, 等. 白苞蒿化学成分研究 [J]. *中国药学杂志*, 2011, 46(6): 415-417.
- [19] 白志强, 林秀萍, 杨斌, 等. 红树林内生真菌 *Pestalotiopsis versicolor* 的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(2): 206-208.
- [20] 王韵, 司马硕丹, 李继霞, 等. 飞机草化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(12): 2351-2355.
- [21] 滕荣伟, 王德祖, 杨崇仁. 蛇菰的化学成分 [J]. *云南植物研究*, 2000, 22(2): 225-233.
- [22] 彭德乾, 高娟, 郭秀梅, 等. 兴安蒲公英根部化学成分研究 [J]. *齐齐哈尔大学学报*, 2012, 28(1): 55-57.